

Prozessmodellierung in der Hochtemperaturverfahrenstechnik

Habilitationsschrift

zur Erlangung der *venia legendi*
für das Fachgebiet
Hochtemperaturverfahrenstechnik

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
Technische Universität Clausthal

vorgelegt von

Dr.rer.nat.

Jens Wendelstorf

aus Tübingen

Institut für Metallurgie
Technische Universität Clausthal
2015

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.dnb.de>.

© **PAPIERFLIEGER VERLAG** GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2016
Telemannstraße 1 · 38678 Clausthal-Zellerfeld
www.papierflieger.eu

Urheberrechtlich geschützt, alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Wege (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2016

Impressum

©2015 Jens Wendelstorf, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

<http://www.wendelstorf.de>
E-Mail: jens@wendelstorf.de

In elektronischer Form veröffentlicht durch die Technische Universität Clausthal.
<https://dokumente.ub.tu-clausthal.de>

WWW-Seite zu diesem Werk:
<http://www.wendelstorf.de/doc/2015/jw4444.15>

Das Werk einschließlich aller Inhalte ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte vorbehalten. Nachdruck oder Reproduktion (auch auszugsweise) in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder anderes Verfahren) sowie die Einspeicherung, Verarbeitung, Vervielfältigung und Verbreitung mit Hilfe elektronischer Systeme jeglicher Art, gesamt oder auszugsweise, ist ohne ausdrückliche schriftliche Genehmigung des Rechteinhabers untersagt. Alle Übersetzungsrechte vorbehalten.

Die Benutzung dieses Werkes und die Umsetzung der darin enthaltenen Informationen erfolgt ausdrücklich auf eigenes Risiko. Der Autor kann für etwaige Unfälle und Schäden jeder Art, die sich aus der Nutzung des Werkes ergeben, aus keinem Rechtsgrund eine Haftung übernehmen. Rechts- und Schadenersatzansprüche sind ausgeschlossen. Das Werk inklusive aller Inhalte wurde unter größter Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Druckfehler und Falschinformationen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Der Autor übernimmt keine Haftung für die Aktualität, Richtigkeit und Vollständigkeit der Inhalte des Werkes, ebenso nicht für Druckfehler. Es kann keine juristische Verantwortung sowie Haftung in irgendeiner Form für fehlerhafte Angaben und daraus entstandenen Folgen vom Autor übernommen werden. Für die Inhalte der Quellen sind ausschließlich die Autoren oder Betreiber der jeweiligen Internetseiten verantwortlich.

ISBN 978-3-86948-487-7

Inhaltsübersicht

1	Einleitung	1
2	Metamodellierung	15
3	Beispiel: Auslegung und Betrieb einer Kühlstrecke	71
4	Physikalische Grundlagen der Prozessmodellierung	89
5	Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen der Prozessmodellierung	169
6	Ortsaufgelöste Prozessmodelle	203
7	Beispiel: Schalenbildung beim Stranggießen von Stahl	211
8	Zonen basierte Prozessmodelle	239
9	Beispiel Elektrolichtbogenofen	253
10	Resümee	267
	Symbole und Kennzahlen	273
	Einheiten und Naturkonstanten	277
	Literaturverzeichnis	281
	Index	353

Inhaltsverzeichnis

Bene docet, qui bene distinguit!

1	Einleitung	1
1.1	Paradigmen und Zielkonflikte	4
1.1.1	<i>High-Tech</i> versus <i>Low-Tech</i>	5
1.1.2	Die Prozesstechnik aus der Sicht der Informatik	6
1.1.3	Der Prozess als <i>black box</i>	7
1.1.4	Die Rechengeschwindigkeitszahl \mathcal{T}	8
1.1.5	Die Datenreduktionszahl \mathcal{M}	8
1.1.6	Komplexe Systeme und Grundprinzipien	9
1.2	Prozessmodelle in der Grundlagenforschung	10
1.3	Prozessmodelle in der Verfahrenstechnik	11
1.4	Prozessmodelle in automatisierten Produktionsumgebungen	11
1.5	Operations Research	13
1.6	Aufbau dieser Arbeit	13
2	Metamodellierung	15
2.1	Definitionsphase eines Prozessmodells	17
2.1.1	Schnittstellendefinition	17
2.1.2	Andere Bilder und Modelldefinitionen	19
2.1.3	Offene Systeme, innere Dimensionen und Systemzustände	20
2.1.4	Chargen- und kontinuierliche Prozesse, der Einsatzfall	20
2.1.5	Dimensionslose Kennzahlen	20
2.1.6	Einzelprozesse und Prozessklassen	21
2.1.7	Einheitliche und offene Schnittstellen	21
2.1.8	Die zeitabhängigen Eingangsgrößen $x_i(t)$	22
2.1.9	Die Modellparameter p_k	22
2.1.10	Die inneren Zustandsgrößen z_l	23
2.1.11	Die zeitabhängigen Ausgangsgrößen $y_j(t)$	23
2.1.12	Die Modellkardinalität \mathcal{D}	24
2.1.13	Äquifinalität	24
2.2	Einsatzfelder und Ziele von Prozessmodellen	25
2.2.1	Prozessverständnis und Technologietransfer	25
2.2.2	Auslegung und Optimierung von Anlagen und Prozessen	26
2.2.3	Auslegung von Experimenten und Versuchsplanung	26
2.2.4	Auswertung von Experimenten, Analyse von Betriebsdaten	26
2.2.5	Online Modellierung und Visualisierung	27
2.2.6	Anlagensteuerung: Modellbasierte Regelung	28
2.3	Der Fluch der Dimensionalität	29
2.3.1	Der n -dimensionale Raum	29
2.3.2	Hochdimensionale Modelrepräsentation (HDMR)	31

2.3.3	Reduzierung der Dimensionalität	31
2.4	Das Existenzdiagramm der Prozessmodellierung	32
2.5	Was ist ein Prozessmodell: Kategorien	33
2.5.1	Empirische Modelle	34
2.5.2	Mechanistische Modelle	34
2.5.3	Datengetriebene Modelle	35
2.5.4	Cargo-Kult Modelle	36
2.6	Die iterative Prozedur der systematischen Prozessmodellierung	37
2.7	Genauigkeit, Sensitivitätsanalyse, Steifigkeit und Rauschen	38
2.7.1	Genauigkeit	38
2.7.2	Verzweigungspunkte (Bifurkationen)	38
2.7.3	Lokale Sensitivitätsanalyse	39
2.7.4	Linearisierung von Prozessmodellen	39
2.7.5	Merkmals sensitivität	39
2.7.6	Globale Sensitivitätsanalyse	40
2.7.7	Steifigkeit	40
2.7.8	Rauschen	41
2.7.9	Monte-Carlo Modelle	41
2.7.10	Leitlinien und Falsifikationskriterien	41
2.8	Parameteridentifikation und Schätzung	42
2.8.1	Korrelation, Kontingenz und Kausalität	43
2.8.2	Datengewinnung zur Modellparametrierung	44
2.8.3	Vertrauensintervalle und Bestimmtheitsmaß	44
2.8.4	Anmerkungen zur Parameteridentifikation	45
2.9	Modellverifikation	46
2.10	Modellvalidierung	46
2.10.1	Teilvalidierung im Labor	47
2.10.2	Validierung mit Betriebsdaten	47
2.10.3	Messabweichungen	47
2.10.4	Statistische Modellvalidierung	50
2.10.5	Validierbarkeit	50
2.10.6	Singuläre Modelle	51
2.11	Vorhersagen, Interpolation und Extrapolation	52
2.11.1	Kausale, deterministische und stochastische Prozesse	52
2.11.2	Interpolation und Extrapolation	52
2.12	Modellcharakterisierung und Bewertung	54
2.12.1	Vollständigkeit	54
2.12.2	Performanz und Ressourcenbedarf	54
2.12.3	Zuverlässigkeit und Robustheitsanalyse	55
2.12.4	Modellqualität	56
2.13	Modellauswahl und Einsatz mehrerer Modelle	56
2.14	Datenanalyse und Datenabgleich	56
2.14.1	Ausreißer und grobe Fehler	57
2.14.2	Datenabgleich auf der Basis von Erhaltungssätzen	57
2.15	Datenbasierte Ersatzmodelle und Systemidentifikation	58
2.15.1	Hauptkomponentenanalyse	59
2.15.2	Antwortflächenmethode	59

2.15.3	Kriging und Splines	60
2.15.4	Ballungsanalyse	60
2.15.5	Support Vector Machines	60
2.15.6	Künstliche neuronale Netze	61
2.15.7	Mehrebenenanalyse	61
2.15.8	Probleme mit Ersatzmodellen	62
2.16	Metamodelle für Optimierungsaufgaben	63
2.16.1	Metamodelle aus Prozessmodellen der Grundoperationen . . .	64
2.16.2	Inverse Modellierung und Regularisierung	64
2.16.3	Auslegung und Optimierung von Prozessrouten	65
2.16.4	Optimierung von Anlagenfahrweisen	65
2.17	Implementierung von Prozessmodellen	66
2.17.1	Implementierung aus Anwendersicht	66
2.17.2	Implementierung aus Entwicklersicht	66
2.18	Fazit und kritische Diskussion	67
2.18.1	<i>Executive summary</i>	68
2.18.2	Leitlinien für den Nutzer von Prozessmodellen	68
2.18.3	Leitlinien für den Entwickler von Prozessmodellen	69
3	Beispiel: Auslegung und Betrieb einer Kühlstrecke	71
3.1	Problemstellung	72
3.1.1	Physikalische Aufgabenstellung	74
3.1.2	Betriebliche Aufgabenstellung	76
3.2	Stand der Technik	77
3.3	Labordaten	80
3.4	Prozessmodell	82
3.5	Inverses Prozessmodell	83
3.6	Modellanalyse	85
3.6.1	Sensitivitätsanalyse	85
3.6.2	Modellvalidierung	85
3.6.3	Modellbewertung	85
3.7	Optimale Anlagenauslegung	86
3.8	Optimale Betriebsparameter	87
3.9	Fazit und Diskussion	87
4	Physikalische Grundlagen der Prozessmodellierung	89
4.1	Paradigmen physikalisch motivierter Modelle	92
4.2	Reale Systemzustände	94
4.2.1	Fest in Fest: Heterogene Werkstoffe	95
4.2.2	Fest, Flüssig und Gasförmig in Fest: Schüttungen	95
4.2.3	Fest in Flüssig: Aufschmelz- und Lösungsprozesse	96
4.2.4	Flüssig in Fest: Erstarrungsprozesse	96
4.2.5	Fest und Flüssig in Gasförmig: Verbrennungsprozesse	97
4.2.6	Flüssig in Flüssig: Emulsionen	97
4.2.7	Gasförmig in Flüssig: Blasenschwärme und Schäume	98
4.2.8	Auswirkungen komplexer Systemzustände	98
4.3	Thermodynamik	99
4.3.1	Grundbegriffe: Systeme, Zustandsgrößen,	101

4.3.2	Der erste Hauptsatz	106
4.3.3	Der zweite Hauptsatz	107
4.3.4	Der dritte Hauptsatz	107
4.3.5	Gleichgewicht und thermodynamische Potentiale	108
4.3.6	Thermodynamische Prozesse und Triebkräfte	109
4.3.7	Ideale und reale Gase, Mischungen	110
4.3.8	Chemische Reaktionen	111
4.3.9	Heterogene Gleichgewichte, Mischungen und Lösungen	115
4.3.10	Thermodynamische Beschreibung einzelner Phasen	118
4.3.11	Thermodynamische Daten	123
4.3.12	Diagramme in der Thermodynamik	129
4.3.13	Thermodynamik der irreversiblen Prozesse	137
4.3.14	Prozesse mit Phasenübergängen	143
4.3.15	Fazit und kritische Diskussion der Thermodynamik	145
4.4	Kontinuumsmechanik	146
4.4.1	Erhaltung der Masse	147
4.4.2	Erhaltung der Spezies	147
4.4.3	Erhaltung des Impulses	147
4.4.4	Erhaltung der Energie	151
4.4.5	Allgemeine Form der Erhaltungsgleichungen	152
4.4.6	Turbulenz	152
4.4.7	Strahlungstransport	152
4.4.8	Mehrphasenströmungen	152
4.4.9	Elastizitätstheorie	153
4.4.10	Thermomechanik	154
4.4.11	Spezielle Phänomene	154
4.5	Elektrodynamik	155
4.6	Magnetohydrodynamik	156
4.7	Elektrochemie	157
4.8	Rheologie und Materialgesetze	158
4.8.1	Wärmedehnung	158
4.8.2	Plastizität und Fließkriterien	160
4.9	Komplexe Systeme, Selbstorganisation und Emergenz	162
4.9.1	Synergetik	162
4.9.2	Komplexe Systeme	162
4.9.3	Bifurkationen und Deterministisches Chaos	163
4.9.4	Die fraktale Geometrie der Natur	164
4.9.5	Selbstorganisation und Kritikalität	165
4.9.6	Emergenz	166
4.10	Fazit und kritische Diskussion	166
5	Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen der Prozessmodellierung	169
5.1	Grundoperationen, Prozessintensivierung und Systemverfahrenstechnik	171
5.2	<i>Computer Aided Process Engineering (CAPE)</i>	176
5.3	Systemtheorie und Kybernetik	177
5.4	Ähnlichkeitstheorie in der Hochtemperaturverfahrenstechnik	179
5.5	Konvektive Phänomene bei Hochtemperaturprozessen	180
5.5.1	Grenzschicht-Theorie	180

5.5.2	Mehrphasenströmungen	181
5.6	Chemische Kinetik	183
5.6.1	Kinetische Reaktionsordnung	183
5.6.2	Die Unabhängigkeit der chemischen Reaktionen	185
5.6.3	Bestimmung von Reaktionsraten	185
5.6.4	Reaktionsinvarianten	185
5.6.5	Gleichgewichtsreaktion	185
5.6.6	Chemische Mikro- und Makrokinetik	186
5.7	Wärme- und Stoffübergang	187
5.7.1	Film- und Penetrationstheorie	188
5.7.2	Wärmeübergang in der Kühltechnik	188
5.7.3	Angewandte Reaktionskinetik	190
5.8	Verfahrens- und Prozesstechnische Aspekte	191
5.8.1	Reaktortheorie	191
5.8.2	Chemische Reaktionstechnik	194
5.8.3	Regelungstechnik	195
5.8.4	Prozessinstrumentierung	195
5.8.5	Aktuatoren in der Hochtemperaturverfahrenstechnik	198
5.9	Visualisierungen, Diagramme und Pläne	198
5.9.1	Visualisierung	199
5.9.2	Fließschemata	199
5.9.3	Stoff- und Energieflüsse im Sankey-Diagramm	199
5.9.4	Visualisierung der zeitlichen Abläufe	201
5.10	Fazit und kritische Diskussion	201
6	Ortsaufgelöste Prozessmodelle	203
6.1	Validierung von ortsaufgelösten Modellen	204
6.2	Physikalische Modellierung	204
6.3	Numerische Strömungsmechanik	205
6.4	Kopplung von Kontinuumsmechanik und Reaktionskinetik	206
6.5	Beispiele aus der Hochtemperaturverfahrenstechnik	206
6.6	Resümee	208
7	Beispiel: Schalenbildung beim Stranggießen von Stahl	211
7.1	Problemstellung	212
7.2	Stand der Technik	213
7.2.1	Phänomenologie der Strangschalenbildung	214
7.2.2	Wärmeübergang in der Kokille (Primärkühlung)	215
7.2.3	Energieabtransport in der Kokille	216
7.2.4	Strömungsphänomene in der Kokille	216
7.2.5	Thermomechanische Modelle der Strangschalenbildung	216
7.2.6	Mechanische Daten im Bereich der Erstarrungstemperatur	218
7.2.7	Wärmeübergang in der Sekundärkühlung	218
7.2.8	Oszillationsmarken und Hakenbildung	219
7.2.9	Heißrisse und Versagenkriterien	220
7.2.10	Anwendungen thermomechanischer Modelle beim Strangguss	221
7.3	Das CCSF2D Prozessmodell	223
7.3.1	Modellierung des Wärmeübergangs zur Kokillenoberfläche	224

7.3.2	Modellierung des Materialverhaltens	225
7.3.3	Modellparameter	226
7.3.4	Simulationsergebnisse	227
7.4	Validierung des CCSF2D Modells	228
7.5	Sensitivitätsanalyse des CCSF2D Modells	229
7.5.1	Sensitivität bezüglich der numerischen Parameter	230
7.5.2	Sensitivität bezüglich der Prozessparameter	230
7.5.3	Sensitivität bezüglich der externen Parameter	232
7.5.4	Weitere Prozess relevante Parameter	233
7.6	Fazit und kritische Diskussion	234
8	Zonen basierte Prozessmodelle	239
8.1	Die Kategorie Zonenmodell	239
8.2	Mathematische Modellbildung	240
8.3	Differentiell Algebraische Gleichungssysteme	241
8.4	Mehrskalenmodelle	242
8.5	Systematiken und Netzwerktheorien	243
8.6	Softwaresysteme zur Modellbildung	244
8.7	Leitfaden zur Modellgewinnung und Zoneneinteilung	245
8.8	Beispiele	249
8.8.1	Historische Entwicklung	249
8.8.2	Ein Prozessmodell für den LD-Konverter	250
8.9	Resümee	251
9	Beispiel Elektrolichtbogenofen	253
9.1	Stand der Technik	254
9.1.1	Statische und dynamische Prozessmodellierung	255
9.1.2	Prozessinstrumentierung	257
9.1.3	Modellbasierte Prozessregelung	257
9.2	Das EAF n Modell	258
9.2.1	Partielle lokale Sensitivitätsanalyse	259
9.2.2	Vorhersagen zur Aufschmelzkinetik	260
9.2.3	Vorhersagen zur Ofenfahrweise	262
9.2.4	Vorhersagen zum Einschmelzen von DRI	263
9.3	Parameteridentifikation	263
9.4	Fazit und akademische Empfehlungen	266
10	Resümee	267
	Symbole und Kennzahlen	273
	Einheiten und Naturkonstanten	277
	Literaturverzeichnis	281
	Index	353

Vorwort

Viele Prozesse bei der Herstellung von Grundstoffen basieren auf der Anwendung hoher Temperaturen und können so der *Hochtemperaturverfahrenstechnik* zugeordnet werden. Die Fachgebiete *Hochtemperaturverfahrenstechnik* und *Werkstofftechnik* bilden gemeinsam die Basis für die Wissenschaft von der Herstellung der Metalle, der *Metallurgischen Prozesstechnik*. Diese wiederum liefert die Edukte zum Urformen (*Gießen*) nach deren Weiterverarbeitung (*Umformen*) diejenigen metallischen Produkte entstehen, die als Halbzeuge die Basis der industriellen Wertschöpfungskette darstellen.

Die Physik hat es mit der *Halbleitertechnik* ermöglicht, Rechenanlagen zu bauen, die im Jahre 2010 über $5 \cdot 10^{15}$ Rechenoperationen pro Sekunde (FLOPS) durchführen und dazu nur $5 \cdot 10^{-9}$ Joule pro Rechenoperation benötigen. Selbst die serielle Rechenleistung liegt im Jahre 2010 oberhalb von 10^9 FLOPS. Die Kombination aus Informatik und mathematischer Modellierung liefert so erhebliche Möglichkeiten zur Modellierung von Produktionsprozessen. Zur Unterstützung ist das interdisziplinäre Fachgebiet *Wissenschaftliches Rechnen* entstanden. So ist auch in der Hochtemperaturverfahrenstechnik die Konzeption, Implementierung und Anwendung komplexer Modelle zu einem wichtigen Forschungszweig geworden.

Bei hohen Temperaturen – einfach gekennzeichnet durch die Abwesenheit von Leben¹ – liefert die Physik eine gute Basis zur mathematischen Beschreibung von Prozessen. Die Informatik ermöglicht die Umsetzung dieser Beschreibungen in Softwaresysteme zur Vorhersage von Hochtemperaturprozessen und diese Systeme finden ihre Anwendung in der industriellen Produktion.

Ein Schlüsselement der in Forschung und Produktion eingesetzten IT-Systeme stellen *Prozessmodelle* als Abbilder der realen Prozesse dar. Mit derartigen Prozessmodellen beschäftigt sich diese Arbeit. Sie liefert den oben genannten Fachgebieten eine kritische Diskussion folgender Fragen:

- Was ist ein Prozessmodell – Definition?
- Wie entsteht ein Prozessmodell – Genese?
- Wozu dient ein Prozessmodell – Telos?
- Wie wird ein Prozessmodell bewertet – Qualifikation?

Ziel ist eine *exemplarische Synthese* zwischen den Grundlagen und der Umsetzung von Erfahrungen aus der Praxis. Ähnlich wie bei anderen konzeptionellen Innovationen in der Wissenschaft sind auch die (ersten) Prozessmodelle vor Jahrzehnten aus der konkreten Beschäftigung mit spezifischen Prozessen heraus entstanden. Eine geschlossene mathematische Theorie kann die Komplexität realer Prozesse nicht wiedergeben und führt oft zu numerischen Lösungsverfahren mit einem gewissen *Eigenleben*. Alternativ stellt die Informatik eine datenbasierte Prozessmodellierung bereit, die auf den physikalischen Unterbau verzichtet und daher nicht in der Lage ist, nur die im Rahmen der Naturgesetze liegenden Möglichkeiten vorherzusagen. Eine Synthese beider Ansätze wird in Zukunft ein wesentliches Element von Anlagen

¹Zur Abgrenzung kann auch eine Temperatur von 400°C verwendet werden, oberhalb derer Systemkomponenten in der Regel hoch spezifisch sind.

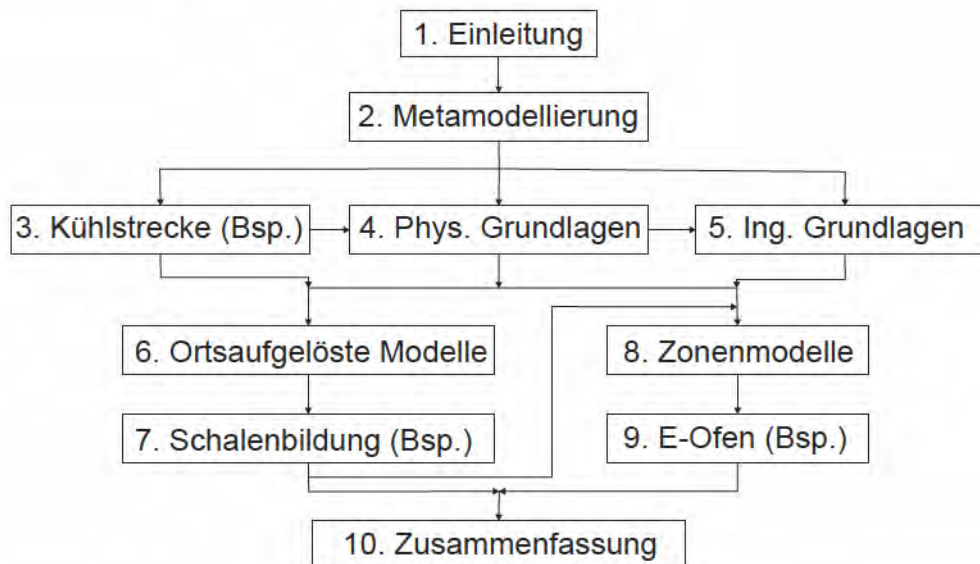


Abbildung 1: Aufbau dieser Arbeit.

in der Prozessindustrie liefern: Prozess(meta)modelle, die es erlauben, in einem dynamischen Umfeld ständig optimale Ergebnisse zu liefern. Auch dieser Vision dient diese Arbeit, die auch als Grundlage einer **interdisziplinären Kommunikation** und einer **Qualitätssicherung in der Prozessmodellierung** verstanden werden sollte.

Entstanden ist dieses Werk, dessen Aufbau in Abbildung 1 skizziert ist, in den Jahren meiner bisherigen Tätigkeit am Institut für Metallurgie der Technischen Universität Clausthal. Ich danke meiner Frau Renáta und allen Kollegen und Kolleginnen an der TU Clausthal und anderswo für die vielfältige Unterstützung und allen Steuerzahlern für die Finanzierung der Freiräume, denen derartige Werke ihre Existenz verdanken.

Auch dieses Werk ruht auf den Schultern der Altvorderen. Es wurde versucht das zitierte Schrifttum nach wissenschaftlicher Priorität und Nutzen für den Leser auszuwählen. Eigene Arbeiten wurden ohne Rücksicht auf ihre jeweilige wissenschaftliche Bedeutung **hervorgehoben** zitiert.

Kapitel 1

Einleitung

Messen, was messbar ist - messbar
machen, was nicht messbar ist!

(Galileo Galilei)

Durchaus unabhängig voneinander haben sich diejenigen Industrien entwickelt, die sich mit der Stoffumwandlung bei hohen Temperaturen beschäftigen. Angefangen mit der chemischen Technik über die Brennstofftechnik bis hin zu den Grundstoffindustrien zur Herstellung von Metallen (Metallurgie), Glas, Zement und Keramik. Schon Mitte der 1970er Jahre wurde von Experten aus Karlsruhe und Clausthal vorgeschlagen, diese im deutschen Sprachraum unter dem Begriff *Hochtemperaturverfahrenstechnik* zusammenzufassen [GJP76]. Die Hochtemperaturverfahrenstechnik¹ beschäftigt sich mit der Stoffumwandlung bei hohen Temperaturen. Dazu können die folgenden Bereiche gezählt werden:

- Die Energieverfahrenstechnik, bei der die Energiewandlung im Vordergrund steht.
- Die metallurgische Verfahrenstechnik zur Herstellung metallischer Werkstoffe.
- Die Herstellung von nichtmetallischen Grundstoffen (Glastechnologie, Keramik und Baustoffe).

Der Begriff hohe Temperatur erfordert eine Präzisierung, die sich am Auftreten von nichtlokalen thermodynamischen Gleichgewichten orientieren sollte. Im *biologischen* Temperaturbereich (unter circa 100°C) ist diese Gemeinsamkeit nicht immer zu finden was jedoch Gemeinsamkeiten mit der thermischen Verfahrenstechnik nicht ausschließt. Üblicherweise kann 400°C als untere Temperaturgrenze verwendet werden, da bis zu dieser Temperatur mit Heißdampf als Arbeitsmittel und normalen Stählen als Werkstoffen gearbeitet werden kann. Zudem sind fast alle Bauelemente im Chemieanlagenbau bis zu dieser Einsatztemperatur auf dem Markt verfügbar. Bei Hochtemperaturprozessen steht das Erreichen und Halten der Temperatur (Temperaturführung) und das Vermeiden von unerwünschten Reaktionen mit den Reaktorwänden (Feuerfest) oft im Vordergrund. Am oberen Ende der Temperaturskala ($> \approx 4000^\circ\text{C}$) schließt die Plasmatechnik an, bei der terrestrisch nur Prozesse fernab vom *globalen* thermodynamischen Gleichgewicht möglich sind. Hochtemperaturprozesse benötigen circa 7% des Primärenergiebedarfs in Deutschland. Diese Prozesse sind weniger durch ihren Werdegang als durch die Bewegung in Richtung *lokaler thermodynamischer Gleichgewichte* (siehe Abschnitt 4.3.13.1) geprägt. Diese fundamentale Ähnlichkeit erlaubt es, eine große Klasse von Prozessen mit einer

¹High Temperature Chemical Reaction Engineering.

einheitlichen Methodik zu behandeln. Dem stehen die aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht unterschiedlichen Aufgabenstellungen der Einzelprozesse nicht entgegen sondern schlagen sich in den unterschiedlichen Parametern und Zielgrößen nieder.

Als Teilgebiet der Verfahrenstechnik (*process engineering*) arbeitet die Hochtemperaturverfahrenstechnik auf drei Ebenen:

1. Der Anlagen- beziehungsweise Betriebsebene,
2. der Ebene der Verarbeitungsschritte und
3. der Mikroebene, auf der die einzelnen Stoffumwandlungen stattfinden.

Ein entsprechendes Projekt beinhaltet in der Regel folgende Aufgaben

1. Aufstellung von Bilanzen (Material, Energie, ...).
2. Auswahl der Betriebsmittel basierend auf Eignung, Verfügbarkeit und Kosteneffizienz.
3. Berechnung von Energie- und Stoffflüssen und entsprechende Auslegung der Anlagenteile und Betriebsmittel.
4. Auswahl von Konstruktionswerkstoffen.
5. Berechnung der ökonomischen Machbarkeit.
6. Anlagenrealisierung, Inbetriebnahme und Wartung.

Keine der Aufgaben ist von sich aus trivial und oft erfolgt der Anlagenbau auf der Basis von Erfahrungswerten, die in der Vergangenheit mit vergleichbaren Anlagen gewonnen wurden (*trial and error*). Es ist von großer Bedeutung die Zahl der realen Iterationen, das heißt der Wiederholungen der oben genannten Schritte, zu minimieren. Dies geschieht durch Wiederverwendung validierter Teilsysteme und rechnerische Vorhersagen. Diese beinhalten in zunehmendem Maße eine detaillierte Vorhersage des dynamischen Prozessverhaltens. Dazu werden Prozesssimulationen mittels Prozessmodellen durchgeführt. Hier einige wichtige Begriffsdefinitionen:

Ein Abbild der Realität wird als **Modell** bezeichnet. Es erfasst in der Regel nicht alle Aspekte des Originals und orientiert sich an einem konkreten Nutzen. Die von dem Modell gelieferten Daten sollten validierbar sein.

Als **Prozess** wird die *Gesamtheit von aufeinander einwirkenden Vorgängen in einem System, durch die Materie, Energie oder auch Information umgeformt, transportiert oder auch gespeichert wird* (DIN 19226) bezeichnet.

Als **Prozessmodell** wird in dieser Arbeit ein Modell bezeichnet, welches das Verhalten und die Ergebnisse eines dynamischen Vorgangs zumindest teilweise vorher sagt, ohne das der Vorgang selbst durchgeführt wird. Gerade weil sich diese Arbeit mit dem Thema Modellierung beschäftigt, spielt das Galilei'sche Credo der Wissenschaft eine wichtige Rolle. Auch eine noch so plausible Erklärung von Beobachtungen stellt noch kein Modell dar. Ein Modell sollte alle bekannten Daten wiedergeben und zusätzlich (unerwartete) Vorhersagen zu dem Prozess ermöglichen.

Die Falsifizierbarkeit, Reichweite und Relevanz der Vorhersagen ist näher zu untersuchen. Ein Prozessmodell stellt den Versuch dar, ein reales natürliches System in einem formalen System zu kodieren. Den umgekehrten Schritt der Dekodierung bezeichnet man als **Prozesssimulation**. Diese liefert dann Daten, ohne das der Prozess selbst durchgeführt wurde. Es ist Aufgabe der Modellierung, die ein System

bestimmenden Regeln aufzudecken und sinnvoll zur Vorhersage des Systemverhaltens zu nutzen.

Ein Prozessmodell bezieht sich grundsätzlich auf einen originären Prozess. Mit zunehmender Komplexität der Aufgabenstellungen wird es sinnvoll, auf einer höher gestellten Ebene ein **Metamodell** zu definieren, welches die konkret zu bestimmenden Größen als Funktion der zu variierenden Größen liefert. Diese Metamodelle können wiederum Prozessmodelle darstellen (Rekursion) oder Prozessmodelle nutzen, zum Beispiel zur Bestimmung von optimalen Parametern (inverse Modelle).

Die Prozessmodellierung im Allgemeinen und speziell die Prozessoptimierung mittels Modellen erfordert eine Quantifizierung von vorher nur verbal definierten Sachverhalten. Da alles, was nicht messbar ist, auch nicht verbessert werden kann, erweist sich so die Prozessmodellierung oft schon in der Definitionsphase als nützlich. Qualitäten müssen quantifiziert werden und am Ende ergibt sich schon durch die detaillierte Definition eines Prozessmodells ein besseres Prozessverständnis und Hinweise auf näher zu untersuchende Details oder Stellgrößen zur Optimierung des Prozesses.

Die Ingenieurwissenschaften als Realwissenschaften sind eng an das globale wirtschaftlich-technische Umfeld gekoppelt. Hier stellt sich die Frage nach optimalen Produktionsprozessen ständig neu. Da eine rein experimentelle Optimierung der Prozesse aus Kosten- und Zeitgründen immer schwieriger wird, werden Computermodelle der Prozesse und Prozessketten für die beteiligten Ingenieure und Wissenschaftler immer wichtiger. Ergänzend zu Prozessmodellen in Form von Software werden auch physikalische Prozessmodelle genutzt. Diese versuchen einen (komplexen und aufwendigen) realen Prozess durch einen anderen (weniger komplexen und aufwendigen) Laborprozess abzubilden. Derartige physikalische Modelle stellen ein wesentliches Mittel zur Validierung und Parametrierung von Computermodellen dar, für die hier der Terminus Prozessmodell verwendet wird.

Ziel dieser Arbeit ist die *exemplarische Ausarbeitung der wissenschaftlichen Grundlagen* mit der Prozessmodelle in der Hochtemperaturverfahrenstechnik zielgerichtet bereitgestellt werden können. Dazu werden die *Modellkategorien* und die *Methoden einer systematischen Modellentwicklung* diskutiert. Vor allem wird jedoch zunächst die Planung und der Einsatz der Prozessmodelle diskutiert. Erst die *Metamodellierung* mit ihrer systematischen *Parametrierung*, *Validierung* und quantitativen *Bewertung* aller Prozessmodelle ermöglicht eine *Qualitätssicherung in der Prozessmodellierung*. Die Beispiele veranschaulichen die prinzipiellen Möglichkeiten und Grenzen, sowohl in der Anwendung als auch in der Forschung, wo Prozessmodelle zur Theorieverifikation und indirekten Messung immer wichtiger werden.

Oder mit den Worten von J.K. Brimacombe und B.G. Thomas [TB97, Tho09]: *Ohne Grund ist es nicht sinnvoll ein Prozessmodell zu entwickeln*². Die Gründe einer Beschäftigung mit der Prozessmodellierung finden sich auch in folgenden Bereichen:

- Technologie- und Know-How-Transfer, Verbesserung des grundlegenden Prozessverständnisses.
- Verbesserung der mathematischen Beschreibung eines Prozesses.

²Aber Vorsicht, ein wissenschaftliches Prozessmodell benötigt Unvoreingenommenheit und die Möglichkeit einen Zweck in Frage zu stellen oder mit den gegebenen Mitteln nicht zu erreichen!

- Verbesserung der algorithmischen Umsetzung eines Modells (Performance, Robustheit).
- Reduzierung der zu beherrschenden Modellkomplexität, zum Beispiel durch Parameterreduzierung.
- Entwurf von Experimenten (*Design Of Experiments*).
- Optimierung eines Prozesses.
- Auswertung von Messungen am realen Prozess oder im Labor.
- Skalierungen oder andere (konstruktive) Veränderungen eines Prozesses.
- Online Visualisierung und Regelung von Prozessen.

Eine möglichst konkrete Zieldefinition ist immer sinnvoll aber nicht immer ist dieses Ziel auch erreichbar. Handelt es sich um einen komplexen Prozess, dessen Details daher zunächst ignoriert werden³, so ist es um so sinnvoller, die Ziele während der Modellentwicklung immer wieder zu hinterfragen, denn *Tatsachen schafft man nicht dadurch aus der Welt, dass man sie ignoriert*⁴.

1.1 Paradigmen und Zielkonflikte

Das wissenschaftliche Weltbild ist einer ständigen Weiterentwicklung unterworfen. Hier seien insbesondere aktuelle Entwicklungen im Bereich der Physik erwähnt [And72, NP89, Bak96], die hier insoweit reflektiert werden sollen, wie es für das konstruktive Verständnis dieser Arbeit notwendig erscheint.

Das erste Paradigma, die reduktionistische Hypothese bezieht sich auf die Möglichkeit alles auf einfache Grundgesetze zurückzuführen. Es ist hingegen ein weit verbreiteter Irrtum, ausgehend von diesen Grundgesetzen eine Konstruierbarkeit des Universums zu postulieren. Diese konstruktivistische Hypothese scheitert an der Zwillingsproblematik von Skalen und Komplexität [And72]. Auf jeder Ebene der Komplexität ergeben sich neue Eigenschaften deren Erforschung nicht weniger fundamental ist, als die Suche nach den grundlegendsten Naturgesetzen – jedoch oft von erheblich größerer praktischer Bedeutung.

Was in der Physik mit dem Terminus Symmetriebrechung verknüpft ist, wird in der Komplexitätstheorie mit den Begriffen Selbstorganisation und Emergenz kategorisiert [Hak06, Leb07, FE11].

So wie jede Wissenschaft X elementare Objekte enthält, die den Gesetzen der Wissenschaft Y folgen, so wird die Gesamtaufgabe dieser Arbeit hierarchisch in Teilaufgaben zerlegt. Mit klaren Schnittstellen, einheitlicher Nomenklatur und möglichst eindeutigen Aussagen – *tertium non datur*. Es wird weniger eine theoretische Gesamtmethodik als eine im jeweiligen Einzelfall optimale Vorgehensweise angestrebt. Beispiele motivieren die erforderliche Abstraktion und helfen dort bei der Umsetzung, wo eine allgemeingültige Theorie am Zadeh'schen Inkompatibilitätsprinzip [Zad73] scheitert.

³An dieser Stelle sei auf ein Phänomen aus dem Bereich der Psychologie hingewiesen: Komplexität erzeugt Ignoranz und bleibt damit oft zunächst unsichtbar.

⁴Aldous Huxley, Bemerkung zum Dogmatismus, 1927

Um es einfacher zu formulieren: Dieses Werk stellt sich dem Zielkonflikt (*trade-off*), bei dem auf der einen Seite der Wunsch steht, einen konkreten Prozess mit einem möglichst optimalen Prozessmodell zu beschreiben und auf der anderen Seite der Wunsch nach einem allgemeingültigen Formalismus zur Prozessmodellierung *per se*. Es dient der detaillierten deduktiven Projektierung von Modellentwicklungsprojekten und der Bereitstellung eines Werkzeugkastens zu deren induktiver Implementierung.

1.1.1 *High-Tech versus Low-Tech*

Es sei auf eine Eigenschaft vieler real existierender Hochtemperaturprozesse hingewiesen: Sie wurden über lange Zeiträume durch Probieren entwickelt. Hochtemperaturprozesse wurden oft zu einem Zeitpunkt realisiert, an dem ein wissenschaftlich fundiertes Prozessverständnis zunächst noch nicht vorhanden war. Die wirtschaftlichen Erfordernisse führten zu Ideen, die Ideen zu Anlagen, die Anlagen zu Erfahrungen. Im Gegensatz zu vielen Prozessen aus der Hochtechnologie war somit eine detaillierte *a priori* Berechnung nicht erforderlich und ist unter Umständen mit endlichem Aufwand auch nur sehr begrenzt möglich. Viele wichtige Details eines Hochtemperaturprozesses sind daher oft nicht konstruktiv vorgegeben, sondern werden durch innere Selbstorganisationsprozesse bestimmt – ein gutes Beispiel ist die Schalenbildung beim Stranggießen (siehe Kapitel 7). So entstanden über lange Zeiträume hin viele konventionelle Prozesse nach folgendem Iterationsschema:

1. Nachfrage nach einem Produkt.
2. Idee für einen Prozess und eine entsprechende Anlage.
3. Realisierung der Anlage.
4. Verbesserung der Anlage (*trial-and-error*).

Die Wissenschaft betreibt hier eher nachlaufende Forschung. Auf diesem Weg können sich Prozesse ergeben, deren innere Struktur und Ablauf aus wissenschaftlicher Sicht weitgehend unverstanden sind.⁵ Die inneren Selbstorganisationsprozesse ersparen unter Umständen eine Menge Konstruktions- und Regelaufwand. Nach dem Prinzip der Evolution sind mit genügend hohem Probieraufwand auch Prozesse zugänglich, deren wissenschaftliche Durchdringung noch in der fernen Zukunft liegt. Selbst eine detaillierte Dokumentation der Versuche ist nicht zwingend erforderlich. Die Grenzen dieser Vorgehensweise liegen in der Anzahl der realisierbaren Ausgangskonfigurationen. Aktuell wird dieser *brute-force* Ansatz durch eine automatisierte Versuchs- und Analysetechnik in der Biologie und Pharmazie mit Erfolg weiter betrieben und auch als Hochtechnologie vermarktet. Es ist durchaus möglich, dass viele Prozesse so einen optimalen Entwicklungsstand erreicht haben, welcher nur durch Vorausberechnung nicht möglich gewesen wäre.

Im Bereich der klassischen Hochtechnologie (Halbleitertechnik, Luft- und Raumfahrt) sind Prozesse zugänglich, die durch *trial-and-error* nicht entstehen können, da die ohne detaillierte Berechnung realisierbaren Ausgangskonfigurationen zu weit von der Lösung entfernt sind um Entwicklungsrichtungen auszumachen. Die Vorgehensweise ist eine andere:

⁵Was nicht bedeutet, das der Prozess auch als unverstanden empfunden wird – siehe Abschnitt 2.5.4.

1. Wissenschaftliche Analyse der Prozessidee.
2. Berechnung und Konstruktion.
3. Realisierung.
4. Test und Verbesserung.

Die Berechnung ist für derartige Prozesse essentiell, das heißt nicht berechenbare Teilprozesse können die Entwicklung blockieren. Dem entsprechend findet sich in den erreichten Lösungen wenig interne Selbstorganisation. Die generierten Datenmengen sind um so größer, je weiter man von einem hinreichenden Prozessverständnis entfernt ist, beziehungsweise je feiner die Details des Prozesses vorausberechnet werden müssen.

Der für ein konkretes Problem besser geeignete Ansatz kann *a priori* nicht ohne weiteres festgelegt werden, es gibt jedoch in der Regel viele Gründe für eine Synthese von Vorausberechnung und Experiment.

1.1.2 Die Prozesstechnik aus der Sicht der Informatik

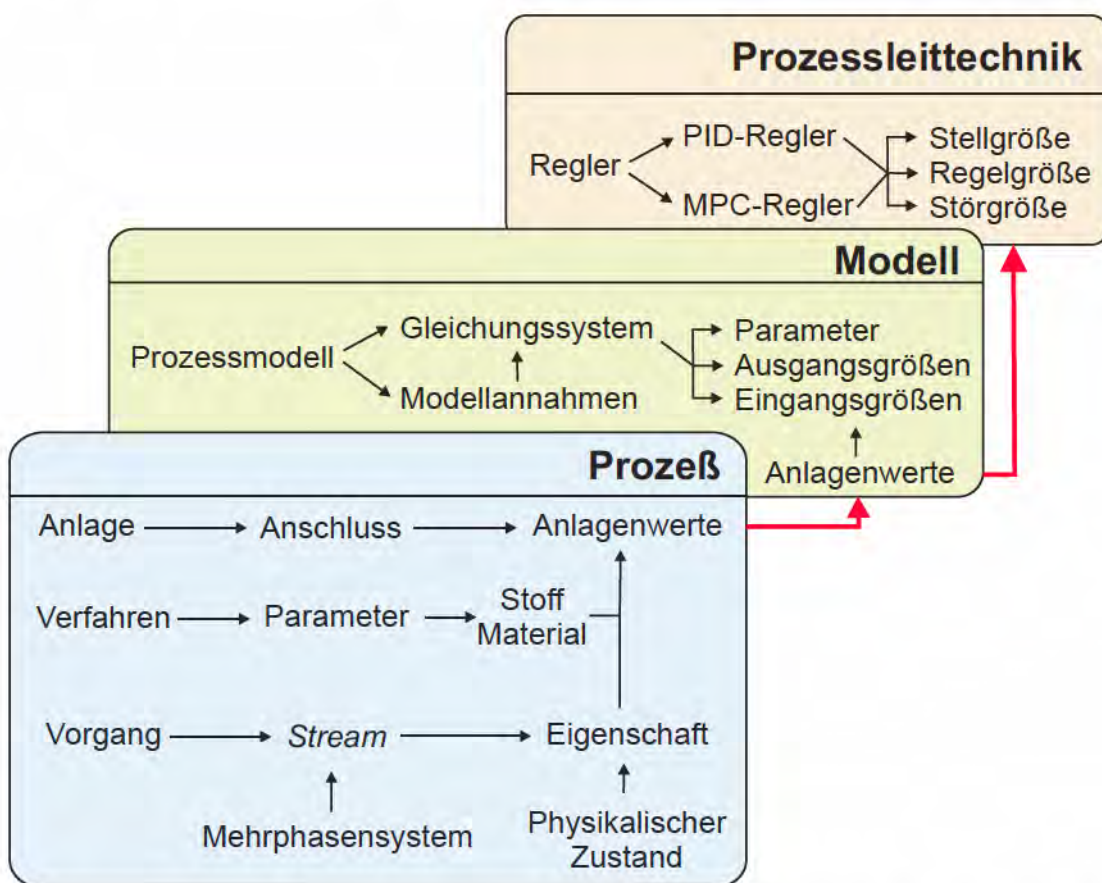


Abbildung 1.1: Ontologische Relationen in der Verfahrenstechnik (ähnlich wie in [Ven09]).

Nicht nur mathematische Modelle lassen sich mit Hilfe von (numerischer) Software automatisiert lösen. Es ist ebenso möglich die Struktur (Syntax) und die Bedeutung

(Semantik) von Teilprozessen im Rahmen einer expliziten Strukturierung (Ontologie) automatisiert zu verarbeiten. Die dazu notwendigen Technologien werden im Bereich des Chemieingenieurwesens entwickelt [MMWY10]. In Abbildung 1.1 sind einige der für diese Arbeit bedeutsamen Begrifflichkeiten und Beziehungen dargestellt.

1.1.3 Der Prozess als *black box*

Wie in Abschnitt 2.1 näher erläutert, sollten nur Prozesse modelliert werden, die durch eine kleinere endliche Zahl von Stellgrößen bestimmt werden und deren Funktion und Ergebnis mit einer endlichen Zahl von messbaren Ausgangsgrößen hinreichend genau beschrieben werden kann. Während moderne Simulationsumgebungen riesige Datenmengen verarbeiten und erzeugen, ist es hier auch Aufgabe des Modells eine Menge von $n_{x,p} \approx 1 \dots 40$ Eingangsparametern zur Problemdefinition heranzuziehen und die Ergebnisse auf eine Menge von $n_y \approx 1 \dots 40$ relevanten Werten zu verdichten. Ein Prozessmodell muss es seinem Nutzer erlauben, den Prozess als *black box* zu betrachten und ohne Betrachtung der internen Details von den Eingangsparametern zu den relevanten Ergebnissen zu kommen. Es bleibt dem Modell überlassen, ob zur Problemlösung intern eine beliebig große Datenmenge generiert wird (zum Beispiel durch das Lösen einer partiellen Differentialgleichung auf einem komplexen Gebiet) oder die Ergebnisse explizit aus den Eingangsgrößen berechnet werden.

Hier wird der Begriff *black box* zur Charakterisierung von *end user*-Modellen verwendet. Zur Nutzung eines Modells ist ein Einblick in seine inneren Strukturen (zum Beispiel den Quellcode) nicht notwendig. Gleichzeitig kann die (in Abschnitt 2.1 diskutierte) Benutzerschnittstelle auch eine Qualität für sich darstellen. Als Vorbild sei ein Gasvolumen genannt, welches vollständig durch seine thermodynamischen Zustandsgrößen charakterisiert ist – die mikroskopischen Trajektorien der einzelnen Moleküle liefern auf der makroskopischen Skala keine zusätzliche relevante Information.

Ebenso ist es möglich die Schnittstelle eines Prozessmodells so zu gestalten, das sich eine (im Rahmen der experimentellen Überprüfbarkeit) vollständige Quantifizierung des Prozesses ergibt.

Der negative Beigeschmack von *black box* Modellen ergibt sich aus dem Kontrollverlust der Anwender, die zunächst keine belastbaren Informationen über die innere Struktur des Modells haben. Der Test eines *black box* Modells wurde daher unzutreffenderweise mit der Erkundung eines Labyrinths im Dunkeln verglichen. Da aber in der Regel genügend Wissen über den Prozess selbst verfügbar ist, gibt es auch genügend Informationen darüber, was das Prozessmodell zu leisten hat.

So ergibt sich schnell ein *grey box* Modell, über dessen innere Struktur genügend Hinweise vorliegen, um eine Validierung zu ermöglichen. Oft ist es nur eine Frage der Kosten (für den Erwerb des Quellcodes) um zu einem *white box* Modell zu gelangen, dessen innere Struktur offen liegt. Es erfordert jedoch auch erheblichen Aufwand diese Struktur zu analysieren, da Prozessmodelle in der Regel über die einfache numerische Lösung eines wohldefinierten mathematischen Modells hinausgehen. Komplexe Prozesse erfordern die algorithmische Kombination von (durchaus mathematisch fundierten) Teilmodellen zur Abbildung des korrekten Systemverhaltens. Besonderes Augenmerk ist dabei auf innere Selbstorganisationsprozesse zu rich-

ten, die oft weniger modelliert als durch spezielle Laborexperimente abzubilden sind (siehe Kapitel 3).

1.1.4 Die Rechengeschwindigkeitszahl \mathcal{T}

Wissenschaftlich fundierte Prozessmodelle werden auf unterschiedlichen Detail- und Komplexitätsebenen erstellt. Bevor in den letzten vier Dekaden eine nach dem Moore'schen Gesetz wachsende Rechenleistung zur Verfügung stand waren Prozessmodelle identisch mit mathematischen Modellen, deren Lösung möglichst in analytischer Form vorliegen musste. Heute stellen die mathematischen Modelle immer noch eine wichtige Untermenge der Prozessmodelle dar, aber auch ihre praktische Umsetzung erfolgt in der Regel in Form von Software. Deren Geschwindigkeit folgt dem Wirth'schen Gesetz: „Die Software wird schneller langsamer als die Hardware schneller wird“. Auch wenn die immer schnelleren Rechner in immer größerer Zahl zur Verfügung stehen (Jevons' Paradoxon), ist die Rechengeschwindigkeit durch den Parallelisierungsgrad begrenzt (Amdahl'sches Gesetz).

Um Prozessmodelle sinnvoll zu nutzen müssen ihre Bereitstellungs- und Betriebskosten nicht nur unter denen des realen Prozesses liegen, die Ergebnisse werden in der Regel kurzfristig benötigt – optimalerweise sollte der Prozess viel schneller zu simulieren sein, als er in der Realität abläuft. Da Detaillierungsgrad und numerische Komplexität sich in der Regel in den benötigten Rechnerressourcen widerspiegeln, kann man den **Ressourcenbedarf** für den Betrieb der Modelle durch das Verhältnis von Realzeit zu Rechenzeit charakterisieren. Ist t_{real} der Zeitraum, in dem der Prozess abläuft (bei kontinuierlichen Prozessen das simulierte Zeitintervall), und t_{swc} die für die Simulation dieses Zeitraumes benötigte Zeit, so sei der Simulationsaufwand definiert als

$$\mathcal{T} = \frac{t_{swc}}{t_{real}} \quad (1.1)$$

Schnelle (*online*) Modelle ($\mathcal{T} \ll 1$) basieren in der Regel auf Vereinfachungen, die sich in Parametern niederschlagen, die nur experimentell und selten allgemeingültig gewonnen werden können. Langsame (*off-line*) Modelle ($\mathcal{T} \gg 1$) können hingegen durchaus Details abbilden, die selbst messtechnisch nur schwer zu erfassen sind. Sofern Strömungsprozesse eine Rolle spielen, werden hier Techniken der numerischen Strömungsmechanik (CFD) eingesetzt. Aktuelle Multi-Physik-Modelle sind in der Regel sehr aufwendig ($\mathcal{T} \gg 1$) bis hin zur Produktion von singulären Ergebnissen, da bereits eine einfache lokale Sensitivitätsanalyse nicht mehr durchführbar ist.

Der \mathcal{T} -Parameter verdeutlicht dem Praktiker die Bedeutung der unterschiedlichen Komplexitätsmaße. Während die algorithmische Komplexität (nach Kolmogorow) von CFD Methoden erstaunlich gering ist, schränkt die logische Tiefe, das heißt die Zeitkomplexität des effizientesten Algorithmus, den Einsatz der Methodik in der Praxis stark ein. Hier sind (gegebenenfalls aus CFD Modellen abzuleitende) Zonenmodelle zu bevorzugen.

1.1.5 Die Datenreduktionszahl \mathcal{M}

Die wesentliche Aufgabe jeder Modellbildung liegt in der Datenreduktion. Während der reale Prozess eine Vielzahl von Details beinhaltet, kann und muss ein Modell vereinfachen, das heißt die relevanten Details identifizieren und beschreiben.

Nach der in Abschnitt 2.1 diskutierten Definition ergibt sich eine relativ kleine Anzahl von Ein- und Ausgangsgrößen M_{IO} [Bytes]. Zur Bewertung einer Modellimplementierung lässt sich diese Zahl in Beziehung zu der vom Modell intern verarbeiteten Datenmenge M_{storage} [Bytes] setzen. Von grundsätzlicher Bedeutung ist jedoch die Menge der Zustandsgrößen M_{state} , die benötigt wird um den aktuellen Zustand des Prozesses zu sichern. Bei einfachen Modellen ist es durchaus möglich, die Zustandsgrößen zur Initialisierung als Parameter und dann laufend als Modellausgänge mitzuführen. Komplexe (ortsaufgelöste) Modelle sollten versuchen, die Zustände weitgehend auszuwerten, um nicht eine riesige Datenmenge zu erzeugen. Hier ist es denkbar, die Zustandsdaten zu komprimieren und derart zu sichern, dass nicht genutzte Daten automatisch gelöscht werden. Ferner sind die Abstraten zu optimieren. Die Datenreduktionszahl eines Prozessmodells sei als

$$\mathcal{M} = \frac{M_{\text{state}}}{M_{\text{IO}}} \quad (1.2)$$

definiert. Der \mathcal{M} -Parameter steht in inverser Beziehung zum \mathcal{T} -Parameter. Modelle mit großem M_{state} können trotzdem effektiv genutzt werden, wenn ihr \mathcal{T} klein genug ist. Dann können alle Ergebnisse einfach neu berechnet werden, wenn neue Fragestellungen die Ausgangsgrößen ändern. Es macht deshalb Sinn, das Produkt

$$\mathcal{K} = \mathcal{T} \cdot \mathcal{M} \quad (1.3)$$

als ein Maß für die Modellkomplexität zu betrachten, in welches sowohl grundsätzliche Modelleigenschaften, als auch die konkrete Implementierung eingehen. Ziel der Modellentwicklung ist immer eine Minimierung von \mathcal{K} bei einer Abbildung des Prozesses durch eine möglichst kleine Anzahl von Ein- und Ausgangsgrößen.

1.1.6 Komplexe Systeme und Grundprinzipien

Im Rahmen dieser Arbeit werden die wissenschaftlichen Grundlagen für die Auslegung, Analyse und Optimierung von Hochtemperaturprozessen mittels Prozessmodellen bereitgestellt. So soll der Modellentwickler eine im jeweiligen Einzelfall optimale Methodik auswählen können, die den gesamten Weg von der mathematischen Modellierung bis zur konkreten Vorhersage optimaler Prozessrouten beinhaltet. Folgende Grundprinzipien, Annahmen und Einschränkungen sind zu beachten:

- Prozessmodelle ersetzen nur sehr begrenzt die konkrete Detailkenntnis des spezifischen Prozesses – sie dienen zunächst dem Experten, der sie dann für den Laien validieren kann.
- Prozessmodelle müssen Beobachtungen nicht nur *a posteriori* erklären sondern auch *a priori* vorhersagen⁶.
- Prozessmodelle benötigen exakt definierte Schnittstellen um auf der Ebene der Metamodelle als austauschbare *black boxes* genutzt werden zu können.
- Unabhängig von ihrer internen Realisierung müssen Prozessmodelle durch eine möglichst kleine Menge von abzählbaren zeitabhängigen Eingangsgrößen $x_i(t)$, konstanten Parametern p_k und zeitabhängigen Ausgangsgrößen $y_j(t)$ definiert werden (siehe Abschnitt 2.1).

⁶Ein Bla-Bla-Modell erklärt im Nachhinein, sagt aber nur Triviales voraus!

- Prozessmodelle sind qualifizierbar, auch durch die mit der Implementierung erreichten \mathcal{T} - und \mathcal{M} -Parameter, die Validierung an Messdaten und die experimentell ermittelte Extrapolationsfähigkeit.
- Alle verwendeten Annahmen und Hypothesen sollen explizit genannt werden.
- Es soll eine einheitliche Nomenklatur verwendet werden (sofern anwendbar: [CG87, MCH⁺93, CDHH05]).
- Nur physikalisch begründete Prozessmodelle sollen hier im Detail betrachtet werden, was die in Abschnitt 2.15 diskutierten Ersatzmodelle nicht *per se* disqualifiziert.
- Die Prozesse sollen aus dem Umfeld der Hochtemperaturverfahrenstechnik kommen.

Als Rezept für die Suche nach Relevanz kann folgende Leitlinie formuliert werden: **Folge dem Geld und dem Informationsfluss**. Alles was weder finanzielle Bedeutung hat noch für die Gewinnung der Zielinformationen notwendig ist kann in der Regel vernachlässigt werden (Bla-Bla). Triviale, aber wirtschaftlich relevante, Ergebnisse spielen jedoch eine wichtige Rolle bei der Akquisition der für den wissenschaftlichen Fortschritt erforderlichen Ressourcen.

Wird versucht Komplexität zu messen, so handelt es sich dabei um eine Abbildung von einem hoch dimensionalen Raum auf eine simple Zahlenmenge. Es ist daher darauf zu achten, das die gewonnenen Maße nicht überschätzt werden. So ist eine messbare Reduktion des vorangehend definierten \mathcal{K} nicht zwingend mit irgend einem Nutzen verbunden, da die Reduktion auch zu Lasten des Nutzens erfolgt sein kann.

Beispiele finden sich in vielen komplexen Systemen. Ein rein ökonomisches System, in dem alles in eine Dimension (€..\$) abgebildet wird, wird sich schnell in eine Richtung entwickeln, die weder einen stabilen noch einen sinnvollen Systemzustand darstellt: Es werden grenzenlos Ressourcen eingesetzt, deren Kosten gering sind (Luft, Wasser, ...) oder erst in der Zukunft anfallen (Kredite, Müll) – bis diese Ressourcen plötzlich verbraucht sind und das System kollabiert.

1.2 Prozessmodelle in der Grundlagenforschung

Als Ergänzung zu Standardwerken wie [SEB88, IIW00, DT01, RBD03] und aktuellen Monographien [HC01, ME10] dient diese Arbeit der ganzheitlichen Betrachtung und der konkreten Anwendung von durch Software realisierten Prozessmodellen in der Hochtemperaturverfahrenstechnik. Schon in [HC01] wurde betont, dass die Prozessmodellierung mehr ist als die traditionellen zwei Schritte, dem Aufstellen von Gleichungen und deren Lösung. Dieser Ansatz bleibt wesentlich für die Modellierung einzelner Phänomene, tritt bei der modellhaften Abbildung ihres komplexen Zusammenspiels jedoch in den Hintergrund, da hier eine sture Suche nach allgemeingültigen Gleichungen für alles (Weltformeln) nicht nur auf Kosten der (numerischen) Berechenbarkeit geht.

Für die Wissenschaft soll diese Arbeit neue Impulse (und Ressourcen) aus der Praxis liefern, sowie ein größeres Verständnis für die Notwendigkeit, längst als abgeschlossen definierte Gebiete neu zu hinterfragen. Gerade im Bereich der thermodynamischen Daten und der kinetischen Koeffizienten offenbart der Versuch einer

Vorausberechnung vieler Prozesse schnell *weiße Flecken* – insbesondere wenn neben der Existenz von Messdaten auch deren Genauigkeit hinterfragt wird. Hier sei auf das in Abschnitt 3 diskutierte Beispiel der Spritzkühlung verwiesen, wo eine Vielzahl von Daten zum Wärmeübergang publiziert wurde von denen nur eine Minorität quantitativ nutzbar sind.

Das Werkzeug der quantitativen Sensitivitätsanalyse ermöglicht eine *a priori* Berechnung der praktischen Relevanz genauer Messungen im Labor – die ja oft mit erheblichen Aufwand verbunden sind. Auch wenn die prinzipiellen Skalierungen über dimensionslose Kennzahlen nützlich sind – für konkrete quantitative Vorhersagen reichen diese Skalierungen selten aus. Eine Berechenbarkeit der Prozesse basiert auf genauen Messungen von kinetischen Koeffizienten und thermodynamischen Daten. Neue oder verbesserte Prozessrouten könnten dann in Zukunft numerisch so präzise vorhergesagt werden, das eine Realisierung einfacher finanzierbar wird.

1.3 Prozessmodelle in der Verfahrenstechnik

Grundsätzlich ist die Prozessmodellierung eine signifikante Aktivität in der Verfahrenstechnik. Sie dient der Auslegung, dem Betrieb, der Optimierung und der Risikoanalyse von komplexen Industrie-, Technikums- und Laboranlagen. Die Auslegung von Hochtemperaturprozessen und die Entwicklung industrieller Anlagen wird oft von kurzfristigem Erfolgsdruck dominiert. Somit ist es schwierig grundlegend neue Prozesse zu entwickeln, da dieses mit erheblichem Ressourceneinsatz verknüpft ist. Der Fokus liegt mehr auf einer schrittweisen (Risiko minimierenden) Weiterentwicklung bestehender Verfahren.

Hier bietet ein Modellbasierter Ansatz eine Alternative. Extrapolationsfähige Prozessmodelle minimieren die Anzahl der notwendigen Entwicklungsschritte indem gezielt Schlüsselexperimente ermittelt werden (DOE, siehe auch [Mon09]).

1.4 Prozessmodelle in automatisierten Produktionsumgebungen

Der globale Markt ist sowohl als Ganzes, als auch in seinen lokalen Teilbereichen, von starken Schwankungen in der Produktnachfrage und den Eduktpreisen geprägt. Der industrielle Praktiker muss die Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes von Prozessmodellen gut beurteilen können, bevor Investitionsentscheidungen getroffen werden.

Die in Abbildung 1.2 dargestellte betriebliche Automatisierungspyramide bietet verschiedene Ebenen, die jeweils spezifische Anforderungen an die jeweiligen Prozessmodelle stellen. Auf der untersten Ebene, auf der Prozessmodelle zum Einsatz kommen, der Steuerungsebene (Level 1) bestehen zugleich die höchsten Anforderungen in Bezug auf die Stabilität der zu berechnenden Stellgrößen. Dort müssen Prozessmodelle ohne menschliche Benutzereingriffe oder Überwachung funktionieren. Diese Modell-prädiktive Regelung [DP04] findet erst langsam ihr Anwendungsfeld in der Hochtemperaturverfahrenstechnik, wobei in der Regel noch stark vereinfachte (linearisierte) und auf eine einzelne konkrete Stellgröße bezogene Modelle verwendet

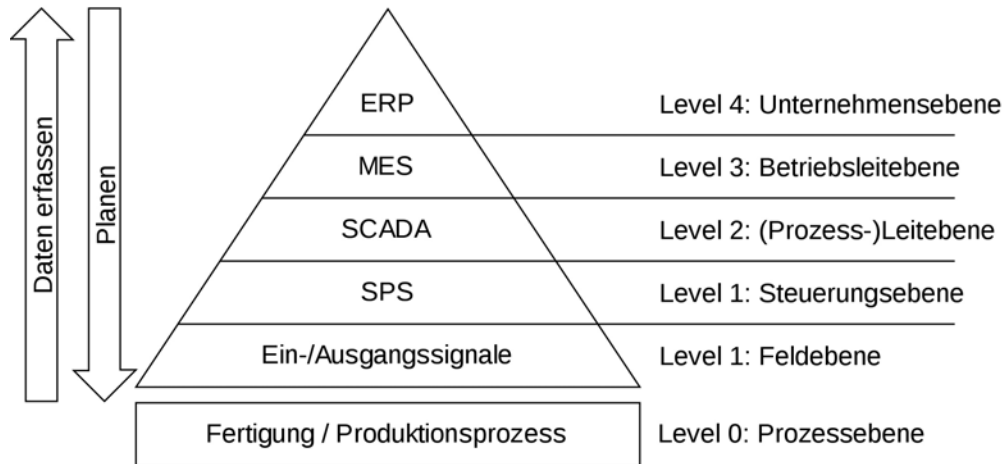


Abbildung 1.2: Automatisierungspyramide [Wikipedia].

werden. Für die Prozessmodelle bieten die Ebenen 1 und 2 die größten Entwicklungspotentiale und stellen gleichzeitig die höchsten Anforderungen bezüglich Stabilität und Rechengeschwindigkeit ($\mathcal{T} \ll 1$). Zugleich liefert die Steuerungsebene die technischen Betriebsdaten, die oft bereits heute in großem Umfang erfasst und gesichert werden.

Um nicht in sinnlosen Daten zu ertrinken [Ven09], besteht ein großer Bedarf an Methoden zur Datenvalidierung und zum Datenabgleich (siehe Abschnitt 2.14). Schon die qualifizierte Definition von Prozessmodellen liefert hier Informationen über die Relevanz der einzelnen Daten und geeignete Taktzeiten (Abtastung).

Oft können die wirklich interessanten Größen noch gar nicht gemessen werden. Hier helfen Prozessmodelle indem diese die indirekte Messung der gewünschten Größen erlauben (siehe das Beispiel Elektrolichtbogenofen in Kapitel 9).

Auf der Leitebene (level 2) werden Prozessmodelle zur Prozessbeobachtung und zur Unterstützung der Bediener eingesetzt. Auf Grund ihrer beratenden Funktion sind die Anforderungen an die Modellstabilität geringer, es sind aber immer noch online-Modelle erforderlich ($\mathcal{T} < 1$).

Auf der Betriebsleitebene⁷ können auch nicht echtzeitfähige Modelle sinnvoll eingesetzt werden ($\mathcal{T} \approx 1$). Es werden jedoch auf dieser und der darüber liegenden Ebene in der Regel Modelle benötigt, die mit möglichst geringem Aufwand nur die wirtschaftlich relevanten Daten liefern. Hier werden zudem oft noch Optimierungsverfahren eingesetzt, die nur mit linearen Zusammenhängen umgehen können (siehe nächster Abschnitt).

Der Entwicklung wissenschaftlich fundierter Modelle und ihr Einsatz in industriellen Automatisierungsumgebungen sind somit von hoher Relevanz. Eine besondere Bedeutung haben offene Schnittstellen und eine iterative Vorgehensweise bei der Entwicklung und Inbetriebnahme.

⁷Es wird angenommen, dass es sich um Prozesse handelt, die auf der Zeitskala von Minuten bis Stunden ablaufen.

1.5 Operations Research

Aus der Sicht von produzierenden Unternehmen ergibt sich eine Schnittstelle zur *operations research* (OR, [DD05]), wo Modelle zur Optimierung von Planungsprozessen verwendet werden. Die OR stellt hochentwickelte Werkzeuge – insbesondere im Bereich der linearen Optimierung – bereit, erfordert jedoch in der Regel stark vereinfachte Modelle.

Wie beim *design of experiment* (DOE) ist in der OR mit einem zunehmenden Einsatz von Methoden der globalen nichtlinearen Optimierung zu rechnen. Dadurch ergibt sich ein weiteres Einsatzfeld für die Prozessmodelle aus den unteren Ebenen (1-3). Es ergibt sich zudem eine Schnittstelle zwischen der betrieblichen Suche nach neuen Prozessrouten und der OR. Die in letzter Zeit auftretende erhebliche Volatilität der Eduktpreise kann durchaus dazu führen, das mit wechselnden Rohstoffpreisen nicht nur die Details der Prozesse sondern auch die verwendeten Prozessrouten angepasst und ständig neu optimiert werden müssen.

1.6 Aufbau dieser Arbeit

Getreu dem reduktionistischen Lösungsansatz *divide et impera*⁸, wird die Komplexität der

Aufgabe: Auslegung, Analyse und Optimierung von Hochtemperaturprozessen mit Hilfe der Prozessmodellierung

durch hierarchische Zerlegung in Teilaufgaben und das exemplarische Herausarbeiten von grundlegenden Lösungsprinzipien angegangen.

Zunächst wird im nächsten Kapitel (2) die Gesamtmethodik erarbeitet. Was kann man wie mit welchem Prozessmodell anfangen? Diese Frage wird dort diskutiert. Nach dem Konzept der exemplarischen Systematisierung folgt in Kapitel 3 ein ausführlich ausgearbeitetes Beispiel. Woraus besteht ein physikalisch fundiertes Prozessmodell? Diese Frage wird in Kapitel 4 – ergänzend zur Fachliteratur – behandelt. Analog dazu folgen die ingenieurwissenschaftlichen Grundlagen in Kapitel 5.

Prozessmodelle lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Die räumlich und zeitlich detaillierten (CFD, FEM, ...) Prozessmodelle werden in Kapitel 6 diskutiert. Auch hier demonstriert ein konkretes Beispiel in Kapitel 7 die Möglichkeiten und Grenzen. Die Königsdisziplin der schnellen Prozessmodelle wird in Kapitel 8 beschrieben und am Beispiel des Elektrolichtbogenofens 9 veranschaulicht. Im letzten Kapitel wird der erreichte Stand der Technik kritisch diskutiert und es werden offene Fragen angesprochen. Die Auswahl des Schrifttums erfolgte nach den Kriterien wissenschaftliche Priorität, Vollständigkeit und Lesbarkeit.

⁸von Goethe stammt der Gegenentwurf:

Entzwei und gebiete! Tüchtig Wort. – Verein und leite! Besserer Hort.

Kapitel 2

Metamodellierung

Ordnung ist mehr als
Organisation. Organisation ist
Zwecksetzung. Ordnung ist
Sinnggebung.

(Ludwig Mies van der Rohe)

Prozesse können sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ablaufen. Ein Prozess existiert auch ohne Definition – ein Prozessmodell wird erst durch eine konkrete Definition möglich. Die Implementierung eines Prozessmodells als Softwaresystem erfordert eine stringente Definition während ein realer Prozess auch funktionieren kann, ohne das bekannt ist wie. Damit stellt schon die Definition eines Prozessmodells einen ersten Schritt zur Verbesserung des Prozessverständnisses dar:

- Die aktuelle Situation wird analysiert.
- Die Schlüsselmetriken zur Quantifizierung des Prozesses werden definiert.
- Die grundlegenden Nebenbedingungen werden identifiziert und quantifiziert.

Prozessmodelle sind kein Selbstzweck, sie dienen der (vereinfachten) Abbildung der (komplexen) Realität. So stellen sie immer einen Kompromiss zwischen notwendigen Vereinfachungen und korrekter Abbildung des komplexen Verhaltens dar. Sie benötigen in der Regel eine experimentelle Untermauerung. Während es früher möglich und zielführend war, Modellierung und experimentelle Analyse in Personalunion zu betreiben, ist dies heute nur noch selten praktikabel. Komplexe Prozesse erfordern anspruchsvolle Modellierwerkzeuge. Zudem ist die Vorgehensweise stark abhängig von einer Informationstechnologie, die auf klar strukturierte Abläufe und Definitionen angewiesen ist.

In diesem Kapitel wird im Detail untersucht, was ein Prozessmodell ist und wozu es verwendet werden kann. Diese Arbeit beschäftigt sich mit komplexen Prozessmodellen, deren Entwicklungs- und Implementierungsaufwand erhebliche Ressourcen erfordert. Daher sind Ziele und Einsatzfelder vorab möglichst genau festzulegen und während der Umsetzung regelmäßig zu hinterfragen.

Der deduktive *top-down* Ansatz wird ergänzt durch den induktiven *bottom-up* Ansatz. Dieser basiert auf der ständigen Weiterentwicklung von Werkzeugen und Verfahren:

- Physikalische Beschreibung der Prozesse (siehe Kapitel 4).
- Mathematische Modellierung (siehe zum Beispiel [SEB88, IIW00, Spi01]).

- Numerische Lösungsverfahren [ZT84, SK04, FP08, LO09].
- Auswahl der Lösungsalgorithmen [EMR96], Parallelisierung [Gaj88, GLS07].
- Software Engineering und Implementierung [Bal08].
- Managementmethodik, Risikoanalyse und Ressourcenakquisition [Cam05].

In der Praxis werden zunehmend Simulationsumgebungen verwendet, die den Anschein erwecken, eine relevante Modellierung eines Prozesses wäre ohne ein Verständnis der zu Grunde liegenden physikalischen Phänomene möglich. Dieser Anschein entsteht dadurch, dass ein dem abzubildenden ähnlicher Prozess schon einmal erfolgreich mit dem entsprechenden Werkzeug modelliert wurde und die Erfahrungen in Form von Vorgabewerten Eingang in die Benutzeroberfläche fanden. Dadurch ist diese in der Lage, auch Laien an die richtige Stelle zu lenken (siehe Abschnitt 2.2.1).

Um letztendlich mit dem Prozessmodell ein im Sinne der gewünschten Granularität und Genauigkeit zutreffendes Abbild der Realität zu erhalten, sind sowohl der deduktive als auch der induktive Ansatz verwendbar. Die Grundlagenforschung arbeitet in der Regel induktiv, während die Implementierung von industriell relevanten Prozessmodellen deduktiv auf der Basis des jeweiligen Standes der Technik erfolgt.

Sofern die in der Realität oft dominierenden Opportunitäten ausgeklammert werden, ist auch der deduktive Ansatz einer wissenschaftlichen Betrachtungsweise zugänglich. Diese Arbeit diskutiert entsprechende Ansätze, sofern sie zweckdienlich erscheinen und ein zu opulenter formaler Überbau vermieden werden kann. Eine formal definierte Ontologie könnte der in [MMWY10] ähneln, ist aber nicht Thema dieser Arbeit. Ebenso wenig soll eine ausschließlich mathematische Theorie der Prozessmodellierung diskutiert werden, siehe zum Beispiel [HBS04]. Es wird nach den *relevanten* Fragen (und Antworten) zum Thema Prozessmodellierung gesucht:

1. Was ist ein Prozessmodell?
2. Wie ist es für einen konkreten Prozess zu definieren?
3. Wozu kann das Prozessmodell dienen?
4. Lässt sich ein konkreter Prozess sinnvoll modellieren und wenn ja, wie?
5. In welchen Bereichen fehlen Modellierwerkzeuge?
6. In welchen Bereichen fehlen grundlegende Daten?
7. Welchen Aufwand erfordert die Bereitstellung eines Prozessmodells?
8. Welche Experimente sind notwendig um das Modell zu parametrieren?
9. Wie komme ich von den experimentellen Ergebnissen zu den Parametern?
10. Wie kann ein Prozessmodell betrieben werden?
11. Lässt sich eine konkrete Frage zum Prozess mit dem Modell beantworten?
Und wenn ja, wie und mit welchem Aufwand?
12. Wie und mit welchem Aufwand kann der Prozess mit Hilfe des Modells verbessert werden?

Zur grundsätzlichen Frage nach dem Zweck soll gleich eine Antwort vorweggenommen werden:

Prozessmodelle dienen der rechnerischen Suche nach neuen Technologien, die nicht im Gegensatz zu den Naturgesetzen stehen.

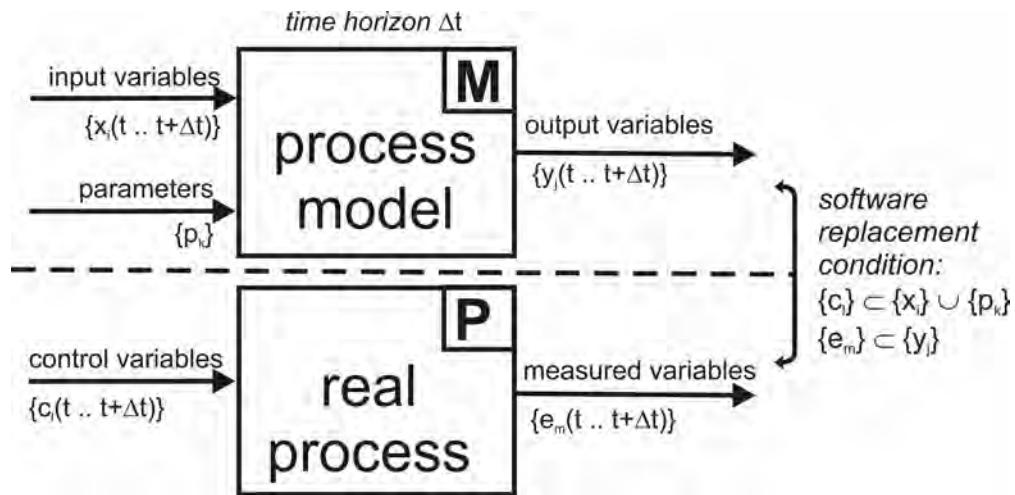


Abbildung 2.1: Definition eines Prozessmodells nach [Wen07].

2.1 Definitionsphase eines Prozessmodells

Als Prozessmodell wird ein Modell bezeichnet, welches das Verhalten eines dynamischen Vorgangs abbildet, ohne dass der Vorgang selbst durchgeführt wird. Die Frage, was ein Prozessmodell überhaupt ist und wie es sich auf den abzubildenden realen Prozess bezieht, wurde in der chemischen Verfahrenstechnik umfassend diskutiert [Den86] und im Bereich der metallurgischen Prozesstechnik durchaus schon angesprochen (siehe zum Beispiel [TB97, Tho09]), wobei hier [Wen07] wesentlich erweitert werden soll.

Diese Definitionsphase ist so wichtig, da in ihr die wesentlichen Eingangs- und Ausgangsgrößen des Prozesses selbst festgelegt werden. Das vorhandene Wissen über den realen Prozess wird umgesetzt in eine formale Schnittstellendefinition, die – unabhängig von einem konkreten Modell – den Prozess charakterisiert und seine konkreten Ausprägungen experimentell und rechnerisch quantifizierbar macht.

2.1.1 Schnittstellendefinition

Aus regelungstechnischer Sicht wird ein realer Prozess **P** über Eingänge gesteuert und liefert Ergebnisse an den Ausgängen. Aus verfahrenstechnischer Sicht wird ein Prozess über Bilanzgrenzen von seiner Umgebung abgegrenzt und von Einflussgrößen bestimmt. Aus physikalischer Sicht können sich zusätzliche Eingangsgrößen ergeben, die zur Aufstellung von Stoff-, Impuls- und Energiebilanzen erforderlich sind. Aus all diesen Ein- und Ausgangsgrößen kann für jeden Prozess eine Schnittstelle zu einem den Prozess – unter spezifizierten Zielvorgaben – abbildenden Modell definiert werden.

Diese Modellschnittstelle ist, wie in Abbildung 2.1 skizziert, eng mit der Definition der Parameter, Mess- und Steuergrößen des realen Prozesses verknüpft. Da Prozessmodelle in Form von Software implementiert sein müssen, um nutzbar zu sein, werden diejenigen Daten als Eingänge bezeichnet, die dem Modell übergeben werden, die dieses aber nicht ändern kann. Die Ausgänge sind dann diejenigen Daten, die das Modell liefert. Die scharfe Abgrenzung des Prozessmodells als einer *black box*, die nur über die Eingänge $x_i(t)$, p_k und die Ausgänge $y_j(t)$ mit der Außenwelt

kommuniziert hat folgende Vorteile:

- Es werden keine Annahmen über die Art des Modells gemacht, es kann sich auch um ein nicht mechanistisches Modell handeln.
- Die $x_i(t)$, p_k und $y_j(t)$ können offen gelegt und standardisiert werden.
- Verschiedene Modelle des gleichen Prozesses werden vergleichbar.
- Die Modelldetails einschließlich der Zustandsgrößen $z_i(t)$ müssen nicht offen gelegt werden.

Ausgangspunkt ist die Sichtweise der Verfahrenstechnik (siehe Abschnitt 5.8), die den Prozess als *black box* betrachtet. Der reale Prozess wird durch die Stellgrößen $\{c_l(t)\}$ bestimmt und liefert die Messwerte $\{e_m(t_{m,n})\}$. Ist nun die Ersetzungsbedingung

$$\{c_l(t)\} \subset (\{x_i(t)\} \cup \{p_k\}) \text{ und } \{e_{m,n}\} \subset \{y_j(t)\} \quad (2.1)$$

erfüllt, so kann das Prozessmodell an statt des realen Prozesses verwendet werden um für eine konkrete Menge $\{c_l\}$ die $\{e_m\}$ rechnerisch zu bestimmen, das Modell *simuliert* die Realität, zum Beispiel durch die Integration eines Modells im Zustandsraum

$$\frac{d}{dt}z_i(t) = f_i(z_i(t), x_i(t), p_k, t) . \quad (2.2)$$

Die Zeitdimension t ist durch den 2. Hauptsatz der Thermodynamik und dadurch ausgezeichnet, das jedes reale Prozessmodell auch eine gewisse Zeit benötigt um die gewünschten Berechnungen anzustellen. Die zeitabhängigen Eingangsgrößen werden daher als eigene Menge $\vec{x}(t) = \{x_i(t)\}$ betrachtet. Zunächst einmal ist es zwingend erforderlich, die zeitabhängigen Eingangsgrößen $x_i(t)$, die Prozessparameter p_k und die zu berechnenden Größen $y_j(t)$ zu definieren. Es ist wichtig anzumerken, das die einzelnen $x_i(t)$, p_k und $y_j(t)$ durchaus unterschiedliche Datentypen haben können und nicht notwendigerweise durch Zahlen dargestellt werden müssen. Das Prozessmodell liefert dann die zeitabhängige Antwort auf die Stimuli $x_i(t)$ und p_k .

Grundsätzlich ist bei der Definition die Anzahl der Elemente $n_x = |\{x_i(t)\}|$, $n_y = |\{y_j(t)\}|$ und $n_p = |\{p_k\}|$ soweit zu minimieren, wie die vorher definierten Modellierziele es zulassen. Dem entspricht die reale Zielsetzung einen Prozess mit möglichst wenig Stellgrößen $n_c = \{c_l(t)\}$ und Messstellen $n_e = \{e_m(t_{m,n})\}$ zu betreiben. Da Modelle Vereinfachungen treffen, sollte die Dimension der Modelleingänge nicht größer als die Anzahl der Eingänge des realen Prozesses sein. Das bedeutet aber nicht, das die Anzahl der real verwendeten Stellgrößen immer größer als die Anzahl der Modelleingänge ist. Im realen Prozess können Eingangsgrößen unbekannt sein, die das Modell zwingend benötigt. Diese sind dann abzuschätzen und ihr Einfluss ist über eine Sensitivitätsanalyse (siehe Abschnitt 2.7) zu analysieren.

Die Definitionsphase muss die Obermengen $\{x_i\}$, $\{p_k\}$ und $\{y_j\}$ festlegen. Nicht jedes Modell beziehungsweise reale Prozessleitsystem muss dann alle Ein- beziehungsweise Ausgänge auch verwenden. Orientierung bieten alle zum Zeitpunkt der Definition vorhandenen Modelle und realen Leitsysteme. Diese Informationen müssen ergänzt werden durch grundsätzliche Überlegungen zur Systemstruktur (zum Beispiel relevante physikalische Erhaltungsgrößen) und den Systemgrenzen. Insbesondere eine optimale Strukturierung jedes Systems in Teilsysteme liefert Systemgrenzen

mit minimalen n_x, n_p und n_y . Dem müssen sich historisch überlieferte Systemgrenzen unterordnen, da die Forderung nach einer minimalen Anzahl von Stellgrößen Priorität hat (siehe Abschnitt 2.3).

Mathematisch stellt das Prozessmodell \mathbf{M} einen zeitabhängigen Operator \widehat{M} dar, der aus dem zeitlich variierenden n_x -dimensionalen Vektor der Modelleingänge $\vec{x}(t)$ und dem (zeitlich konstanten) n_p -dimensionalen Vektor der Modellparameter \vec{p} den zeitlich variierenden n_y -dimensionalen Vektor der Modellausgänge $\vec{y}(t)$ berechnet.

$$\vec{y}(t) = \widehat{M}(\vec{x}(t), \vec{p}) \quad (2.3)$$

Dabei werden in der Regel nur Modelle realisiert, die durch einen Algorithmus \widetilde{M} angenähert werden können, der zur Berechnung der Wirkung der vektorwertigen Funktion $\vec{x}(t)$ nur einen endlichen Zustandsvektor $\vec{z}(t)$ erfordert, das heißt das Modell kann als Differentialgleichung oder iterativ formuliert werden:

$$\vec{y}(\tau)|_{\tau=t+dt} = \widetilde{M}(\vec{x}(\tau)|_{\tau=t+dt}, \vec{p}, \vec{z}(\tau)|_{\tau=0\dots t}). \quad (2.4)$$

In der Praxis wird durch die Definition der y_j festgelegt, welche Aspekte des realen Prozesses durch das Modell vorhersagbar sein sollen. Es ist daher bei minimalem n_e ein Qualitätskriterium für das Prozessmodell, wie viele der Messungen e_m korrekt vorhergesagt werden. Durch Gewichtung der Messungen e_m lässt sich ein Maß für die Vorhersagequalität des Modells definieren (siehe Abschnitt 2.12).

Stehen nun Prozessmodelle zur Simulation realer Prozesse in ausführbarer Form zur Verfügung, so lassen sich daraus **Metamodelle** konstruieren, mit denen auch indirekte Fragestellungen beantwortet werden können. Dazu gehören Metamodelle zur automatischen Behandlung der in den folgenden Abschnitten behandelten Fragestellungen.

2.1.2 Andere Bilder und Modelldefinitionen

An dieser Stelle treten zwei wichtige Fragen zu Tage:

- Welche Eigenschaften muss ein System besitzen, damit es sich mit dem genannten Konzept theoretisch und auch praktisch beschreiben lässt.
- Welche alternativen bzw. ergänzenden Prozessmodellierkonzepte gibt es?

Soweit diese Fragen nicht im Folgenden behandelt werden sei auf die Systemtheorie ([Ber68a]) und die Spezialliteratur [HBS04] verwiesen.

Eine allgemeinere Theorie der Modellierung und Simulation wird in [ZPK07] versucht, wovon hier einige Begriffsbildungen transkribiert werden sollen:

Eine Systemspezifikation kann auf unterschiedlichen Ebenen und mittels unterschiedlicher Formalismen erfolgen, genannt seien die

- Spezifikation auf der Basis von Differentialgleichungen (DESS=*Differential Equations System Specification*),
- Zeitdiskrete Spezifikation (DTSS=*Discrete Time System Specification*) und
- Ereignisdiskrete Spezifikation (DEVS=*Discrete Event System Specification*).

Moderne numerische Softwareumgebungen wie **Mathematica** sind dabei durchaus in der Lage Mischformen wie Differentialgleichungen mit Ereignissen oder Diskontinuitäten zu behandeln. Wichtig ist die Tatsache, dass sich vom Systemverhalten (nach außen) nicht eindeutig auf die innere Struktur oder den Systemzustand schließen lässt. Komplexe Systeme werden hierarchisch in Subsysteme aufgeteilt, komplexe Modelle aus Modellen von Teilsystemen zusammengesetzt.

Haken bezeichnet seine Systemtheorie als Synergetik und beschäftigt sich mit den wissenschaftlichen Grundlagen auf der Basis mathematischer Beschreibungen nichtlinearer Systeme [Hak87]. Diese Grundlagen liefern ebenfalls Werkzeuge zur Beschreibung von Selbstorganisationsphänomenen.

2.1.3 Offene Systeme, innere Dimensionen und Systemzustände

Nicht nur die Anzahl der relevanten Ein- und Ausgänge eines Prozesses ist wichtig, sondern ebenso die Anzahl der inneren Dimensionen, das heißt der Zustandsvariablen, mit denen der zeitlich veränderliche Systemzustand quantifiziert werden kann, und die zur Bestimmung der Ausgänge benötigt werden. Hier besteht eine interessante Parallele zur allgemeinen Systemtheorie nach Bertalanffy [Ber72, Glg.(1.1)].

2.1.4 Chargen- und kontinuierliche Prozesse, der Einsatzfall

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik wird oft diskontinuierlich mit Chargenprozessen gearbeitet (Batchbetrieb). Hier macht es Sinn, die Abarbeitung einer Charge informationstechnisch in einen Container zusammenzufassen, der als Einsatzfall (**case**) bezeichnet werden soll. Auch kontinuierliche Prozesse verlaufen oft periodisch und lassen sich dann sinnvoll in typische Zeitabschnitte unterteilen, oder verlaufen stationär, das heißt alle relevanten Größen sind zeitlich konstant. Jeder Einsatzfall (**case**) wird für das Modell vollständig durch die $x_i(t)$ und p_k beschrieben, sofern die benötigten Zustandsgrößen für den Anfangszustand bekannt sind oder in den p_k kodiert werden können. Zugeordnet werden dann die experimentell ermittelten Daten $e_m(t)$, die auch die kleinstmögliche Menge an Zeitpunkten festlegen, für die das Modell Ergebnisse $y_j(t)$ zu produzieren hat. Bei Chargenprozessen ist die Ablaufplanung (*scheduling*) für die Optimierung von wesentlicher Bedeutung [MCG⁺06, MS09].

2.1.5 Dimensionslose Kennzahlen

Im Sinne der Nutzbarkeit sollte bei der Wahl der x_i , p_k und y_j auf allzu abstrakte und nicht direkt messbare Größen verzichtet werden. Zusätzlich zu einem offengelegten Anwender-freundlichen Prozessmodell **A** ist es immer möglich, ein wissenschaftliches Prozessmodell **B** zu definieren, welches die Forderung nach minimalen $\{n_x, n_y, n_p\}$ besser umsetzt und von **A** dann genutzt wird. Die Modellparametrierung sollte über die Parameter von **B** erfolgen. Damit stellt **B** das eigentliche Prozessmodell dar und **A** hat den Charakter einer Benutzerschnittstelle. In der Praxis ist es unter Umständen nur möglich **A** öffentlich zu definieren, das heißt verschiedene Modelle des gleichen Prozesses müssen über eine *sub-optimale* Schnittstelle verglichen werden. Es ist deshalb auch Aufgabe der Wissenschaft, Parameterabhängigkeiten in **A** aufzudecken und für eine offene Definition der **B**'s zu sorgen.

Mit Hilfe der in [Sti90] und Abschnitt 5.4 diskutierten Ähnlichkeitstheorie lassen sich Kennzahlen ermitteln, aus denen sich auch Parameter für **B** ableiten lassen. In der Praxis bezieht sich ein **B**-Modell mit minimalen $\{n_x, n_y, n_p\}$ auf bestimmte Annahmen und Näherungen, so dass Konsens über eine offene möglichst allgemeingültige Modellschnittstelle (**A**) immer nützlich ist.

2.1.6 Einzelprozesse und Prozessklassen

Jeder Einzelprozess ist an die Anlage gebunden auf der er durchgeführt wird. In der Regel ist diese Anlage nicht einzigartig sondern es existiert eine Menge von vergleichbaren Anlagen, deren Prozesse eine Prozessklasse bilden. Dadurch wird es sinnvoll, Prozessmodelle so zu gestalten, dass sie eine ganze Prozessklasse abbilden. Die Modellierung von Einzelprozessen oder kleinen Klassen ist oft schwierig, da die abzubildende Komplexität schnell in keinem Verhältnis mehr zu den verfügbaren Ressourcen für die Bereitstellung des Prozessmodells steht. Daher ist es ökonomisch sinnvoll, möglichst große Prozessklassen zu bilden, die dann von einem Prozessmodell abgebildet werden. Dem stehen zwei Schwierigkeiten entgegen:

- Der Verallgemeinerungsaufwand kann schnell über alle Grenzen wachsen.
- Die Ressourcen stehen oft nur für einen spezifischen (aus der Sicht des Auftraggebers einzigartigen) Prozess zur Verfügung.

Ökonomisch tragfähige Prozessmodellierung basiert somit auch auf einer versteckten Verallgemeinerung, aus der effizient Einzellösungen abgeleitet werden können.

2.1.7 Einheitliche und offene Schnittstellen

Genau wie sich die Prozesse aus steuerungstechnischer Sicht möglichst deterministisch verhalten sollten, sollten die Prozessmodelle validierbar sein und reproduzierbare Ergebnisse liefern. Für den Fall des Einsatzes von stochastischen Methoden in der Prozessmodellierung ist daher vorab zu definieren, wann eine Reproduzierbarkeit vorliegt¹. Auch in diesem Fall ist es notwendig, dass die Schnittstellen, das heißt die Definition der x_i , p_k und y_j vereinheitlicht und offen gelegt werden. Dies stellt keine Einschränkung für die Nutzer der Prozessmodelle dar, da der Anpassungsaufwand einer proprietären Umgebung an eine Standard-Schnittstelle schnell durch die Vorteile aufgewogen wird:

- Prozessmodelle mit einheitlichen Schnittstellen sind austauschbar.
- Offene Schnittstellen sind qualitativ hochwertiger (Mehraugenprinzip).
- Einheitliche Schnittstellen ermöglichen den gleichzeitigen oder wechselnden Einsatz unterschiedlicher Prozessmodelle.
- Einheitliche Schnittstellen ermöglichen eine quantitative Validierung von Prozessmodellen einschließlich deren Vergleich und Standardisierung (*Benchmarking*).
- Offene Schnittstellen vereinfachen den Einsatz von Prozessmodellen, deren innere Details nicht offen liegen (*black box*).

¹falls das Modell echte Zufallszahlen verwendet.

- Offene Schnittstellen erlauben die Publikation von Datensätzen zur Validierung und Parametrierung von Prozessmodellen.

Einheitliche offene Schnittstellen sind daher im Interesse der Nutzer von Prozessmodellen. Auch die Lieferanten von Prozessmodellen können dadurch den Markt für ein einzelnes Modell vergrößern. Lediglich die Konkurrenz zwischen den Modelllieferanten wird durch den etwas geringeren Modellwechsellaufwand verschärft.

Zu diesem Thema sei auf den CAPE-OPEN Standard verwiesen, der in der chemischen Reaktionstechnik verwendet wird und eine ebenso allgemeine wie komplexe Schnittstelle darstellt [Bra02].

Unter `prmc.de` wird versucht eine Schnittstelle für den EAF-Prozess möglichst einfach und allgemeingültig zu definieren.

2.1.8 Die zeitabhängigen Eingangsgrößen $x_i(t)$

Alle Größen, deren Werte eine signifikante und relevante Zeitabhängigkeit aufweisen, bilden die Menge der x_i . Auch wenn diese im Prinzip kontinuierliche Funktionen darstellen, so ist im Sinne einer möglichst kleinen Datenmenge pro Einsatzfall (*case*) auf eine geeignete Abtastrate (*sampling*) zu achten. Die Abtastrate ist individuell an die Änderungsgeschwindigkeit jeder einzelnen Datenquelle anzupassen und sollte in der Regel ungefähr 30% der schnellsten Zeitskala betragen, auf der sich die jeweilige Größe ändert. Nur so kann verhindert werden das einzelne schnell variierende Größen (zum Beispiel die Momentanstromstärke im Elektrolichtbogenofen) den Zeittakt vorgeben und damit riesige Datenmengen an nur langsam variierenden Werten generieren. Dazu sei auf den in [Ven09] diskutierten Paradigmenwechsel von der Datenarmut zum Datenüberfluss hingewiesen.²

Die zeitabhängigen Eingangsgrößen $\{x_i\}$ sind so zu definieren, das eine möglichst kleine Menge von Eingangsgrößen entsteht, die am realen Prozess messtechnisch zugänglich sind und dort Führungs- oder Steuergrößen darstellen. Der Eingangszeittakt eines Modells wird dann durch das sich zeitlich am schnellsten ändernde x_i bestimmt. Unterschiedliche Eingangszeittakte der x_i reduzieren die notwendigen Datenmengen.

2.1.9 Die Modellparameter p_k

Jedes Modell sollte möglichst geringe Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten liefern. Die Suche nach einem Modell gleicht somit der Suche nach einer optimalen Fit-Funktion, die zunächst einmal eine Kenntnis und Einordnung der Einflussfaktoren beinhaltet. Zur Erreichung dieses Zieles bieten sich die Methoden von Genichi Taguchi an, wie sie sich in den Standardwerken der Versuchsplanung finden [Kro94, Mon09].

Alle genau bekannten und nicht vom konkreten Einsatzfall (*case*) abhängigen Informationen und Parameter sollten nur dann von außen sichtbar oder veränderbar sein, wenn dies für den Modellbetrieb notwendig ist (Fit-Parameter). Hinzu kommt eine Menge von Modellparametern, mit denen die nicht zeitlich veränderlichen Daten der konkreten Einsatzfälle (*case*) spezifiziert werden.

Bei der Auswahl und Definition all dieser Parameter ist folgendes zu beachten:

²Man beachte den Unterschied zwischen Daten, Wissen und Verständnis.

- Alle Fit-Parameter des Modells sind offen zu legen und zu dokumentieren.
- Die Initialisierung von Stoff- und Energieinhalten ist zu ermöglichen.
- Die Nutzung von Transportkoeffizienten aus der Literatur ist zu dokumentieren. Diese sind jedoch nur dann als Parameter aufzuführen, wenn sich die Notwendigkeit einer Änderung aus der Messgenauigkeit und der Existenz von Ausgangsgrößen hoher Sensitivität ergibt.
- Die vom Modell verwendeten Parameter sollten möglichst durch von dem Prozess unabhängige Laborexperimente oder Simulationen bestimmbar sein, das heißt die Anzahl der echten Fit-Parameter ist zu minimieren.
- Zur Modellparametrierung ist eine minimale Anzahl von signifikanten und relevanten Parametern p_k essentiell (siehe Abschnitt 2.3).

Hinzu kommt in der Regel noch eine Menge von Parametern, die aus anderen Gründen benötigt werden, zum Beispiel zur Identifikation von Datensätzen und Anlagen.

Um in einer Softwareumgebung die Modelldefinition unabhängig vom Modell selbst verwenden zu können, ist darauf zu achten, dass vorsorglich zusätzliche reine Fit-Parameter definiert werden.

2.1.10 Die inneren Zustandsgrößen z_l

Um das Verhalten eines Prozesses abbilden zu können verwendet ein Prozessmodell in der Regel innere Zustandsgrößen. Im Idealfall sind diese identisch mit physikalischen Zustandsgrößen und können über die Modellparameter initialisiert werden. Ist das nicht machbar, so kann die Prozesssimulation auch mit einem gesicherten Modellzustand oder einer Initialisierungsrechnung starten:

1. Ein einfacher Prozesszustand wird eingestellt.
2. Das Prozessmodell simuliert über geeignete $\{x_i(t), p_k\}$ den Weg zum gewünschten Ausgangszustand.

Eine möglichst geringe Kardinalität der Zustandsgrößen $n_l = |\{z_l\}|$ ist ein sekundäres Qualitätsmerkmal eines Prozessmodells. In Kapitel 7 findet sich ein Beispiel, wie sich auch mit CAE-Werkzeugen Prozessmodelle darstellen lassen, die dann jedoch sehr große Mengen an Zustandsgrößen benötigen.

2.1.11 Die zeitabhängigen Ausgangsgrößen $y_j(t)$

Alle von dem Prozessmodell berechneten Größen bilden die Menge der y_j . Ob eine signifikante Zeitabhängigkeit vorliegt, ist zunächst nicht relevant, da das Prozessmodell üblicherweise alle y_j zu vorgegebenen Zeitpunkten liefert. Geeignete Metamodelle können die auftretenden Zeitabhängigkeiten analysieren und so die Modellergebnisse weiter verdichten, beziehungsweise den zeitlichen Simulationsablauf steuern. Bei der Auswahl und Definition der y_j ist folgendes zu beachten:

- Die Anzahl $n_y = |\{y_j\}|$ ist zu minimieren.
- Die Messbarkeit der y_j ist zu maximieren.

- Die Granularität und Taktung der y_j ist soweit zu reduzieren, wie es die Modellierziele erlauben.
- Die y_j sollten alle relevant sein und müssen signifikante Abhängigkeiten von einer Teilmenge der x_i und p_k aufweisen.

Hier muss die wesentliche Aufgabe des konkreten Prozessmodells identifiziert und definiert werden. Während die Lösung eines mathematischen Modells oft eine große Menge von zeit- und ortsabhängigen Größen liefert, muss das Prozessmodell diese auswerten und verdichten. Es ist sinnvoll, auch Größen in die Menge der y_j aufzunehmen, die noch nicht experimentell überprüfbar sind, sofern diesen eine signifikante Relevanz zugeschrieben wird. Die Messung relevanter Prozessgrößen an einer konkreten Anlage bildet dann die Datenbasis zur Validierung und Parametrierung des Modells.

2.1.12 Die Modell kardinalität \mathcal{D}

Die Mengen der Modelleingänge $\{x_i(t)\}$ und $\{p_k\}$ und der Ausgänge $\{y_j(t)\}$ sind durch die bisherigen Definitionen nicht notwendigerweise endlich. Abgesehen von rein analytischen Betrachtungen ist jedoch eine Abbildung auf endliche Mengen erforderlich und somit auch eine zeitliche Diskretisierung (*sampling*) der $x_i(t)$ und $y_j(t)$. Numerisch kann nur ein beschränkter Zeitraum $t = t_{\text{Min}} \dots t_{\text{Max}}$ und eine beschränkte Zeitskala (Frequenzraum) betrachtet werden. Die mittlere Anzahl der relevanten Zeitpunkte der $x_i(t)$ sei s_i^t . Als Modell kardinalität wird die Größe

$$\mathcal{D} = \text{Max}[0, \log_2(s_i^t n_i + n_k) - 4] \quad (2.5)$$

vorgeschlagen. Die Komplexität des Modellparametrierungsproblems hängt nur von n_k ab (siehe Abschnitt 2.8), der numerische Aufwand auch von \mathcal{D} .

2.1.13 Äquifinalität

Offene Systeme können in der Regel keinen thermodynamischen Gleichgewichtszustand erreichen, befinden sich nach einer gewissen Einschwingzeit jedoch in einem Fließgleichgewicht [Ber50b]. Dieser stationäre Zustand ist oft unabhängig vom Ausgangszustand. Zu dieser Problematik hat der Systemtheoretiker Karl Ludwig von Bertalanffy den Begriff der Äquifinalität geprägt [Ber68a].

In der klassischen mathematischen Modellierung hat der Nutzer des Modells idealerweise Zugang zu allen Details. In der realen Welt ist dieser Zugang oft nicht gegeben – und auch nicht immer zielführend. Ein Modell als Abbild soll ja den Umgang mit einem System vereinfachen und nicht zur Komplexität der Realität noch die Modellkomplexität hinzufügen. Damit lässt sich ein publiziertes und numerisch einfach lösbares mathematisches Modell als höchste Stufe der Modellvereinfachung verstehen, die in der Praxis jedoch nur selten erreicht wird.

Prozessmodelle werden auch für offene Systeme entwickelt, die keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Anfangsbedingungen und dem Systemzustand aufweisen. Ferner sind Prozessmodelle nicht eindeutig in dem Sinne, das von unterschiedlichen Entwicklern bereitgestellte Modelle für identische Eingangsgrößen identische Ausgangsgrößen liefern oder – falls doch – den gleichen internen Lösungsweg beschreiten.

Es bleibt festzuhalten, dass mehrere unterschiedliche Modelle zu ähnlichen Ergebnissen führen können und dass es Aufgabe der in diesem Kapitel vorgestellten Techniken sein wird, nachvollziehbare Methodiken und Maßstäbe zur Modellcharakterisierung bereitzustellen. Es ist offensichtlich, dass auch Modelle nicht deterministischer oder sich chaotisch verhaltender Systeme ihre Daseinsberechtigung haben und analysiert werden müssen. Faktisch beschreiben die in Kapitel 4 diskutierten Grundgleichungen auch Systeme ohne starke Kausalität.

2.2 Einsatzfelder und Ziele von Prozessmodellen

Wozu dient ein spezifisches Prozessmodell? Die Frage nach dem Zweck ist notwendig, um vor der Modellentwicklung die Ziele möglichst genau festzulegen. Damit lassen sich die für den Entwicklungsprozess notwendigen Ressourcen und die Ein- und Ausgangsparameter besser festlegen. Äquivalent ist die Frage nach den Einsatzfeldern eines Prozessmodells. Auch der Einsatz der verschiedenen Techniken der Modellanalyse sollte sich immer an den konkreten und *a priori* festgelegten Modellierzielen orientieren. Die am häufigsten angegebenen Ziele und Einsatzfelder werden im Folgenden kritisch diskutiert.

2.2.1 Prozessverständnis und Technologietransfer

B.G. Thomas hat die Planetenbewegung als Prozess und die Keplerschen Gesetze als Beispiel für ein Prozessmodell verwendet [Tho09]. Real existierende Hochtemperaturprozesse sind jedoch deutlich komplexer. Die grundlegenden thermodynamischen Größen variieren in der Regel sowohl zeitlich als auch räumlich und nur selten lässt sich das System durch ein explizit lösbares mathematisches Modell beschreiben. Ein gewisses *Prozessverständnis* gehört ins Marschgepäck auf dem Weg zu einem Prozessmodell, welches dann auch zu einem besseren Verständnis beiträgt. Als alleiniges Ziel ist das Prozessverständnis weniger geeignet, da es nur schwer quantifizierbar ist. Hier sind zumindest konkrete Fragestellungen zu formulieren und es ist über eine zielführende Prozessvisualisierung nachzudenken. Gerade die Visualisierung der Daten hochauflösender Prozessmodelle liefert Einsichten, die anders nicht zu gewinnen sind und erleichtert sowohl Prozessverständnis als auch die Modellvalidierung.

Mit zunehmender Modellkomplexität tritt auch die Frage nach einer geeigneten *Benutzerschnittstelle* immer mehr in den Vordergrund. So ergibt sich ein fließender Übergang von der Simulationsumgebung zum Expertensystem. Letzteres sollte dann darauf ausgelegt sein, dort Hinweise zu geben, wo die Operatoren überfordert sind und bei Fehlern und Störungen die Suche nach Kausalitäten im Meer der Korrelationen unterstützen. Problematisch sind moderne Simulationsumgebungen in Bezug auf die oft fehlende kritische wissenschaftliche Validierung: Ein Prozess wurde einmal simuliert, der Lieferant des Modells konditioniert die Vorgabewerte (*defaults*) der Simulationsumgebung entsprechend, und neue Benutzer haben schnell Erfolgserlebnisse und halten sich für Experten. Die dokumentierte kritische Auseinandersetzung mit dem Prozess und der Simulationsumgebung sollte nie fehlen. Es bleibt noch anzumerken, dass die mentale Disziplin, die in der Prozessmodellierung zwingend notwendig ist, auf jeden Fall zum Erfolg des Prozessingenieurs wesentlich beiträgt.

2.2.2 Auslegung und Optimierung von Anlagen und Prozessen

Während früher zunächst einmal der Nutzen numerischer Simulationen zu rechtfertigen war (zum Beispiel [DVWW97]), so geht es heute weniger um das *ob* als um das *wie*. Im Anlagenbau sind Prozessmodelle das ideale Werkzeug zur Auslegung und Skalierung der Anlagen, in denen die Prozesse stattfinden. In der Praxis werden allerdings eher generische Simulationsumgebungen genutzt um Auslegungsrechnungen durchzuführen, ohne dabei explizit ein Prozessmodell zu qualifizieren. Da bisher viele Prozesse als zu komplex erschienen um ein hinreichend detailgetreues und genaues Simulationsmodell zu erhalten, wurden oft nur einzelne isolierte Phänomene modelliert. Mit zunehmender Verbreitung und Verbesserung von als *multi-physics* bezeichneten Simulationsumgebungen wird es möglich sein, mit diesen Werkzeugen Prozessmodelle zu qualifizieren. Dabei führt der Weg oft über mit hohem Rechenaufwand generierte singuläre Simulationsergebnisse (siehe Abschnitt 2.10.6). Die hohe Bedeutung einzelner Prozesse und die mit den entsprechenden Anlagen verbundenen immensen Investitionskosten werden dann dazu führen, dass komplexe Prozessmodelle auf der Basis von Lösungsalgorithmen entstehen, die zur Zeit nur zur interaktiven Berechnung einzelner Konfigurationen verwendet werden. Damit wird es möglich sein, Anlagen optimal auszulegen und zu skalieren, ohne dass der Arbeitsaufwand proportional zur Anzahl der simulierten Konfigurationen ansteigt. Ein Beispiel liefert Kapitel 7.

Die Optimierung von Anlagen und Prozessen wird häufig als Modellierziel angegeben. Wie in Abschnitt 2.16 diskutiert wird, erfordert dieses Ziel – bedingt durch Zielkonflikte und die Dimensionalität des Parameterraumes – erhebliche Ressourcen.

2.2.3 Auslegung von Experimenten und Versuchsplanung

Grundsätzlich wird die Prozessmodellierung auch verwendet um die Kosten für Experimente zu minimieren. Dabei geht es nicht nur um die einfache Reduzierung der Anzahl der durchzuführenden Experimente, sondern zunehmend auch um die Auslegung von experimentellen Aufbauten im Labor und Technikum. Mit den Mitteln der Sensitivitätsanalyse (siehe Abschnitt 2.7) lassen sich Aufbauten und Messstellen derart optimieren, dass mit weniger Versuchen qualitativ hochwertige Daten gewonnen werden können. Mit Hilfe der Prozessmodelle selbst lassen sich sowohl optimale Versuchsaufbauten zur messtechnischen Ermittlung der notwendigen Fundamentalgroßen als auch Prozess-spezifischer Parameter gewinnen. Dabei sind in der Regel mehrere Iterationsschritte einzuplanen, da die Modelle dann auf der Basis der experimentellen Daten verbessert werden können und oft verbesserte oder gänzlich neue Versuchsaufbauten notwendig werden.

Die Wissenschaft von der Versuchsplanung [Kro94, Mon09] sollte auch für die Auslegung und Auswahl der Simulationen [FLS06] selbst genutzt werden.

2.2.4 Auswertung von Experimenten, Analyse von Betriebsdaten

Es gibt sicherlich eine Vielzahl von Szenarien, in denen die aus dem Prozess gezogenen experimentellen Daten erst mit Hilfe eines Prozessmodells sinnvoll ausgewertet können. Die Hauptgründe sind:

- Die fehlende Messbarkeit praktisch relevanter Größen.

- Die große statistische Streuung von Messwerten.
- Die geringe Genauigkeit von Messwerten.
- Die schwache Korrelation von Messwerten mit den Zielgrößen.

Werden die Messdaten direkt zur Modellparametrierung (siehe Abschnitt 2.8) herangezogen, so kann das Prozessmodell nicht nur simulierte Messwerte sondern auch die fehlenden Daten liefern. Damit lassen sich die gewünschten Verbesserungen leichter identifizieren und Optimierungen können zunächst rechnerisch durchgeführt werden. Prozessmodelle dienen daher der indirekten Messung in komplexen Umgebungen, in denen die relevanten Größen messtechnisch direkt nicht zugänglich sind.

Hier sei anzumerken, dass eine Vielzahl von (mehr oder weniger) fundamentalen thermodynamischen und kinetischen Größen einer direkten Messung nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand zugänglich sind. Daher sind die in der Literatur angegebenen Werte oft mit einer zu geringen Messgenauigkeit verbunden. Mit Hilfe von Prozessmodellen lässt sich der Nachweis erbringen, dass die entsprechenden Daten neu und mit (verbesselter) definierter Genauigkeit bestimmt werden müssen und es lassen sich optimale Experimente zu deren (auch indirekten) Ermittlung vorschlagen. So lässt sich *a priori* der Nachweis erbringen, dass eine Vielzahl von Fundamentalgrößen aus dem Bereich der Thermodynamik und Kinetik erneut experimentell ermittelt werden müssen, sobald diese in Modelle eingehen, deren Ergebnisse experimentell überprüfbar sind.

2.2.5 Online Modellierung und Visualisierung

Die *höchste Stufe in der Implementierung* [Tho09] stellen Echtzeitmodelle (*online*) dar, die entweder parallel zum Produktionsprozess (*semi-online*) oder integriert in der industriellen Automatisierungsumgebung laufen (*full-online*). Die Anforderungen an die letzteren Modelle sind besonders hoch, da sie unter allen Umständen innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne ein Ergebnis liefern müssen. Da zudem die Versorgung mit Eingangsdaten gestört sein kann, bedeutet die direkte Integration eines Prozessmodells in eine industrielle Automatisierungsumgebung einen erheblichen Aufwand, dem dann auch – wie im nächsten Abschnitt diskutiert – ein erheblicher Nutzen gegenüberstehen muss.

Da viele Prozesse der Hochtemperaturverfahrenstechnik nicht vollautomatisch ablaufen, sondern über einen Prozessleitstand gefahren werden, werden Prozessmodelle zunächst in Form eines separaten Visualisierungssystems implementiert. Hier dient das Prozessmodell folgenden Zielen:

- Berechnung von Daten, die sich nicht direkt messen lassen (Semi-Online-Modell).
- Berechnung von optimalen Anlagenfahrweisen (Meta-Modell \Rightarrow Vorschläge).
- Kontrolle der Fahrweise durch die Operatoren (\Rightarrow Warnhinweise).
- Konsolidierung und Sicherung der Prozessdaten.

Eine möglichst übersichtliche Visualisierung ist dabei ebenso wichtig wie das Modell selbst. Alle entscheidungsrelevanten Daten müssen so dargestellt werden, dass die erforderlichen Entscheidungen kurzfristig und sicher getroffen werden können. Da

Prozessmodelle häufig nicht direkt messbare Größen von hoher Relevanz zu liefern, ist dieser Einsatzbereich von hoher wirtschaftlicher Bedeutung.

2.2.6 Anlagensteuerung: Modellbasierte Regelung

Vollständig in das Automatisierungssystem integrierte Prozessmodelle können weitere Entwicklungsstufen erreichen:

1. Visualisierung von Daten durch das Automatisierungssystem, die erst und ausschließlich durch das Modell zur Verfügung gestellt werden, zum Beispiel bei Schmelzprozessen.
2. Direkte Generierung von Stellgrößen auf der Basis der vom Modell berechneten Werte. Dies ist eine einfache Modell basierte Regelung (**Model-Predictive-Control**, [CB99, DP04]) mit dem Zeithorizont 0.
3. Modell basierte Steuerung des Prozesses auf der Basis der Vorausberechnung mit dem Zeithorizont t_{Max} .
4. Online-Optimierung durch ständige Neuberechnung der optimalen Prozessparameter auf der Basis der aktuellen Daten und der Vorhersagen durch das Prozessmodell [BBM00].

Für das in Kapitel 9 diskutierte Modell wurde auch ein MPC Demonstrator geschaffen, der die Möglichkeiten der modellbasierten Regelung anhand eines einfachen Beispiels visualisiert. Die weiterführende Literatur diskutiert den MPC Ansatz im Detail [SM11, WHM11, SM11] und liefert auch weitere Beispiele aus der Stahlindustrie [ZLW09]. Als Synonym für die modellbasierte Regelung werden folgende Begriffe verwendet [LLF89]:

- **Model Predictive Heuristic Control**.
- **Dynamic Matrix Control**.
- **Model Algorithmic Control**.
- **Internal Model Control**.
- **Multivariable, Optimal, Constrained Control Algorithm**.

Prozessmodelle spielen auch bei der Detektion und Analyse von Fehlern eine Rolle [VRYK03].

2.3 Der Fluch der Dimensionalität

Im vorangegangenen Abschnitt haben wir ein Prozessmodell aus der Sicht des Anwenders definiert und den konzeptionellen Rahmen aus der Sicht der Automatisierungstechnik diskutiert. Nun gilt es die Folgen der hohen Dimensionalität der Parameterraumes zu analysieren, die reale Prozessmodelle oft kennzeichnen. Dazu zunächst einige grundsätzliche Betrachtungen. Gehen wir davon aus, das ein Problem bereits auf eine minimale Anzahl von n Parametern reduziert wurde. Diese spannen einen Parameterraum der Dimension n auf, dessen Eigenschaften zu untersuchen sind.

2.3.1 Der n -dimensionale Raum

n_{Dim}	$V_{\text{Kugel}}/V_{\text{Würfel}}$	n_{Dim}	$V_{\text{Kugel}}/V_{\text{Würfel}}$
1	100.0%	6	8.1%
2	78.5%	7	3.7%
3	52.3%	8	1.6%
4	30.8%	9	0.6%
5	16.4%	10	0.3%

Tabelle 2.1: Das Volumenverhältnis einer n -dimensionalen Kugel zu ihrem einhüllenden Würfel.

Betrachtet man einen d -dimensionalen euklidischen Raum, so hat eine Kugel, definiert als die Menge von Punkten, die alle maximal den Abstand r von einem vorgegebenen Zentrum haben, in diesem Raum das Volumen

$$V(n) = \frac{2 \cdot r^n \cdot \pi^{n/2}}{n \cdot \Gamma(n/2)} \quad (2.6)$$

n_{Dim}	2^n	3^n	9^n	Speicherplatz	Rechenzeit
1	2	3	9	36 B	9 Sekunden
2	4	9	81	324 B	81 Sekunden
3	8	27	729	2,8 kB	12 Minuten
4	16	81	6561	25,6 kB	109 Minuten
5	32	243	59049	230 kB	16 Stunden
6	64	729	531441	2 MB	6 Tage
7	128	2187	4782969	18,2 MB	8 Wochen
8	256	6561	43046721	164 MB	71 Wochen
9	512	19683	387420489	1,4 GB	12 Jahre
10	1024	59049	3486784401	13 GB	111 Jahre

Tabelle 2.2: Diskretisierungs- und Rechenaufwand in n -dimensionalen Parameterräumen (siehe Text).

Während ein n -dimensionaler Tetraeder (n -Simplex) nur $n + 1$ Ecken besitzt, sind für einen n -dimensionalen Würfel schon genau 2^n Vertexpunkte notwendig.

Ein zufällig in einem hoch-dimensionalen Raum gewählter Punkt liegt daher mit hoher Wahrscheinlichkeit nahe an einer Ecke. Diese Tatsache verdeutlicht auch das in Tabelle 2.1 angegebene Verhältnis des oben genannten Kugelvolumens zum Volumen des entsprechenden Würfels (weitere Betrachtungen siehe zum Beispiel [Ham50]).

Die nächste Überlegung bezieht sich auf den in Tabelle 2.2 dargestellten Berechnungsaufwand in hoch dimensional Parameterräumen. Im ($n = 3$)-dimensionalen Raum wird ein Würfel von $2^n = 8$ Punkten aufgespannt und eine Diskretisierung aus 2 Intervallen pro Richtung benötigt $3^n = 9$ Punkte. Eine Diskretisierung mit 8 Intervallen besitzt $9^n = 729$ Knoten. Wenn ein Problem von 3 Parametern abhängt und die Simulation für einen Parametersatz 1 Sekunde benötigt, so lässt sich der Parameterraum bei 8 Intervallen je Parameter in 12 Minuten grob abtasten. Die gleiche Prozedur würde bei 10 Parametern schon mindestens 14 GB Speicherplatz und 111 Jahre Rechenzeit benötigen. Selbst auf einem Parallelrechner mit 100.000 Rechenkernen³ benötigt in diesem Fall die grobe Abdeckung eines 10 dimensional Würfels noch 10 Stunden Rechenzeit. Zudem wird klar, das moderne IT Umgebungen durch Datenströme besser charakterisiert werden als durch Speicherkapazitäten. Riesige Datenmengen können zwar kostengünstig gesichert werden, sind dann jedoch oft nicht mehr kostengünstig nutzbar. Erst eine parallele Sicherung und Verarbeitung von Daten erweitert die Anzahl der beherrschbaren Dimensionen ein wenig. Noch höher dimensionale Parameterräume erfordern evolutionäre Algorithmen und Zeiträume. Jede möglich Reduzierung der effektiven Dimensionalität ist somit ohne realistische Alternative.

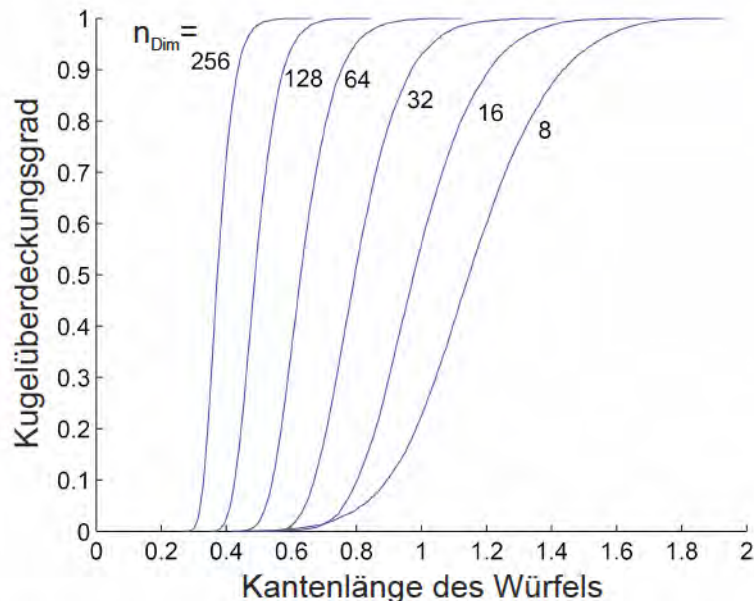


Abbildung 2.2: Überdeckungsgrad einer n_{Dim} -Einheitskugel durch einen n_{Dim} -Würfel als Funktion der Kantenlänge für verschiedene n_{Dim} [GPB05].

Wenig intuitiv ist auch die in Abbildung 2.2 dargestellte Eigenschaft hoch dimensionaler Räume. Um eine Kugel mit dem Radius r vollständig einzuschließen,

³Das in der Rangliste von Juni 2014 auf Platz 149 rangierende HLRN-III-System in Hannover verfügt über 17856 Rechenkern, das auf Platz 1 rangierende System in Guangzhou (China) ist mit 3,12 Millionen Kernen ausgestattet.

benötigt man immer einen Würfel mit der Kantenlänge $2 \cdot r$. Betrachtet man den Überdeckungsgrad einer 32-dimensionalen Einheitskugel durch einen 32-dimensionalen Würfel als Funktion der Kantenlänge, so genügt bereits ein Würfel der Kantenlänge r um eine annähernd vollständige Überdeckung zu erreichen!

Der „Fluch der Dimensionalität“⁴ stellt ein wichtiges Hindernis bei der globalen Optimierung in hochdimensionalen Räumen dar⁵. Wie im vorangehenden Abschnitt dargestellt, ist es sinnvoll, die Ein- und Ausgangsgrößen und Parameter eines Modells möglichst eng auf die Nutzer des Modells abzustimmen. Innerhalb eines Modells und bei seiner Analyse ist es dahingegen wichtig, die Anzahl der unabhängigen Parameter, das heißt die Dimensionalität, auf ein Minimum zu beschränken. Dazu dient zunächst die wissenschaftliche Untersuchung des Prozesses. Wird diese als abgeschlossen betrachtet, so können die im nächsten Abschnitt angerissenen Verfahren weiterhelfen.

2.3.2 Hochdimensionale Modelrepräsentation (HDMR)

Komplexe Funktionen können mit Hilfe einer Reihenentwicklung (Taylor, Fourier, Volterra, ...) approximiert werden. Die Mathematik liefert einige Möglichkeiten zur Linderung der Dimensionskatastrophe [Gri05]. Generell ist nach Kolmogorov jede Funktion $f(x_1, \dots, x_d)$ durch eindimensionale Funktionen darstellbar [Kol57]. Da diese eindimensionalen Funktionen jedoch nicht differenzierbar sein müssen, werden die mehrdimensionalen Funktionen damit nicht überflüssig. Das Theorem führt zum Beispiel auf die Approximation durch neuronale Netze (zum Beispiel [Spr96, Spr97, IP03]).

Ähnliche Zerlegungen gehen auf [Hoe48] zurück. So entstand eine Vielzahl von Techniken (*analysis of variance*, ANOVA), um hochdimensionale Funktionen durch solche mit weniger Variablen darzustellen [Gri05]. Es ergibt sich an Stelle der formalen Dimension d eine geringere effektive Dimension \tilde{d} . Die verbleibenden Funktionen können dann auf der Basis von adaptiven dünnbesetzten Gittern approximiert werden [BG04]. Ziel sind linear (mit der Anzahl der Daten) skalierende Verfahren zur Berechnung einer nichtlinearen Funktion. Weitere Details liefert die Literatur, zum Beispiel [Don00].

2.3.3 Reduzierung der Dimensionalität

Die Reduzierung der Dimensionalität ist ein bedeutsames Thema in der Statistik und Informatik. Bevor man versucht, die dort entwickelten Techniken anzuwenden, sollte versucht werden, das vorhandene Wissen über den Prozess zur Reduzierung der Modell Ein- und Ausgänge zu verwenden. Insbesondere kann zunächst das Π -Theorem herangezogen werden, um die Anzahl der unabhängigen Ein- beziehungsweise Ausgänge zu reduzieren (siehe [Zlo02]). Dies führt dann auch zur Identifikation von physikalischen Modellen, die bei der Analyse des Prozesses helfen können. Weitere Ansätze zur Reduzierung der Dimensionalität auf der Basis von Datensätzen finden sich in Abschnitt 2.15, zum Beispiel die Hauptachsentransformation in Abschnitt 2.15.1, und der entsprechenden Fachliteratur [RS00, LV07].

⁴*curse of dimensionality* nach [Bel61].

⁵Warum hier nicht von einem Segen gesprochen wird, bliebe durchaus zu diskutieren.

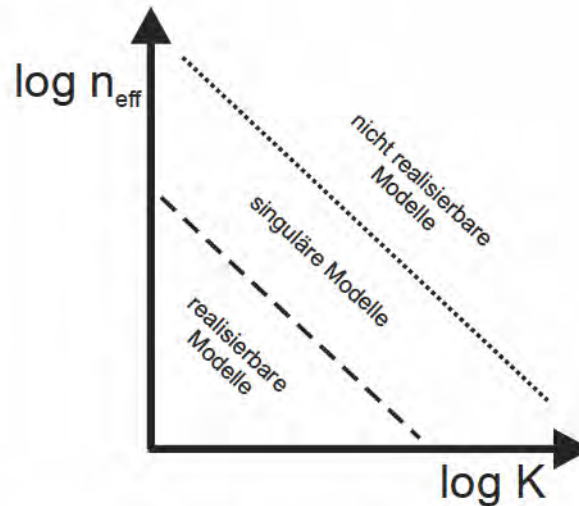


Abbildung 2.3: Existenzdiagramm der Prozessmodellierung.

2.4 Das Existenzdiagramm der Prozessmodellierung

Durch die effektive Dimension n_{eff} der Modelleingänge, die Rechengeschwindigkeitszahl \mathcal{T} (siehe Abschnitt 1.1.4) und die Datenreduktionszahl \mathcal{M} wird die Komplexität eines Prozessmodells näherungsweise charakterisiert. In Abbildung 2.3 spannen das Komplexitätsmaß $\mathcal{K} = \mathcal{M} \cdot \mathcal{T}$ und n_{eff} eine Ebene auf, auf der jedes Prozessmodell lokalisiert werden kann.

Mit zunehmender Komplexität oder Dimensionalität nimmt der minimal notwendige Rechenaufwand zu und damit werden die Modelle zunächst singulär (siehe Abschnitt 2.10.6) und dann unrealisierbar. Für jeden Prozess ergibt sich aus der Anzahl der relevanten Eingangsgrößen eine minimale Anzahl von Versuchen beziehungsweise Simulationen um deren Einfluss zu ermitteln. Der Aufwand zur Durchführung dieser Simulationen steigt mit der Komplexität des Prozessmodells. In der Praxis werden häufig zunächst Modelle entwickelt, die entweder (auf Kosten der Qualität) extrem stark vereinfacht sind oder deren Berechnungsaufwand derart hoch ist, das zunächst nur exemplarische Rechnungen durchgeführt werden können. In den vergangenen Dekaden konnten sich derartige singuläre Modelle im Laufe der Zeit quasi von selbst durch die Steigerung der seriellen Rechenleistung der Computer in nützliche Modelle verwandeln. Da die serielle Rechenleistung nunmehr eine Sättigung erreicht hat, ist in Zukunft ein verstärkter Aufwand zur Parallelisierung notwendig, der wiederum an prinzipielle Grenzen [Gus88] stoßen wird. Eine Quantifizierung könnte auch auf der Basis der Theorie der algorithmischen Komplexität erfolgen [Zur89].

2.5 Was ist ein Prozessmodell: Kategorien

Per Definition sollte sich ein Prozessmodell in das Schema aus Eingängen $x_i(t)$ und p_k und Ausgängen $y_j(t)$ einpassen lassen. Damit ist jedoch nicht festgelegt, wie die $y_j(t)$ aus den $x_i(t)$ und p_k generiert werden. Es ist auch Aufgabe dieser Arbeit hier zu katalogisieren, zu charakterisieren und den Prozessmodellierer dabei zu unterstützen, mit begrenztem Ressourceneinsatz (wozu auch die eigene Qualifikation zählt) eine gute Lösung zu finden. Hinzu kommt die Notwendigkeit der empirischen, das heißt experimentellen Überprüfung. Ein Prozessmodell ist oft eine *Heuristik*, das heißt eine Problemlösung zwischen einfachem Versuch und Irrtum (*trial and error*) und der vollständigen Vorausberechnung (*brute force*).

Merkmal	Klassifizierungskriterien
Empirisch (<i>grey-box</i>)	basiert auf Beobachtungen, siehe Abschnitt 2.5.1
Mechanistisch (<i>white-box</i>)	basiert auf physikalisch-chemischen Grundgesetzen, siehe Abschnitt 2.5.2
Datengetrieben (<i>black-box</i>)	basiert im Wesentlichen auf Betriebsdaten siehe Abschnitt 2.5.3
Physikalisch	Abbildung durch ein ähnliches reales System
Mathematisch	Abbildung durch ein Mathematisches Modell
Algorithmisch	Abbildung durch einen Algorithmus
Linear	Superpositionsprinzip anwendbar (Bezugsgröße erforderlich)
Nichtlinear	kein Superpositionsprinzip (Bezugsgröße erforderlich)
Stochastisch	Modelle auf wahrscheinlichkeitstheoretischer Basis
Deterministisch	Modelle auf der Basis von Kausalitäten
Statisch	Unabhängig von der Zeit (keine Kinetik)
Kontinuierlich	Kontinuierlich in der Zeit, veränderliche Ein-/Ausgangsgrößen
Diskret	Diskret in der Zeit, veränderliche Ein-/Ausgangsgrößen
Hybrid	Mischung aus kontinuierlichen und diskreten Ein- und Ausgängen
Cargo-Kult	Modellierung ohne Prozessverständnis, siehe Abschnitt 2.5.4

Tabelle 2.3: Klassifizierungsmerkmale von Prozessmodellen

Wie unter anderem in [HC01] diskutiert, werden Prozessmodelle gerne in Kategorien eingeteilt. Diese Kategorien basieren auf einer Zuordnung zu Grenzfällen, die jeweils für sich genommen eine starke Vereinfachung darstellen. Für komplexe Prozesse lassen sich somit nützliche Prozessmodelle in der Regel nicht mehr exklusiv einer einzelnen Kategorie zuordnen. Die in Tabelle 2.3 erwähnten Klassifizierungen sind sicher nicht vollständig, stellen jedoch eine nützliche Ontologie der Merkmale von Prozessmodellen dar. Auf einige dieser Merkmale soll im Folgenden näher eingegangen werden.

2.5.1 Empirische Modelle

Die Zwillingsproblematik von Skalen und Komplexität [And72] verhindert eine Berechnung aller Teilprozesse eines Gesamtprozesses auf der Basis von grundlegenden Naturgesetzen und weiterer Unterteilungen. Daher enthält jedes Modell Anteile, die durch Versuche am Prozess selbst, anderweitige Messungen oder Simulationen gewonnen wurden und nicht innerhalb des jeweiligen Prozessmodells zu berechnen sind. Wenn diese Anteile dominieren, kann das Modell als empirisch bezeichnet werden. Ein Beispiel für die Synthese von Empirischen und mechanistischen Anteilen findet sich in Kapitel 3. Derartige Modelle werden auch als *grey-box* Modelle bezeichnet, da sowohl Prozess spezifische empirische Daten als auch grundlegendes Wissen über den Prozess einfließen.

2.5.2 Mechanistische Modelle

Jeder Prozess impliziert drei Fragen:

1. Was passiert (Daten)?
2. Wie läuft der Prozess ab (Information)?
3. Warum führen bestimmte Einstellungen zu bestimmten Ergebnissen (Wissen)?

Alle Daten zu den Modell Ein- und Ausgängen liefern Antworten zu Frage 1. Jedes Modell, welches die Berechnung korrekter Ausgangsgrößen aus beliebigen vorgegebenen Eingängen erlaubt, enthält Informationen über den Prozess (Frage 2). Um aber mit einer minimalen Menge an experimentellem Aufwand zu Modellvorhersagen zu kommen, die möglichst noch über den Bereich vorhandener Daten hinausreichen, ist ein grundlegendes Verständnis des Prozesses wichtig (Frage 3). Dieses Wissen entsteht aus der Synthese

- einer Recherche zum Stand der Technik,
- der experimentellen Erfahrung mit dem Prozess,
- der Kenntnis grundlegender Naturgesetze,
- der Anwendung wissenschaftlicher Problemlösungsstrategien,
- der Anwendung mathematischer Modelle und
- der Anwendung von Informationstechnologie.

Die Kapitel 4 und 5 beschäftigen sich mit den Grundlagen phänomenologischer Prozessmodelle. Darunter werden Modelle verstanden, die mit wissenschaftlichen Methoden auf der Basis eines Verständnisses der zu Grunde liegenden Prozesse gewonnen werden.

Der Begriff mechanistisch basiert auf dem kartesischen Weltbild und wird hier aus traditionellen Gründen verwendet. Besser wäre von einem physikalisch-chemisch fundierten Modell zu sprechen⁶. In der Hochtemperaturverfahrenstechnik werden in der Regel Erhaltungsgleichungen für Masse, Stoff, Impuls und Energie aufgestellt. Wird der Prozess in eine kleinere Zahl von Teilsystemen (Zonen) eingeteilt, so spricht man von Zonenmodellen (siehe Kapitel 8).

⁶Vorsicht, mit *physical model* kann auch ein Labormodell gemeint sein.

Wie in Kapitel 6 diskutiert, können die Erhaltungsgleichungen auch orts aufgelöst betrachtet werden. Dominieren Strömungsphänomene, so wird von *CFD-Modellen* gesprochen. Traditionell gibt es auch eine Einteilung nach den verwendeten numerischen Lösungsverfahren, in deren konkrete Implementierung ja der Großteil der Ressourcen fließt:

- DAE Modelle: Formulierung auf der Basis gewöhnlicher Differentialgleichungen und algebraischer Gleichungen.
- PDE Modelle: Formulierung auf der Basis partieller Differentialgleichungen.
- FEM Modelle: Lösung mit der Methode der finiten Elemente (zum Beispiel für thermomechanische Problemstellungen – siehe Kapitel 7).
- FVM/FDM Modelle: Lösung der partiellen Differentialgleichungen nach der Methode der finiten Volumen oder Differenzen.
- CAE Modelle: Oberbegriff für die Verwendung von komplexen Multi-Physics-Simulationsumgebungen.

Eine derartige Einteilung macht jedoch nur Sinn, wenn alle Modelldetails offen liegen (*white box*). Das ideale Prozessmodell verwendet nur Parameter allgemeinerer Natur, die unabhängig vom Prozess selbst gemessen werden können.

2.5.3 Datengetriebene Modelle

In Abschnitt 2.15 wird diskutiert, wie sich Ersatzmodelle generieren lassen, um die Ergebnisse (langsamer) mechanistischer Modelle darzustellen. Derartige Ansätze sind natürlich auch auf der Basis von Betriebsdaten möglich, um das in diesen Daten verborgene Systemverhalten zu parametrieren und abzubilden (*statistical identification techniques*). Die innere Struktur derartiger Modelle ist nicht notwendigerweise kompatibel mit der physikalischen Realität. Da kein Wissen über den Prozess vorausgesetzt wird, werden derartige Modelle auch als *black-box* Modelle betrachtet.

Die Anzahl der Fit-Parameter Daten getriebener Modelle ist ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der wissenschaftlich fundierten (mechanistischen) Modelle. Diese sollten grundsätzlich weniger Parameter benötigen. Andernfalls könnte es sich um Modelle handeln, die der Cargo-Kult Wissenschaft zuzuordnen sind. Eine sinnvolle Reihung der Anzahl der Anpassungsparameter n eines Modells lautet somit

$$n_{\text{white-box}} < n_{\text{grey-box}} < n_{\text{black-box}}.$$

2.5.4 Cargo-Kult Modelle

Auf den Samoainseln haben die Einheimischen nicht begriffen, was es mit den Flugzeugen auf sich hat, die während des Krieges landeten und ihnen alle möglichen herrlichen Dinge brachten. Und jetzt huldigen sie einem Flugzeugkult. Sie legen künstliche Landebahnen an, neben denen sie Feuer entzünden, um die Signallichter nachzuahmen. Und in einer Holzhütte hockt so ein armer Eingeborener mit hölzernen Kopfhörern, aus denen Bambusstäbe ragen, die Antennen darstellen sollen, und dreht den Kopf hin und her. Auch Radartürme aus Holz haben sie und alles mögliche andere und hoffen, so die Flugzeuge anzulocken, die ihnen die schönen Dinge bringen. Sie machen alles richtig. Der Form nach einwandfrei. Alles sieht genau so aus wie damals. Aber es haut nicht hin. Nicht ein Flugzeug landet.

Richard Feynman: Cargo Cult Science. Eröffnungsrede am California Institute of Technology zum Semesterbeginn 1974. [Fey74]

Bei dem Versuch Wissenschaft mit möglichst geringem Aufwand und ohne die notwendige Freiheit zu betreiben, entstand die Cargo Kult Wissenschaft. Werden, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, offene standardisierte Modell Ein- und Ausgänge verwendet, so lassen sich derartige Tendenzen erkennen, indem diese Größen und die Komplexitätsmaße wie \mathcal{T} und \mathcal{M} betrachtet werden. Ein Cargo Kult Modell wird zwar bunte Bilder liefern, aber wesentliche qualitative Merkmale des Prozesses nicht abbilden (können) oder dies nur mit erheblich höherem Aufwand als bereits vorhandene Modelle. In Anbetracht der Eigenschaften moderner CAE Umgebungen können auch korrekte Teilmodelle verwendet werden um insgesamt doch nur mangelndes Prozessverständnis zu demonstrieren. Derartige Aktivitäten sind nicht *per se* negativ zu werten, da sie zur Finanzierung der entsprechenden Simulationsumgebungen wesentlich beitragen. Als Abart des Cargo-Kult-Modells kann das *Bla-Bla-Modell* betrachtet werden, welches im Nachhinein alles erklärt, aber nur triviale Vorhersagen macht.

2.6 Die iterative Prozedur der systematischen Prozessmodellierung

Nachdem wir nun eine ungefähre Vorstellung gewonnen haben, was ein Prozessmodell ist, wollen wir uns der Frage zuwenden, wie es entsteht. Für einen komplexen Prozess ist ein Prozessmodell mit endlichem Aufwand nur zu erhalten, wenn der Entwicklungsprozess als systematisch organisiertes Projekt behandelt wird. Die wesentlichen Einzelschritte sind:

1. Aufgabenstellung (Pflichtenheft).
2. Problemdefinition (siehe Abschnitt 2.1).
3. Stand der Technik (Literatur, Anwender des Prozesses, ...).
4. Konstruktion des Prozessmodells.
5. Untersuchung des Prozessmodells.
6. Parametrierung und Validierung.
7. Modellanbetriebnahme.

Der Entwicklungsprozess ist auf jeden Fall iterativ, das heißt auf der Basis der aus einem Schritt gewonnenen Daten und Erkenntnisse ist gegebenenfalls zu einem vorherigen Schritt zurückzukehren um dort Verbesserungen vorzunehmen. Es ist aus der Sicht der Modellentwicklung zielführend, zunächst alle Schritte bis zur Validierung möglichst schnell zu durchlaufen, um in einen kontinuierlichen Verbesserungsprozess einzuschwenken. Dies sollte aber nicht zu einer aus der Softwaretechnik bekannten Vorgehensweise führen, die sich (überspitzt) so formulieren lässt: Alle Eigenschaften sind offiziell vorhanden, werden aber nur realisiert, wenn sich genügend Kunden über deren fehlende Implementierung beschweren.

Es ist zunächst wichtig, die Schnittstelle zu einem Prozessmodell unabhängig von seiner konkreten Realisierung zu definieren (siehe Abschnitt 2.1). Es macht auch Sinn, zunächst mit möglichst einfachen und kostengünstigen Modellen in die Inbetriebnahme zu gehen, das perfekte Modell ist nicht aus dem Stand heraus zu entwickeln. Zudem ergeben sich durch die Verfügbarkeit einer Klasse von unterschiedlichen Modellen für ein und denselben Prozess neue Möglichkeiten, die weit über die mit einem einzigen Modell erreichbaren Ziele hinausgehen. Dies liegt an der einfachen Tatsache, dass Modelle mit starkem Vereinfachungsgrad weniger komplex sind (kleines \mathcal{M} und \mathcal{T}) und sich daher Parametrierungen und Optimierungen schneller durchführen lassen. Zudem zeichnen Hochtemperaturprozesse sich oft dadurch aus, dass die Sensitivitäten nicht *a priori* bekannt sind und auch experimentell nicht ohne weiteres ermittelt werden können. Daher ist es zunächst bedeutsam mit Hilfe eines ersten Prozessmodells eine Sensitivitätsanalyse vorzunehmen. So kann ermittelt werden welche weiteren Aktivitäten den größten Nutzen liefern.

2.7 Genauigkeit, Sensitivitätsanalyse, Steifigkeit und Rauschen

Noch bevor versucht werden kann, ein Modell zu parametrieren und zu validieren, sind dessen grundlegende Eigenschaften zu analysieren. Prozessmodelle werden oft unter Bezugnahme auf konkrete Anwendungsfälle (*cases*) entwickelt und unter Bezugnahme auf diese konkreten Fälle gewinnt der Modellentwickler einen ersten Eindruck des Modellverhaltens, den er dann mit der Realität zu vergleichen hat.

Ziel ist auch die Quantifizierung von Unsicherheiten in den Ausgangsgrößen (*Genauigkeit*) und deren Zuordnung zu den Eingangsgrößen (*Sensitivitätsanalyse*). Die Genauigkeit ist analog zur Messgenauigkeit definiert. Ebenso wie eine Messung liefert auch ein Modell ein Ergebnis, welches (zumindest) mit einer systematischen Unsicherheit behaftet ist.

2.7.1 Genauigkeit

Für den Fall der starken Kausalität zwischen den Ausgängen $y_j(t)$ und den Eingängen $x_i(t)$ und p_k ist die Genauigkeit von Messung wie Berechnung durchaus determiniert. Trotzdem ist zu berücksichtigen, dass auch Modelle eine endliche Berechnungsgenauigkeit besitzen und daher insbesondere die Berechnung von (numerisch bestimmten) Ableitungen zu großen Unsicherheiten führen kann. Diese Rechengenauigkeit ϵ_{calc} ⁷ stellt eine der Schwierigkeiten bei der Sensitivitätsanalyse des Modells dar. Analog führt die Messgenauigkeit zu Problemen bei der experimentellen Ermittlung von Sensitivitäten. Da speziell Hochtemperaturprozesse oft stark schwankende und auch systematisch ungenaue Messwerte liefern, sind nur größere Sensitivitäten auch experimentell nachweisbar.

2.7.2 Verzweigungspunkte (Bifurkationen)

Bleibt noch das Problem von qualitativen Zustandsänderungen, die in der Mathematik als *Bifurkation* bezeichnet werden. Da derartige Phasenübergänge nicht nur häufig auftreten, sondern oft zum Zweck eines Prozesses gehören, ist natürlich zu überprüfen, ob das Prozessmodell alle real auftretenden Zustandsänderungen qualitativ und (soweit erforderlich) auch quantitativ wiedergeben kann. Hier können Prozessmodelle dazu beitragen, die entsprechenden Parameter zu identifizieren und quantitativ zu erfassen. Als Beispiel sei die Stabilität einer Schrottschüttung im Elektrolichtbogenofen genannt – hier geht ein Teilsystem von einem stabilen in einen instabilen Zustand über, der dann zufällig wieder in einen neuen stabilen Zustand übergeht. Ein publizierter Versuch [GI04] liefert zwar experimentelle Hinweise, das System befindet sich jedoch wahrscheinlich im Zustand der Selbst-Organisierten-Kritikalität [Bak96], während aktuelle mathematische Modelle sich noch an einer hydrodynamischen Beschreibung versuchen [GI08].

⁷Die bei nichtlinearen Systemen wesentlich schlechter als die Genauigkeit der verwendeten Zahlendarstellung (Maschinengenauigkeit ϵ_{mach}) ist.

2.7.3 Lokale Sensitivitätsanalyse

Ändern sich die Steuergrößen $x_i(t)$ und p_k , so ändern sich auch die Ergebnisse $y_j(t)$. Das Maß für diese Änderungen wird als Sensitivität bezeichnet. Die Bestimmung der Ableitungen der Modellausgänge nach den Modelleingängen wird als lokale Sensitivitätsanalyse bezeichnet. Die Sensitivität des Ausgangswertes $y_j(t)$ in Bezug auf den Parameter p_k ist definiert als

$$s_{jk}(t) = \frac{\partial y_j(t)}{\partial p_k} \quad (2.7)$$

Üblicherweise werden die Sensitivitäten mit typischen Werten \tilde{y}_j und \tilde{p}_k normiert:

$$\tilde{s}_{jk}(t) = \frac{\partial y_j(t)}{\partial p_k} \cdot \frac{\tilde{p}_k}{\tilde{y}_j} \quad (2.8)$$

Ein Wert von $\tilde{s} = 1 \equiv 100\%$ bedeutet somit, dass eine relative Änderung des Parameters p_k sich in einer gleichartigen relativen Änderung am Ausgang y_j niederschlägt. Werte von $\tilde{s} \gg 1$ implizieren ein Systemverhalten, welches eine genaue Bestimmung des Parameters p_k erfordert um ein Prozessmodell sinnvoll nutzen zu können. Die Kondition der \tilde{s}_{jk} -Matrix bestimmt zudem die Möglichkeiten zur Bestimmung der p_k (siehe Abschnitt 2.8).

Analog wird die Sensitivität des Ausgangs y_j zum Zeitpunkt t bezüglich des Eingangs x_i zum Zeitpunkt \hat{t} definiert:

$$s_{ij}(t, \hat{t}) = \frac{\partial y_j(t)}{\partial x_i(\hat{t})} \quad (2.9)$$

Es wird schnell klar, welche Datenmenge bereits eine lokale Sensitivitätsanalyse erzeugt – insbesondere bei sub-optimaler Auswahl der Modellausgänge. Es sei empfohlen nur diejenigen Sensitivitäten zu berechnen, die experimentell auch überprüfbar sind und vor einer Sensitivitätsanalyse die Menge der relevanten $y_j(t)$ (inklusive einer Auswahl der relevanten Zeitpunkte) festzulegen.

Um zu demonstrieren, welchen Nutzen schon dieser erste Schritt der Modellanalyse liefert, wurde eine lokale Sensitivitätsanalyse auf der Basis eines komplexen Modells durchgeführt und dokumentiert [Wen11], siehe Kapitel 7.

2.7.4 Linearisierung von Prozessmodellen

Sensitivitäten gestatten die Untersuchung der lokalen Eigenschaften eines Modells und stellen eine lokale Linearisierung dar. Eine globale Linearisierung steht zunächst einmal im Widerspruch zu dem oft nichtlinearen Verhalten der betrachteten Prozesse. Grundsätzlich können jedoch (nicht lineare) Prozessmodelle verwendet werden um alle in Abschnitt 2.15 diskutierten Arten von Ersatzmodellen zu gewinnen, auch lineare. Sinnvoll ist die Verwendung linearisierter Ersatzmodelle in lokalen Umgebungen um einen Referenzfall (case).

2.7.5 Merkmalsensitivität

Für die Bewertung und Entwicklung von Prozessmodellen sind die Auswirkungen der einzelnen qualitativen Merkmale des Modells von wesentlicher Bedeutung. Häufig

impliziert die Berücksichtigung eines (real existenten) konkreten physikalischen Effektes im Modell einen erheblichen Mehraufwand, den es zu rechtfertigen gilt. Es ist daher bei der Modellentwicklung darauf zu achten, das die Art der Berücksichtigung (*vernachlässigt*, *heuristisch* oder *detailliert*) einzelner Phänomene über die Parameter p_k eingestellt werden kann. Dann ist es einfach möglich, deren Bedeutung für die Ausgänge y_j quantitativ zu ermitteln und ein optimales Verhältnis von Modellieraufwand und Genauigkeit einzustellen. Für ein Beispiel sei auf Kapitel 7 verwiesen.

2.7.6 Globale Sensitivitätsanalyse

Um einen Maßstab für die Bedeutung der einzelnen Modelleingänge zur bekommen, der nicht nur lokal, das heißt für einen konkreten Modellfall und Zeitpunkt gilt, wurde die globale Sensitivitätsanalyse entwickelt [SRA⁺08]. Hier wird versucht globale Bedeutungsmaßstäbe abzuleiten, die für den gesamten Raum von Eingangswerten und alle Zeiten gelten. An dieser Stelle sei nur ein einfaches Rezept für eine Annäherung an die globale Sensitivitätsanalyse angegeben:

1. Auswahl einer repräsentativen Menge von Anwendungsfällen $A_m = \{x_i(t), p_k\}_m$.
2. Durchführung einer lokalen Sensitivitätsanalyse für all diese Fälle $c \in \{A_m\}$ und relevante Zeitpunkte.
3. Analyse der Ergebnismenge.

Da in Schritt (1.) die Anzahl der repräsentativen Elemente $n_A = |\{A_m\}|$ den Aufwand determiniert, ist beim Vorliegen einer Sensitivitätsanalyse zu hinterfragen, wie die Auswahl der Elemente von A qualifiziert wurde und ob deren Anzahl groß genug ist. Bei der lokalen Sensitivitätsanalyse (2.) kann Aufwand durch eine ebenfalls repräsentative Auswahl der Ausgangsgrößen $y_j(t)$ eingespart werden. Bei der Analyse der Ergebnisse (3.) ist darauf zu achten, wie die Einzelsensitivitäten in ihrer jeweiligen Ergebnismenge verteilt sind.

2.7.7 Steifigkeit

Bei der Lösung von Differentialgleichungen [HW91], ergibt sich schnell die Erfahrung, das nicht alle (numerischen) Lösungsverfahren für alle Gleichungen (gleich gut) geeignet sind. Oft hängt die Ableitung einer Lösungsfunktion stark von der Lösung selbst ab, beziehungsweise es ist bei mehrdimensionalen Problemen die Jakobi-Matrix schlecht konditioniert. In der Regelungstechnik wird von Rückkopplung gesprochen. Nachdem man nun in den 1960'ern die Erfahrung machen musste, das die Welt voll von derartigen, *steifen* Problemen ist, sollte dieses Phänomen auch in der Prozessmodellierung berücksichtigt werden. Dabei sollte das Modell nur das auch real nachweisbare steife Verhalten aufweisen, hier sind dann besondere numerische Verfahren zur Lösung der mathematischen Modelle erforderlich. Regelungstechnisch ergibt sich ein Analogon zu einem PID-Regler mit einem besonders hohen D-Anteil, über den der Ausgang mit einem Eingang verknüpft wird (Rückkopplung).

Generell ergeben Prozesse mit sehr unterschiedlichen Skalen mathematisch steife Problemstellungen. Ein wichtiges Beispiel ist sind Kombinationen aus schnellen und langsamen chemischen Reaktionen. In schwingungsfähigen Systemen mit nichtlinearer Dämpfung und Selbsterregung kann sich ein Verhalten ergeben, welches nicht

nur entsprechende Gleichungslöser erfordert, sondern auch mit den Methoden der Chaostheorie untersucht werden sollte. In der Hochtemperaturprozesstechnik wurden noch keine bedeutenden Beispiele für deterministisches Chaos beschrieben.

2.7.8 Rauschen

Sowohl an den Modelleingängen, als auch auf Modellausgängen oder bei Messwerten kann es zu Überlagerungen des (wahren) Wertes mit einem Fehlersignal kommen. Dieses *Rauschen* kann sowohl zufällig, als auch systematisch sein. Es gibt keine abgeschlossene Theorie des Rauschens (siehe auch [Mac62, ZPK07]). Komplexes Verhalten kann auch durch Rauschen charakterisiert werden, wie zum Beispiel bei dem Zusammenhang zwischen dem $1/f$ -Rauschen und der selbst organisierten Kritikalität (SOC, [BTW87]).

2.7.9 Monte-Carlo Modelle

Bleibt noch zu erwähnen, dass gerade hoch dimensionale Probleme oft nicht mehr mit herkömmlichen (analytischen oder numerischen) Verfahren lösbar sind. Es werden oft stochastische Verfahren eingesetzt [Gil98a]. Die Modelliererergebnisse sollten dann zumindest in Form von Mittelwerten und den zugehörigen statistischen Schwankungsbreiten vorliegen. Verbreitet sind derartige Modelle in der Gas-/Plasmadynamik bei sehr hohen Temperaturen (DSMC, siehe zum Beispiel [OB87]). Auch in der Legierungsentwicklung finden sich Anwendungen [Rob02].

2.7.10 Leitlinien und Falsifikationskriterien

Modellierprojekte führen nicht *per se* zum Erfolg. Es ist deshalb wichtig einige bewährte Pfade zu markieren und auch herauszustellen, welche Kriterien für einen begründeten Projektabbruch heranzuziehen sind. Die in diesem Abschnitt diskutierten Begriffe führen zu einer Vielzahl von Aufgaben, die zu erledigen sind, bevor ein Modell durch experimentelle Daten validiert werden kann. Dabei ergibt sich auch ein genaueres Bild des Prozesses selbst, dessen Eigenschaften ja immer mit untersucht werden. Die folgenden Leitlinien skizzieren auch den empfohlenen Aufwand:

1. Die *Genauigkeit* von berechneten beziehungsweise gemessenen Daten muss eingeschätzt werden, insbesondere bei Abweichungen von der starken Kausalität.
2. Die *Sensitivitätsanalyse* des Prozessmodells erfordert eine Menge von Fallbeispielen (*cases*), die den Raum der Eingangsparameter möglichst gut überdecken.
3. Eine lediglich *lokale Sensitivitätsanalyse* liefert auch nur lokal gültige Aussagen.
4. Die Prozessmodellierung kann den Aufwand für eine *experimentelle Sensitivitätsanalyse* des Prozesses nur reduzieren, aber nicht beseitigen.
5. *Instationäres Prozessverhalten* ist eher die Regel als die Ausnahme.⁸

⁸Wenn ein Modell ein transientes Verhalten abbilden kann, bleibt zu überprüfen, ob dieses auch mit der Realität übereinstimmt.

6. Der Prozess selbst bestimmt die notwendigen Eigenschaften des mathematischen Modells. Es ist zu überprüfen, ob die Relevanz der zu berechnenden Größen in einem angemessenem Verhältnis zu dem für die Berechnung notwendigen Aufwand steht.
7. Komplexe Prozesse lassen sich oft erst durch eine *optimale Mischung* aus *Modell* und (Labor-) *Experiment* beschreiben.

Da der Validierungsaufwand mit der Modellkomplexität stark anwächst, ist die Bereitstellung und regelmäßige Überprüfung von *Falsifikationskriterien* essentiell:

- Die Existenz mindestens eines weiteren Parameters mit einer experimentell nachgewiesenen signifikanten Sensitivität impliziert eine unvollständige Modelldefinition.
- Existiert ein signifikant einfacheres Modell, welches (fast) die gleichen Ergebnisse liefert, so sollte dieses herangezogen werden.
- Zu viele unabhängige Parameter mit relevanter Sensitivität kennzeichnen ein Prozessmodell als weitgehend nicht parametrierbar und singulär.
- Die fehlende Messbarkeit eines Modelleinganges macht alle Ausgänge mit entsprechender Sensitivität nutzlos.
- Die fehlende experimentelle Überprüfbarkeit aller Modellausgänge macht ein Prozessmodell nutzlos.
- Hohe Modellkomplexitäten (zum Beispiel \mathcal{K}) machen ein Modell singulär oder vollkommen nutzlos.

2.8 Parameteridentifikation und Schätzung

Der folgende Abschnitt soll einen Überblick über die Problematik der Parameteridentifikation geben, Details finden sich in speziellen Lehrbüchern [Lju09] und der Originalliteratur (angefangen mit [Lev44]). Es sei darauf hingewiesen, dass der jeweilige Stand der Technik stark von der Art des zu parametrierenden Modells abhängt.

Mathematisch formuliert liefert ein Prozessmodell M die abhängigen Variablen $y_j(t)$ als explizite Funktion der unabhängigen Variablen $x_i(t)$ und Parameter p_k :

$$\{y_j(t)\} = M(\{x_i(t)\}, \{p_k\}) \quad (2.10)$$

Zu jedem Einsatzfall (case, Laufindex l) $\{x_i(t)\}_l$ gehört eine Menge von Messdaten $\{y_j(t_m)\}_l$. Die Menge der $\{x_i(t), y_j(t_m)\}_l$ bildet die Menge der experimentellen Datensätze mit den Messzeitpunkten t_m .

Im allgemeinsten Fall soll mit Hilfe der Datensätze dasjenige Modell gefunden werden, welches diese Messdaten optimal abbildet, die *Modellstrukturbestimmung*. Dazu werden in der Regel Modellkandidaten ausgewählt und die zu schätzenden Parameter identifiziert. Für jeden dieser Modellkandidaten ist dann die Menge der Modellparameter $\{p_k\}$ zu schätzen. Dieser Vorgang wird als *Modellkalibrierung* bezeichnet.

Nach Wahl einer geeigneten Norm $\|\cdot\|$ lässt sich die Abweichung zwischen den Modellvorhersagen $\{y_j\}_l^M$ und den Messdaten $\{y_j(t_m)\}_l$ berechnen:

$$L(\{p_k\}_{j,l,m}) = \left\| \{y_j(t_m)\}_l - \{y_j(t_m)\}_l^M \right\| \quad (2.11)$$

Eine Parameterschätzung $\{\hat{p}_k\}$ minimiert diese Abweichung. Bedingt durch Messfehler der Ein- und Ausgänge und stochastische Anteile im Modell sind die geschätzten $\{\hat{p}_k\}$ als Zufallsvariablen zu betrachten.

Für Modelle mit linearen Abhängigkeiten (bezogen auf die p_k) wird in der Regel die $\|\cdot\|_2$ -Norm verwendet. Eine genauere statistische Betrachtung ist erforderlich, aber in der Regel nicht trivial. Zur Einführung sei auf [HC01, S.306] und entsprechende Lehrbücher verwiesen [Wil43, Wit85, Wit95]. Als Algorithmen werden oft das Levenberg-Marquardt Verfahren [Lev44, Mar63] oder verallgemeinerte Newton-Verfahren (zum Beispiel [DGW81, BGW93]) verwendet. Es handelt sich im Allgemeinen um ein nicht-triviales Regressionsproblem, dessen Lösung noch durch den erheblichen Rechenaufwand zur Ermittlung der einzelnen $\{y_j(t_m)\}_l^M$ und die geringe Zahl von Messwerten pro Einsatzfall (**case**) erschwert wird. Zudem können nur diejenigen Parameter geschätzt werden, die eine hinreichende Wirkung auf die Messwerte besitzen. Zur Identifikation der schätzbaren Parameter ist die \tilde{s}_{jk} -Matrix aus Abschnitt 2.7.3 heranzuziehen. Eine schlechte Kondition dieser Matrix führt schnell auf ein schlecht gestelltes Parameteridentifikationsproblem. Es sei auf das komplexe Beispiel in Kapitel 9 verwiesen.

Eine erfolgreiche Schätzung ergibt einen Parametersatz p_k und damit ein parametrisiertes Modell. Ist eine erfolgreiche Parameterschätzung möglich, so spricht man von einem parametrierbaren Modell. Ist die Menge der Messwerte unzureichend oder die Menge der Parameter zu groß, so kann die Parameteridentifikation nicht durchgeführt werden. Eine Kreuzvalidierungsanalyse liefert Hinweise auf die Modellqualität [Bro00].

Parametrierbare Modelle können zur Prozessoptimierung herangezogen werden, da der Aufwand (das heißt die Anzahl der zu berechnenden Fälle/**cases**) einer Optimierung in der Regel unter dem Aufwand der Parametrierung liegt. Dementsprechend können Modelle durchaus online Optimierungen liefern ohne *online* parametrierbar zu sein. Hier spielt sowohl die Parallelisierung des Prozessmodells an sich als auch der Optimierungs- beziehungsweise Parametrierungssoftware eine Rolle.

2.8.1 Korrelation, Kontingenz und Kausalität

Zwischen den einzelnen Parametern eines Modells kann ein Zusammenhang bestehen, auch ohne das eine Ursache-Wirkung-Beziehung (Kausalität) erkennbar oder vorhanden ist. Betrachtet man die p_k als Zufallsvariablen, die für eine Menge (Stichprobe) von Fällen (**cases**) ermittelt wird, so lassen sich verschiedene statistische Maße für den Zusammenhang zweier p_k und $p_{k'}$ ermitteln.

Ebenso lassen sich für die Modell-Aus- und -Eingänge für verschiedene Musterfunktionen Korrelationsintegrale bestimmen. So ergeben sich zum Beispiel die zugehörigen Frequenzspektren (Fourier-Transformation), Autokorrelations- und Kreuzkorrelationsfunktionen [JW82].

Abhängig vom Beobachter lassen sich Ursache→Wirkung Beziehungen konstruieren und als Basis einer Regressionsanalyse einsetzen. In der Regel werden kausale

Prozessmodelle angestrebt, in dem Sinne das die Ausgangswerte $y_j(t)$ nur vom Anfangszustand, den Parametern p_k und den aktuellen und vergangenen Eingangswerten $x_i(t' < t)$ abhängen. Verzweigungspunkte sind jedoch oft wesentlich für einen Prozess und durch stochastische Modelle sind auch akausale Bifurkationen vorhersehbar.

2.8.2 Datengewinnung zur Modellparametrierung

Nicht alle Modellparameter lassen sich aus Betriebsdaten gewinnen, die im regulären Betrieb gewonnen wurden. Viele Korrelationen gehen im Rauschen der Messwerte unter oder der reguläre Betrieb überdeckt ein zu kleines Fenster der Eingabewerte, für die das Modell sinnvolle Resultate liefern soll. Oft sind spezielle Messkampagnen notwendig, bei denen gezielt außergewöhnliche Zustände eingestellt und Parameter variiert werden. Ferner kann es sinnvoll sein, zusätzliche aufwendige Messungen durchzuführen, die Modellparameter liefern, die anderweitig nicht bestimmbar sind. Eine seriöse Modellparametrierung liefert immer auch Hinweise auf eine Verbesserung der Prozessinstrumentierung und sinnvolle Messkampagnen. Eine detailliertere Diskussion findet sich beispielsweise in [EyK81], insbesondere in Bezug auf Anregungsmethoden, die parallel zum normalen Betrieb eingesetzt werden können.

2.8.3 Vertrauensintervalle und Bestimmtheitsmaß

Während sich im linearen Fall die Vertrauensintervalle im Parameterraum als mehrdimensionale Ellipsen ergeben, sind diese im nicht linearen Fall nicht mehr einfach abzuschätzen. Quantitative Informationen zur Parameterschätzung liefert zum Beispiel die `NonLinearFit` Funktion aus `Mathematica`. In jedem Fall kann die Güte der Parametrierung zunächst über die Abweichungen von Modell und Experiment definiert werden. Seien die $y_j(t_m)$ die Messwerte und die $y_j^M(t_m)$ die zugehörigen Modellvorhersagen, so lassen sich mit einer charakteristischen Größenordnung \tilde{y}_j normierte quadratische Abweichungen

$$\tilde{e}_{j,m} = \sqrt{\left(\frac{y_j^M(t_m) - y_j(t_m)}{\tilde{y}_j}\right)^2} \quad (2.12)$$

berechnen. Deren Mittelwert $\bar{\tilde{e}}_{j,m}$ (für alle Fälle gleichartiger Messwerte) liefert einen ersten Hinweis und mit Hilfe von Annahmen über die Abhängigkeiten lassen sich Bestimmtheitsmaße oder Korrelationskoeffizienten berechnen. Wird beispielsweise ein linearer Zusammenhang zwischen einem Modelleingang $x_i(t)$ und einem Modellausgang $y_j(t)$ angenommen, so lässt sich das Bestimmtheitsmaß r^2 oder der empirische Korrelationskoeffizient r_{xy} aus der empirischen Kovarianz

$$s_{xy} = \frac{1}{n-1} \sqrt{\sum_{\iota=1}^n [(x_{\iota} - \bar{x})^2 \cdot (y_{\iota} - \bar{y})^2]} \quad (2.13)$$

und den empirischen Einzelvarianzen

$$s_x = \frac{1}{n-1} \sqrt{\sum_{\iota=1}^n (x_{\iota} - \bar{x})^2} \quad (2.14)$$

und

$$s_y = \frac{1}{n-1} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.15)$$

berechnen:

$$r^2 = r_{xy}^2 = \frac{s_{xy}^2}{s_x^2 s_y^2} \quad (2.16)$$

Es ist anzumerken

- Modelle, die durch Minimierung der quadratischen Abweichung geschätzt wurden ergeben die höchsten r^2 -Werte.
- Ein sehr kleines r^2 impliziert nicht einen fehlenden Zusammenhang zwischen den Ein- und Ausgängen, sondern nur das der von dem Modell antizipierte Zusammenhang nicht besteht.
- Ein hohes r^2 erlaubt nicht zwingend eine gute Vorhersage.
- Eine Korrelation impliziert keine Ursächlichkeit (Kausalität).
- Aussagen über die Signifikanz erfordern einen Signifikanztest.
- r^2 ist Trend empfindlich.
- r^2 macht keine Aussagen über eine gegebenenfalls vorhandene Verzerrung (*bias*) durch weggelassene Eingänge.
- r^2 macht keine Aussage über die Richtigkeit des vom Modell antizipierten Zusammenhanges.

Da r^2 mit der Anzahl p der unabhängigen Variablen wächst, ist es sinnvoll, das korrigierte Bestimmtheitsmaß \bar{r}^2 zu verwenden:

$$\bar{r}^2 = r^2 - (1 - r^2) \cdot \frac{p}{n - p - 1} \quad (2.17)$$

Wichtig ist \bar{r}^2 für die Auswahl der modellierten Phänomene.

2.8.4 Anmerkungen zur Parameteridentifikation

Während die Parameteridentifikation für den Fall eines linearen Zusammenhanges (in einer Dimension) unmittelbar anschauliche Ergebnisse liefert, gelangt man im Falle hoch dimensionaler Prozessmodelle schnell zu allen Schwierigkeiten des maschinellen Lernens. Neben der immer erforderlichen Minimierung der Anzahl der zu schätzenden Parameter ist hier einiger Aufwand erforderlich, der nicht immer die gewünschten Ergebnisse liefert (siehe zum Beispiel Kapitel 9). Für den in der Prozessmodellierung häufig auftretenden Fall einer mathematischen Beschreibung mittels differentiell algebraischer Gleichungen sei zur Parametrierung auf die Literatur verwiesen [BDB86, RHCC07].

2.9 Modellverifikation

Ein wesentlicher Teil der meisten Prozessmodelle besteht in der numerischen Lösung mathematischer Modelle. Die Bewertung der Genauigkeit dieser Gleichungslöser (*solver*) bezeichnet man als Modellverifikation [OTH04]. Dazu sind Spezialfälle erforderlich, die von dem (allgemeineren) mathematischen Modell beschrieben werden und für die Referenzlösungen existieren:

- Analytisch lösbare Spezialfälle.
- Mit anderen Verfahren numerisch gewonnene Referenzlösungen.
- Lösungen mit konservativen Einstellungen der Numerikparameter.

Falls keine analytisch lösbaren Spezialfälle und keine numerischen Referenzlösungen zur Verfügung stehen, so ist in Bezug auf die Software besonders auf eine Qualitätssicherung mit unabhängiger Verifikation und Validierung zu achten. Die Gleichungslöser sollten dann eingebaute numerische Fehlerschätzer beinhalten. Im Bereich der CFD und FEM hat es sich auch gezeigt, dass im Bereich der räumlich und zeitlich detaillierten Modelle eine adaptive Diskretisierung erforderlich ist. Die genannte konservative Einstellung der Numerikparameter (Diskretisierung) erfordert oft hohen Rechenaufwand, liefert jedoch unter Umständen die einzigen verfügbaren Bezugspunkte (*benchmark*).

2.10 Modellvalidierung

Einen Vergleich mit unabhängigen Beobachtungen und Annahmen mit dem Ziel eines Nachweises, dass die Anforderungen für einen speziellen Zweck erfüllt werden, bezeichnet man als Validierung (siehe zum Beispiel [WG05]). Eine Validierung ist in der Regel partiell, das heißt sie bezieht sich auf konkret zu spezifizierende Eigenschaften des Modells.

Die Validierung gehört zu den wichtigsten Schritten der Modellentwicklung und hat dem Einsatz von Prozessmodellen an kritischen und relevanten Stellen immer voraus zu gehen. Dazu genügen nicht alleine die im vorangegangenen Abschnitt erwähnten Bestimmtheitsmaße aus der Parametrierung. Zunächst liefert die in Abschnitt 2.7 diskutierte Sensitivitätsanalyse mit den für eine konkrete Berechnungsaufgabe relevanten Eingangsgrößen eine wichtige Grundlage für die Validierung.

Für sehr einfache Modelle oder Teilmodelle ist ein mathematischer Beweis denkbar, der sich dann natürlich nicht auf die Annahmen und Vereinfachungen bezieht, die ja auch validiert werden müssen.

In der Regel erfordert die Validierung eines Prozessmodells experimentelle Daten. Um ein Prozessmodell mit den Ausgängen $y_j(t)$ zu validieren sind somit Messungen $\{y_j^{\text{exp}}(t_m)\}$ für eine möglichst große Anzahl von Fällen ($\{x_i(t), p_k\}$ -cases) erforderlich.

Grundsätzlich sind mehrere Arten der Validierung zu unterscheiden. Die Validierung kann im Labor oder am betrieblichen Prozess erfolgen und verfolgt zum Beispiel folgende Ziele:

- Experimentelle Validierung der Modellannahmen.

- Qualitative Validierung (Nachweis korrekten Modellverhaltens).
- Quantitative Validierung bezüglich bestimmter Zielgrößen.
- Vergleich unterschiedlicher Modelle.
- Direkter Vergleich mit der Realität.

Die Validierung ist eingebunden in den iterativen Modellentwicklungsprozess und es ist daher sinnvoll, ein Prozessmodell zunächst auf der Basis einfacher Validierungsexperimente zu verbessern, bevor aufwendige Validierungsmaßnahmen ergriffen werden. Ferner ist es oft einfacher, eine Modellannahme zu falsifizieren, als diese positiv zu validieren. Erst wenn eine mit geringem Aufwand betriebene Falsifikation scheitert sollte mit höherem Aufwand nach positiven Validierungsexperimenten gesucht werden.

2.10.1 Teilvalidierung im Labor

In der Regel lassen sich Teile des Modells oder einzelne Modellannahmen über Messungen unter Laborbedingungen validieren. Insbesondere ist es sinnvoll, Prozessmodelle derart zu gestalten, das sie auch an Hand ähnlicher – im Labor darstellbarer – Prozesse überprüft oder parametrisiert werden können. Neben den geringeren Kosten bietet eine Validierung im Labor unter anderem folgende Vorteile:

- Die Messgenauigkeiten sind im Labor in der Regel höher.
- Laborexperimente können in Bezug auf eine konkrete Messaufgabe optimiert werden.
- Laborexperimente können von unabhängigen Instanzen durchgeführt werden.
- Laborexperimente können größere Parameterbereiche abdecken und damit ein korrektes Modellverhalten besser nachweisen.

2.10.2 Validierung mit Betriebsdaten

Aus der Sicht der Modellanwender hat eine Validierung mit Betriebsdaten natürlich Priorität. Dem stehen nicht nur hohe Kosten gegenüber sondern auch die oft unzureichende Qualität der Betriebsdaten. Diese werden zwar in großer Menge erhoben unterliegen jedoch nur in denjenigen Bereichen einer Qualitätssicherung, wo es einen unmittelbaren Bezug zu den wirtschaftlichen Anforderungen gibt. Ebenso wie für die Modellparametrierung, sind auch für die Validierung dedizierte Messkampagnen sinnvoll, bei denen Instrumentierung und Fahrweise der Anlagen an die Messaufgaben angepasst werden. Sofern bei jeder Validierung mit Betriebsdaten signifikante Zusatzkosten entstehen, kann es sinnvoll sein, die Parametrierung und Validierung an einer Referenzanlage vorzunehmen, die dann Daten für alle (vergleichbaren) Anlagen liefert.

2.10.3 Messabweichungen

Ebenso wie bei der Parametrierung spielen auch bei der Validierung Messabweichungen (Messfehler) eine wesentliche Rolle. Bei Versuchsergebnissen ohne Angabe und Diskussion der Messgenauigkeit handelt es sich nicht um Messungen. Derartige

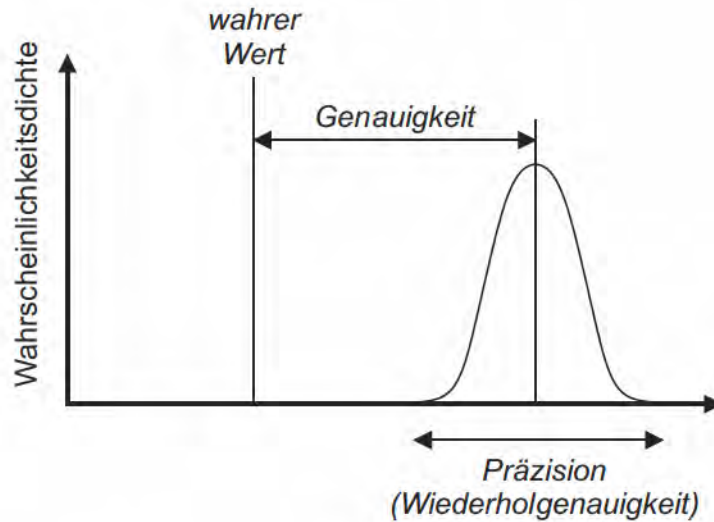


Abbildung 2.4: Messgenauigkeit und Präzision.

Daten sind für Validierungen gar nicht und für Parametrierungen nur mit äußerster Vorsicht zu gebrauchen. Für wissenschaftliche Parametrierungen und Validierungen ist zusätzlich auf unabhängige Reproduktionen der wichtigsten Messungen zu achten.

Im Folgenden werden die bei Messungen auftretenden Imperfektionen kurz erläutert. Als Messgenauigkeit⁹ wird die Abweichung Δ eines Messwertes vom wahren Wert verstanden. Dabei wird der gesamte Messfehler wahrscheinlichkeitstheoretisch in eine systematische und eine zufällige Komponente aufgeteilt. Beide sollen hier kurz erläutert werden. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt bezeichnet die Abweichung vom wahren Wert (Referenzwert) die Genauigkeit, während die Schwankungsbreite der Messungen die Wiederholgenauigkeit (Präzision) bezeichnet. Für weitergehende Betrachtungen sei auf die DIN 1319 und [PP94] verwiesen.

Für eine Messung dürfen nur Geräte verwendet werden, deren Genauigkeit dokumentiert ist. Bei der Ermittlung abgeleiteter Größen ist die Fehlerfortpflanzung von besonderer Bedeutung. Ist die abgeleitete Größe $f(x_i)$ eine Funktion unabhängiger Messgrößen x_i , so ergibt sich die Messgenauigkeit in erster Näherung zu

$$\Delta f = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right)^2} \quad (2.18)$$

Für genauere Betrachtungen sei auf die Literatur verwiesen [PP94, Tay97, GUM08]. In der Hochtemperaturverfahrenstechnik sind Messungen oft nur mit sehr begrenzter Genauigkeit möglich. Aus der Vielzahl von publizierten Experimenten sind zunächst die nutzbaren Messwerte zu identifizieren. Eine Untersuchung der Messgenauigkeit für eine abgeleitete Größe ergibt auch Ausschlusskriterien für die verwendbaren Messungen, als Beispiel sei die indirekte Messung von Wärmeströmen über Temperaturmessungen genannt.

⁹Um herauszustellen, dass die Angabe von Messabweichungen ein Experiment erst als Messung qualifiziert, wird nicht mehr von Messfehlern gesprochen.

Als *systematische Abweichung* werden diejenigen Abweichungen einer Messung bezeichnet, die bei einer mehrfachen Wiederholung einen von Null verschiedenen Mittelwert besitzen. Falsche Eichung der Messinstrumente kann zu einem konstanten systematischen Fehler führen. Imperfektionen im Messverfahren können zeitlich ansteigende oder abfallende Trends verursachen. Auf ein derartiges Driften weisen Wiederholungen der Messung hin. Ursache können zum Beispiel (unsymmetrische) Temperaturempfindlichkeiten und Vibrationen sein. *Grobe Fehler* fallen als Abweichungen um mehr als die doppelte Standardabweichung auf und sind gerade in der Hochtemperaturverfahrenstechnik bei manuellen Messungen besonders häufig, da hier in Umgebungen gearbeitet wird, die die menschliche Konzentration erheblich beeinträchtigen.

Systematische Abweichungen lassen sich nicht durch Auswertung der Messwerte quantifizieren, sondern sind durch eine detaillierte Analyse des Messverfahrens abzuschätzen.

Messwerte unterliegen zufälligen Schwankungen und damit einer statistischen Verteilung, die in der Regel *a priori* nicht bekannt ist. Daraus ergeben sich *statistische Abweichungen*. Unter der Annahme einer gutartigen statistischen Verteilungsfunktion werden in der Regel zunächst der Mittelwert

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (2.19)$$

und die korrigierte Stichprobenvarianz

$$s_n^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (2.20)$$

bestimmt. s stellt den mittleren Fehler einer Einzelmessung dar und

$$\bar{s} = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (2.21)$$

den mittleren Fehler des Mittelwertes. Falls die systematischen Abweichungen nicht dominieren, wird eine Mittelwertbildung beziehungsweise statistische Auswertung bei mehr 8 Messwerten möglich und ist bei mehr als 100 Messwerten obligatorisch.

Die Messabweichung sollte auf 1-2 Ziffern aufgerundet angegeben werden. Der Mittelwert wird bis zur gleichen Nachkommastelle wie die Messabweichung angegeben. Oft werden Messunsicherheiten auch als %-Wert angegeben:

$$\epsilon = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2.22)$$

Die Differenz zwischen maximalem und minimalem Messwert wird als Spannweite (*range*) bezeichnet. Eine wissenschaftliche Messung liegt erst vor, wenn die Ergebnisse (Wert und Abweichung) durch eine entsprechend große Anzahl von Wiederholungen abgesichert wurden.

Zeiten und Frequenzen lassen sich mit sehr hoher Genauigkeit, elektrische Größen mit Feinmessgeräten mit einer Genauigkeit von 0.1 bis 0.5% messen. Es ist darauf zu achten, dass das Messgerät eine Bauartzulassung und eine gültige und nachvollziehbare Eichung besitzt.

2.10.4 Statistische Modellvalidierung

Zufällige, das heißt statistisch auftretende, Fehler stellen Abweichungen der Messwerte von ihrem Erwartungswert dar. Es handelt sich um bei einer Wiederholung der Messung zufällig auftretende Abweichungen vom Mittelwert. Die Ursachen können sowohl im Messverfahren als auch in der Messaufgabe liegen. Wird zum Beispiel die Temperatur einer Schmelze gemessen, so ergeben sich auch bei vernachlässigbarem Fehler der Messeinrichtung (zum Beispiel Thermoelement) Schwankungen, die auf Prozesse in der Schmelze selbst zurückzuführen sind (zum Beispiel Energieaustausch mit der Umgebung, Strömungsprozesse und chemische Reaktionen).

Statistische Fehler lassen sich durch Auswertung der Messreihen einfach ermitteln und werden daher oft als Maß für die Messgenauigkeit vermarktet. In der Regel überwiegen in der Praxis die systematischen Fehler.

Auch Prozessmodelle können stochastische Komponenten verwenden und so signifikante statistische Schwankungen in den Ergebnissen liefern. Dieses Verhalten lässt sich durch wiederholte Berechnungen mit gleichen Parametern einfach ermitteln und quantifizieren. Ein Modell kann allerdings auch stochastische Komponenten enthalten und trotzdem exakt reproduzierbare Ergebnisse liefern. Dies liegt an Pseudozufallszahlengeneratoren, die nicht korrekt, das heißt zufällig initialisiert wurden.

Weitere Hinweise liefert die Literatur aus der Regelungstechnik, zum Beispiel [Lju99].

2.10.5 Validierbarkeit

Die bisherigen Betrachtungen haben eine Vielzahl von Hinweisen ergeben, wie ein Prozessmodell partiell validiert werden kann. Dadurch stellt sich die Frage nach dem Begriff der Validierbarkeit. Zunächst einmal ist die Validierung eines komplexen Prozessmodells immer partiell, das heißt sie bezieht sich auf eine zu dokumentierende Menge von konkreten Aufgabenstellungen. Kann ein Modell unter Angabe dieser Aufgabenstellungen mittels dokumentierter Messungen validiert werden, so ist es validierbar. Die fehlende Reproduzierbarkeit von Messungen, die zur Validierung eines Modells herangezogen wurden, falsifiziert diese Validierung. Sind die für eine konkrete Validierungsaufgabe notwendigen Messungen nicht durchführbar, so ist das Modell in dieser Beziehung (noch) nicht validierbar. Fehlerhafte Messungen können auch dazu führen, dass einem Modell Fehler zugeschrieben werden, die in der Realität nicht auf ein falsches Modell, sondern auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sind. Wie wir am Beispiel einer Kühlstrecke in Kapitel 3 sehen werden, lassen sich durch die Kombination von genauer Berechnung und genauer Messung im Labor durchaus Prozessmodelle entwickeln, die *bessere* Daten als die am realen Prozess möglichen Messungen liefern. Das unterstreicht die Bedeutung von Prozessmodellen.

2.10.6 Singuläre Modelle

Die Überlegungen der vorhergehenden Abschnitte machen schnell klar, dass für die qualitative und quantitative Beurteilung eines Prozessmodells die Anzahl der zur Beantwortung einer bestimmten Fragestellung relevanten Parameter kritisch zu betrachten ist. Ebenso kritisch ist der Aufwand zur Berechnung eines konkreten Einsatzfalles (*case*) zu betrachten. Die Existenz eines Modells begründet sich durch den ersten Satz von Simulationsergebnissen, den dieses liefert. Ist der Aufwand für die Simulation eines einzelnen Einsatzfalles (Parametersatzes) sehr hoch, so lassen sich Modellparametrierungen oder Validierungen nicht durchführen. Ein derartiges Modell soll als *singulär* bezeichnet werden. In einer konkreten Arbeitsumgebung kann sich ein Modell auch bezüglich einer bestimmten Operation als singulär erweisen, wenn diese Operation nicht durchführbar ist.

Ein Modell kann in einer konkreten Arbeitsumgebung *vollständig singulär* sein, wenn schon die Berechnung eines einzigen konkreten Einsatzfalles (*case*) in dieser Umgebung nicht möglich ist. Erfordert zum Beispiel ein Modell eines Hochtemperaturprozesses einen Aufwand von einigen Mannjahren um einige wenige Fälle (*cases*) durchzurechnen, so ist dieses Modell in einer industriellen Automatisierungsumgebung nicht einsetzbar – dort also vollständig singulär.

Liegen zwar Ergebnisse für einen oder einige wenige Fälle (*cases*) vor, aber der Aufwand zur Bestimmung der lokalen Sensitivitäten ist nicht darstellbar, so sollte das Prozessmodell ebenfalls als singulär bezeichnet werden. Da eine wissenschaftliche Betrachtung eines Prozessmodells nur möglich ist, wenn dessen Ergebnisse in Zweifel gezogen werden können, sind Parameterstudien Grundvoraussetzung des wissenschaftlichen Einsatzes von Prozessmodellen. Sind diese vom Aufwand her nicht möglich, so ist das entsprechende Prozessmodell für wissenschaftliche Zwecke nutzlos. Singuläre Modelle sind nicht *per se* negativ zu bewerten, da sie oft den Ausgangspunkt einer neuartigen evolutionären Modellentwicklung darstellen (siehe Abschnitt 2.4).

Gestatten die Modelliererergebnisse eher Aussagen über den Modellierer als über den Prozess, so könnte von einem *Fake-Modell* gesprochen werden, womit auch die negativen Qualitätsmerkmale nicht unerwähnt geblieben sind.

Es bleibt bei jedem Modell zu hinterfragen, inwieweit gleichwertige Ergebnisse auch mit signifikant geringerem Aufwand zu erzielen sind. Modelle (zum Beispiel im Bereich der CFD) können auch der Visualisierung qualitativ bekannter und quantitativ nicht berechenbarer Phänomene dienen, wenn entsprechende Messdaten nicht vorliegen. Ein wissenschaftliches Prozessmodell sollte immer erst dann als obsolet betrachtet werden, wenn es andere Modelle gibt, die zumindest mit weniger Aufwand das gleiche Ergebnis liefern.

2.11 Vorhersagen, Interpolation und Extrapolation

Ein wesentliches Ziel der Prozesssimulation mittels Prozessmodellen ist die Vorhersage von messbaren Größen. Die Vorhersagefähigkeit (*predictability*) wird im englischen auch als Banalität (*banality*) bezeichnet, womit schon angedeutet wird, dass die real erzielbare Vorhersagefähigkeit einer bestimmten Größe oft in umgekehrten Verhältnis zu ihrer Relevanz steht.

In diesem Abschnitt geht es nicht um hypothetische Vorhersagefähigkeiten, die einem Modell auf Grund höherer Prinzipien zugeschrieben werden. Es soll vielmehr versucht werden, die Vorhersagbarkeit als Systemeigenschaft von den Vorhersagefähigkeiten eines Modells zu unterscheiden. Neben der Begriffsklärung sollen Schätzfunktionen (*estimator*) zur Quantifizierung diskutiert werden.

2.11.1 Kausale, deterministische und stochastische Prozesse

Die Wissenschaft klassifiziert Prozesse gern nach ihrer Kausalität: Die starke Kausalität bedeutet: Ähnliche Ursachen haben ähnliche Wirkungen. Kausalität impliziert eine oder mehrere Ursachen für die betrachtete Wirkung. Ergeben sich zunehmend weiter auseinander liegende Wirkungen für nah beieinander liegende Ursachen – ohne dass der Zufall eine Rolle spielt – so gelangt man zu Prozessen, die sich zwar deterministisch, aber nicht mehr einfach reproduzierbar verhalten. Dominieren zufällige Ereignisse, so werden die Prozesse als stochastisch bezeichnet.

Es wird schnell klar, dass reale Prozesse von allem etwas enthalten, wobei in der Regel angestrebt wird, dass die wesentlichen Zielgrößen streng kausal von den Eingangsgrößen abhängen. Das bedeutet jedoch nicht, dass nicht Teilprozesse völlig chaotisch ablaufen können und nicht im Detail vorhersagbar sind. Als Beispiele seien die strömungsmechanischen Turbulenzen oder das Verhalten einer Schrottschüttung im Elektrolichtbogenofen genannt.

Es bleibt die Aufgabe der Prozessmodellierung, auch im Detail nicht vorhersagbare Teilprozesse derart zu beschreiben, dass die relevanten Zielgrößen (unsere $y_j(t)$) hinreichend genau berechnet werden können. So gelangt auch die Prozessmodellierung an die Grenzen einer streng mechanistischen Vorgehensweise. Eine *a priori* Validierung (*die Gleichungen sind richtig, daher muss auch das Ergebnis richtig sein*) ist in der Regel nicht möglich, Prozessmodelle sind (wie im vorangegangenen Abschnitt 2.10 beschrieben) *a posteriori* zu validieren.

2.11.2 Interpolation und Extrapolation

Werden zur Parametrierung eines Prozessmodells m Parameter ausgewählt, so spannen die anderen Modelleingänge für jeden Zeitpunkt t einen Raum der Dimension $k = n_x + n_p - m$ auf. Es hängt nun von der Lage der zur Parametrierung verwendeten Datensätze in diesem Raum ab, ob eine Modellvorhersage an einem beliebigen Punkt in diesem Raum eine Extrapolation oder Interpolation darstellt. Diese Unterscheidung verliert mit wachsendem k an Bedeutung (siehe Abschnitt 2.3), da in der Regel kein gleichmäßig konvexer Raum aufgespannt wird.

Somit ist innerhalb dieses k -dimensionalen Raumes zu untersuchen, ob das Prozessmodell in der Lage ist, auch für neue Eingangsdaten korrekte Ergebnisse zu liefern. Diese Fähigkeit hängt natürlich von der bei der Parametrierung erzielten

Fit-Qualität und dem kürzesten Abstand des neuen Datensatzes von den zur Parametrierung verwendeten Datensätzen ab. Die Schwierigkeiten einer sinnvollen mathematischen Formulierung sollen hier für den einfachsten Fall $k = 1$ verdeutlicht werden. Sei $x_i(t)$ der Modelleingang, für den die Interpolationsfähigkeit untersucht werden soll und $E = \{x_i^{\text{exp}}(t)\}$ die Menge der zur Parametrierung verwendeten Datensätze. Für eine beliebige Funktion $x_i(t) \notin E$ lässt sich eventuell eine Teilmenge von $E_{<}$ finden, deren Elemente $x_i^{\text{exp}}(t)$ nach einer geeigneten Norm $\|\cdot\|_{<}$ kleiner als $x_i(t)$ sind. Ebenso eine Teilmenge $E_{>}$. Sind beide Mengen nicht leer, so kann man von Interpolation sprechen, wenn das Prozessmodell mit der Funktion $x_i(t)$ aufgerufen wird, andernfalls lässt sich von einer Extrapolation sprechen. Werden nun die Modellvorhersagen für $x_i(t)$ mit Messungen für die gleichen Eingangsdaten verglichen, so ergibt sich eine Abweichung. Ist diese signifikant größer als der Messfehler, so ergibt sich eine Aussage über eine beschränkte Inter- beziehungsweise Extrapolationsfähigkeit des Modells.

Daraus ergibt sich ein Verfahren zur Bestimmung der lokalen Extrapolationsfähigkeit eines Prozessmodells für den Zeitpunkt t : Für einen Zeitpunkt t enthalten die Parametrierungsdaten Werte zwischen $x_i^{\text{Min}}(t)$ und $x_i^{\text{Max}}(t)$. Eine Extrapolationsfähigkeit von 50% bedeutet dann, auch für Werte zwischen $0.50 \cdot x_i^{\text{Min}}(t)$ und $1.5 \cdot x_i^{\text{Max}}(t)$ liefert das Modell noch $y_j(t)$, die im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Realität übereinstimmen. Eine derartige Extrapolationsfähigkeit lässt sich durch entsprechende Aufteilung der Messdaten (vor der Parametrierung) relativ einfach überprüfen.

Die Menge der für die Modellparametrierung (siehe Abschnitt 2.8) herangezogenen Datensätze beeinflusst somit die Quantifizierung der Inter- beziehungsweise Extrapolationsfähigkeit eines Prozessmodells. Ein weiterer wesentlicher Punkt kann die Genauigkeit der Messung von Eingangsdaten oder (unabhängig von der Parametrierung) bestimmter Parameter darstellen. Eine sinnvolle Quantifizierung des Inter- beziehungsweise Extrapolationsfähigkeit eines Prozessmodells ist daher nur für diejenigen $y_j(t)$ möglich, deren Messgenauigkeit $\Delta y_j(t)$ deutlich unter ihrer Variabilität

$$\text{var}[y_j] = \max[y_j(t)] - \min[y_j(t)] \quad (2.23)$$

liegt. Die Bestimmung der Inter- beziehungsweise Extrapolationsfähigkeit wird in der Praxis oft nur für bestimmte (anderweitig ausgezeichnete) Zeitpunkte durchgeführt.

Besonderes Augenmerk auf die Extrapolationsfähigkeiten sollte bei Modellen auf der Basis von neuronalen Netzen gelegt werden. Analog zu den Problemen bei der Interpolation (*over-teaching*) können hier auch Extrapolationen nur sehr eingeschränkt möglich sein.

Da Prozessmodelle oft numerische Schrittweiten verwenden (zum Beispiel die Zeitschrittweite Δt), besteht ferner die Möglichkeit einzelne Simulationsergebnisse als Funktion dieser Schrittweite darzustellen und durch eine Ausgleichsrechnung eine Funktion zu ermitteln, die eine Ermittlung des Ergebnisses für die Schrittweite 0 gestattet (Richardson Extrapolation [RG27], siehe zum Beispiel [Sid10]).

2.12 Modellcharakterisierung und Bewertung

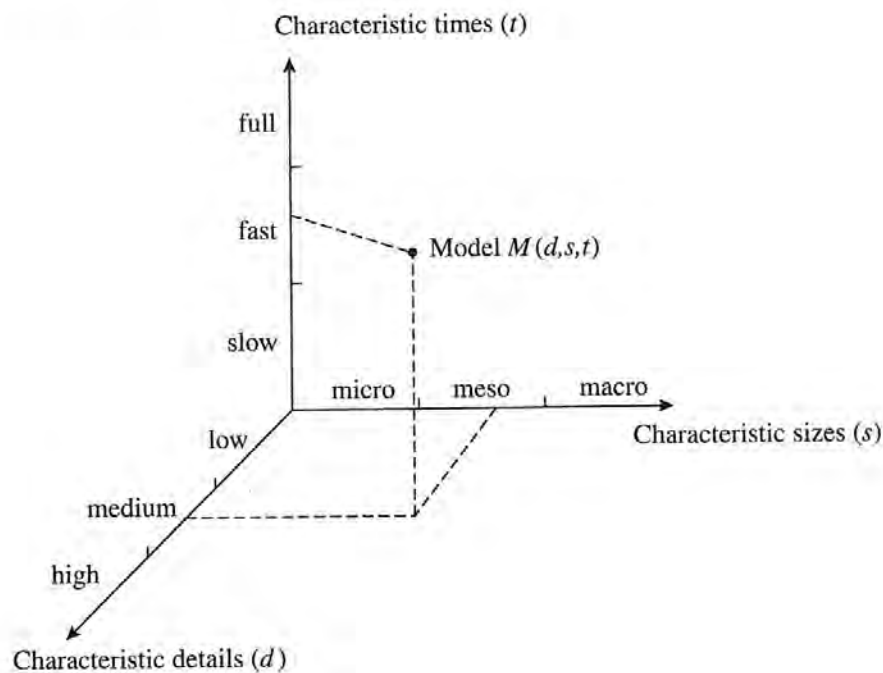


Abbildung 2.5: Mehrskalendomäne der Prozessmodellierung, aus [HC01].

Prozessmodelle lassen sich nach qualitativen (zum Beispiel [HC01, Kap.9]) und quantitativen Kriterien einteilen. Die qualitativen Hierarchien ergeben sich aus der Auflösung spezifischer Details, der Ortsauflösung und der Auflösung der Zeitskalen (siehe Abbildung 2.5).

In diesem Abschnitt wird eine Reihe von Größen definiert, mit deren Hilfe sich Prozessmodelle einteilen und vergleichen lassen. Zur Akquisition von Ressourcen kann es zusätzlich erforderlich sein, ein Modell mit aktuellen Schlagworten hervorzuheben (Mehrskalenmodelle, *ab-initio* Modelle, fundamentale Modelle, klimafreundliche Modelle, ...), was hier nicht weiter diskutiert werden soll.

2.12.1 Vollständigkeit

Oft sind die einen Prozess bestimmenden physikalischen Phänomene bekannt, die existierenden Modelle können diese jedoch nicht immer alle korrekt abbilden. Wird ein Ausgangswert $y_j(t)$ zu 90% von einer bestimmten Menge von physikalischen Phänomenen bestimmt, so lässt sich ein Modell, welches diese Phänomene (einschließlich ihrer Interaktion) korrekt beschreibt, bezüglich $y_j(t)$ als zu 90% vollständig charakterisieren.

2.12.2 Performanz und Ressourcenbedarf

Auch Modelle benötigen Ressourcen zu ihrer Erstellung und zur Simulation eines konkreten Eingabedatensatzes. Dementsprechend lassen sie sich auch bezüglich der Beschaffungskosten, des Entwicklungsaufwandes oder des Simulationsaufwandes

klassifizieren. Ohne nähere Angaben für den Simulationsaufwand handelt es sich in der Regel um Modelle, die auf einem Arbeitsplatzrechner innerhalb weniger Sekunden Simulationsergebnisse liefern. Im Bereich der Forschung können *Turn-Around-Zeiten* von bis zu 2 Wochen vorkommen. Gut parallelierte Prozessmodelle, die sich die Möglichkeiten von Hochleistungsrechnern zu Nutze machen sind eher selten.

2.12.3 Zuverlässigkeit und Robustheitsanalyse

Ein Prozessmodell wird durch Software realisiert und ist daher nie fehlerfrei, insbesondere nicht in Technologiebereichen die eher auf Erfahrung als auf Wissenschaft basieren. Die Fähigkeit eines Modells, Ergebnisse vorbestimmter Qualität zu liefern, die *Modellzuverlässigkeit*, lässt sich in der Parametrierungs- und Validierungsphase empirisch ermitteln. Unter *Robustheit* soll hingegen die Fähigkeit eines Modells verstanden werden, als Teilsystem unter den Bedingungen fehlerhafter Eingabedaten weiter zu funktionieren. Alle Modelleingänge $x_i(t)$ und p_k lassen sich jeweils einzeln auf die Einhaltung plausibler Wertebereiche überprüfen. Dies stellt jedoch nicht automatisch die Berechnung von sinnvollen Ausgangs- oder Zustandsgrößen sicher.

Ferner können in industriellen Automatisierungsumgebungen fehlerhafte Eingangsdaten auftreten, ohne dass dieser Umstand sofort ein Totalversagen der Prozessmodells implizieren soll. Hierzu dient zunächst der in Abschnitt 2.14 diskutierte Datenabgleich. Er kann für konservative Modelle sorgen, die zumindest elementare Erhaltungssätze im Rahmen der Maschinengenauigkeit nicht verletzen. So kann so verhindert werden, dass sich asymmetrische Messfehler aufschaukeln.

2.12.3.1 Numerische Stabilität

Mathematisch formulierte Prozessmodelle werden in der Regel mittels numerischer Verfahren gelöst. Bei der Auswahl dieser Verfahren ist die numerische Stabilität, das heißt die Fähigkeit des Algorithmus überhaupt Ergebnisse zu liefern, vorrangig gegenüber der Rechengeschwindigkeit zu behandeln. Oft sind es gerade die alten und einfachen Algorithmen, die durch globale Konvergenzeigenschaften zur Stabilität des Modells beitragen. Während beispielsweise ein einfacher Simplex Algorithmus [NM65] immer zu einem (zumindest lokalem) Minimum konvergiert, ist bei anderen Verfahren Vorsicht geboten. Ist der Rechenaufwand hoch, so ist auf Algorithmen zu achten, die dem Stand der Technik entsprechen und einen möglichst hohen Parallelisierungsgrad aufweisen.

2.12.3.2 Stichprobenerhebung (Abtastung)

Für eine hinreichende, wenn auch nicht umfassende, Robustheitsanalyse bietet es sich zunächst an, eine Menge von Datensätzen zu generieren und durchzurechnen. So ergeben sich Erfahrungswerte zur Robustheit des Modells. Wenn es sich um reale Betriebsdatensätze handelt, lassen sich zudem Hinweise über deren Qualität gewinnen.

Die Stichprobe muss alle Werte von Eingangsdaten überspannen, für die ein robuster Modellbetrieb gewährleistet werden soll. Da die Eingangsdaten einen hoch

dimensionalen Raum aufspannen, ist eine rein zufällige Auswahl der Datensätze (*brute force*) nicht effektiv. Ein geeignetes Verfahren findet sich in [LBK03].

2.12.4 Modellqualität

Die in diesem Kapitel erwähnten Verfahren und Kriterien lassen sich für eine systematische Qualitätssicherung von Prozessmodellen verwenden. Im Rahmen einer Qualitätsfunktionendarstellung (*Quality function deployment*, QFD) stehen dazu verschiedene Systematiken zur Verfügung, zum Beispiel das Haus der Qualität (*House of Quality*) [Meh10].

2.13 Modellauswahl und Einsatz mehrerer Modelle

Auf der Basis eines Satzes von Betriebsdaten zu einem konkreten Prozess, das heißt möglichst vielen möglichst kompletten Datensätzen (cases , $x_i^{\text{exp}}(t)$, p_k^{exp} und $y_j^{\text{exp}}(t)$) können Prozessmodelle parametrisiert und validiert werden. Dieser Vorgang liefert auch Hinweise zur optimalen Modellauswahl.

Allgemeine Ausführungen zu diesem Thema (*multi model inference*, MMI) finden sich zum Beispiel in [BA02]. In der Regel lässt sich ein optimales Prozessmodell auswählen, indem für den gleichen Satz von experimentellen Daten für alle Modellkandidaten eine Parameteridentifikation durchgeführt wird. Dasjenige Modell, welches bei vorgegebenem Rechenaufwand \mathcal{T} den besten Fit liefert, sollte bevorzugt verwendet werden. In MPC Anwendungen ist es sinnvoll mehrere, unabhängig von einander zu betreibende, Modelle einzusetzen um die Robustheit des Reglers sicherzustellen.

2.14 Datenanalyse und Datenabgleich

Wie bereits erwähnt sind Betriebs- und Labordaten wesentlich für die Parametrierung und Validierung von Prozessmodellen. Diese Daten können jedoch in der Regel nicht kritiklos verwendet werden, sie müssen vorab analysiert und abgeglichen werden.

Fehlt ein hinreichendes Prozessverständnis, oder liefert das vorhandene Prozessverständnis kein brauchbares Modell, so bleibt noch die Möglichkeit einer Analyse aller vorhandenen experimentellen Daten zu dem Prozess. Bei der Synthese von Modellen aus Datensätzen stellt sich die Aufgabe aus einer (großen) Anzahl von Datensätzen ein (möglichst einfaches) Modell zu generieren, welches die Datensätze insofern wiedergibt, als das Interpolationen und (in gewissem Umfang) auch Extrapolationen in dem von den Daten überdeckten Parameterraum möglich sind. Diese Daten getriebene Modellierung wird in Abschnitt 2.15 behandelt.

An dieser Stelle soll die Analyse experimenteller Daten diskutiert werden, die vor deren weiterer Verwendung zu erfolgen hat (*screening*). Diese basiert größtenteils auf der angewandten multivariaten statistischen Analyse [JW82, HS07]. Kann die Auswahlprüfung manuell erfolgen, so steht am Anfang immer die Visualisierung. Eine gute Visualisierung¹⁰ der Eingangsdaten hilft dem menschlichen Operator bei der

¹⁰Eine Einführung in die Kunst der Visualisierung bietet Tufte [Tuf93, Tuf95].

Einschätzung der Datenqualität, insbesondere in Bezug auf das Auftreten asymmetrischer Fehlerbereiche. Diese und andere grobe Messfehler stellen eine wesentliche Hürde für den *Datenabgleich* (*data reconciliation*) dar, das eigentliche Thema dieses Abschnittes.

In der Praxis der Hochtemperaturverfahrenstechnik stellt sich auch das Problem der (zu akzeptablen Kosten) fehlenden Messbarkeit von Stoffflüssen, welche durch die verfügbaren Datenabgleichstechniken nicht immer ausgeglichen werden kann. Die folgenden Abschnitte bieten eine kurze Einführung, für Details sei auf Anwendungsbeispiele [HE80, EFR04] und die umfangreiche Fachliteratur aus dem Chemieingenieurwesen und der Systemverfahrenstechnik verwiesen (zum Beispiel [Cro96, QL99, NJ00, CRB01, ADMR08] und das dort zitierte Schrifttum).

2.14.1 Ausreißer und grobe Fehler

Vor einer weiteren Verarbeitung von Messdaten sind diese auf systematische Messfehler und Fehlfunktionen der Messeinrichtungen zu untersuchen. Werden aus den Messdaten Eingabewerte für ein Prozessmodell abgeleitet (x_i, p_k), so kann deren Lage relativ zu Grenzwerten und gleitenden Mittelwerten *a priori* untersucht werden, um Hinweise auf grobe Fehler (*outlier*) zu bekommen. Lassen sich die Messwerte Ausgabewerten eines Prozessmodells zuordnen, so ergeben die Abweichungen von den berechneten Werten ebenfalls Hinweise auf mögliche grobe Fehler der Messung (oder auch des Modells).

Werden die Messdaten für eine Parameteridentifikation eingesetzt, so können deren Ergebnisse *a posteriori* Hinweise auf grobe Messfehler liefern. Dabei ist auch der Zustandsraum des Prozessmodells zu betrachten. Führen die aus den Messwerten abgeleiteten Eingabedaten zu ungewöhnlichen Modellzuständen, so kann dies ebenfalls ein Hinweis auf grobe Messfehler sein.

2.14.2 Datenabgleich auf der Basis von Erhaltungssätzen

Von Messwerten kann grundsätzlich nicht die exakte Einhaltung von Erhaltungssätzen (Masse, Impuls, Energie, Stoffmenge) und anderen Einschränkungen erwartet werden. Es ist jedoch wichtig, die Messdaten vor einer Weiterverarbeitung derart abzugleichen, dass grundlegende Erhaltungssätze und Einschränkungen eingehalten werden. Dies erfordert in der Regel eine gewisse Redundanz in den Messungen (beispielsweise Messungen an allen Ein- und Ausgängen des Systems). Messungen an Systemen in einem stationären Zustand ermöglichen so eine relativ einfache Detektion grober Fehler.

Das Datenabgleichsproblem wird als Optimierungsproblem unter Einhaltung der Erhaltungssätze und Einschränkungen formuliert, wobei die Korrekturen nach den jeweiligen Messgenauigkeiten gewichtet werden [Cro96]. Da die Stoffakkumulation innerhalb der Reaktoren in der Regel nicht direkt gemessen werden kann, können Prozessmodelle auch direkt zur Verbesserung des Datenabgleiches beitragen. Zur kontinuierlichen Datenversorgung von online Prozessmodellen ist ein dynamischer Datenabgleich [RSB93] notwendig, der gegebenenfalls in das Prozessmodell integriert werden kann. In der Fachliteratur wird auch vom nichtlinearen dynamischen Datenabgleich (*nonlinear dynamic data reconciliation*, NDDR) gesprochen [VRGN05].

2.15 Datenbasierte Ersatzmodelle und Systemidentifikation

The lack of information cannot be remedied
by any mathematical trickery. *Lanczos, 1961*

Die Erstellung eines mechanistischen Prozessmodells und die Simulationen, das heißt die Berechnung von Fällen (*cases*) mit Hilfe eines solchen, erfordern oft einen hohen Aufwand. Gerade wenn das verwendete Prozessmodell die Realität besonders gut wiedergibt, können die Simulationen so aufwendig sein, das in der Praxis ein Ersatzmodell gefordert wird, welches fortan für eine schnellere Bereitstellung der Ergebnisse sorgt. In diesem Fall stellt sich die Aufgabe, mit einer möglichst geringen Zahl von Simulationen eine möglichst gute Abbildung des Ergebnisraumes zu erhalten und diesen möglichst effizient durch ein Ersatzmodell darzustellen.

Werden die Werte nicht durch Simulationen, sondern durch Messungen gewonnen, so bezeichnet man die Gewinnung eines Ersatzmodells als *Systemidentifikation*. Derartige Ersatzmodelle werden oft auch als *black-box*-Modelle bezeichnet [HC01]. Es existiert letztendlich ein weites Feld zwischen der in diesem Abschnitt behandelten automatischen Systemidentifikation (Daten getriebene Modellierung), im Extremfall ohne *a priori* Verwendung von Naturgesetzen, und den physikalisch begründeten Prozessmodellen, bei denen jedoch auch experimentelle Daten zur Parametrierung und Validierung benötigt werden. Ein aus Simulationsdaten gewonnenes Ersatzmodell kann für Parametrierungen (siehe Abschnitt 2.8) und Optimierungen (siehe Abschnitt 2.16) verwendet werden, wodurch das Prozessmodell indirekt für Aufgaben eingesetzt wird, für die der Simulationsaufwand zunächst zu groß erschien.

Auch ein Ersatzmodell benötigt eine mathematische beziehungsweise eine informationstheoretische Struktur. Hier gibt es verschiedene Ansätze:

- Lineare Approximation (siehe Abschnitt 2.7.4).
- Taylor-Reihenentwicklung oder allgemeiner eine Entwicklung nach orthogonalen Basisfunktionen.
- Klassische harmonische Analyse (Fourieranalyse) und deren Verallgemeinerungen (*wavelet*, ...).
- Modellbildung über künstliche Neuronale Netze [Bha99].
- Zeitreihenanalyse mit linearen Modellen für stationäre, zeitdiskrete stochastische Prozesse.
- Zeitreihenanalyse mit nicht linearen Modellen [JF92, KS03].
- Zeitreihenanalyse mit stochastischen Modellen [Tsa05].
- Mischformen, siehe beispielsweise [ER06].

Für weiter gehende Informationen sei auf die Fachliteratur verwiesen [HU90, Joh93, GDT09]. Da für Optimierungsaufgaben der Simulations- oder Messaufwand besonders ins Gewicht fällt, spielen hier Ersatzmodelle eine besonders große Rolle [BM06, FK09]. Um den Einstieg in das Thema zu erleichtern, werden im Folgenden einige Schlagworte und Konzepte dieses Gebietes kurz vorgestellt.

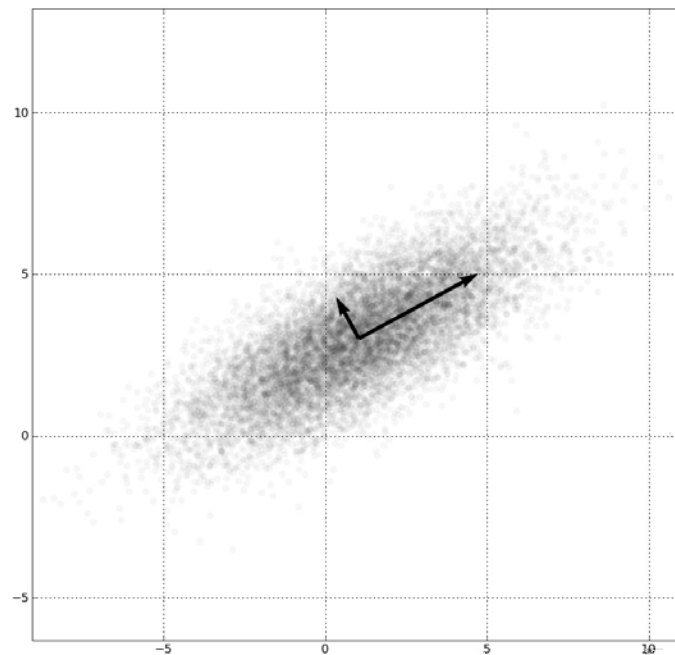


Abbildung 2.6: Hauptkomponentenanalyse einer multivariaten Gaussverteilung bei $(1, 3)$ mit der Standardabweichung 3 in $(0.88, 0.48)$ -Richtung, und von 1 in der dazu senkrechten Richtung. Am Ort des Mittelwertes eingezeichnet sind die mit der Wurzel des zugehörigen Eigenwertes skalierten Eigenvektoren der Kovarianzmatrix [Wikipedia].

Eine Beschränkung auf spezifische Funktionsräume kann hoch dimensionale Räume von Eingangsparametern sehr effektiv mit deutlich weniger Dimensionen abbilden [RA99, AR01] und bildet in der Regel die Basis aller HDMR Techniken, die in Abschnitt 2.3.2 behandelt wurden oder zur Beschreibung thermodynamischer Zustandsfunktionen Anwendung finden (siehe Abschnitt 4.3.9).

2.15.1 Hauptkomponentenanalyse

In der auch als Hauptachsentransformation bekannten Hauptkomponentenanalyse (*principal component analysis*) werden die originalen Modelleingänge durch eine Linearkombination einer geringeren Anzahl von Hauptkomponenten angenähert [Jol10]. In der Regel wird angenommen, dass die Informationen hauptsächlich in Richtungen mit maximaler Varianz liegen (siehe Abbildung 2.6). Zu derartigen Methoden der multivariaten Analyse gehört auch die Ähnlichkeitsstrukturanalyse (Multidimensionale Skalierung, MDS) [BEPW11].

2.15.2 Antwortflächenmethode

Die von [BW51] eingeführte Antwortflächenmethode (*response surface methodology*, RSM) basiert ursprünglich auf der Darstellung der Parameterabhängigkeiten durch Polynome immer höherer Ordnung [Mye09]. Ziel ist es, die Anzahl der Experimente zur Gewinnung der Parameter und ihrer Abhängigkeiten zu minimieren. Die Methode spielt in der globalen Optimierung eine wichtige Rolle (siehe [Jon01]).

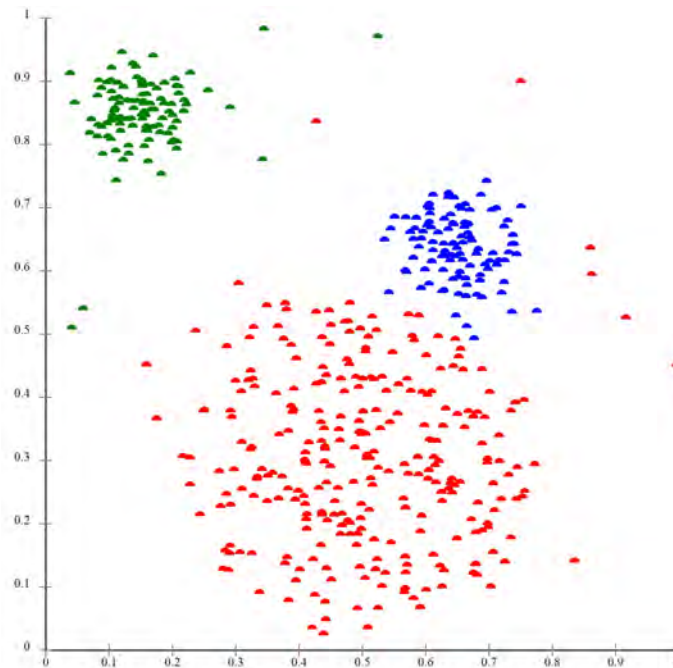


Abbildung 2.7: OPTICS-Clusteranalyse auf einem Datensatz mit Gauss-verteiltern Clustern. Der blaue Cluster wird als Teil (Untercluster) des roten Clusters erkannt. [Wikipedia].

2.15.3 Kriging und Splines

Mit Hilfe von Interpolationsverfahren werden Werte an Stellen im Parameterraum gewonnen, an denen keine Stichprobe vorliegt. Je nach den zu Grunde liegenden Annahmen und Ansatzfunktionen spricht man auch von Kriging [Kri52, Kle09b] oder Spline Interpolation [Wat84]. Als Ergebnis erhält man eine Interpolationsfunktion und die zugehörigen Vertrauensbereiche.

2.15.4 Ballungsanalyse

Um in der großen Datenmenge der Prozessdaten Strukturen auszumachen, werden zunächst ähnliche Objekte gesucht und kategorisiert (siehe Abbildung 2.7), *cluster analysis*, eine Technik aus dem maschinellen Lernen und dem *data mining*, siehe [KR05].

2.15.5 Support Vector Machines

Support Vector Machines (SVM) sind mathematische Verfahren zur Mustererkennung, die zum maschinellen Lernen gerechnet werden. Auf der Basis von Trainingsdaten (Vektoren), deren Klassifikation bekannt ist, wird nach einer die Klassen trennenden Hyperebene gesucht, indem der Abstand derjenigen Vektoren, die der Hyperebene am nächsten liegen, maximiert wird. Diese werden als Stützvektoren (*support vectors*) bezeichnet und gaben dem Verfahren seinen Namen. Die Trennung nicht linear trennbarer Objekte wird mittels einer Transformation in einen höherdimensionalen Vektorraum durchgeführt (Kernel-Trick) [HDO⁺98, SC08]. Die

SVM-Methode wurde bisher zum Beispiel in folgenden Bereichen der Hochtemperaturverfahrenstechnik eingesetzt:

- Abstichzeitpunkt-Vorhersage im Elektrolichtbogenofen [YMW07].
- Vorhersage des Silizium Gehaltes im Hochofen [JGLZ08].

2.15.6 Künstliche neuronale Netze

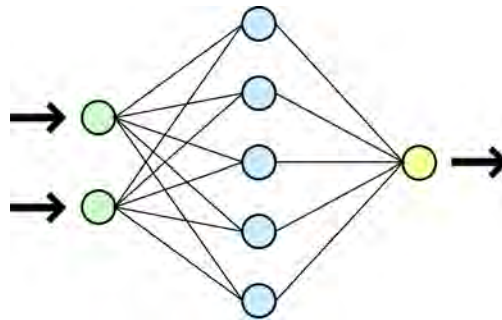


Abbildung 2.8: Vereinfachte Darstellung eines künstlichen neuronalen Netzes [Wikipedia].

Künstliche neuronale Netze (*neural networks*) versuchen die Informationsverarbeitung in Nervensystemen nachzubilden. Ganz wesentlich ist dabei eine adäquate Netzstruktur (Topologie) und Netzgröße und der Lernprozess beziehungsweise Lernalgorithmus, der eine Art Parametrierung darstellt. Sie lassen sich durch eine Graphenstruktur mit Eingangs-, Ausgangs- und versteckten Zwischenebenen darstellen, wobei den einzelnen „Neuronen“ adaptive Gewichte zugeordnet sind, die über Lernalgorithmen trainiert werden, siehe Abbildung 2.8 und [Hay94].

2.15.7 Mehrebenenanalyse

Aus den Sozialwissenschaften stammt die Mehrebenenanalyse (*multi-level analysis* [SB99]), eine Technik um aus in verschiedenen Ebenen strukturierten Daten Modelle abzuleiten. Es ist anzunehmen, dass derartige Techniken auch auf komplexe Produktionsprozesse anwendbar sind, zum Beispiel um Energieeinsparpotentiale bei der Ablaufplanung zu identifizieren.

2.15.8 Probleme mit Ersatzmodellen

Die Vielzahl von Techniken zur Gewinnung von Ersatzmodellen wird nicht zum Verzicht auf physikalisch-chemisch fundierte Modelle führen. Nur letztere berücksichtigen die jeweils relevanten Naturgesetze und liefern somit für den gesamten Parameterraum Ergebnisse, die nicht im Widerspruch zu den Naturgesetzen stehen. Zudem ist die Anzahl der Parameter bei naturwissenschaftlich fundierten Modellen deutlich geringer – im Idealfall lassen sich alle Parameter durch Labormessungen bestimmen, siehe Kapitel 3.

2.15.8.1 Geltungsbereich und Diskontinuitäten

Der Geltungsbereich von Ersatzmodellen umfasst in der Regel einen konvexen Raum, der von den bei der Parametrierung verwendeten Daten aufgespannt wird. Ersatzmodelle sind *per se* nicht extrapolationsfähig. Deshalb ist besonders bei nichtlinearen Modellen auf die Angabe des Geltungsbereiches zu achten, da dieser nicht verlassen werden sollte.

Bei den hier betrachteten dynamischen Modellen kann zudem der Fehler mit dem Vorhersagehorizont wachsen und es kann Bifurkationen (Phasenübergänge) geben, die das rein Daten getriebene Modell nicht vorhersagen kann. Dies stellt insbesondere für den Einsatz von Optimierungsverfahren ein Problem dar, da die Grenzen des physikalisch Möglichen in den Ersatzmodellen nicht enthalten sind.

Das Beispiel EAF (Kapitel 9) zeigt, wie dominant sich einzelne Parameter auswirken können. Ersatzmodelle stellen eine Ergänzung zu den (detailliertes Prozesswissen voraussetzenden) mechanistischen Modellen dar.

2.15.8.2 Fehlende Sensitivitäten durch unzureichende Daten

Wenn der Datenbereich für einzelne Parameter nicht informativ ist, das heißt aus den Daten keine Werte für diese Parameter gewonnen werden können, so wird das Modell auf diesen Parameter nicht korrekt reagieren (fehlende Sensitivität). Bei der Auswahl der Trainingsdaten ist auf einen möglichst großen Bereich in den überspannten Werten für die Ein- und Ausgänge zu achten. Deren Zeitabhängigkeit erfordert daher die Identifikation von internen Zustandsräumen, die einen Modellraum mit niedrigerer Dimensionalität aufspannen.

2.15.8.3 Dimensionalität

Die Verwendung von Ersatzmodellen erfordert in der Regel mehr anzupassende Parameter als ein physikalisch begründetes Modell. Auch wenn ein Ersatzmodell wesentlich schneller Ergebnisse liefert, wird damit der Parametrierungsaufwand des Ersatzmodells sehr hoch sein – was nicht immer zielführend ist. Die Anzahl der Fit-Parameter ist auch und gerade bei Ersatzmodellen immer zu minimieren. Der wesentliche Grund für die Verwendung von Ersatzmodellen ist nicht technisch-wissenschaftlicher Natur, sondern ergibt sich aus dem vorgeblich geringeren Aufwand an Arbeitszeit und den geringeren *know-how* Anforderungen zu deren Gewinnung.

2.16 Metamodelle für Optimierungsaufgaben

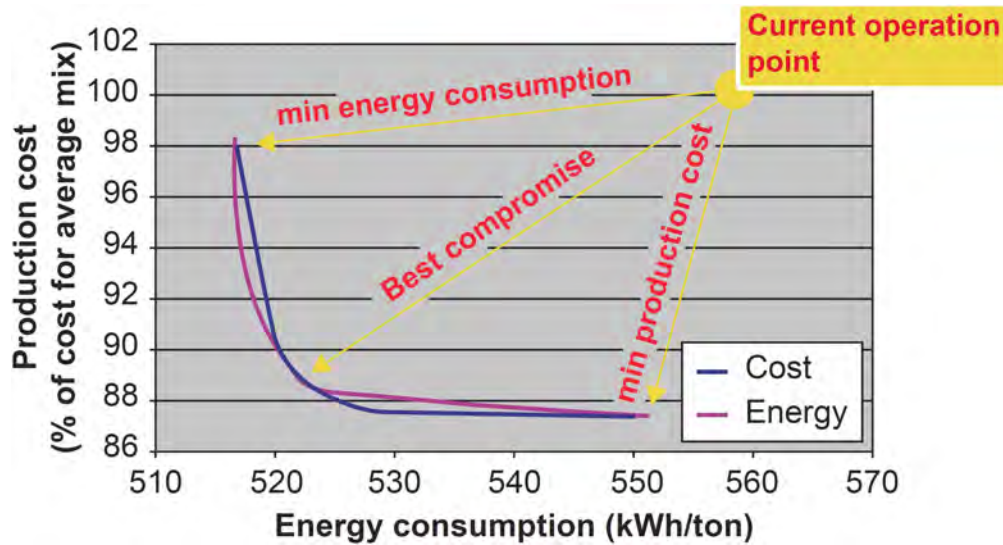


Abbildung 2.9: Pareto Front zur Minimierung von Produktionskosten und Energieverbrauch beim Elektrolichtbogenofen, aus [MNF⁺13].

Das in Abschnitt 2.8 formulierte Parameteridentifikationsproblem führt auf eine Aufgabenstellung, die mit gängigen Optimierungsverfahren gelöst werden kann. Die zunächst unscharf formulierte Fragestellung nach der *Optimierung eines Prozesses* führt aus der Sicht der Prozessmodellierung auf folgende Fragestellung:

Wie ist ein Metamodell zur Lösung einer konkreten Aufgabenstellung aus der Prozessoptimierung zu definieren und zu implementieren.

Dabei bedeutet *Optimierung* nicht zwangsweise die Minimierung einer Kostenfunktion (1-dimensionale Zielfunktion) unter Einhaltung einer Menge C von Nebenbedingungen. Es kann sich auch um eine n_{opt} -dimensionale Zielfunktion handeln, das heißt es sind mehrere Optimierungsziele zu berücksichtigen. Die Quantifizierung der n_{opt} Optimierungsziele liefert die Zielfunktion. In einem durch wirtschaftliche Zwänge dominierten Umfeld kann aus dieser wieder eine Gesamtkostenfunktion abgeleitet werden. Hier dominieren dann oft die einzuhaltenden Nebenbedingungen die Aufgabenstellung.

Im allgemeinsten Fall ist das Optimierungsergebnis somit nicht ein Satz von Parametern, der die Kostenfunktion minimiert, sondern eine $(n_{opt} - 1)$ -dimensionale Hyperfläche im n_{opt} -dimensionalen Raum der Zielfunktion. Diese Hyperfläche wird oft als *Pareto-Optimum* bezeichnet, ein Beispiel findet sich in Abbildung 2.9.

Aus der Sicht der Modellierung ist es naheliegend, das zur physikalischen Beschreibung des Prozesses verwendete Modell auch zur Lösung der Optimierungsaufgabe heranzuziehen: Dazu ist ein Metamodell zu definieren und zu implementieren, welches aus den zu variierenden Parametern die (zeitabhängigen) Eingänge des Prozessmodells generiert und aus den Ausgängen eine Kostenfunktion berechnet. Wurden bei der Definition des Prozessmodells (siehe Abschnitt 2.1) derartige Optimierungsaufgaben bereits berücksichtigt, so ist ein derartiges Metamodell im besten Fall bereits durch das Prozessmodell selbst definiert.

In der Praxis ist oft eine deutlich komplexere Optimierungsaufgabe zu lösen, da

erst das Zusammenwirken mehrerer Prozesse die Gesamtkostenfunktion bestimmt. Das erfordert ein dediziertes Metamodell, welches unter Umständen aus Effizienzgründen nur auf vereinfachten Prozessmodellen aufbauen kann.

2.16.1 Metamodelle aus Prozessmodellen der Grundoperationen

Metamodelle zur Prozessoptimierung sind zunächst einmal kontextabhängig, das heißt ihre Ein- und Ausgänge sind von der konkreten Aufgabenstellung und der zugehörigen Anlage abhängig. Zudem ist eine effiziente Implementierung sowohl in Bezug auf den Aufwand für die Erstellung des Modells als auch in Bezug auf den Simulationsaufwand von Bedeutung. Daher stellt sich die Frage nach Bausteinen und Bibliotheken, die eine effiziente und hochperformante Bereitstellung der Modelle ermöglichen. Ferner werden in der Praxis oft mehrere Einzelprozesse hintereinander geschaltet, die dann gemeinsam das Endergebnis bestimmen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit aus einzelnen Prozessmodellen ein Modell des übergeordneten Gesamtprozesses zusammensetzen. Es stellt sich die Frage nach den kleinsten Einheiten, die sich noch sinnvoll als Einzelprozess abgrenzen und modellieren lassen. Diese Einzelprozesse werden als *Grundoperationen* bezeichnet, siehe auch Abschnitt 5.1.

In der historisch gewachsenen und nur langsam veränderbaren Umgebung der Hochtemperaturverfahrenstechnik können alternativ repräsentative Anlagentypen verwendet und generalisiert werden, um zu Prozessmodellen mit einer maximalen Wiederverwendbarkeit zu gelangen. Auch hier benötigen die Modellierer jedoch Konzepte zur Beschreibung der verfahrenstechnischen Grundoperationen (Trennen, Mischen, Aufschmelzen, Gießen, Kühlen, ...).

2.16.2 Inverse Modellierung und Regularisierung

Ein Prozessmodell als direktes Abbild des realen Prozesses bildet auch dessen Informationsfluss in Richtung der vorhandenen Kausalitäten ab. Zur Lösung von Optimierungsaufgaben ist die Fragestellung genau umgekehrt: Es stellt sich die Frage welche Prozessparameter sind notwendig um ein Ergebnis zu erzielen, welches eine gegebene Kostenfunktion minimiert. Derartige Aufgabenstellungen werden in der Wissenschaft als *inverse Modellierung* bezeichnet. Hier wird von einem (lösbaren) Vorwärts-Problem ausgegangen, wo Anfangs- und Randbedingungen bekannt sind, woraus die gesuchten Funktionen dann berechnet werden. Als zunächst einfach anmutendes Beispiel sei ein Wärmeleitungsproblem erwähnt, bei dem die Anfangstemperaturverteilung und die Wärmeströme an den Rändern die Temperatur $T(\vec{r}, t)$ bestimmen.

Von viel größerer praktischer Relevanz ist jedoch die umgekehrte Fragestellung: Welche Wärmestromdichten an den Rändern führen zu an bestimmten Stellen vorgegebenen Werten für die Temperatur $T(\vec{r}, t)$?

Das Beispiel aus der Wärmeübertragung erweist sich als nicht trivial. Hier ist das Vorwärtsproblem zumindest numerisch sehr einfach zu lösen, wohingegen das inverse Problem (IHCP) zur Klasse der inkorrekt gestellten (*ill-posed*, [Had02, BPT88]) Probleme gehört. Eine entsprechend unterbestimmte Aufgabenstellung ist nun derart zu korrigieren, dass die inverse Lösung ermittelt werden kann. Diese Modifikation der Aufgabenstellung bezeichnet man als Regularisierung [TA77].

Die inversen Modelle stellen eine Teilmenge der Metamodelle dar. Die Lösung eines inversen Problems unter Nutzung eines Prozessmodells (als *black box*), welches das direkte (Vorwärts-) Problem löst, ist dabei jedoch nicht *per se* möglich. Lässt sich ein Prozessmodell als korrekt gestellt betrachten, das heißt es liefert eine stabile eindeutige Lösung, so folgt daraus nicht, dass ein darauf basierendes inverses Metamodelle eine stabile eindeutige Lösung liefert. Diese fehlende Invertierbarkeit behindert weniger die allgemeingültige Bereitstellung von Metamodellierungswerkzeugen, Prozessoptimierern und Parametrier-Software-Paketen auf der Basis einer generischen Modellschnittstelle als deren Nutzbarkeit. Scheitern so die Parametrierungen und andere Optimierungen, so sollte zunächst die Prozessinstrumentierung und das Prozessmodell selbst einer kritischen Analyse unterzogen werden. Ein Beispiel findet sich in Kapitel 9.

2.16.3 Auslegung und Optimierung von Prozessrouten

Prozessmodelle können ein sehr effizientes Werkzeug bei der Optimierung bestehender und der Auslegung neuer Prozessrouten darstellen. Als *Prozessroute* bezeichnet man den Weg von den verfügbaren Edukten zu den gewünschten Produkten unter Verwendung von Prozessschritten auf klar definierten Anlagen.

Um eine neue Prozessroute auszulegen sind die möglichen Edukte, Prozessschritte und Anlagen zu definieren und daraus ist ein Metamodelle zu generieren, hier als *Prozessrouter* bezeichnet, welches die optimale Route auf der Basis einer Kostenfunktion und allen Nebenbedingungen berechnet.

Damit bietet sich ein neuer Ansatz um auf der Basis von Prozessmodellen zu einer automatisierten Auslegung von Hochtemperaturprozessen zu kommen. Von geringerer Komplexität ist sicherlich die (lokale) Optimierung bestehender Prozessrouten, da hier die Anlagen und Prozessschritte bereits feststehen und die Einzelmodelle eventuell schon vorliegen. Generell kann eine (Neu-)Auslegung bessere Ergebnisse als eine derartige Optimierung liefern, sofern die Vorhersage der (global) optimalen Route nicht an der Vielzahl der zu variierenden Parameter scheitert.

2.16.4 Optimierung von Anlagenfahrweisen

Wenn Anlagenmodifikationen nicht zu berücksichtigen sind, ergibt sich ein etwas einfacheres Optimierungsproblem:

Wie kann der Prozess auf einer vorgegebenen Anlage optimal betrieben werden?

Liegt ein Prozessmodell vor, so ist dazu der Verlauf der $x_i(t)$ derart zu parametrieren, dass alle Nebenbedingungen eingehalten werden und die gewünschten Ergebnisse $y_j(t)$ erzielt werden. Daraus ergeben sich neue Parameter p_l^{opt} , die zusammen mit einer Teilmenge der p_k variiert werden können um eine Kostenfunktion unter Einhaltung aller Nebenbedingungen zu minimieren.

Ein derartiges Metamodelle kann unter Verwendung des Prozessmodells der Anlage definiert und implementiert werden und dann unter Verwendung von Optimierungsalgorithmen eine optimale Anlagenfahrweise liefern. In einer bezüglich der Eduktkosten volatilen Umgebung ist eine derartige Optimierung nicht mehr statisch möglich, sondern muss bei jeder signifikanten Änderung einer Eduktkostenfunktion erfolgen – sofern die Gesamtkostenfunktion der Anlage sensitiv auf die jeweiligen Eduktkosten reagiert.

2.17 Implementierung von Prozessmodellen

Bis in die 1970er Jahre wurden alle Prozessmodelle in ähnlicher Art und Weise implementiert: Als dedizierte FORTAN-Codes auf dedizierter Hardware und oft nur wartbar von den jeweiligen Entwicklern. Mit zunehmender Komplexität der IT Umgebungen und gleichzeitig immer kostengünstigerer Standardhardware hat sich die Implementierung von Prozessmodellen geändert. In industriellen Umgebungen stehen heute die Anwenderanforderungen im Vordergrund, in der akademischen Forschung oft der minimale Implementierungsaufwand.

2.17.1 Implementierung aus Anwendersicht

Die Anforderungen an eine konkrete Implementierung ergeben sich aus der Anwendung und werden oft durch die Zielumgebung vorgegeben:

- Prozessmodelle in *level-1* Umgebungen verfügen nur über beschränkte Hardware-Ressourcen und werden in der Regel mit den Programmiermöglichkeiten des Automatisierungssystems realisiert.
- Prozessmodelle in *level-2* Umgebungen werden entweder mit den Möglichkeiten des Automatisierungssystems oder als dediziertes Visualisierungssystem auf PC Basis implementiert.
- Prozessmodelle in Forschung und Lehre müssen im Extremfall durch Berufsanfänger ohne externe Schulung implementierbar sein.

In Zukunft ist es durchaus vorstellbar, das identische Prozessmodelle durchgängig genutzt werden, vom SCADA¹¹ System bis in die MES¹² Ebene.

2.17.2 Implementierung aus Entwicklersicht

Die Softwareentwickler wünschen sich eine einfache, offene und dokumentierte Schnittstelle zu allen Systemen, die dem Prozessmodell Daten liefern oder dessen Daten verarbeiten [MLD09]. Sie bevorzugen oft eine portable ANSI-C Implementierung oder Java (JNI Verkapselung). Mit zunehmendem Ressourcendruck wird versucht, Prozessmodelle ohne dedizierte Softwareentwicklung über CAE-Umgebungen zu erzeugen oder Eigenentwicklungen durch angepasste Standardmodelle zu ersetzen.

¹¹Supervisory Control and Data Acquisition.

¹²Manufacturing Execution System.

2.18 Fazit und kritische Diskussion

As the complexity of a system increases . . . precision and significance (or relevance) become almost mutually exclusive characteristics.

„Je genauer man ein reales Problem betrachtet, um so unschärfer wird das Bild“

Lotfi A. Zadeh's incompatibility principle [Zad73]

Die kritische Betrachtung der Definition und des Einsatzes von Prozessmodellen hat – ohne sich auf ein konkretes Modell zu beschränken – eine Vielzahl von Themen geliefert, zu denen jeweils durchaus Spezialliteratur gefunden werden kann. Als wichtigste Leitlinie bei der wissenschaftlichen Prozessmodellierung sollten jedoch immer die Grundprinzipien des wissenschaftlichen Arbeitens [Cha07] dienen:

- Arbeite *lege artis*.
- Alles ist kritisch zu hinterfragen, auch die eigenen Ansichten.
- Persönliche Eigeninteressen sind zu ignorieren (Desinteresse).
- Die wiederholbare Messung ist die Basis aller Erkenntnis.
- **Keep It Simple Stupid.**
- ...

Ferner gibt es *Ausschlusskriterien*, die den Einsatz – nicht jedoch die Definition – von Prozessmodellen fragwürdig erscheinen lassen:

- Alle für den Prozess relevanten Eingangsgrößen und Startwerte müssen verfügbar sein. Alle Ausgangsgrößen, die von nicht oder nicht genau genug bekannten Eingangsgrößen abhängen, sind prinzipiell nicht berechenbar.
- Ein mechanistisches Prozessmodell ist nur sinnvoll, wenn es die benötigten Ergebnisse innerhalb eines vorzugebenden Ressourcenrahmens liefern kann.
- Ein mechanistisches Prozessmodell ist nur sinnvoll, wenn die dafür notwendigen wissenschaftlichen Grundlagen zur Verfügung stehen (zum Beispiel thermodynamische und kinetische Daten).
- Die Schwierigkeiten bei der Lösung inverser Probleme mit einem spezifischen Prozessmodell können die Metamodellierung unmöglich machen. Dies kann durchaus in der zu Grunde liegenden Physik liegen und sich in den Eigenschaften der mathematischen Beschreibung des Prozesses widerspiegeln.¹³

Grundsätzlich können teure Fehlentwicklungen nur vermieden werden, indem immer wieder auch nach *Stoppschildern* gesucht wird. Oft liefert eine Sensitivitätsanalyse entsprechende Hinweise. Sofern diese nicht rein experimentell möglich ist, ist es nicht möglich, die Anwendbarkeit eines Prozessmodells ohne das Modell selbst (das heißt *a priori*) zu untersuchen. Es folgen weitere Leitlinien für die unterschiedlichen Personenkreise, die sich mit der Prozessmodellierung beschäftigen.

¹³Das erschwert dann auch den Einsatz von Metamodellierungswerkzeugen, Prozessoptimierern und Parametrier-Software-Paketen auf der Basis einer generischen Modellschnittstelle.

2.18.1 *Executive summary*

Durch die Stringenz der Anforderungen von Prozessmodellen verbessert schon die Definitions- und Projektierungsphase das Verständnis des Prozesses und erlaubt damit eine bessere Einschätzung der Handlungsoptionen, noch bevor konkrete Investitionen in Software beziehungsweise deren Entwicklung getätigt werden müssen. Die Prozessmodellierung ist so komplex, dass entsprechende partizipative Führungsbeziehungen notwendig sind. Prozessmodelle sind kein Allheilmittel, nach der Definitions- und Projektierungsphase muss Konsens über die konkreten Ziele herrschen. Die Beherrschung der in den nächsten Kapiteln dargestellten Grundlagen und Arbeitsschritte stellt eine kritische Infrastruktur dar. Prozessmodelle sind eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung zur Auswahl und Optimierung der Produktionsprozesse in einem dynamischen Umfeld. Nur Prozessmodelle erlauben ohne wesentliche Zusatzkosten eine ständige Anpassung der Prozesse an die jeweils aktuellen Rahmenbedingungen. Der „Fluch der Dimensionalität“ verlangt nach naturwissenschaftlich begründeten Prozessmodellen, eine rein datengetriebene Modellierung ist nur selten zielführend oder optimal.

2.18.2 Leitlinien für den Nutzer von Prozessmodellen

Der Anwender von Prozessmodellen ist nicht gezwungen, die Modelldetails zu kennen. Wichtige Aufgaben der Prozessmodellierung können auch ohne detaillierte Kenntnis des Standes der Technik oder der Modelle erledigt werden. Er hat jedoch in allen Phasen der Modellentwicklung und Implementierung Beiträge zu liefern:

1. *Definitionsphase*: Vereinheitlichung und Offenlegung von Schnittstellen!
2. *Projektierungsphase*: Welche Metamodelle sind notwendig?
3. *Umsetzungsphase*: Welche IT Umgebung und welche SW-Bausteine sind verfügbar?
4. *Parametrierungsphase*: Sollte die Prozessinstrumentierung verbessert werden?
5. *Validierungsphase*: Wie können Labor- und Technikumsexperimente helfen?
6. *Inbetriebnahme*: Werden die wichtigsten Ergebnisse stabil geliefert?
7. Iterative Optimierung (Start bei 1.)

Da auch die Anwendung von Prozessmodellen Erfahrung erfordert, sollte für den Einstieg in die Thematik ein Prozess gewählt werden, für den bereits Modelle verfügbar sind und für den keine *Ausschlusskriterien* erfüllt sind.

2.18.3 Leitlinien für den Entwickler von Prozessmodellen

Der Entwickler von Prozessmodellen benötigt ein Maximum an Verständnis des Prozesses und ist damit auf den aktuellen Stand der Technik angewiesen. Dazu gehört auch die Kenntnis der (Software)Werkzeuge und Modellierkonzepte, die für den konkreten Prozess in Frage kommen und eine möglichst genaue Festlegung der Anforderungen an das Prozessmodell (Pflichtenheft). Zu den einzelnen Arbeitsschritten ist folgendes anzumerken:

1. *Definitionsphase:*
Gibt es physikalisch begründete Prozessparameter?
Lässt sich die Schnittstelle offen legen und diskutieren?
2. *Projektierungsphase:*
Sind die notwendigen Entwicklungsressourcen realistisch und ist die verwendete Softwaretechnologie zielführend.
3. *Umsetzungsphase:*
Reicht die Qualifikation und Erfahrung der Entwickler aus?
4. *Parametrierungsphase:*
Überdecken die Datensätze den Einsatzbereich des Modells und sind die Messgenauigkeiten ausreichend?
5. *Validierungsphase:*
Welche unabhängigen Messungen gibt es?
6. *Inbetriebnahme:*
Stehen alle notwendigen Eingangsdaten mit hinreichender Genauigkeit zur Verfügung.
7. Iterative Optimierung (Start bei 1.)

Ebenso wie bei der Anwendung von Prozessmodellen sollte für den Einstieg in die Prozessmodellentwicklung ein Prozess gewählt werden, für den bereits Referenzmodelle verfügbar sind und für den keines der *Ausschlusskriterien* erfüllt ist.

In den Kapiteln 4 und 5 werden nun die wissenschaftlichen Grundlagen der Modellierung von Hochtemperaturprozessen dargestellt. Die Kapitel 6 und 8 behandeln die beiden wesentlichen Modellkategorien und die Kapitel 3, 7 und 9 liefern jeweils anschauliche Beispiele.

Kapitel 3

Beispiel: Auslegung und Betrieb einer Kühlstrecke

Verba docent, exempla trahunt!

(Römisches Sprichwort)

Nach der vorangegangenen *tour de force* durch den Überbau der Prozessmodellierung soll in diesem Kapitel an Hand eines Beispiels verdeutlicht werden, worauf es bei der Prozessmodellierung ankommt. Damit wird dem Praktiker der Zugang erleichtert und dem Wissenschaftler die Bedeutung betrieblicher Fragestellungen veranschaulicht. Es handelt sich um ein *hypothetisches Beispiel aus der Praxis*. Betriebliche Opportunitäten werden ausgeblendet und auf unkritische Details wird verzichtet. Als Prozess wurde eine Bandkühlstrecke mit Spritzkühlung ausgewählt, weil der zum Verständnis des Prozessmodells notwendige theoretische Unterbau minimal ist und deshalb unabhängig von Kapitel 4 dargestellt werden kann.

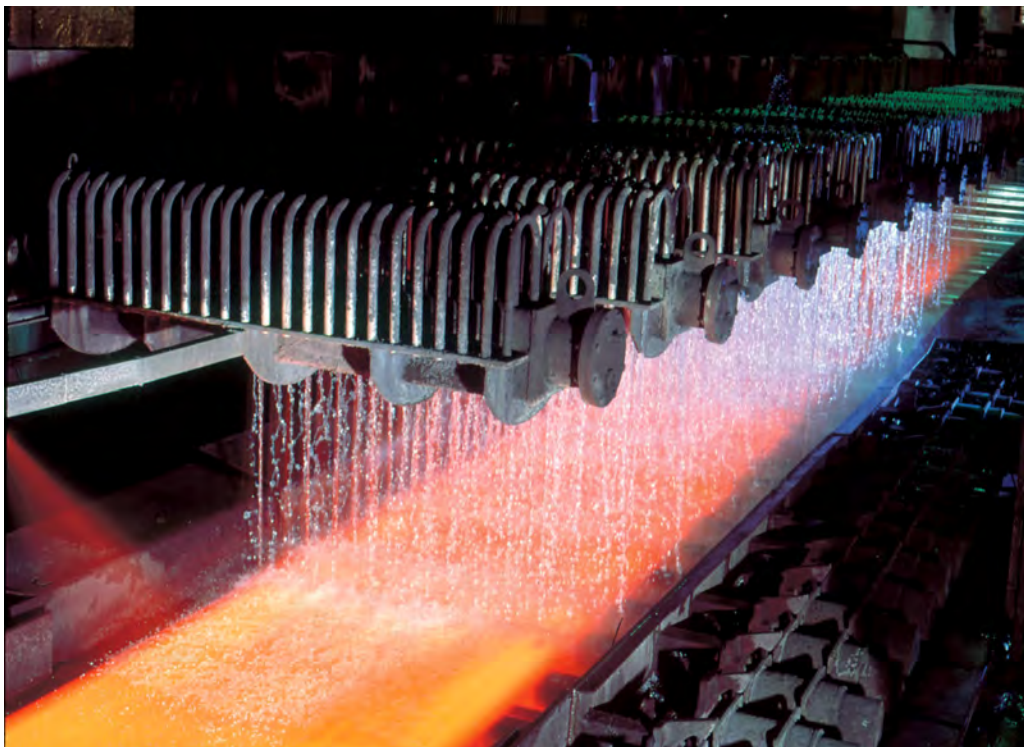


Abbildung 3.1: Kühlstrecke in einem Stahlwerk [Voestalpine].

Bei der Herstellung von Grobblechen und Stahlband im Walzwerk ist es für die

Qualität des Endproduktes wichtig, das heiße Material nach dem Warmwalzen definiert abzukühlen. Dazu werden Kühlstrecken verwendet (siehe Abbildung 3.1), durch die das Stahlband beziehungsweise Blech hindurch läuft und dabei mehr oder weniger definiert abgekühlt wird. Es ergibt sich gegenüber der Abkühlung an der Luft eine verbesserte Material und Oberflächenqualität bei gleichzeitig verringertem Platzbedarf. Für diese verbesserte Abkühlung unter Wasser wurde in den 1980er Jahren der Begriff beschleunigte Kühlung (*accelerated cooling*) eingeführt und es entstanden Technologien, die es erlaubten, in puncto Kühlleistung bis an die in Abbildung 3.4 skizzierte theoretische Obergrenze zu gehen [WEC86, KMO⁺04]. Aktuell, da Legierungselemente einen immer bedeutenderen Kostenfaktor darstellen, erfährt die Kühltechnik wieder Aufmerksamkeit, da mit maßgeschneiderten Abkhlprozessen Legierungsmittel eingespart werden können („Legierungselement Wasser“).

Da es für dünnes Stahlband (oder Kupfer und Aluminium) nicht besonders schwierig ist, auch hohe Abkühlraten zu realisieren¹, spielten die Details des Kühlprozesses in den Augen der Anwender lange Zeit keine große Rolle. Erst gestiegene Anforderungen an die Qualität (auch bei Grobblech und Rhrgten) haben die Kühltechnik wieder in den Fokus einiger Anwender gerückt. In den Kühlstrecken durchläuft das Material Phasenübergänge, deren Kinetik von der Temperaturführung und dem Ausgangszustand (Temperatur, Zusammensetzung und Gefüge) abhängt. Somit können maßgeschneiderte Kühlprozesse Qualitäten liefern, die ansonsten nur durch kostenintensivere Legierungsmanahmen zu erzielen wären.

Es handelt sich bei der Abkühlung von Bandmaterial in einer Kühlstrecke um einen Prozess, dessen innere Abläufe messtechnisch nicht einfach zu erfassen sind, jedoch das Ergebnis signifikant beeinflussen. Eine Vorausberechnung mit einem Prozessmodell ist daher sinnvoll. Es wird im Folgenden demonstriert, dass es möglich ist, die optimale Gestaltung des Abkühlprozesses vorab rechnerisch zu bestimmen. Dazu werden die optimalen Einstellungen der Kühlstrecke mit Hilfe eines Metamodells anwendungsspezifisch vorhergesagt.

Anders als in Abbildung 3.1 dargestellt wird als Kühltechnik die Spritzkühlung eingesetzt. Durch den Einsatz dieser Technik ist es möglich, die für eine definierte homogene Kühlleistung einzustellenden Parameter vorherzusagen und reproduzierbar einzustellen.

3.1 Problemstellung

Das in Abbildung 3.2 skizzierte Schema verdeutlicht die Funktion und die wesentlichen Parameter des kontinuierlichen Abkühlprozesses: Ein Material der Dicke d läuft mit einer (näherungsweise) homogenen Einlauftemperatur T_{in} in die Kühlstrecke ein und verlässt diese mit einer (näherungsweise) homogenen Auslauftemperatur T_{out} . Die letztere Annahme setzt für den Fall groerer Dicken d voraus, das dem Material nach der aktiven Kühlung ein Temperatúrausgleich ohne weitere Abkühlung von außen ermöglicht wird (*self tempering*).

Das Material lässt sich näherungsweise durch seine Dichte ρ , eine mittlere spezifische Wärmekapazität c_p und eine mittlere Wärmeleitfähigkeit λ charakterisieren. Hier sollten die Integralmittelwerte für den Temperaturbereich $T_{\text{in}} \dots T_{\text{out}}$ verwendet

¹Diese Aussage gilt nicht für die Quantifizierung der Abkühlrate.

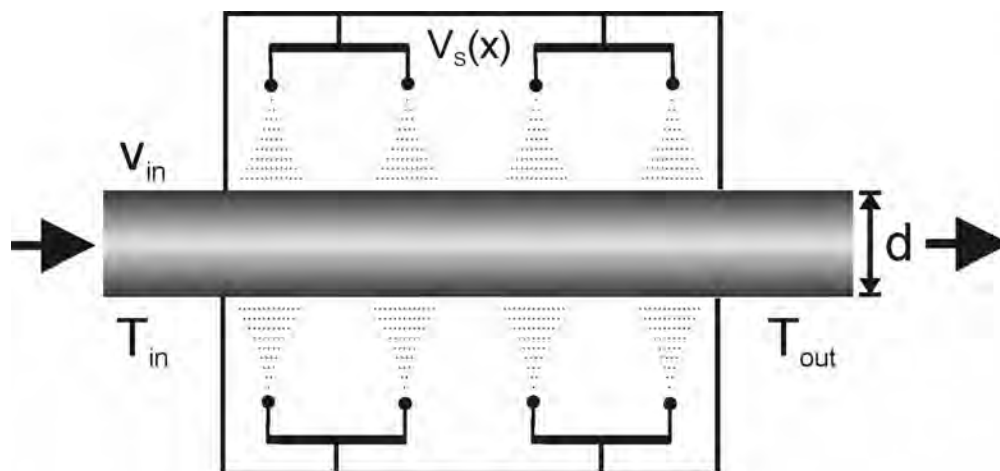


Abbildung 3.2: Schema einer Bandkühlstrecke [WSW09].

werden. Die sich zum Beispiel aus der Kinetik der Phasenumwandlungen ergebenden komplexeren Materialeigenschaften während der Abkühlung werden zunächst vernachlässigt (siehe Abschnitt 3.9). Der Wärmeübergang vom Material an das Kühlmedium (Wasser) sei charakterisiert durch den lokalen Wärmeübergangskoeffizienten α^2 :

$$q = \alpha \cdot \Delta T \quad (3.1)$$

Dabei ist q der Wärmestrom weg von der Oberfläche des Materials und $\Delta T = T_S - T_W$ die Differenz zwischen der lokalen Oberflächentemperatur T_S und der Wassertemperatur T_W . Gleichung (3.1) definiert α , impliziert jedoch nicht dessen Konstanz. In der Regel ist α eine Funktion der Kühltechnikparameter und der lokalen Oberflächentemperatur. Zusätzlich kann α noch etwas von der Struktur der Oberfläche abhängen, nicht aber von den inneren Eigenschaften des abzukühlenden Körpers. Diese bestimmen hingegen die Wirkung eines konkreten Wärmeübergangskoeffizienten.

Im ortsfesten Koordinatensystem (*Euler-Bild*) liefert die Kühlstrecke einen ortsabhängigen Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha(x)$. Wie in den folgenden Abschnitten dargelegt wird, ist $q(x)$ durch eine Wasserbeaufschlagungsdichte $V_S(x)$ und eine Oberflächentemperaturverteilung $T_S(x)$ determiniert. $V_S(x)$ wird wiederum durch Art, Position und Betriebsparameter der einzelnen Spritzdüsen erzeugt. Es wird ferner angenommen, dass V_S und damit α über der Breite der Kühlstrecke konstant ist, das heißt nur von der x -Koordinate abhängt. Im mit der Durchlaufgeschwindigkeit v_{in} mitbewegten Koordinatensystem (*Lagrange-Bild*) wird somit $V_S(v_{in} \cdot t)$ durch die Kühltechnologie eingestellt.

Zur weiteren Vereinfachung wird nur der stationäre Betrieb der Kühlstrecke betrachtet, das heißt es gibt aus der Sicht des Prozessmodells keine zeitabhängigen Eingänge ($x_i(t) = \{\}$), sondern nur die Parameter

$$p_k = \{T_{in}, v_{in}, d, \rho, \lambda, c_p, V_S(x)\} \quad (3.2)$$

$V_S(x)$ wird nur als Funktion des Ortes in der Kühlstrecke betrachtet und sollte mit möglichst wenigen Werten charakterisiert werden können. Im stationären Betrieb

²Heat Transfer Coefficient.

ergibt sich zunächst nur die messbare Ausgangsgröße $y_j = \{T_{\text{out}}\}$, die zudem zeitunabhängig ist.

Dieses Beispiel zeigt, wie bereits in der Definitionsphase eines Prozessmodells Annahmen und Vereinfachungen gemacht werden. Dies vermindert die Anzahl der Ein- und Ausgänge, unter Umständen auf Kosten der Allgemeingültigkeit. Es ist dabei oft sinnvoll, zunächst nur diejenigen Details eines Prozesses zu berücksichtigen, die praktisch oder physikalisch hoch relevant sind. Eine spätere Verfeinerung ist immer einfacher als auf Anhieb ein hoch komplexes Modell realisieren zu wollen. Ohne gute Kenntnisse der wesentlichen Eigenschaften des zu beschreibenden Prozesses wird schon in der Definitionsphase die Grundlage für ein späteres Scheitern gelegt. Ist trotz Vereinfachung die Anzahl der Parameter n_p zu groß, so ist von vorn herein mit einer eingeschränkten Modellierbarkeit des Prozesses zu rechnen. Die explizit und implizit getroffenen Annahmen und Vereinfachungen müssen offen diskutiert werden. Können – wie in diesem Beispiel – die Modellierziele nur mit einem Metamodell erreicht werden, so ist dieses ebenfalls zu definieren und zu diskutieren.

Die lokalen Eigenschaften des Materials nach Durchlaufen der Kühlstrecke werden nicht nur durch die Auslauftemperatur T_{out} bestimmt, sondern hängen vom Ausgangszustand und der detaillierten Temperaturführung ab.

In der Regel ist eine eindimensionale Betrachtungsweise zulässig, das heißt die Wärme wird im Wesentlichen senkrecht zur Bandede abgeführt (z -Ebene). Somit ist im mitbewegten Koordinatensystem die laterale Wärmeleitung sehr viel kleiner als die senkrechte ($\partial T/\partial x^2 + \partial T/\partial y^2 \ll \partial T/\partial z^2$) und das Problem ist näherungsweise eindimensional – eine Annahme, die *a posteriori* leicht zu überprüfen ist. O.B.d.A. kann zudem angenommen werden, dass die Kühlung beidseitig und homogen erfolgt³. Damit ist die Temperaturführung im mitbewegten System durch $T(z, t)$ charakterisiert, wobei $z = 0$ die Bandmitte und $z = d/2$ die Bandoberfläche sei.

3.1.1 Physikalische Aufgabenstellung

Die Lösung der *physikalischen Aufgabenstellung*, der Verlauf der Funktion $T(z, t)$ ist in Abbildung 3.3 dargestellt und kann zum Beispiel durch die Auslauftemperatur T_{out} , die mittlere Abkühlrate in Blechmitte CR^4 , deren Variation ΔCR und die minimale Temperatur an der Blechoberfläche $T_{S, \text{Min}}$ charakterisiert werden. In den Definitionen

$$CR = \frac{2}{d \cdot (t_{S, \text{Min}} - t_{SC})} \int_{z=0}^{z=d/2} \int_{t=t_{SC}}^{t=t_{S, \text{Min}}} \frac{\partial}{\partial t} T(z, t) dt dz \quad (3.3)$$

und

$$\Delta CR = \frac{2}{d \cdot (t_{S, \text{Min}} - t_{SC})} \int_{z=0}^{z=d/2} \int_{t=t_{SC}}^{t=t_{S, \text{Min}}} \sqrt{\left(CR - \frac{\partial}{\partial t} T(z, t) \right)^2} dt dz \quad (3.4)$$

ist t_{SC} der Zeitpunkt des Einsetzens der Kühlung und $t_{S, \text{Min}}$ der Zeitpunkt minimaler Oberflächentemperatur. Qualitativ andere Kühlstrategien als die in Abbildung 3.3 skizzierte können eine Modifikation dieser Definitionen erfordern.

³Eine einseitige Kühlung kann durch Simulation mit der Blechdicke $2 \cdot d$ dargestellt werden.

⁴Vorsicht, in der Literatur angegebene Abkühlraten beziehen sich oft nicht auf die Blechmitte!

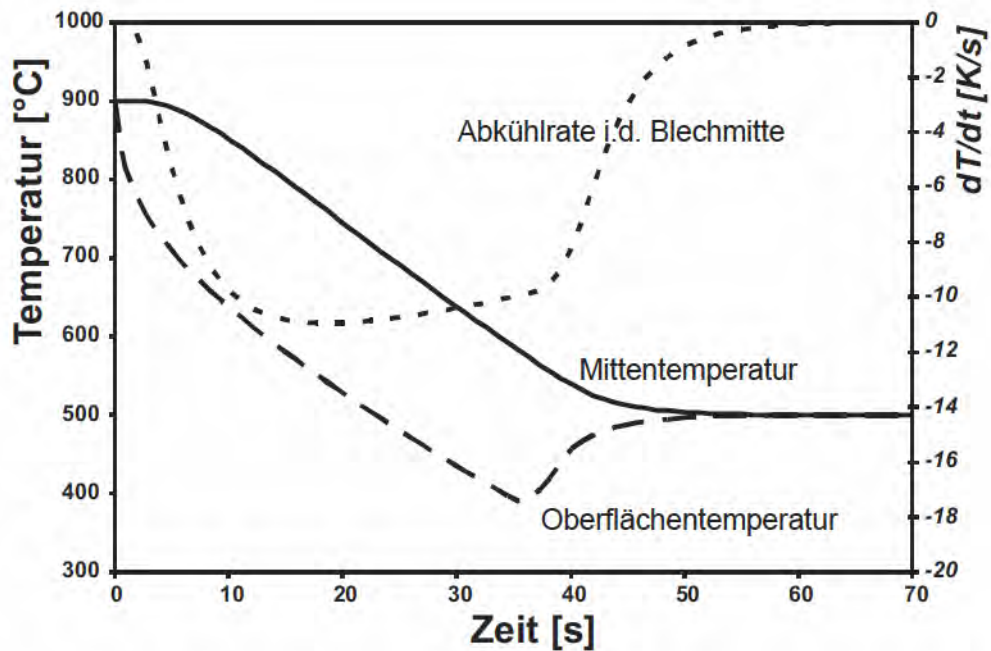


Abbildung 3.3: Abkühlkurve für ein beidseitig gekühltes 30mm Blech (Rechnung mit $a = 2.25 \cdot 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$), berechnet mit dem für 10 K/s optimalen Verlauf der Wasserbeaufschlagungsdichte $V_S(t)$ (siehe Abbildung 3.10) [WSW09].

Zusätzlich sollte die Definition eines allgemein gültigen Prozessmodells noch Informationen über die Mikrostruktur des Materials am Ein- und Auslauf der Kühlstrecke enthalten (zum Beispiel die Phasenanteile und die Korngrößenverteilung). Darauf wird hier der Einfachheit halber verzichtet, da diese Daten nur geringen Einfluss auf die Lösung der Aufgabenstellung haben (sekundäre Relevanz bei geringer Sensitivität).

Die Aufgabenstellung des physikalischen Prozessmodells ist somit die Berechnung von $T(z, t)$ durch Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung [Fou78]

$$\frac{\partial}{\partial t} T(z, t) = a \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} T(z, t) \quad (3.5)$$

mit der Temperaturleitfähigkeit $a = \lambda/\rho c_p$ und den Neumannschen Randbedingungen $q = 0$ in der Blechmitte ($z = 0$) und

$$q = \lambda \nabla T = \alpha(V_S, \Delta T) \cdot \Delta T \quad (3.6)$$

an der Blechoberfläche ($z = d/2$). Durch die Funktion $\alpha(V_S, \Delta T)$ mit der (im mitbewegten System) zeitlich variierenden Oberflächentemperatur T_S werden die Parameter der Kühltechnik eingestellt. Für den hier betrachteten Fall der Spritzkühlung wird diese Funktion in Abschnitt 3.3 bereitgestellt und diskutiert. Aus dem Ergebnis $T(z, t)$ kann dann zum Beispiel die Auslauftemperatur T_{out} ermittelt werden.

Für den Fall konstanter Materialdaten ist es sinnvoll, dimensionslose Kennzahlen zu verwenden (siehe zum Beispiel [Mar06]). Zur Verfeinerung des Modell könnten folgende Details berücksichtigt werden:

- Die Temperaturabhängigkeit von c_p und λ , das heißt $a(T)$.
- Die thermischen Auswirkungen der Phasenumwandlungskinetik $\Rightarrow c_p(t)$.
- Die Variation der Kühlung über der Blechbreite ($\alpha(y)$).
- Eine an Ober- und Unterseite unterschiedliche Kühlung.
- Die Abweichungen von der eindimensionalen Wärmeleitung.
- ... (siehe Abschnitt 3.9).

Eingang	<i>Einheit</i>	<i>Kommentar</i>
v_{in}	m/s	Durchlaufgeschwindigkeit
d	m	Blechdicke
λ	W / (m K)	Wärmeleitfähigkeit
c_p	J / (kg K)	spez. Wärmekapazität
$V_S(x)$	kg / (m ² s)	lokale Wasserbeaufschlagungsdichte
T_{in}	K	Einlauftemperatur
Ausgang	<i>Einheit</i>	<i>Kommentar</i>
T_{out}	K	Auslauftemperatur
CR	K/s	mittlere Abkühlrate in Blechmitte (Glg. 3.3)
ΔCR	K/s	Variation der Abkühlrate in Blechmitte (Glg. 3.4)
$T_{S,Min}$	K	Minimale Oberflächentemperatur

Tabelle 3.1: Definition des Prozessmodells Kühlstrecke (physikalische Aufgabenstellung).

3.1.2 Betriebliche Aufgabenstellung

Verglichen mit der im vorangegangenen Abschnitt behandelten direkten physikalischen Aufgabenstellung, ist die *betriebliche Aufgabenstellung* eine andere: Hier muss die Kühlstrecke so dimensioniert werden, dass alle Kühlaufgaben möglichst optimal ausgeführt werden können. Die optimale Erfüllung einer einzelnen Kühlaufgabe besteht im Wesentlichen aus der Realisierung einer – für diese Kühlaufgabe – optimalen Wasserbeaufschlagungsdichte $V_S(x)$. Daher lässt sich eine derartige Spritzkühlstrecke aus (zumindest in x -Richtung) einzeln ansteuerbaren und gegebenenfalls auch verfahrenbaren Düsen mit möglichst großem Regelbereich realisieren. Die notwendige Gesamtlänge der Kühlstrecke ergibt sich bei vorgegebener maximaler Durchlaufgeschwindigkeit und maximaler Abkühlrate aus der maximalen Blechdicke.

Für jede Kühlaufgabe ist die jeweils optimale Wasserbeaufschlagungsdichte $V_S(x)$ einzustellen. Es handelt sich somit um eine Modellbasierte prädiktive Regelung (MPC, siehe Abschnitt 2.2.6). $V_S(x)$ ergibt sich aus der Position der Düsen relativ zur Blechoberfläche und den Betriebsparametern der einzelnen Düsen. Für die Wasserbeaufschlagungsdichte einer Düsenanordnung kann ein Superpositionsprinzip angenommen werden [HM95]. Die Tropfendurchmesser- und Geschwindigkeitsverteilung ist bei den meisten Anwendungen für den Wärmeübergang nicht relevant, die Abkühlung wird durch die sich daraus ergebende Wasserbeaufschlagungsdichte

[MJ73] determiniert. Einstoffdüsen werden über den Wasserdruck [Wal82], Zweistoffdüsen über den Luft- und Wasserdruck angesteuert [MF79]. Im Ergebnis – welches messtechnisch zu überprüfen ist – müssen Art und Betrieb der Düsen eine genaue und reproduzierbare Einstellung der jeweils optimalen $V_S(x)$ ermöglichen. Welche Anordnung und Betriebsparameter der Düsen zu welcher Wasserbeaufschlagungsdichte führen, wird in der Regel experimentell ermittelt (wobei die Auslegung nach den Daten des Düsenlieferanten erfolgt). Damit ergeben sich für das Meta-Prozessmodell zur Lösung der betrieblichen Aufgabenstellung folgende Teilaufgaben:

1. Berechne für einen vorgegebenen Parametersatz $p_k = \{v_{in}, d, \lambda, c_p, T_{in}, T_{out}, CR, T_{S,Min}\}$ eine Funktion $V_S(t = x/v_{in})$, mit der die vorgegebene Auslauf-temperatur und die vorgegebene mittlere Abkühlrate erreicht wird, ohne eine minimale Oberflächentemperatur zu unterschreiten. Als weitere Nebenbedingungen sollte zum Beispiel eine minimale Variation der Abkühlrate ΔCR gefordert werden. Auch diese Aufgabe definiert ein Prozessmodell, welches hier als invers bezeichnet wird, da es die Lösung von (3.5) zur Lösung eines Optimierungsproblems heranzieht.
2. Berechne die Düsenpositionen und Betriebsparameter um $V_S(t = x/v_{in})$ zu realisieren – dieser Teil wird hier nicht weiter betrachtet.

Die betriebliche Aufgabenstellung definiert die Obermenge der Parameter. In Tabelle 3.1 findet sich eine Definition des physikalischen Prozessmodells (eine weitere Minimierung der Anzahl der Modelleingänge ist durch Verwendung der Temperaturleitfähigkeit a möglich). Dieses berechnet aus den Eingängen $v_{in}, d, \lambda, c_p, T_{in}$ und $V_S(x)$ den Temperaturverlauf in der Kühlstrecke und daraus die Ausgangswerte $T_{out}, CR, \Delta CR$ und $T_{S,Min}$. Die Kühlstreckenparameter werden hier zunächst über die Funktion $V_S(x)$ festgelegt, der nach (3.6) eine Verteilung des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha(x)$ entspricht. Diese mit möglichst wenigen Parametern darzustellen ist für die Lösung der betrieblichen Aufgabenstellung von besonderer Bedeutung, da diese Parameter dort vorherzusagen sind. Aus der Sicht des betrieblichen Prozessmodells ist $V_S(x)$ somit ein Modellausgang und T_{out}, CR und $T_{S,Min}$ gehören zu den Modelleingängen.

3.2 Stand der Technik

Als Ausgangspunkt für die Diskussion des Standes der Technik dient Abbildung 3.4. Sie verdeutlicht die Rolle des von der jeweiligen Kühltechnik realisierten Wärmeübergangskoeffizienten α und die durch die Wärmeleitung gegebene physikalischen Grenze. Diese lässt sich durch die Lösung von (3.5) mit der Randbedingung $T(z = d/2, t) = T_W$ berechnen. Keine Kühltechnik kann mehr bewirken, als eine instantane Abkühlung der Oberfläche. Die Abkühlung der Blechmitte wird immer durch die Temperaturleitfähigkeit des Materials bestimmt. Ab einer Blechdicke von einigen Millimetern ergeben sich so signifikante Unterschiede zwischen der Oberflächen- und Blechmittentemperatur in der Kühlstrecke.

Der Einfluss der Temperaturführung, und damit auch der Abkühlung, auf die Materialeigenschaften ist schon lange bekannt [Bau86]. In den 1960er Jahren wurden

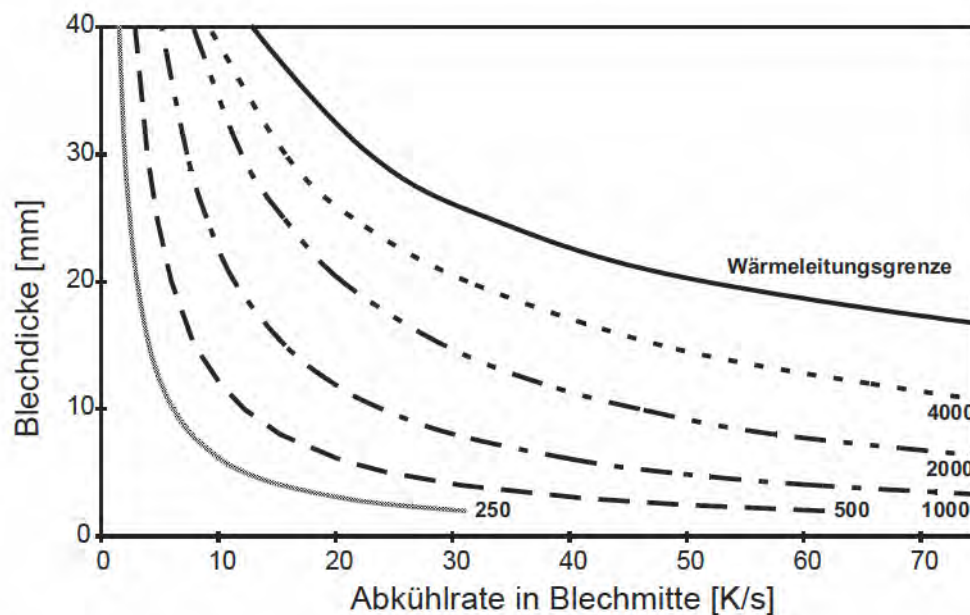


Abbildung 3.4: Maximale Blechedicke (Lösung von (3.5) für $a = 5 \cdot 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ mit der Randbedingung (3.6)) als Funktion der Abkühlrate für verschiedene Werte des Wärmeübergangskoeffizienten [WSW09].

dann zur Verringerung der Haspeltemperatur erste Laminarkühlsysteme eingeführt. Wie aus Abbildung 3.4 zu entnehmen ist, können damit für übliche Warmbanddicken ohne weiteres Abkühlraten oberhalb von 70 K/s erzielt werden. Als Anhaltspunkt kann die $\alpha = 1000 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ -Linie in Abbildung 3.4 dienen, da dieser Wert durch einfaches „unter Wasser setzen“ des Materials in der Regel erreicht wird. So werden neben der geringeren Haspeltemperatur durch Rekristallisierung auch kleinere Korngrößen möglich [MDK65, MDK66].

Die Nutzung der Spritzkühlung beim Stranggießen hat erste wissenschaftliche Untersuchungen zum Wärmeübergang stimuliert [Gau66, Eco68, EM70]. So wurden schon 1968 inverse Modelle zur indirekten Messung des Wärmeübergangskoeffizienten entwickelt und die Bedeutung einer optimalen Temperaturmessung (siehe Abbildung 3.5) erkannt. Ältere Arbeiten zum Wärmeübergang finden sich in [Bro50]. Der Wärmeübergang bei der Spritzkühlung wurde über Jahrzehnte wissenschaftlich untersucht [Die76, BAB⁺80, BM82, JSK92], und kann heute als experimentell durchaus beherrschbar betrachtet werden (siehe Abschnitt 3.3). Für das aktuelle Schrifttum sei auf [WSW08a] verwiesen.

Die in diesem Beispiel diskutierten Kühlstrecken für Warmband und Grobblech erfuhren in den 1980er Jahren wieder erhöhte Aufmerksamkeit [Sou86], was sich auch in neuen Begriffen wie beschleunigte Kühlung (*accelerated cooling*) und direktes Abschrecken (*direct quenching*) manifestierte. Auch wenn ein wissenschaftlicher Nachweis nicht publiziert wurde, so ist doch anzunehmen, dass Technologien wie MUPIC [WEC86] und Super-OLAC [OYY03] mittlere Wärmeübergangskoeffizienten in der Größenordnung von $10.000 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ erzielen können. Lokal beschränkt können Wasserstrahlen am Auftreffpunkt durchaus Wärmestromdichten von $200 \text{ MW}/\text{m}^2$ hervorrufen [MM03].

Prozessmodelle werden seit Mitte der 1990er Jahre verwendet. Diese nutzen jedoch

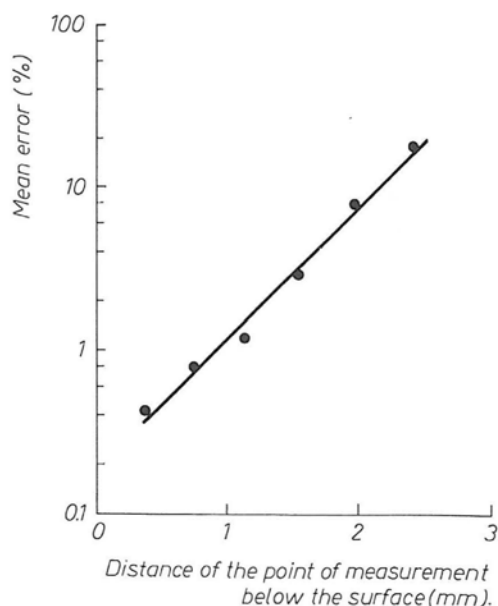


Abbildung 3.5: Einfluss der Messposition auf die Genauigkeit der Ergebnisse bei der Bestimmung von α [Eco68].

oft nicht die verfügbaren (genaueren) Labordaten zum Wärmeübergang, sondern durch Anpassung an Messdaten (aus der Kühlstrecke) gewonnene Parameter für den mittleren Wärmeübergang (siehe zum Beispiel [GH96, TWL⁺02]).

Aus der Sicht der Automatisierungstechnik wird die Kühlstrecke in [Lat06] untersucht. Während wir hier die Abkühlrate als (metallurgisch relevante) Zielgröße verwenden, steht in der Arbeit von Latzel die Regelung der gesamten Anlage im Vordergrund. Interessanterweise ergeben sich für die verwendete Laminarkühlung oberhalb von 650°C Oberflächentemperatur nur Wärmeübergangskoeffizienten von unter 3000 W/(m²K) [ERKS98], also Werte die mit der hier betrachteten Spritzkühlung bei wesentlich besserer Regelbarkeit ebenfalls erreicht werden können.

Zusammenfassend ist zu vermuten, das Bandkühlstrecken bisher in der Praxis auch mit Hilfe von Modellen in der Regel nicht so eingestellt und geregelt werden (können), das das physikalisch bestmögliche Abkühlresultat erzielt wird. Lediglich die Auslauftemperatur wird quantitativ eingestellt und geregelt, alle anderen Abkühlparameter und damit die Qualität des produzierten Materials werden eher qualitativ eingestellt. Dies liegt sicherlich auch darin begründet, das sich die entsprechenden Qualitätsparameter messtechnisch noch nicht online ermitteln lassen.

Das in diesem Kapitel diskutierte Beispiel hat insofern praktische Relevanz für die Entwicklung der Kühltechnik, als das Ansätze für eine modellbasierte Alternative zur aktuell verwendeten Technologie aufzeigt werden. Die hiermit qualifizierte Spritzkühlung deckt einen anderen Parameterbereich als die bereits erwähnten proprietären Höchstleistungskühlsysteme (MULPIC [WEC86] und Super-OLAC [OYY03]) ab und ist zudem frei zugänglich. Während die erwähnten Höchstleistungskühlsysteme eine maximale Abkühlrate zu realisieren haben, ermöglicht die Spritzkühlung eine definierte und im Rahmen des physikalisch möglichen auch homogene Abkühlrate.

3.3 Labordaten

Konventionelle Kühlstrecken basieren auf der Messung der Ein- und Auslauftemperatur, woraus dann ein mittlerer Wärmeübergangskoeffizient ermittelt werden kann. Als Kühltechnik kommt dort in der Regel die Laminarkühlung zum Einsatz, die das durchlaufende Material entweder einfach unter Wasser setzt ($\alpha \approx 1000$) oder räumlich inhomogen abkühlt. Die exakten lokalen Abkühlbedingungen in derartigen Kühlstrecken lassen sich weder rechnerisch noch experimentell einfach quantifizieren oder kontrollieren.

Anders stellt sich die Situation bei der Spritzkühlung dar. Wie hier kurz dargestellt wird, ist es im Labor möglich, den Wärmeübergangskoeffizienten als Funktion der Kühltechnik-Parameter zu messen, inklusive einer Bestimmung der Messgenauigkeit. Dies wurde hier für den Fall der Spritzkühlung durchgeführt [VSSW06a, VSSW06b, Vis07, WSW08a, WSW08b]. Die praktische Nutzung dieser Daten erforderte für diese Art von Labormessungen den Übergang von der qualitativen Abschätzung zur genauen Messung über weite Parameterbereiche.

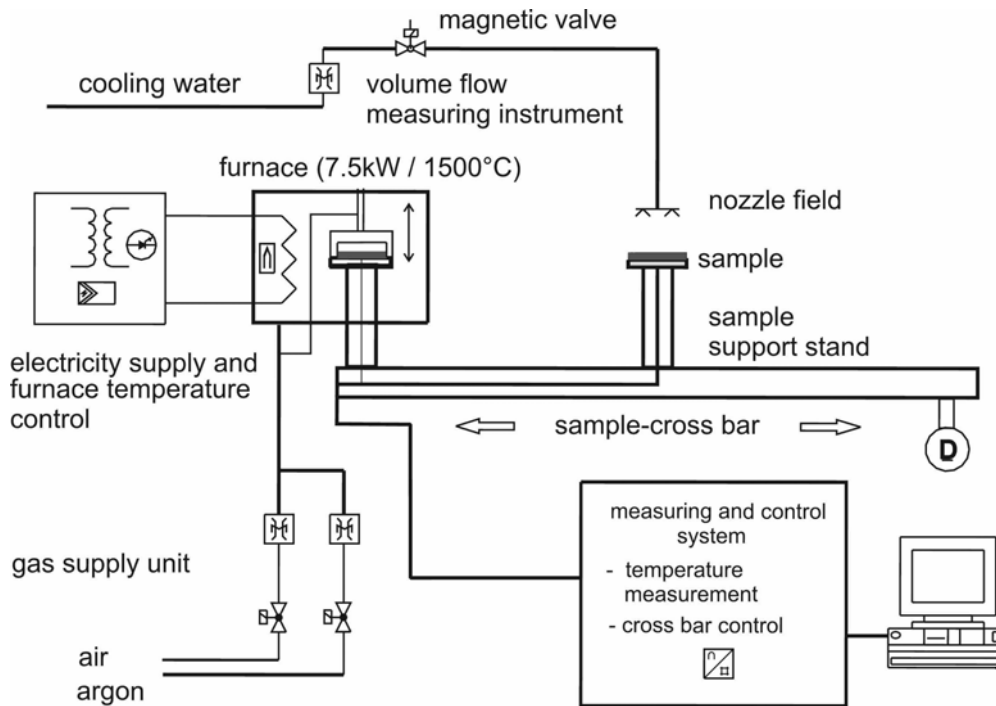


Abbildung 3.6: Versuchsaufbau zur Messung des Wärmeüberganges bei der Spritzkühlung (Details siehe [Vis07, WSW08a]).

Bei dem in Abbildung 3.6 skizzierten Versuchsstand am Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik der TU Clausthal wird eine mit Thermoelementen instrumentierte Probe zunächst in einem Ofen unter Schutzgas auf eine vorgegebene Starttemperatur erhitzt. Die Probe wird dann automatisch aus dem Ofen herausgefahren und definiert abgekühlt. Kühltechnische Parameter wie die Wasserbeaufschlagungsdichte können direkt am Ort der Probenabkühlung ermittelt werden. Wie in [Vis07] diskutiert, lässt sich bei Einhaltung einiger Vorgaben der Wärmeübergangskoeffizient α als Funktion der Oberflächentemperatur und der Wasserbeaufschlagungsdichte mit einer Genauigkeit von bis zu 8% bestimmen.

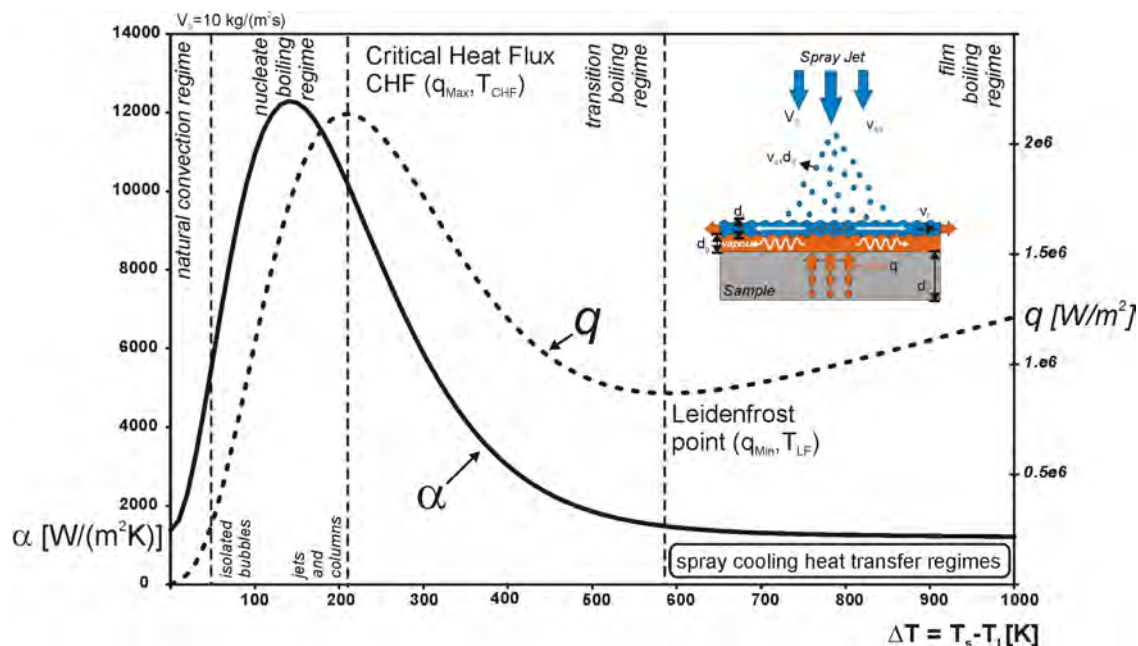


Abbildung 3.7: Wärmeübergang bei der Spritzkühlung (Nukiyama-Kurve [Nuk34], siehe [Vis07, WSW08a]).

Das Ergebnis dieser Labormessungen sind Nukiyama-Kurven, wie in Abbildung 3.7 skizziert. Diese wurden für Wasserbeaufschlagungsdichten V_S zwischen 4 und 30 kg/(m²s) gemessen [Vis07] und an eine Funktion angepasst [VSSW06b]. Diese Fit-Funktion beschreibt den Wärmeübergangskoeffizienten auf der Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur, der Wassertemperatur und der Wasserbeaufschlagungsdichte im gesamten Abkühlbereich (SI-Einheiten, [VSSW06b]):

$$\alpha(\Delta T, V_S) = 190 \pm 25 + \tanh\left(\frac{V_S}{8}\right) \times \left(140 \pm 4 \cdot V_S \left[1 - \frac{V_S \cdot \Delta T}{72000 \pm 3500}\right] + 3.26 \pm 0.16 \cdot \Delta T^2 \left\{1 - \tanh\left(\frac{\Delta T}{128 \pm 1.6}\right)\right\}\right) \quad (3.7)$$

Es ergibt sich die in Abbildung 3.8 dargestellte Funktion, die gegenüber älteren Arbeiten auch einen qualitativen Unterschied aufweist: Die stabile Filmverdampfung zeichnet sich nur noch für Wasserbeaufschlagungsdichten unter 10 kg/(m²s) durch einen konstanten Wärmeübergangskoeffizienten aus. Für Werte von $V_S > 30$ kg/(m²s) und Oberflächentemperaturen oberhalb von 1400 K sind weitere genaue Messungen erforderlich. Während der Effekt von Zunderschichten bereits untersucht wurde, ist der Wärmeübergang unter homogener Beaufschlagung großer Flächen ($A > 0.01$ m²) experimentell noch näher zu untersuchen. Bisherige Abschätzungen lassen allerdings kaum signifikante Abweichungen erwarten [WSW08a]. Es sei ferner darauf hingewiesen, dass der zum Beispiel von [Rei87, RJS89] dokumentierte Verdampfungskühlungseffekt nicht in der Fit-Funktion enthalten ist. Für kleine Wasserbeaufschlagungsdichten von $V_S < 5$ kg/(m²s) sind gegebenenfalls Modifikationen notwendig, die auch die in [PS04] beschriebenen Effekte besonders feiner Wassertropfen (Nebelkühlung) beinhalten sollten.

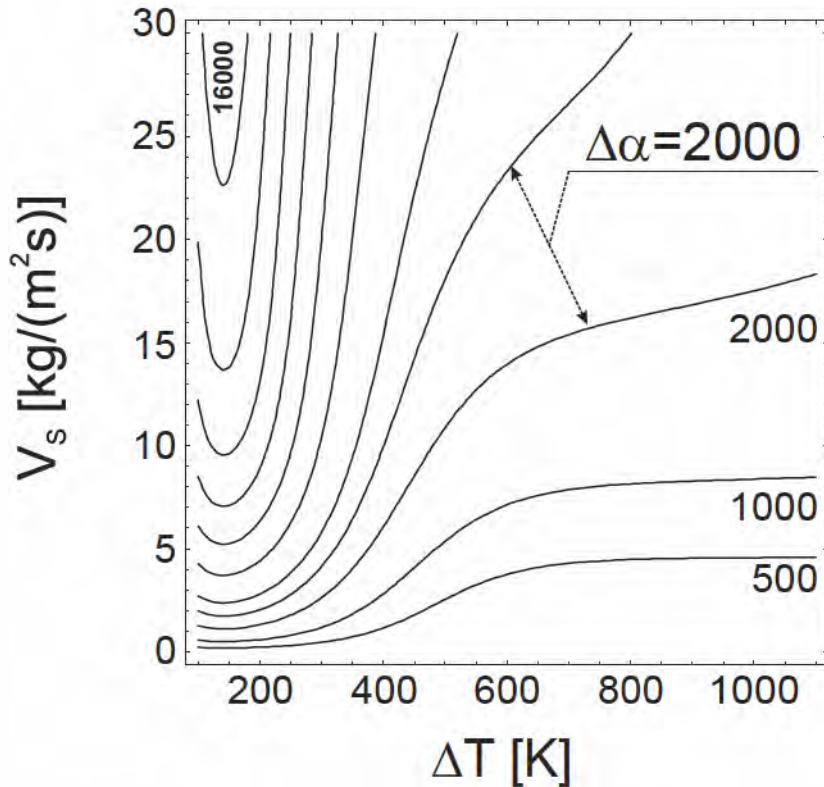


Abbildung 3.8: Konturdarstellung des Wärmeübergangskoeffizienten in der ΔT - V_s -Ebene für die Spritzkühlung [WSW08a].

Ferner ist eine unabhängige Messung mit Hilfe einer stationären Methode (siehe zum Beispiel [RJS⁺85, HCA⁺10]) sinnvoll, die jedoch zur Zeit am Aufwand und der fehlenden Genauigkeit dieser Verfahren scheitert.

3.4 Prozessmodell

Während die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Prozessmodelle aus der Literatur versuchen, die mittlere Wirkung der verwendeten Kühltechnik über Anpassungsparameter zu beschreiben, verwendet das hier beschriebene Modell relativ genau bekannte Labordaten und erreicht damit eine von der konkreten Kühlstrecke unabhängige Vorhersagefähigkeit.

Dazu wird mit der Wasserbeaufschlagungsdichte und Gleichung (3.8) der Wärmeübergangskoeffizient an der Oberfläche ermittelt, das heißt eine Randbedingung der Fourier'schen Differentialgleichung (3.5). Diese wird mit der Methode der Linien auf einem an der Oberfläche verfeinerten numerischen Gitter gelöst. Durch die Verwendung des Softwarepaketes Mathematica [Wol88, Mag14] wird eine numerische Lösung mit überprüfbarer Genauigkeit berechnet. Das Ergebnis sind die Abkühlkurven $T(z, t)$ (siehe zum Beispiel Abbildung 3.3), aus denen sich zum Beispiel die in Abbildung 3.9 dargestellten Abkühlraten berechnen lassen. Zur Quantifizierung des Verlaufes der Abkühlkurven lassen sich die in (3.3) und (3.4) definierten Größen CR und ΔCR berechnen. Somit löst das Prozessmodell die in Abschnitt 3.1.1

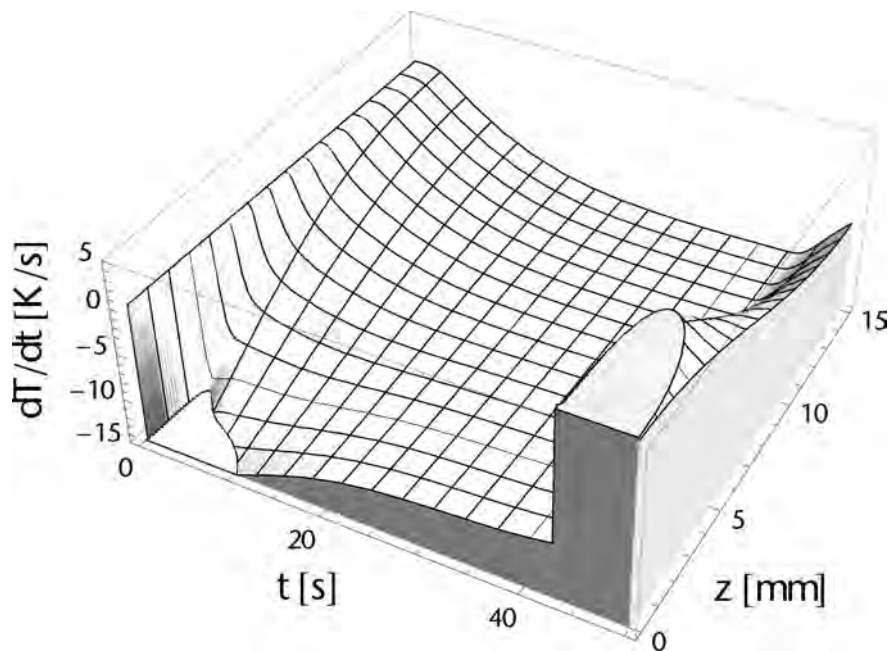


Abbildung 3.9: Lokale Abkühlrate als Funktion der Zeit t und der Tiefe im Blech (Oberfläche $z = 0$, Blechmitte: $z = 15\text{mm}$) [WSW09].

beschriebene physikalische Aufgabenstellung.

Eine denkbare Weiterentwicklung wäre neben den in Abschnitt 3.1 angesprochenen Erweiterungen eine *ab initio* Vorhersage des Wärmeübergangskoeffizienten als Funktion der Kühltechnikparameter. Im Bereich der Spritzkühlung ist dies nur im Bereich der Einzeltropfen möglich [SS09], da die auftretende Mehrphasenströmung mit sehr vielen Wassertröpfchen numerisch noch nicht beherrscht wird. Daher stellt die hier demonstrierte Kombination aus Labormessung und Modellierung nicht nur ein schönes Beispiel eines Prozessmodells dar, sondern zeigt zugleich die Grenzen der aktuell möglichen Kühlstreckenmodellierung auf. Eine interaktive Schnittstelle zu diesem physikalischen Prozessmodell findet sich unter www.prmc.de.

3.5 Inverses Prozessmodell

Für die in Abschnitt 3.1.2 beschriebene betriebliche Aufgabenstellung ist ein inverses Wärmeleitungsproblem zu lösen. Gesucht sind die Randbedingungen an der Oberfläche, die zu dem gewünschten Temperaturverlauf im Material führen – im Rahmen des physikalisch Möglichen (Abbildung 3.4).

Als Parameter dienen die gewünschte Auslauftemperatur T_{out} und die in Gleichung (3.3) und (3.4) definierten Größen CR und ΔCR . Hinzu kommt die minimal erlaubte Oberflächentemperatur $T_{S,\text{Min}}$, mit der zum Beispiel unerwünschte Gefügestände an der Oberfläche vermieden werden können. Der Parameter Einlaufgeschwindigkeit v_{in} dient nur der Modellanwendung, da intern mit der Zeit t gerechnet wird. Für eine Verdoppelung von v_{in} ist somit die Länge der Kühlstrecke ebenfalls zu verdoppeln und die Wasserbeaufschlagung entsprechend zu strecken.

Wie in Abbildung 3.10 veranschaulicht, ist nun eine Wärmeübergangsfunktion $\alpha(x)$ zu definieren und deren Verlaufparameter sind derart zu bestimmen, das der

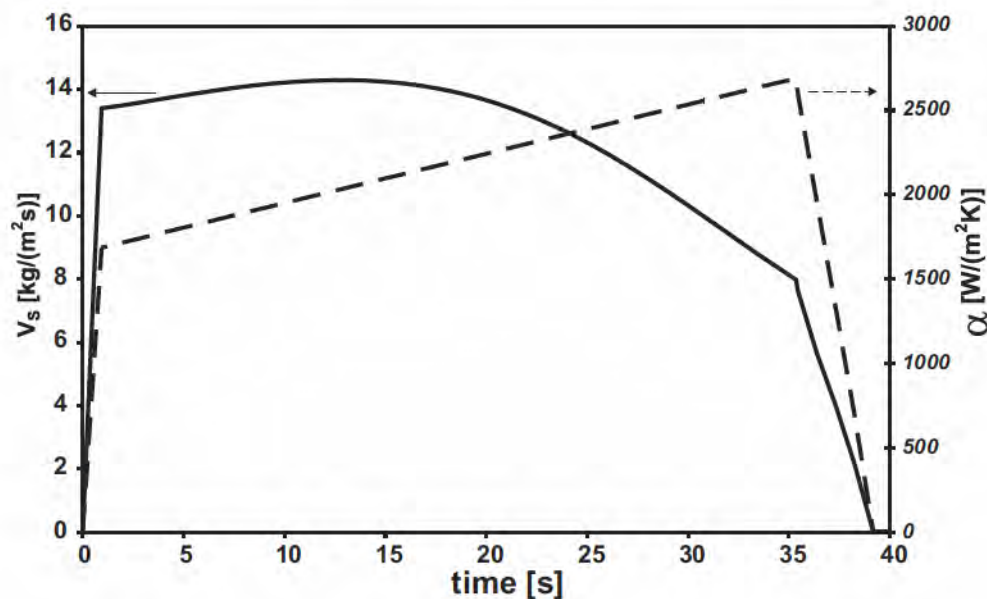


Abbildung 3.10: Berechnete Wasserbeaufschlagungsdichte V_S beziehungsweise Wärmeübergangskoeffizient α als Funktion der Abkühlzeit (oder Position in der Kühlstrecke bei 1 m/s Vorschubgeschwindigkeit) für die in Abbildung 3.3 dokumentierten Abkühlsergebnisse (30 mm Blech abgekühlt mit 10 K/s von 900 auf 500°C) [WSW09].

sich daraus ergebende $T(z, t)$ -Verlauf die gewünschten Zielgrößen T_{out} , CR und $T_{S, \text{Min}}$ genau trifft und dabei ΔCR minimiert. Aus dieser Funktion $\alpha(x)$ ist dann die Funktion $V_S(x)$ mittels numerischer Invertierung von Gleichung (3.8) zu berechnen. Dazu wird die Funktion $\alpha(x)$ zunächst durch die Länge der aktiven Kühlstrecke und einen Start- beziehungsweise Endwert bemustert. Für jeden so gewonnenen $\alpha(x)$ -Verlauf wird das physikalische Prozessmodell gelöst und aus der $T(z, t)$ -Funktion die Größen T_{out} , CR , ΔCR und $T_{S, \text{Min}}$ berechnet. Ein Optimierungsalgorithmus variiert nun $\alpha(x)$ so lange, bis die Zielgrößen getroffen werden. Ist das der Fall und bringt auch eine Verfeinerung der Bemusterung von $\alpha(x)$ keine den Aufwand rechtfertigenden Verbesserungen, so ist der optimale $\alpha(x)$ -Verlauf gefunden. Aus diesem wird dann mittels der impliziten Gleichung (3.8) die optimale Wasserbeaufschlagungsdichte $V_S(x)$ berechnet.

Ein Ergebnis findet sich in Abbildung 3.10. Zur optimalen Abkühlung von 30 mm dickem Grobblech mit 10 K/s in der Blechmitte ist somit bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 m/s eine 40 m lange Kühlstrecke mit einer zunächst leicht steigenden und dann fallenden Wasserbeaufschlagungsdichte von ca. 12 kg/(m²s) erforderlich. Zu diesem inversen Prozessmodell findet sich ebenfalls unter www.prmc.de eine interaktive Schnittstelle.

3.6 Modellanalyse

Das physikalische Prozessmodell zu analysieren sei dem Leser überlassen (*learning by doing*).

Während eine formal vollständige Modellanalyse einen erheblichen Aufwand darstellen würde, führen uns physikalisches Grundverständnis und Überlegungen zur praktischen Relevanz schnell zu den – bezogen auf dieses konkrete Prozessmodell – interessanten Fragestellungen.

Das inverse (Meta-)Modell zur Lösung der betrieblichen Aufgabenstellung bietet eine Vielzahl von Anknüpfungspunkten, die in Kapitel 2 vorgestellten Analysemethoden zu konkretisieren. Hier sollen nur diejenigen Aspekte angesprochen werden, die praktisch relevante Aussagen ermöglichen.

3.6.1 Sensitivitätsanalyse

Auch wenn die Kühltechnik den Wärmeübergang stark schwanken lassen kann, die Auswirkungen im Material werden durch die Natur der Wärmeleitung (parabolische Differentialgleichung) schnell gedämpft. Eine Sensitivitätsanalyse kann trotzdem interessante Ergebnisse liefern. Während sich bei konstantem Wärmeübergangskoeffizienten eine Schwankung in der Einlauftemperatur linear auf die Auslauftemperatur auswirkt, kann der Verlauf der Nukiyama Kurve (Leidenfrost Phänomen [Lei56, Lei66]) zu einer nichtlinearen Verstärkung von Inhomogenitäten führen. Dies ist genauer zu untersuchen, sofern konkrete Anwendungen des hier beschriebenen Modells im entsprechenden Temperaturbereich der Nukiyama-Kurve liegen.

3.6.2 Modellvalidierung

Während komplexe Modelle, zum Beispiel aus dem Bereich der CFD ohne experimentelle Validierung wenig Nutzen und Akzeptanz erfahren, wird das hier verwendete physikalische Prozessmodell sicherlich auch ohne weitere Überprüfung seiner Gültigkeit akzeptiert, da weder an der Gültigkeit der Grundgleichungen noch an deren Anwendbarkeit Zweifel begründbar sind. Die Fourier'sche Gleichung stellt sicherlich eine Näherung dar [Ver58, MT73, WCG10] – aber eben eine extrem gute. Das schwächste Glied in der Kette wird bei jeder experimentellen Validierung die Messung des Wärmeübergangskoeffizienten sein. Da die Lösung der Wärmeleitungsgleichung ebenfalls mit fast beliebiger Genauigkeit möglich ist, bleiben als Fehlerquellen vor allem Messfehler bei den Transportkoeffizienten und die energetischen Auswirkungen von Umwandlungskinetiken im Material.

3.6.3 Modellbewertung

Das hier als besonders einfaches Beispiel herangezogene Prozessmodell zeigt eine hohe Performanz, ist öffentlich zugänglich und von akzeptabler Komplexität. Die Anwender sind nun an der Reihe, ihre Erfahrungen zu publizieren.

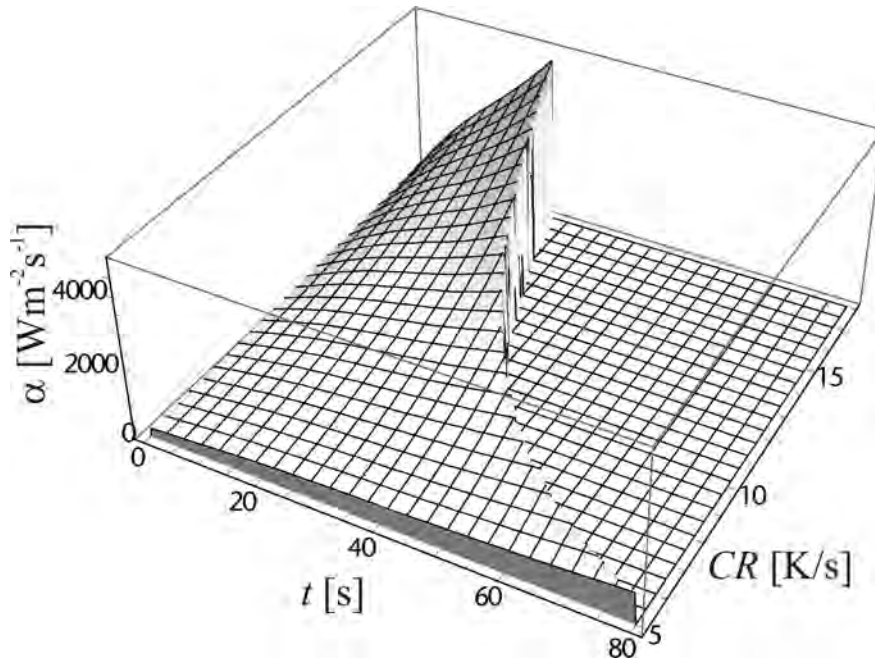


Abbildung 3.11: Optimale Wärmeübergangsfunktion $\alpha(t)$ für 30 mm dickes Blech abgekühlt mit der Rate CR von 900 auf 500°C (eine mittlere Abkühlrate in Blechmitte von mehr als ≈ 18 K/s ist physikalisch nicht möglich) [WSW09].

3.7 Optimale Anlagenauslegung

Die optimale Auslegung einer Kühlstrecke hängt von der Menge der zu optimierenden Parametertupel p_k (bezogen auf das betriebliche Prozessmodell) ab. Für diese können vorab optimale Verläufe des Wärmeüberganges berechnet werden. Da die Abkühlgeschwindigkeit oft nur grob vorgegeben ist, macht es hier zusätzlich Sinn, diese – wie in Abbildung 3.11 – als freien Parameter zu betrachten. Für eine konstante Durchlaufgeschwindigkeit von 1 m/s, eine Materialdicke von 30 mm und eine Abkühlung von 900 auf 500 °C lassen sich die optimalen $\alpha(x)$ -Verläufe so darstellen, das auch die Relation zur physikalisch möglichen maximalen Abkühlrate deutlich wird (Abbildung 3.11). Mit Hilfe dieser Darstellungen können dann kritische Parametertupel identifiziert werden. Die Auslegungsparameter Anlagenlänge, Düsenzahl, Verfah- und Regelbereich lassen sich für eine Kühlstrecke dann derart festlegen, das alle Kühlaufgaben möglichst optimal erfüllt werden können.

Es wird schnell klar, das die Spritzkühlung als Kühltechnik immer dann eine gute Wahl darstellt, wenn die physikalisch möglichen Abkühlgeschwindigkeiten nicht ganz erreicht werden müssen. Dies verdeutlicht auch Abbildung 3.4. Lediglich der Bereich zwischen der $\alpha = 4000$ W/(m²K) und der Wärmeleitungsgrenze ($\alpha \rightarrow \infty$) ist mit der Spritzkühlung kaum erreichbar. Hier finden dann Wasserstrahl-basierte Technologien ihren Einsatz, zu denen allerdings nur wenig wissenschaftlich belastbare Daten vorliegen.

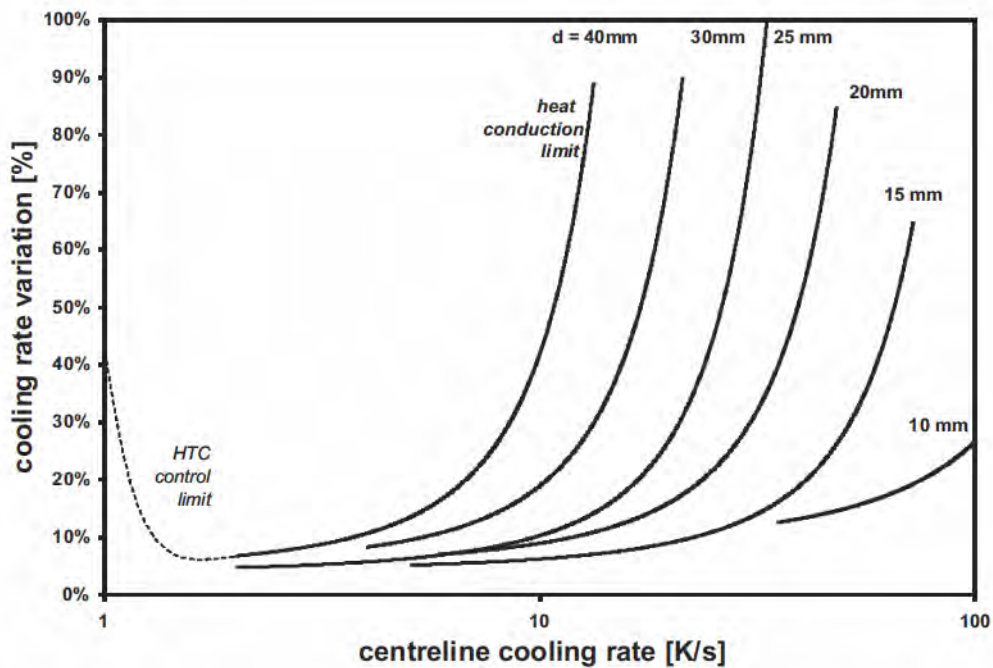


Abbildung 3.12: Verbleibende Variation der Abkühlrate bei optimierter Abkühlung als Funktion der Abkühlrate für verschiedene Blechdicken [WSW09].

3.8 Optimale Betriebsparameter

Für Materialstärken unter 10 mm und Abkühlraten oberhalb einiger K/s erscheint der hier verfolgte Ansatz prinzipiell unproblematisch. Durch Einstellung der jeweils optimalen Wasserbeaufschlagungsdichte $V_S(x)$ kann eine homogene Abkühlung realisiert werden. Die verbleibende, durch die endliche Wärmeleitfähigkeit des Materials bedingte, Grenze und Variation der Abkühlrate (bei optimaler Abkühlung) ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Selbst wenn die maximal physikalisch mögliche Abkühlrate (als Mittelwert) realisierbar ist, so beinhaltet diese immer eine signifikante Abweichung. Da in der Regel eine möglichst einheitliche Temperaturführung gewünscht wird, stellt die Wärmeleitungsgrenze im Grobblechbereich oft die wesentliche Einschränkung dar. Die Umsetzung besonders kleiner Abkühlraten wird ferner unter Umständen durch die Regelbarkeit der Kühltechnikparameter (hier V_S) beeinflusst.

3.9 Fazit und Diskussion

Am Beispiel einer Durchlaufkühlstrecke mit Spritzkühlung wurde versucht, die für ein praktisch relevantes Prozessmodell wesentlichen Punkte zu veranschaulichen:

- Nicht alle Details eines Prozesses lassen sich vorausberechnen. Erst eine Unterteilung in berechenbare und im Labor experimentell beherrschbare Teilsysteme führt zu einem praktisch relevanten Modell des realen Prozesses.
- Eine Prozessmodellierung auf der Basis eines physikalischen Prozessverständnisses kann zu Ergebnissen führen, die durch einen rein regelungstechnischen

Ansatz nicht zu erzielen sind. Hier zeigt sich die qualitative Bedeutung der Modellbasierten Regelung.

- Physikalische Modelle liefern Aussagen in Kausalitätsrichtung – welche Wirkung hat eine bestimmte Ursache? Betriebliche Fragestellungen erfordern in der Regel deren Invertierung – wie ist eine Ursache zu gestalten um eine bestimmte Wirkung zu erzielen?

Aus der Sicht der Kühltechnik lässt dieses Beispiel viel Raum für Erweiterungen, die jedoch hier zugunsten eines leicht verständlichen Gesamtbildes keine Berücksichtigung fanden:

- Es wurde nur die Spritzkühlung berücksichtigt. Andere Kühltechnologien können analog über deren Wärmeübergangskoeffizienten als Funktion der Kühltechnikparameter berücksichtigt werden.
- Das Materialmodell war stark vereinfacht (konstantes λ und c_p), hier sind Erweiterungen von einem $\lambda(T)$ und $c_p(T)$ bis hin zu einer detaillierten Umwandlungskinetik denkbar – ohne das allerdings eine qualitative Änderung der Ergebnisse zu erwarten ist.
- Die Annahme eines rein vertikalen Wärmetransportes kann zugunsten einer mehrdimensionalen Rechnung aufgegeben werden, was allerdings nur für lateral inhomogene Kühltechnologien zu signifikant anderen Ergebnissen führen wird.
- Die verwendete, aus experimentellen Daten gewonnene, $\alpha(V_S, \Delta T)$ -Funktion kann experimentell noch genauer ermittelt werden, gegebenenfalls unter Einbeziehung weiterer Parameter.
- Die Validierung des Modells würde von der Offenlegung einer experimentellen Verifikation in einer realen industriellen Kühlstrecke profitieren.

Aus der Sicht der Prozessmodellierung sei vor allem die fehlende Vollständigkeit der Modellanalyse genannt. Es ist jedoch nachvollziehbar, dass eine vollständige Modellanalyse eine riesige Menge an Daten liefert (zum Beispiel Sensitivitäten), deren Erkenntniswert zweifelhaft ist. Besser ist es immer ein Prozessmodell – wie hier geschehen – zunächst in Bezug auf seine konkreten Aussagen genauer zu untersuchen. Prinzipiell sind jedoch alle Ein- und Ausgänge zu berücksichtigen. Darauf wurde hier verzichtet, da bezüglich der Grundlage – Wärmeleitung im Festkörper – keine prinzipiellen Zweifel bestehen. Weitere Aspekte der (Meta-)Modellanalyse werden nach der zunächst notwendigen Bereitstellung der wissenschaftlichen Grundlagen in den Kapiteln 7 und 9 an Hand konkreter Beispiele untersucht.

Kapitel 4

Physikalische Grundlagen der Prozessmodellierung

Die genaue Schärfe der Mathematik aber darf man nicht für alle Gegenstände fordern, sondern nur für die stofflosen. Darum passt diese Weise nicht für die Wissenschaft der Natur, denn alle Natur ist wohl mit Stoff verbunden.

(Aristoteles)

Aus Kapitel 2 sind uns nun die detaillierten Anforderungen an ein Prozessmodell bekannt. In Kapitel 3 wurde an einem Beispiel verdeutlicht, wie eine effiziente pragmatische Vorgehensweise schnell zu relevanten Ergebnissen führt. Es stellt sich nun die Frage nach den naturwissenschaftlichen Grundlagen. Diese werden immer dann benötigt, wenn ein Modell einen Prozess auf der Grundlage von Naturgesetzen vorhersagen soll.

Da Prozessmodelle in Form von Rechnerprogrammen realisiert werden, basieren sie zunächst auf der Informatik, speziell der Softwaretechnik [Bal08]. Hier werden in der Regel gängige Algorithmen und Datenstrukturen verwendet [Wir86, OW12]. In der Wissenschaft wird die Prozessmodellierung jedoch nicht als reine *data mining* Anwendung betrachtet und es wird auf der Basis von Naturgesetzen nach einer Beschreibung des Prozesses gesucht. Insbesondere bei Hochtemperaturprozessen ist es oft möglich, auf naturwissenschaftlicher Grundlage ein lösbares mathematisches Modell des gesamten Prozesses oder eines Teilprozesses zu konstruieren. Von diesen Grundlagen handelt dieses Kapitel. Besteht das Prozessmodell im Wesentlichen aus einer mathematisch formulierten Problemstellung, die analytisch oder mit Hilfe von Standardverfahren der numerischen Mathematik [SK04] gelöst wird, so wird oft von einem *mathematischen Modell* gesprochen. Für metallurgische Prozesse liefert die Literatur einen Eindruck von der historischen Entwicklung und dem aktuellen Stand der Technik [Oet73, SEB88, SLR⁺97, IIW00, Spi01, ME10].

Der induktive Ansatz der Physik und der mathematischen Modellierung liefert zunächst einmal Prozessverständnis und Grundgleichungen. Für die deduktive Erstellung von Prozessmodellen, die konkrete Aufgabenstellungen zu erfüllen haben, lässt sich daraus jedoch nicht immer ein vorhersagefähiges Modell gewinnen. Es liegt an der Natur vieler Prozesse selbst, das eine einheitliche mathematische Beschreibung und die Umsetzung in numerisch effektive Modelle durchaus einen Zielkonflikt dar-

stellen. Die Grundgleichungen können zwar aufgestellt werden, erlauben jedoch mit endlichem Aufwand keine Konstruktion konkreter Lösungen. Ferner können Randbedingungen und Kopplungen nicht bekannt sein oder sich erst im Prozessverlauf herausbilden, oder der direkte Simulationsaufwand ist nicht darstellbar.

In der Praxis werden an Stelle einfacher Gleichungslöser zunehmend *black-box*-Umgebungen verwendet, die den Lösungsweg nicht mehr für jeden offen legen. Ein unscharfes Gesamtbild kann sich für den einzelnen Beteiligten zudem als emergente Eigenschaft der Team basierten Modellentwicklung ergeben, die mit immer mehr Aufwand an Arbeitszeit und (Software-)Technologie die Komplexität der Prozesse zu beherrschen versucht.

Auch ohne die Illusion einer prinzipiell richtigen – auf unbezweifelten Grundgleichungen basierenden – Modellierung lässt sich ein Prozessmodell als Ganzes mit den in Kapitel 2 vorgestellten Methoden entwerfen und untersuchen. Diese *top down* Herangehensweise gestattet die Validierung und Parametrierung eines Prozessmodells, unabhängig davon, ob dieses nur als ausführbares Programm oder als dokumentierter Quelltext vorliegt.

Prozessmodelle, die nur aus den über den Prozess vorliegenden Messwerten generiert werden, wurden bereits in Abschnitt 2.15 diskutiert. In der Hochtemperaturverfahrenstechnik lassen sich in der Regel viele wichtige Prozessgrößen gar nicht, nur ungenau oder mit hoher zeitlicher Verzögerung bestimmen, so dass der Versuch einer automatischen Modellgenerierung aus den Messdaten oft nicht zielführend ist. Letztere würde auch die Entwicklung und Optimierung der Prozesse nicht unterstützen (fehlende Extrapolationsmöglichkeiten). Damit ist nicht gesagt, dass es keine sinnvolle Verknüpfung von physikalischer und datenbasierter Modellierung gibt.

Mit einer verbesserten Anlageninstrumentierung können Laborexperimente durch Anlagendaten ergänzt werden. So ergeben physikalische und mathematische Modelle sowie moderne Simulationsumgebungen und Algorithmen zusammen einen erweiterten Werkzeugkasten, aus dem der Prozessmodellierer schöpfen kann. Ziel ist dabei – wie in Kapitel 3 demonstriert – eine optimale *Heuristik*, in die sowohl experimentelle Daten als auch numerische Berechnungen einfließen.

Die Identifikation von relevanten *Naturgesetzen* bleibt die wesentliche Grundlage, da diese in der Regel eine optimale Kompression der zu verarbeitenden Informationen ermöglichen. Ähnlich wie in den Beispielen versuchen die meisten erfolgreichen Prozessmodelle zunächst den Prozess auf der Basis von fundamentalen Naturgesetzen zu beschreiben, als Ganzes (was selten gelingt) oder in klar abgegrenzten Teilsystemen. Die physikalischen Grundlagen dazu stellt dieses Kapitel dar. Zusätzlich sind die ingenieurwissenschaftlichen Grundlagen heranzuziehen, wie sie in Kapitel 5 vorgestellt werden. Diese versuchen eine Beschreibung der (Teil-)Systeme auf einer höheren Entitätsebene und ermöglichen somit eine weitere Vereinfachung (gegebenfalls zu Lasten der Allgemeingültigkeit). Beide Grundlagenebenen gemeinsam gestatten dann – wie in dem Beispiel von Kapitel 3 – die zielführende Konstruktion eines Prozessmodells aus Teilmodellen, die in der Regel auf mathematischen Modellen, Laborexperimenten oder ingenieurwissenschaftlich ermittelten Korrelationen beruhen.

In der Darstellung wird besonderer Wert auf eine konsistente Beschreibung gelegt. Es wird versucht, gegebenenfalls auch Gültigkeitsbereiche aufzuzeigen und auf mögliche Schwierigkeiten hinzuweisen. Die Auswahl der behandelten Themen rich-

tet sich nach einer aus der Erfahrung abgeleiteten Relevanz, zusätzlich wird auf die Literatur verwiesen. So wird angestrebt, die bisherigen Standardwerke (zum Beispiel [SEB88, SLR⁺97, IIW00, ZPK07, ME10]) für die Hochtemperaturverfahrenstechnik nutzbar zu machen und um den aktuellen Stand der Technik zu ergänzen. Während früher ein konkreter Prozess im Vordergrund stand, ermöglichen die heute zur Verfügung stehenden Softwarewerkzeuge einen Verzicht auf problemspezifische Numerik und holistische Betrachtungsweisen gewinnen an Bedeutung.

In den letzten Dekaden hat sich der Fokus der Prozessmodellierung verschoben. Die numerischen Lösungsverfahren für die sich ergebenden mathematischen Modelle sind unspezifisch und nicht Gegenstand dieser Arbeit. Hier ist im Einzelfall zu entscheiden, ob ausgehend vom aktuellen Stand der Technik in der numerischen Mathematik, individuelle Lösungsalgorithmen überhaupt notwendig sind, oder ob auf die breite Palette technisch wissenschaftlicher Softwarebibliotheken zurückgegriffen werden kann.

Um dem Leser ein belastbares Gesamtbild zu verschaffen werden im nächsten Abschnitt zunächst einige Paradigmen diskutiert. Danach folgen die wichtigsten Teilgebiete und in Abschnitt 4.9 einige ganzheitliche Sichtweisen. Wesentliches Auswahlkriterium für das dargestellte Material ist die konkrete Anwendbarkeit, die durch Publikationen belegt sein sollte. Die historische Entwicklung kann durchaus einen guten Leitfaden zur Darstellung des Materials darstellen, zum Beispiel in [KP98]. Es ist jedoch immer auch Aufgabe der Wissenschaft eine möglichst kompakte Darstellung mit einer einheitlichen konsistenten Nomenklatur und Begriffsbildung zu entwickeln. Überkommene Begrifflichkeiten werden nur dann erläutert, wenn es für das Verständnis der Literatur zwingend notwendig erscheint. Auch wenn die Nomenklatur vereinheitlicht wurde, so gehören doch viele der in diesem Kapitel angegebenen Zusammenhänge zur physikalischen Grundausbildung. Es wurde dann darauf verzichtet, die jeweilige wissenschaftliche Priorität zu recherchieren.

4.1 Paradigmen physikalisch motivierter Modelle

Rein rationalistisches Denken, auch Kartesianismus genannt, sieht die Welt im Sinne eines Uhrwerkes und führt zu einem übertriebenem Reduktionismus. Auch wenn die Existenz von Entitätenklassen [OP58] nicht geleugnet wird, so wird oft angenommen, das eine genügend genaue Kenntnis der grundlegenden Naturgesetze, eine Determiniertheit höherer Entitätsebenen ermöglichen würde. Eine derartige *Weltformel* wäre für die uns umgebende Welt wohl die zeitabhängige Schrödingergleichung [LP00],

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \mathcal{H} |\Psi\rangle \quad (4.1)$$

mit dem Hamilton-Operator \mathcal{H} eines Systems von N_e Elektronen (Position r_j , Masse m) und N_i Atomkernen (Position R_α , Masse M_α):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_j \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_j - \vec{R}_\alpha|} \\ & + \sum_{j \ll k} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} + \sum_{\alpha \ll \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} . \end{aligned} \quad (4.2)$$

Diese ist zwar durchaus auch für mehr als 2 Atome numerisch lösbar, der Aufwand verhindert jedoch schon bei mehr als einem Dutzend Atomen genaue Lösungen und es ist mehr als fraglich, ob es mit Hilfe von Näherungsverfahren je gelingt auch nur die grundlegenden thermodynamischen Daten einfacher Mischphasen so genau vorherzusagen, das eine Messung überflüssig wird. Es zeigt sich schnell, das Näherungsverfahren immer dort die geringste Zuverlässigkeit zeigen, wo es gerade auch an verlässlichen experimentellen Daten fehlt [LP00]. Begriffe wie *ab-initio* und Mehrskalenmodellierung verlangen nach einer zielführenden Interpretation (siehe Abschnitt 8.4 und [Wen00]) um nicht durch Modelle ohne jede Vorhersagekraft diskreditiert zu werden und in der Schublade der politischen Schlagwörter zu landen.

Aus der Sicht der Komplexitätstheorie [NP89] ist die konstruktivistische Hypothese nicht relevant [Lau07]. Eine Weltformel minimiert lediglich die algorithmische Komplexität auf Kosten maximaler logischer Tiefe, das heißt beliebig großen Rechenaufwands. Auf jeder Entitätsebene gibt es Weltformel-Kandidaten¹, es existiert jedoch keine deduktive Verknüpfung zwischen den Ebenen, die es zum Beispiel ermöglicht mit Hilfe der Schrödingergleichung die hydrodynamische Turbulenz zu erklären. Jede Fulguration eines emergenten Phänomens in einem selbstorganisierten System lässt sich durchaus mathematisch beschreiben oder simulieren – jedoch in der Regel nicht durch die Lösung von Grundgleichungen, die nur auf darunter liegenden Skalen nützlich sind.

Wesentliche Aufgabe physikalisch motivierter Modelle ist die näherungsweise Abbildung der Realität (insbesondere dem messtechnisch erfassbaren Teil) durch ein mathematisches Modell, welches mit möglichst geringem Aufwand (in der Regel numerisch) näherungsweise gelöst werden kann. Wir haben es dabei mit zwei Näherungsschritten zu tun: Im ersten Schritt wird die Realität idealisiert – so beinhalten auch nichtlineare Modelle oft lineare Näherungen. Im zweiten Schritt werden die mathematischen Modelle näherungsweise numerisch gelöst um zu überprüfbareren Aussagen

¹zum Beispiel liefert die irreversible Thermodynamik Grundgleichungen für die Makroskopische Ebene.

zu kommen. Hier können wiederum Diskretisierungsfehler, Rundungsfehler und prinzipielle Probleme numerischer Näherungsverfahren wie zum Beispiel die Steifigkeit von Differentialgleichungen [Dah63] auftreten. Daher ist in allen Arbeitsschritten besondere Sorgfalt geboten:

A. Mathematische Formulierung

Die mathematische Formulierung der physikalischen Grundgleichungen muss eine Lösung besitzen, die die vorherzusagenden Daten genau genug wiedergibt. Ein Modell, welches (in Teilbereichen) von stationären Verhältnissen ausgeht, kann instationäre Prozesse unter Umständen nicht korrekt beschreiben. So sind Strömungen in der Regel instationär, werden jedoch oft als stationär betrachtet um den Aufwand für Berechnung und Auswertung zu verringern. Besonders zu beachten sind auch die (impliziten) Annahmen, zum Beispiel ein unter Umständen gar nicht vorhandenes makroskopisches thermodynamisches Gleichgewicht (siehe Abschnitt 4.3). Viele Kontinuumsmodelle sind zwar mathematisch korrekt formuliert, jedoch mit endlicher numerischer Genauigkeit nur sehr schwer zu behandeln. Als Beispiele seien hier Raumladungen, hohe Dichteunterschiede bei Mehrflüssigkeitsmodellen, oder auch die Fluid-Struktur-Wechselwirkung bei Erstarrungsvorgängen genannt. In der Regel führt eine zu allgemeine mathematische Beschreibung zu Grundgleichungen, deren numerische Lösung mit endlichem Entwicklungs- und Rechenaufwand nicht realisiert werden kann. Ferner lassen sich *steife* Probleme (mit sehr unterschiedlichen Skalen) nur im Bereich der gewöhnlichen Differentialgleichungen numerisch einigermaßen beherrschen.

B. Anfangs- und Randbedingungen

Für die gewählte mathematische Formulierung der physikalischen Grundgleichungen müssen Anfangs- und Randbedingungen bestimmbar sein. Viele orts aufgelöste Modelle verlangen detaillierte Anfangs und Randbedingungen, die messtechnisch (noch) nicht ermittelt werden können. Dies kann auch ein Hinweis auf schlecht gewählte (Teil-)Systemgrenzen sein. Bei einigen Hochtemperaturprozessen können zum Beispiel die Reststoffmengen im Ofensystem zu Beginn einer Charge nur schwer bestimmt werden (Sumpfsproblematik, siehe Kapitel 9). Nicht nur bei Strömungsphänomenen ist deshalb eine genaue Analyse der Sensitivitäten bezüglich der Anfangs- und Randbedingungen erforderlich.

C. Messgenauigkeiten

Die Genauigkeit von Messdaten, die (zum Beispiel über die Parametrierung) in das Modell eingehen, muss unter Berücksichtigung der jeweiligen Sensitivität der Genauigkeit der gewünschten Vorhersage entsprechen. Wenn in ein Modell gemessene thermodynamische oder kinetische Daten eingehen, so ist mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse zu klären, inwieweit die Genauigkeit der Messung dieser Daten ausreicht. Messungen ohne nachvollziehbare Angaben zur Genauigkeit sind nicht oder nur mit äußerster Vorsicht zu verwenden.

D. Rechengenauigkeiten

Die numerische Lösung der mathematischen Teilprobleme muss unter Berücksichtigung der Sensitivität (bezüglich der Numerikparameter) die Genauigkeit der gewünschten Vorhersage widerspiegeln. Als Numerikparameter treten oft räumliche und zeitliche Diskretisierungen auf. Es ist im Einzelfall zu untersuchen, inwieweit diese das Ergebnis beeinflussen. Numerische Verfahren, die in der diskretisierten Form die zugrundeliegenden Erhaltungsgleichungen nicht erfüllen sind mit besonderer Vorsicht zu behandeln (siehe Literaturangaben in Abschnitt 6.3). Partielle Differentialgleichungen lassen sich oft nur unter Verwendung Lösungsadaptiver Diskretisierungen mit guter Genauigkeit ($10^{-1} \dots 10^{-3}$ im 3D-Fall) lösen [Roa97, SV10]. Diese Tatsache führt zu einem Rauschen in den Ergebnissen, welches im Modelleinsatz beispielsweise entsprechende Optimierungsalgorithmen erfordert. Dahingegen können gewöhnliche Differentialgleichungen nur für den Fall sehr steifer Systeme schlechter als mit der 100-fachen Maschinengenauigkeit gelöst werden.

E. Algorithmen

Die Algorithmen, welche als Gesamtheit das Prozessmodell repräsentieren, müssen die Genauigkeit der gewünschten Vorhersage zulassen. Auch zwei gute Teilmodelle können im Rahmen eines Gesamtmodells numerisch schwer miteinander zu verkoppeln sein, so dass die Lösung nur mit erheblichem Aufwand gelingt. Dies gilt zum Beispiel für die Kopplung von chemischen Reaktionskinetiken mit Strömungsproblemen in der Verbrennungstechnik [MSWO07] und bei der selbstkonsistenten Berechnung von Gasentladungen [Wen00].

F. Modellkomplexität

Die rechnerische Komplexität (logische Tiefe, Rechenaufwand) muss die gewünschte Vorhersage praktisch zulassen. Ein bekanntes Beispiel ist die Wettervorhersage: Dort muss auf Basis der Vortagesdaten das Wetter des folgenden Tages innerhalb weniger Stunden vorausberechnet werden – die Wettervorhersage wird vor dem Wetter selbst benötigt (siehe Abschnitt 6.3). Durch Parallelisierung lässt sich das Problem der Rechenzeit lindern, wobei jedoch ein erheblicher Aufwand an Softwareentwicklung und Hardwareeinsatz zu betreiben ist.

4.2 Reale Systemzustände

Der physikalische Begriff Phase wird in Abschnitt 4.3 genauer definiert. Zur Beschreibung realer Systeme wird dieser Begriff oft auch für einen Aggregatzustand (feste Phase) verwendet und es werden Systeme beschrieben, die sich als Ganzes *nicht* im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Bei Hochtemperaturprozessen spielen ferner kolloide Mischungen von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern eine besondere Rolle. Wie in Tabelle 4.1 zu erkennen, ist eine vollständige Löslichkeit (*sol*) eher die Ausnahme. Es treten Systeme auf, deren Zusammensetzung und Zustand örtlich und zeitlich variiert. Oft kann zumindest von einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen werden (siehe Abschnitt 4.3.13.1). Die Charakterisierung dieser Mischungen ist wesentlich aufwendiger als die einfache Beschreibung

<i>Hauptkomponente:</i>	Fest	Flüssig	Gas	Plasma
Fest in ...	Schüttung, heterogene Werkstoffe	Dispersion, Suspension, Schlacke	Aerosol, Rauch, Staub	staubiges Plasma
Flüssig in ...	Gele, Breie, Gewebe	Emulsion, Dispersion	Nebel, Aerosol	Plasma- spritzen
Gas in ...	Schaumstoff, Isolierstoff ...	Schaum, Blasenschwarm, (<i>sol</i>)	(<i>sol</i>)	(<i>sol</i>)

Tabelle 4.1: Formen von komplexen Mehrphasensystemen.

eines thermodynamischen Zustandes. Es ist im Einzelfall zu entscheiden, welche Größen relevant sind und welche für den Ablauf der betrachteten Prozesse keine Rolle spielen. Auch die Endprodukte von Hochtemperaturprozessen können oder sollen sich oft fernab vom vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Je näher ein Prozess am Endprodukt liegt, um so größer ist in der Regel der Bedarf für eine korrekte Charakterisierung. Diese kann nur entfallen, wenn sie den weiteren Prozessverlauf nicht signifikant beeinflusst. Das Beispiel der metallurgischen Schlacken zeigt, dass sich selbst bei Temperaturen um 2000 K die thermodynamischen Gleichgewichte nicht vollständig von selbst einstellen. Immer wenn feste Phasen vorhanden sind können langsame Diffusionsprozesse die Ausgleichsprozesse stark behindern. Prozesse in dispersen Mischungen vieler unterschiedlicher Phasen sind in der Regel von Grenzflächen bestimmt und die thermodynamischen Gleichgewichte (sofern überhaupt bekannt) geben lediglich die Richtungen der Ausgleichsprozesse an. Einige der Kategorien aus Tabelle 4.1 werden nun näher erläutert.

4.2.1 Fest in Fest: Heterogene Werkstoffe

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik dienen viele Prozesse der Herstellung von Werkstoffen. Diese stellen in der Regel eine heterogene Mischung unterschiedlicher Phasen dar. Lediglich im Turbinenbau und der Halbleitertechnik werden auch Einkristalle verwendet. Diese und viele Legierungen und Keramiken können sich – als makroskopische Körper – durchaus nahe am thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Oft werden die gewünschten Eigenschaften jedoch erst über Abweichungen vom makroskopischen thermodynamischen Gleichgewicht erzielt. So liegen viele Werkstoffe bei Raumtemperatur in metastabiler Form vor. Ein bekanntes Beispiel sind metallische Gläser, die durch Erhitzen auskristallisieren und damit ihre Eigenschaften auch qualitativ ändern. Sind die Eigenschaften unabhängig von der Raumrichtung, so spricht man von isotropen Eigenschaften. Prozessmodelle treffen oft vereinfachende Annahmen in Bezug auf die Rolle der inneren Oberflächen oder Anisotropien.

4.2.2 Fest, Flüssig und Gasförmig in Fest: Schüttungen

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik werden oft Gas durchströmte Schüttungen eingesetzt. Das wichtigste Beispiel ist sicher der Hochofen zur Roheisenerzeugung.

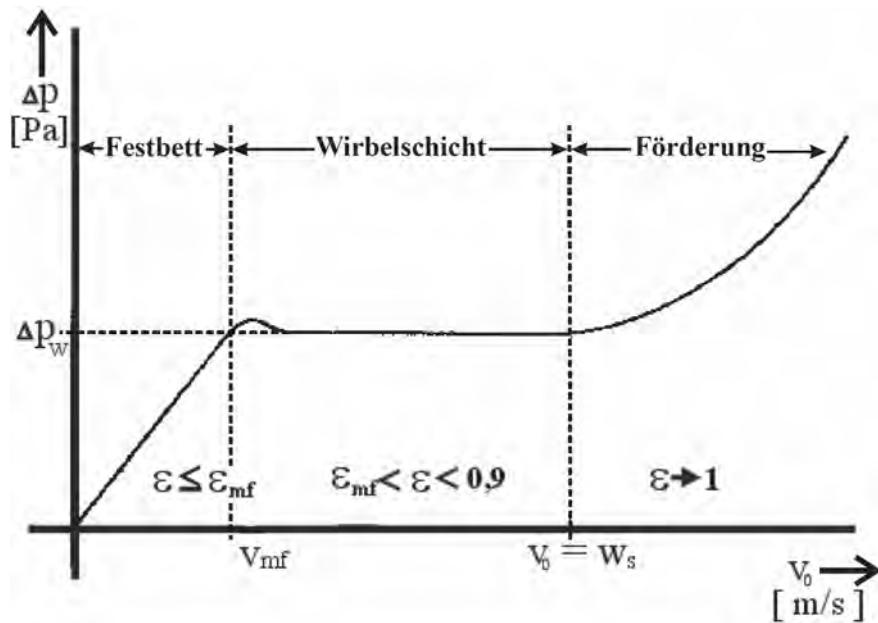


Abbildung 4.1: Druckverlust in einer Wirbelschicht [LR92].

Hier kommt es primär auf die Gasdurchlässigkeit der Schüttung an, zusätzlich bestimmen die lokalen Temperaturen, Zusammensetzungen und Schüttgutparameter den Prozessverlauf.

Die Strömungsverhältnisse in Schüttungen beeinflussen, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, die ablaufenden Prozesse qualitativ. Im Festbett lässt sich der Druckverlust mit wenigen Parametern beschreiben (Ergun-Gleichung, [EO49]), eine stabile Wirbelschicht ist besonders gut für Gas-Festkörper Stoffumwandlungen geeignet und die pneumatische Förderung erlaubt einen Fluid-artigen Transport von feinkörnigen Festkörpern, wobei jedoch komplexe Förderzustände auftreten können [KMRL97].

4.2.3 Fest in Flüssig: Aufschmelz- und Lösungsprozesse

Beim Elektrolichtbogenofen ist das Aufschmelzverhalten des Schüttgutes (Schrott, Eisenschwamm, ...) Prozess bestimmend, bei der Desoxidation von Stahlschmelzen oder dem Legieren muss das Zugabematerial erst aufgeschmolzen und gelöst werden. Hier spielt wieder die lokale Kinetik des Aufschmelzprozesses eine wichtige Rolle, wobei die mittleren Effekte einer nicht einfach erfassbaren Schrottgeometrie zu beschreiben sind.

4.2.4 Flüssig in Fest: Erstarrungsprozesse

Erstarrungsprozesse sind wirtschaftlich hoch relevant und stellen ein eigenes Fachgebiet mit einem umfangreichen Stand der Technik dar (siehe zum Beispiel [BT07, Ste09, DR09, Gli11]). Prozessmodelle sollen oft auch Details abbilden, die über die einfachen Energiebilanzen hinausgehen, wie sie seit langem in der Praxis verwendet werden [Miz67, Rog83].

Auf der Makroskopischen Ebene sind dies zum Beispiel die Abweichungen von der Gleichgewichtserstarrung [Sch42] und durch Schrumpfungen hervorgerufene Span-

nungszustände (Thermomechanik) [GBW76].

Auf der Mikroskopischen Ebene ist es mittlerweile möglich, die Mikrostruktur-
bildung (Dendritenwachstum) mit Hilfe der Phasenfeldmethode [KR96] im Detail
zu modellieren [SBE⁺10]. Damit können Prozessmodelle für die makroskopischen
Skalen verbessert werden.

4.2.5 Fest und Flüssig in Gasförmig: Verbrennungsprozesse

Verbrennungsprozesse sind von hoher technischer Bedeutung und stellen ebenfalls
ein eigenes Fachgebiet dar [Web08]. Zumindest die technisch relevanten Verbren-
nungsprozesse sind Gegenstand umfangreicher Modellieraktivitäten, zum Beispiel

- die flammenlose Verbrennung von Erdgas (zum Beispiel [MSWO07]).
- Verbrennungsprozesse in Motoren (*ICE*², zum Beispiel [RR95]).
- die Verbrennung von Kohle in Kraftwerken (zum Beispiel [SMSW09]).

All diese Prozesse lassen sich mittels lokaler thermodynamischer und kinetischer Mo-
delle in Kombination mit experimentell ermittelten Skalierungsgesetzen modellieren
[ESHE99].

4.2.6 Flüssig in Flüssig: Emulsionen

Sind flüssige Phasen untereinander nicht mischbar, so lassen sich Emulsionen her-
stellen, die durchaus kinetisch stabil sind [Sjö06]. Die Bildung und das Koagulations-
verhalten von Emulsionen hängt wesentlich von den Vorgängen an den Oberflächen
der Einzeltropfen ab. Durch die Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen (*surfac-*
tant, Emulgator) kann die Oberflächenspannung reduziert oder gar eine Mischbar-
keit erreicht werden. In der Hochtemperaturverfahrenstechnik spielen Emulsionen
vor allem dort eine Rolle, wo flüssige Schlacken zur Raffination von Metallschmel-
zen eingesetzt werden. Diese metallurgischen Emulsionen werden in der Regel durch
das Ein- oder Aufblasen von Gas erzeugt [LG94]. Hier liefert das Chemieingenieur-
wesen Skalierungsgesetze [NNR84] und Modellieransätze [LL09].

²*internal combustion engine*

4.2.7 Gasförmig in Flüssig: Blasenschwärme und Schäume

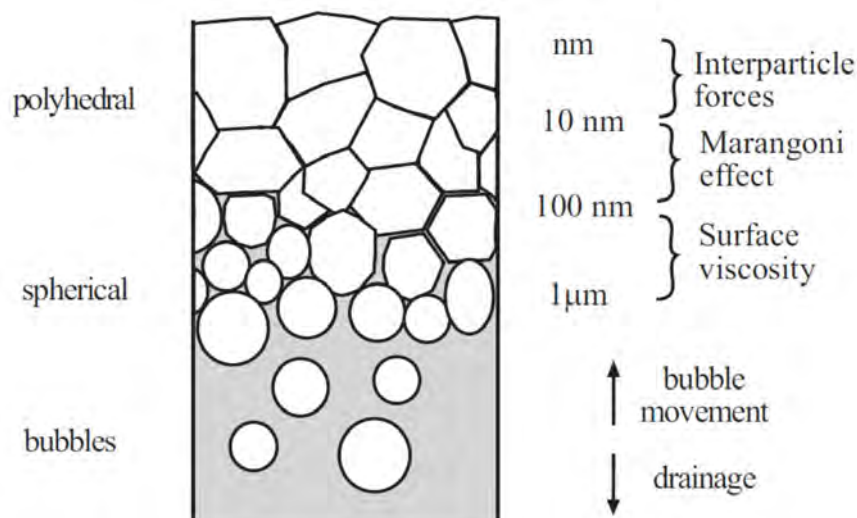


Abbildung 4.2: Einteilung der Schäume nach [Kap04].

Gase können in Flüssigkeiten gelöst werden oder Blasenschwärme bilden. Steigt der Anteil der Gasphase über 90%, so spricht man von einem Schaum, siehe Abbildung 4.2. In der Hochtemperaturverfahrenstechnik spielen aufgeschäumte Schlacken auf Metallschmelzen eine wichtige Rolle [APS+86, JF91]. Auch hier lassen sich am realen Prozess oder im Labor experimentelle Korrelationen ermitteln (zum Beispiel [PKLJ99, CS11]), eine detaillierte Vorhersage auf der Basis von mathematischen Modellen ist jedoch anspruchsvoll [TGPO11].

4.2.8 Auswirkungen komplexer Systemzustände

In der im nächsten Abschnitt diskutierten Thermodynamik werden Systeme vor allem nach den Rand- und Nebenbedingungen eingeteilt. Ansonsten geht die Gleichgewichtsthermodynamik von homogenen Teilsystemen beziehungsweise Phasen aus und vernachlässigt zum Beispiel in der Regel Oberflächeneffekte oder Spannungszustände. Die realen Systemzustände können eine erweiterte thermodynamische Beschreibung (zum Beispiel auf Basis der Überlegungen in [Zie63, Hol00]) erfordern, die den konkreten Modellierzielen anzupassen ist.

Ähnliches gilt für die Kontinuumsmechanik (Abschnitt 4.4), wo zum Beispiel Strömungsphänomene in dispersen Medien eine entsprechend angepasste Beschreibung erfordern, um auch auf makroskopischen Skalen modellieren zu können.

Oft stehen zudem verschiedene Selbstorganisationsphänomene in Wechselwirkung und es ergeben sich Systemzustände fernab vom Gleichgewicht. Deren emergente Eigenschaften können nicht einfach auf der Basis von Grundgleichungen vorausberechnet werden, sondern sind experimentell zu untersuchen. Im Rahmen von Prozessmodellen werden dann die sich aus den experimentellen Daten ermittelten Skalierungsgesetze verwendet (siehe Kapitel 5 und das Beispiel von Kapitel 3).

4.3 Thermodynamik

A theory is more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different are the kinds of things it relates, and the more extended its range of applicability. Therefore, the deep impression which classical thermodynamics made on me. It is the only physical theory of universal content, which I am convinced, that within the framework of applicability of its basic concepts will never be overthrown.

Albert Einstein nach [Kle67]

Die Thermodynamik liefert der Prozessmodellierung zwei wesentliche Typen von Informationen:

- sie erlaubt eine präzise Vorhersage, was nicht passieren kann.
- sie liefert Gleichgewichtszustände und damit die Richtung, in die sich ein System (lokal) bewegt.

Zusätzlich postuliert die irreversible Thermodynamik

- die sinnvolle Nutzung lokaler thermodynamischer Größen,
- die Beschreibung kinetischer Phänomene auf der Basis von thermodynamischen Flüssen und thermodynamischen Kräften.
- näherungsweise Proportionalitäten zwischen den thermodynamischen Kräften und der lokalen Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht (lineares Regime).

Die Thermodynamik beschäftigt sich mit Systemen, die durch lokale oder globale *Zustandsgrößen* beschrieben werden (Abschnitt 4.3.1). Die Kenntnis dieser Zustandsgrößen und ihr Zusammenhang ist Grundlage jeder thermodynamischen Betrachtung. Zudem erlaubt die Thermodynamik die Aufstellung von Energiebilanzen (1. Hauptsatz, Abschnitt 4.3.2) und Entropieungleichungen (2. Hauptsatz, Abschnitt 4.3.3). Daraus ergeben sich Extremalprinzipien, mit deren Hilfe thermodynamische Gleichgewichte berechnet werden können (Abschnitt 4.3.5). Die thermodynamischen Gleichgewichte liefern in der Hochtemperaturverfahrenstechnik in der Regel die Richtungen kinetischer Prozesse (Abschnitt 4.3.13).

Ein wesentlicher Punkt der thermodynamischen Forschung, und Grundlage der Modellierung von Hochtemperaturprozessen, ist die (im wesentlichen experimentelle) Ermittlung von Gleichgewichten und die Ableitung thermodynamischer Beschreibungen heterogener Systeme aus diesen Daten (Abschnitt 4.3.9). Letztere erfolgt in der Regel über eine Modellierung³ der Gibbs'schen freien Enthalpie (Gibbsenergie, Abschnitt 4.3.1.3) als Funktion von Zusammensetzung, Temperatur und Druck. Wie bei jeder HDMR-Technik (siehe Abschnitt 2.3.2) ist es besonders wichtig, die Anzahl der Fit-Parameter zu minimieren. Zudem liegen oft nur für niedrig dimensionale Subsysteme Daten vor, so dass eine Extrapolation in Richtung mehr-komponentiger Systeme besonders wichtig ist. Als Komponenten (*component*) werden in der chemischen Thermodynamik die Grundbausteine bezeichnet, aus denen sich ein System zusammensetzt (*Systemkomponente*), und deren chemisches Potential dann im

³im Sinne einer Regressionsrechnung (Fit).

thermodynamischen Gleichgewicht systemweit identisch und konstant ist. In der Regel sind das die chemischen Elemente. Als Konstituenten (*constituent*) werden die Grundbestandteile einer Phase bezeichnet, zum Beispiel die in einem Gas vorkommenden Moleküle. Zur Veranschaulichung wird für jede Phase eine Struktur angenommen, zu der gegebenenfalls Untergitter (*sublattice*) und Gitterplätze (*sites*) gehören. In diesem Bereich existiert durchaus ein allgemeiner Formalismus mit einer Vielzahl von Spezialisierungen, die die unterschiedlichen Strukturen der verschiedenen Phasen berücksichtigen, siehe Abschnitt 4.3.9.

Auch wenn hier versucht werden soll, die Grundkonzepte kurz zu repetieren, sind Grundkenntnisse der Thermodynamik, wie sie zum Beispiel von [KP98, Hil98, Gas03] vermittelt werden, sehr hilfreich. Dieser Abschnitt versucht eine Synthese aus den Grundlagen und einer praktisch erprobten Begriffsbildung (zum Beispiel [SS08]). Auf eine Darstellung der meisten (in [KP98] enthaltenen) historischen Hintergründe wurde verzichtet. Es ist jedoch erforderlich einige historisch etablierte Größen einzuführen, ohne deren Kenntnis ein Studium der Quellen nicht möglich ist. Das Problem der unterschiedlichen Darstellungen ist in der Thermodynamik besonders zu beachten [Mus07]. Bis in die 1970er Jahre herrschte die Ansicht vor, mit der experimentellen Ermittlung von Zustandsdiagrammen (siehe Abschnitt 4.3.12) und einigen grundlegenden quantitativen Daten (Bildungsenthalpien und Aktivitäten) wäre die Gleichgewichtsthermodynamik hinreichend erschlossen. Heute bilden Datenbanksysteme die Grundlage der Gleichgewichtsthermodynamik. Für die Prozessmodellierung ist eine korrekte Vorhersage der Gleichgewichte ebenso essentiell wie schwierig, da oft nur Systeme mit wenigen Komponenten hinreichend genau beschrieben und validiert wurden⁴.

Oft wird an Stelle von Gleichgewichten der möglichen Phasen ein konkreter Satz von chemischen Reaktionen (siehe Abschnitt 4.3.8) betrachtet. Für diesen liefert dann das Massenwirkungsgesetz das Reaktionsgleichgewicht und Abschätzungen oder Messungen der Reaktionskinetik ermöglichen die näherungsweise Modellierung komplexer chemischer Prozesse, zum Beispiel in der Verbrennungstechnik [KMRC01].

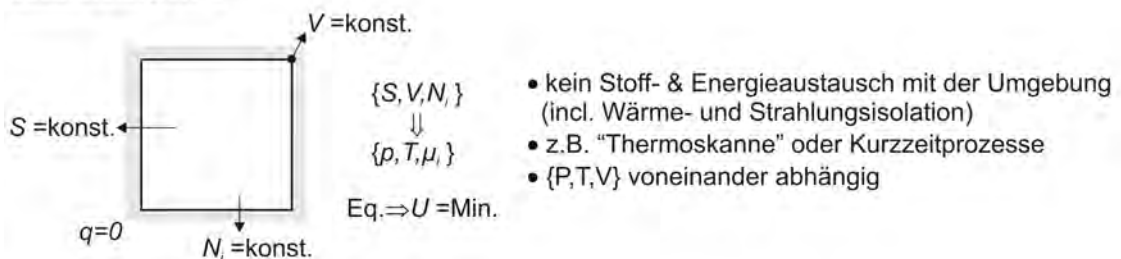
⁴In kommerziellen Datenbanken werden Systeme mit über 30 Komponenten modelliert, im Stahlbereich gibt es eine Validierung für ein 12 Komponentensystem [DKJ09].

4.3.1 Grundbegriffe: Systeme, Zustandsgrößen, ...

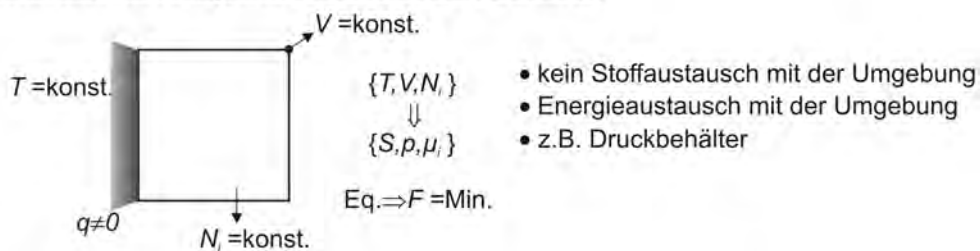
Neben dem Systembegriff, der nun im Sinne der Thermodynamik zu konkretisieren ist, wurde schon der Begriff der Systemkomponente verwendet. Dabei handelt es sich um die unteilbaren Grundbausteine eines Systems. Thermodynamische Komponenten sind in der Regel die chemischen Elemente, Elektronen und Leerstellen im Kristallgitter.

4.3.1.1 Systeme und Zustandsgrößen

Isoliertes System:



Geschlossenes System bei konstantem Volumen:



Geschlossenes System bei konstantem Druck:

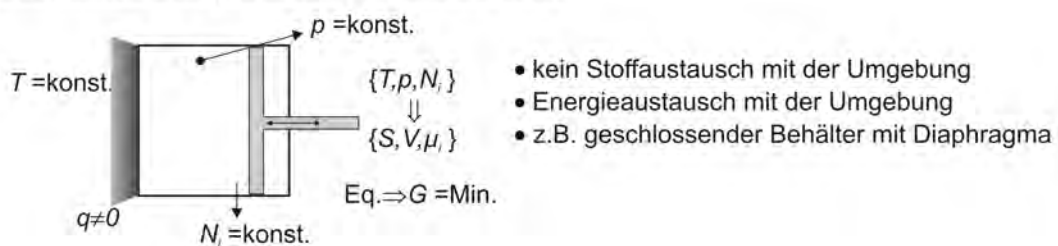


Abbildung 4.3: Wichtige thermodynamische Systeme.

Die Thermodynamik⁵ beschäftigt sich mit großen Systemen, das heißt es wird von Teilchenzahlen in der Größenordnung der Avogadro Konstanten $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ ausgegangen. Es ist Konsens, dass die Thermodynamik ab einer Systemgröße von 10^{11} Atomen ($\cong 0.3 \cdot 0.3 \cdot 0.3 \mu\text{m}$) und Molekülen anwendbar ist. Kleinere Systeme erfordern eine genauere Betrachtung (siehe zum Beispiel [Hil03]).

⁵von altgriechisch $\theta\epsilon\rho\mu\omicron\varsigma$ (warm) und $\delta\nu\alpha\mu\omicron\varsigma$ (Kraft)

Es werden drei Kategorien von thermodynamischen Systemen unterschieden:

- *Isolierte Systeme* tauschen weder Energie noch Materie mit ihrer Umgebung aus (Abbildung 4.3, Beispiel Thermoskanne).
- *Geschlossene Systeme* tauschen Energie aber keine Materie mit ihrer Umgebung aus (Abbildung 4.3, Beispiel Laborofen).
- *Offene Systeme* tauschen sowohl Energie als auch Materie mit ihrer Umgebung aus (Beispiel lebende Zelle) [Ber50b].

Die Eigenschaften isolierter Systeme und der zwei wichtigsten geschlossenen Systemkategorien sind in Abbildung 4.3 skizziert. Wie in Tabelle 4.2 zusammengefasst, wird jedes System durch Variablen, die *Zustandsgrößen*, charakterisiert und der Systemkategorie kann ein spezifisches *thermodynamisches Potential* zugeordnet werden. Jedem Potential sind natürliche Variablen und entsprechende konjugierte⁶ Variablen zugeordnet. Diese teilen sich in von der Systemgröße unabhängige, *intensive Zustandsgrößen* und in mit der Systemgröße skalierende, *extensive Zustandsgrößen* auf. Mathematisch bedeutet das, die extensiven Zustandsgrößen sind bezüglich der Systemgröße λ homogene Funktionen $f(x_i)$, für die gilt

$$f(\lambda \cdot x_i) = \lambda \cdot f(x_i). \quad (4.3)$$

In Tabelle 4.2 sind die wichtigsten Variablen und Funktionen der Thermodynamik zusammengefasst.

4.3.1.2 Legendre-Transformation und Maxwell Beziehungen

Zur Transformation der Variablen, beispielsweise für den Übergang zwischen verschiedenen thermodynamischen Potentialen wird die Legendre-Transformation verwendet. Die sich daraus ergebenden Relationen werden auch als Maxwell Relationen bezeichnet.

Da in der Regel die Gibbs'sche freie Enthalpie G tabelliert wird, soll hier zusammengefasst werden, wie die anderen Zustandsfunktionen aus den tabellierten G -Funktionen gewonnen werden können. In einem geschlossenem System bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T lassen sich Molvolumen, Entropie und die chemischen Potentiale aus der Gibbs'schen freien Enthalpie bestimmen:

$$U = G + T S - p V \quad (4.4)$$

$$F = G - p V, \quad H = G + T S \quad (4.5)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_i}, \quad V_m = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N_i} \quad (4.6)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{i \neq i}}, \quad C_p = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, N_i} \quad (4.7)$$

Die Steigung von $G(T)$ ist immer kleiner als 0, da gilt

$$0 < S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (4.8)$$

⁶zum Beispiel (S, T) , (V, p) , (N_i, μ_i) und (D, ζ)

Intensive Zustandsgrößen:

Symbol	Einheit	Name
x_i	1	Molenbrüche ($\sum x_i = 1$)
w_i	1	Massenanteile ($\sum w_i = 1$)
T	K	Temperatur
$\beta_T = 1/(k_b T)$	1/J	inverse Temperatur
p	Pa	Druck
μ_i	J/Mol	chemisches Potential der Komponente i
D, A	J/Mol	Triebkraft [Hil98, S.23] ¹ Affinität
a_i	1	Aktivitäten (Komponente oder Spezies i)
ξ_k	1	Reaktionslaufzahl ² der Reaktion k
$C_{p,m}$	J/(Mol K)	molare Wärmekapazität bei konst. Druck
c_p	J/(kg K)	spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck
$C_{V,m}$	J/(Mol K)	molare Wärmekapazität bei konst. Vol.
c_V	J/(kg K)	spezifische Wärmekapazität bei konst. Vol.
$\kappa_g = \frac{c_p}{c_V} = \frac{f+2}{f}$	1	Isentropenexponent

Extensive Zustandsgrößen:

Symbol	Einheit	Name
V	m ³	Volumen
m	kg	Masse
N_i	Mol	Molzahl der Komponente i
N_j	Mol	Molzahl des Konstituenten j
S	J/K	Entropie $S(U, V, N_i)$
$U = TS - pV + \sum \mu_i N_i$	J	innere Energie $U(S, V, N_i)$
$H = U + pV$	J	Enthalpie $H(S, p, N_i)$
$G = H - TS$	J	Gibbs'sche freie Enthalpie $G(T, p, N_i)$
$F = U - TS$	J	Helmholz'sche freie Energie ⁴ $F(T, V, N_i)$

Indizes:

Symbol		Verwendung
i		Komponentenindex (Elemente, $i = 1 \dots n_c$)
j		Konstituentenindex (Spezies, $j = 1 \dots n_s$)
φ, l		Phasenindex ($\varphi = 1 \dots n_\varphi$)
k		Reaktionsindex ($k = 1 \dots n_r$)
ν		Ordnung (Grad der Näherung)

¹ Wird oft dimensionslos als Vielfaches von RT angegeben.² *extent of reaction*.³ Für die Helmholtz'sche freie Energie wird auch der Buchstabe A verwendet.⁴ Wird auch als freie Enthalpie oder Gibbsenergie bezeichnet.

Tabelle 4.2: Die Zustandsgrößen der Thermodynamik.

Mit

$$0 < C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (4.9)$$

ist auch die Krümmung von $G(T)$ immer < 0 .

4.3.1.3 Die Gibbs-Duhem Beziehung

Labormessungen finden in der Regel in einem geschlossenem System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur statt. Hier ist die freie Enthalpie (auch als Gibbs'sche freie Enthalpie oder einfach Gibbsenergie bezeichnet)

$$G = H - T \cdot S \quad (4.10)$$

das zugehörige thermodynamische Potential. Die intensiven Zustandsgrößen T , p und μ_i sind nicht unabhängig voneinander, sondern über die Gibbs-Duhem Beziehung miteinander verknüpft:

$$S dT - V dp + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (4.11)$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt für die chemischen Potentiale

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0 . \quad (4.12)$$

Allgemein gilt⁷

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sum_i \mu_i \cdot dN_i + D \cdot d\xi. \quad (4.13)$$

G wird nach den in Abschnitt 4.3.11 beschriebenen Verfahren ermittelt. Die anderen Größen (H, S, \dots) können aus diesen G -Funktionen und deren partiellen Ableitungen berechnet werden. Die Druckabhängigkeit der Gibbsenergie ist in der Hochtemperaturverfahrenstechnik für kondensierte Phasen oft vernachlässigbar, das Molvolumen somit konstant.

4.3.1.4 Phasen und Aggregatzustände

Die Zustände, in denen sich ein Stoff befindet, werden in die klassischen Aggregatzustände (*state of matter*) fest, flüssig und gasförmig eingeteilt. Ionisierte Gase werden als Plasmen bezeichnet, in diesem Aggregatzustand befindet sich der größte Teil des Universums, nicht jedoch die uns umgebende Lithosphäre und Biosphäre.

Bereiche, in denen die physikalischen Ordnungsparameter und die chemische Zusammensetzung homogen sind, werden als *Phase* bezeichnet. Der Übergang zwischen qualitativ unterschiedlichen Zuständen der Materie wird als Phasenübergang bezeichnet (siehe Abschnitt 4.3.14).

⁷Derartige Zusammenhänge, die sich aus den Maxwell-Relationen und dem 1. und 2. Hauptsatz ergeben, bezeichnet man als Fundamentalgleichungen.

4.3.1.5 Die Gibbs'sche Phasenregel

Die f unabhängigen intensiven Zustandsgrößen, die einen thermodynamischen Systemzustand beschreiben, werden als Freiheitsgrade bezeichnet. Befinden sich in einem System mit n_c Komponenten n_φ Phasen im Gleichgewichtszustand, so können noch

$$f = n_c - n_\varphi + 2 \quad (4.14)$$

intensive Zustandsgrößen unabhängig voneinander verändert werden (Gibbs'sche Phasenregel). Reagieren die Komponenten des System über n_r unabhängige Reaktionen miteinander, so gilt im Reaktionsgleichgewicht

$$f = n_c - n_r - n_\varphi + 2 \quad (4.15)$$

Ein geschlossenes System gegebener Zusammensetzung wird im Gleichgewicht über zwei Variablen vollständig bestimmt (Duhem's Theorem). Eine ausführlichere Darstellung findet sich beispielsweise in [KP98].

4.3.1.6 Der Bezug zur statistischen Physik

Mit Hilfe der statistischen Mechanik lassen sich (zumindest theoretisch) die thermodynamischen Zustandsgrößen aus den mikroskopisch bestimmten Zustandssummen (*partition functions*) berechnen. Dies ist besonders dann von Nutzen, wenn sich letztere quantitativ berechnen lassen, wie zum Beispiel in der Plasmaphysik [Wen00]. Ausgangspunkt ist die von Ludwig Boltzmann ([Bol77] in [Bol09]) publizierte Formel

$$S = k_b \cdot \ln \Omega \quad (4.16)$$

Danach ergibt sich die Entropie S eines Makrozustandes aus der Anzahl der zugehörigen unterscheidbaren Mikrozustände Ω . Ω ist im thermodynamischen Gleichgewicht maximal. Die statistische Mechanik basiert heute auf der Formulierung von Gibbs [Gib05] und bildet die Grundlage für die *ab initio* Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen aus mikroskopischen (quantenmechanischen) Modellen. Hier taucht dann der oben zitierte Zusammenhang als

$$F = -k_b T \ln Z \quad (4.17)$$

wieder auf (mit der kanonischen Zustandssumme Z). Für eine Einführung und weiterführende Literatur sei auf [Dor97, Sus97] verwiesen. Ein Beispiel für die Nutzung von derartigen *ab initio* Rechnungen liefert [OYH04]. Die Herleitung dieser Gleichung ergibt sich aus der Betrachtung eines isolierten Systems mit dem Energieinhalt E . Die Entropie sei als

$$S = k_b \ln \Omega(E) \quad (4.18)$$

definiert. Dabei ist $\Omega(E)$ die Anzahl der Quantenzustände im Intervall zwischen E und $E + \delta E$. Die Entropie ist damit ein Maß für die Unsicherheit über den exakten Quantenzustand eines Systems mit einem Energieinhalt zwischen E und $E + \delta E$. Im thermodynamischen Grenzfall unendlicher Systemgröße hängt diese nicht mehr von δE ab [Wikipedia].

4.3.1.7 Exergie und Anergie

In realen technischen Systemen stehen oft beliebig große thermische Reservoirs zur Verfügung, die genutzt werden können, zum Beispiel Luft, Boden und Wasser. Denjenigen Anteil an der Gesamtenergie des Systems, der Arbeit verrichten kann, wenn das System ins Gleichgewicht mit dem Reservoir (seiner Umgebung) gebracht wird, bezeichnet man als *Exergie*.

Die Exergie ist keine Erhaltungsgröße. Sie wird als Bilanzgröße verwendet um Prozesse qualitativ zu bewerten. Bezeichnet der Index a den Systemzustand und der Index 0 den durch (T_0, p_0) gekennzeichneten Umgebungszustand, so sei die Exergie B definiert als

$$B = U + p_0V - T_0S - \sum_i \mu_{i,0}N_i \quad (4.19)$$

Die Differenz zur Gesamtenergie (bezogen auf 0K) wird als Anergie bezeichnet. Weitere Details liefert [SMS88].

4.3.2 Der erste Hauptsatz

Die Einführung der Temperatur und die Transitivität⁸ des Gleichgewichtszustandes werden oft als *nullter Hauptsatz* bezeichnet. Systeme, die miteinander im Gleichgewicht stehen, zeichnen sich somit durch die Gleichheit ihrer intensiven Zustandsgrößen aus.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie wird als *erster Hauptsatz* der Thermodynamik bezeichnet. Wenn sich ein System von einem Gleichgewichtszustand \mathcal{A} in einen Gleichgewichtszustand \mathcal{B} begibt, so ist die Summe der Änderungen der einzelnen Beiträge zu seiner Gesamtenergie konstant und unabhängig von dem Pfad auf dem die Änderung erfolgt. In geschlossenen Systemen ist die Änderung der inneren Energie dU somit gleich der Änderung der Wärmemenge dQ und der mechanischen Energie dW :

$$dU = dQ + dW \quad (4.20)$$

Die mechanische Energieänderung durch eine Volumenänderung bei konstantem Druck ist zum Beispiel

$$dW = dW_{\text{Mech, isobar}} = -p dV \quad (4.21)$$

In offenen Systemen kommt noch die Änderung durch den Stoffaustausch mit der Umgebung dU_{Mat} hinzu:

$$dU = dQ + dW + dU_{\text{Mat}} \quad (4.22)$$

Die innere Energie U ist eine Zustandsfunktion und nur bis auf eine additive Konstante U_0 bestimmbar:

$$U = U_0 + U(T, V, N_i) \quad (4.23)$$

Beiträge zur inneren Energie liefern auch elektromagnetische Kräfte, zum Beispiel die Bewegung einer Ladung q durch eine elektrische Potentialdifferenz $d\Phi$, die Änderung eines Dipolmoments dP in einem elektrischen Feld E oder einer Magnetisierung dM in einem Magnetfeld B :

$$dU_{\text{EM}} = q d\Phi - E dP - B dM \quad (4.24)$$

⁸ $(A \leftrightarrow B) \wedge (B \leftrightarrow C) \Rightarrow (A \leftrightarrow C)$

Die Änderung einer Oberfläche dA liefert einen Oberflächenspannungsbeitrag:

$$dU_{\text{Surf}} = \gamma dA \quad (4.25)$$

mit der in Abschnitt 4.3.11.10 beschriebenen Oberflächenspannung γ .

In inhomogenen Systemen gilt der erste Hauptsatz lokal, zum Beispiel für die Dichte der inneren Energie $u(\vec{r}, t)$. Der exakte Verlauf der inneren Energie $U(T, V, N_i)$ ist experimentell zu ermitteln, zum Beispiel in Abwesenheit chemischer Reaktionen und bei konstantem Volumen mittels kalorimetrischer Messung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen $C_V(T, V)$. In der Praxis wird U aus den tabellierten Gibbsenergien über Gleichung (4.4) ermittelt.

4.3.3 Der zweite Hauptsatz

Zum *zweiten Hauptsatz* gelangte man über die Einführung der absoluten Temperatur (Kelvin-Skala) und durch Betrachtungen zu Kreisprozessen und dem Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen, der maximal η_C beträgt (siehe Abschnitt 4.3.6). Tauscht ein thermodynamisches System mit der Umgebung Wärme aus, so gilt für das System

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \text{ und für seine Umgebung } \oint \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad (4.26)$$

mit einem $=$ für reversible Prozesse. Die Größe $dS = dQ/T$ wird als Entropie bezeichnet. Jedes System, welches in seinen Ausgangszustand zurückkehrt muss dazu Entropie an die Umgebung abgeben. Dadurch wird die Vergangenheit von der Zukunft unterschieden und die Zeit erhält eine Richtung (*Zeitpfeil*). Nach Clausius ist somit die Energie des Universums konstant und die Entropie strebt einem Maximum entgegen. Für das Gesamtsystem und alle Teilsysteme gilt

$$dS_{\text{int}} \geq 0 \quad (4.27)$$

Im Gegensatz zu den Gesetzen der klassischen Mechanik, hat die Zeit in thermodynamischen Systemen eine Vorzugsrichtung [vW39, Zeh07]. Dies ist jedoch nicht weiter verwunderlich, da es mit zunehmender Systemgröße beliebig unwahrscheinlich wird, das ein System denselben Mikrozustand mehrfach durchläuft. Es ist hingegen leicht einzusehen, das derjenige Makrozustand am wahrscheinlichsten ist, dem die größte Anzahl von Mikrozuständen zugeordnet werden kann (siehe auch Abschnitt 4.3.1.6).

4.3.4 Der dritte Hauptsatz

Als *dritter Hauptsatz* wird das von Nernst formulierte Gesetz über die Entropie am absoluten Nullpunkt der Temperatur bezeichnet [Ner18, Ner26],

$$S \rightarrow 0 \text{ wenn } T \rightarrow 0 \text{ K} \quad (4.28)$$

der nicht erreichbar ist, da

$$c_p \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0 \text{ K.} \quad (4.29)$$

4.3.5 Gleichgewicht und thermodynamische Potentiale

Grundsätzlich bewegen sich die Teilsysteme eines insgesamt von der Umgebung isolierten Systems in Richtung eines Zustandes, in welchem die Entropie maximal ist. Dieser Zustand wird als thermodynamisches Gleichgewicht bezeichnet. Jedes System mit konstantem U und V bewegt sich in einen Zustand maximaler Entropie [KP98, S.124].

Je nach den Randbedingungen gibt es für isolierte oder geschlossene Systeme thermodynamische Potentiale, die im Gleichgewicht ein Extremum annehmen (siehe auch Abbildung 4.3):

- Bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T , wird die Gibbs'sche freie Enthalpie $G = H - TS$ eines geschlossenen Systems minimiert ($dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + Dd\zeta$)
- Bei konstantem Druck p und konstanter Entropie S wird die Enthalpie $H = U + pV$ minimiert ($dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i + Dd\zeta$).
- Bei konstantem Volumen V und konstanter Entropie S wird die innere Energie U minimiert ($dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i + Dd\zeta$).
- Bei konstantem T und V wird die Helmholtz'sche freie Energie $F = U - TS$ minimiert ($dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i + Dd\zeta$).
- Bei konstantem T und konstanten chemischen Potentialen μ_i wird das großkanonische Potential (auch Landau Potential) $\Omega = U - TS - \mu N$ ($= -pV$ in homogenen Systemen) minimiert ($d\Omega = -SdT - PdV - \sum_i N_i d\mu_i - Dd\zeta$).
- ...

Mit Gleichgewicht ist in vielen Anwendungsbereichen ein thermodynamisches Gleichgewicht bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gemeint. Unter diesen Bedingungen werden die Werte für die Gibbs'sche freie Energie ermittelt und tabelliert. Komplexe Gleichgewichte lassen sich dann nach der CALPHAD Methode [KB70, Kau77, Kat97, LFS07, Arn09] berechnen, die auch auf komplexere Nebenbedingungen erweitert werden kann [KPH07].

In isolierten oder geschlossenen Systemen ist die Gesamtzusammensetzung durch die konstanten Molenbrüche x_i oder Gewichtsanteile w_i gegeben, wobei

$$\sum_i x_i = 1 \text{ und } \sum_i w_i = 1 \quad (4.30)$$

gilt. Ein isoliertes System bewegt sich irreversibel auf einen Zustand zu, in dem sich seine Makroskopischen Zustandsgrößen, wie die Temperatur T , der Druck p und die Molzahlen N_i mit der Zeit nicht mehr ändern. Dieser *thermodynamische Gleichgewichtszustand* ist in vielerlei Hinsicht ausgezeichnet. Im thermodynamischen Gleichgewicht verschwinden alle thermodynamischen Flüsse (siehe Abschnitt 4.3.13). Da insbesondere chemische Reaktionen und Phasenumwandlungen im festen Zustand sehr langsam ablaufen können, ist die fehlende Beobachtbarkeit von Zustandsänderungen kein hinreichendes Kriterium für das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes.

Thermodynamisches Gleichgewicht ist keine Voraussetzung für die Wohldefiniertheit von Zustandsfunktionen. So lässt sich ein Nichtgleichgewichtssystem durch orts-

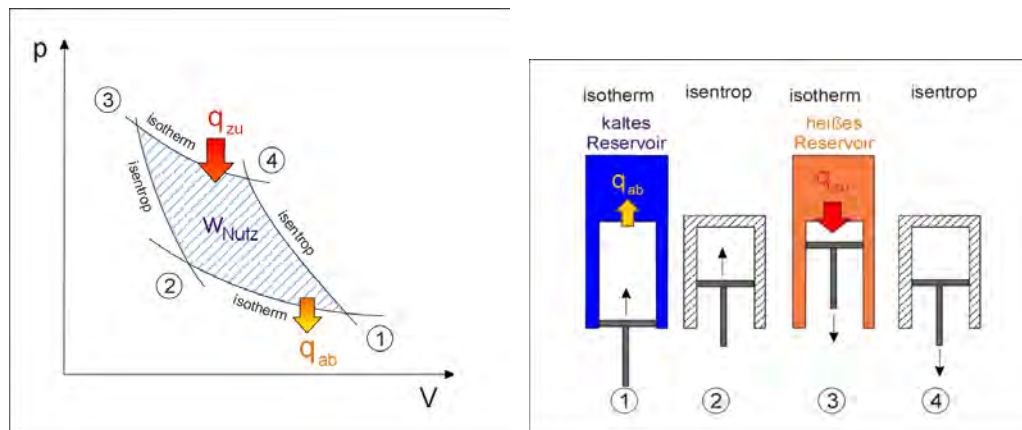


Abbildung 4.4: Carnot Prozess im $p - V$ -Diagramm und entsprechende Maschine [Wikipedia].

und zeitabhängige Temperaturen $T(\vec{r}, t)$ und Stoffmengendichten $n_j(\vec{r}, t)$ beschreiben, die dann zu entsprechenden Dichten der Entropie s und der inneren Energie u führen. Deren Integrale führen auf die innere Energie U und Entropie S und die Molzahlen N_j .

4.3.6 Thermodynamische Prozesse und Triebkräfte

Kreisprozesse mit gleichbleibender Entropie bezeichnet man als reversibel. Normale, das heißt *irreversible Prozesse* produzieren Entropie (siehe Abschnitt 4.3.13). Besondere Bedeutung besitzen Kreisprozesse, bei denen das System (zumindest näherungsweise) in seinen Ausgangszustand zurückkehrt. Der Prozess mit dem (bezüglich der Umwandlung von thermischer Energie in mechanische Arbeit) höchsten möglichen Wirkungsgrad

$$\eta_C = 1 - \frac{T_{1 \rightarrow 2}}{T_{3 \rightarrow 4}} \quad (4.31)$$

ist der in Abbildung 4.4 skizzierte Carnot-Prozess. Ideale Zustandsänderungen werden nach der jeweils konstanten Zustandsgröße beziehungsweise nach dem Parameter κ in der Gleichung

$$p \cdot V^\kappa = \text{konstant} \quad (4.32)$$

eingeteilt in

- *Isobar*, bei konstantem Druck ($\kappa = 0, dp = 0$).
- *Isotherm*, bei konstanter Temperatur ($\kappa = 1, dT = 0$).
- *Isochor*, bei konstantem Volumen ($\kappa \rightarrow \infty, dV = 0$).
- *Adiabatisch*, ohne Austausch von Wärme mit der Umgebung ($dQ = 0$).
- *Isentrop*, bei konstanter Entropie ($\kappa = \kappa_g, dS = 0$, adiabatisch \wedge reversibel \Rightarrow isentrop).
- *Isenthalp*, bei konstanter Enthalpie.
- *Polytrop*, bei beliebigem (konstantem) κ .

4.3.7 Ideale und reale Gase, Mischungen

Der physikalisch einfachste Aggregatzustand gasförmig ist dadurch gekennzeichnet, das sich die Teilchen (Moleküle) frei bewegen und das zur Verfügung stehende Volumen gleichmäßig ausfüllen. Deutlich oberhalb des Siedepunktes ist die freie Beweglichkeit so gut erfüllt, das gleiche Volumina bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Moleküle enthalten. Ein ideales Gas wird durch die *Zustandsgleichung*

$$p \cdot V = N \cdot R \cdot T \quad (4.33)$$

beschrieben. Für ideale Gase gilt mit der Anzahl aktiven Freiheitsgrade f_μ

$$C_V = \frac{1}{2} f_\mu R. \quad (4.34)$$

Das chemische Potential eines idealen Gases ist

$$\mu(p, T) = \mu(p_0, T) + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (4.35)$$

Dieser Zusammenhang hat die *Definition der Aktivität a* als auf einen Referenzzustand bezogenes chemisches Potential oder Gibbs'sche freie Enthalpie angeregt:

$$G = G_0 + RT \ln a \quad (4.36)$$

In *Mischungen* wird der Mischungsterm oft über die Aktivitäten ausgedrückt:

$$\Delta G_m = RT \sum_i x_i \ln a_i \quad (4.37)$$

Für die i chemischen Potentiale einer Mischung von idealen Gasen (*ideale Mischung*) gilt mit $x_i = p_i/p_0$:

$$\mu_i(x_i, p, T) = \mu_i(p, T) + RT \ln x_i \quad (4.38)$$

Reagieren die Komponenten untereinander, so ist ein entsprechendes inneres Gleichgewicht zu bestimmen (siehe Abschnitt 4.3.8). Die chemischen Potentiale der Spezies R_j und der Komponenten K_i lassen sich über die Stöchiometrie $s_{i,j}$ ineinander umrechnen:

$$\mu_j = \sum_i s_{i,j} \mu_i \quad (4.39)$$

Für adiabatische Prozesse ($dQ = 0$) gilt mit $\kappa_g = C_p/C_V$

$$T V^{\kappa_g - 1} = \text{const.}, \quad p V^{\kappa_g} = \text{const.} \quad \text{und} \quad T_g^\kappa p^{1 - \kappa_g} = \text{const.} \quad (4.40)$$

Bei niedrigen Temperaturen muss der Einfluss der intermolekularen Kräfte auf den Druck $p_{\text{ideal}} = p_{\text{real}} + \delta p$ mit $\delta p = a_{vW} \cdot (N/V)^2$ berücksichtigt werden. Der Einfluss der Molekülgrößen auf das Volumen kann durch $V_{\text{ideal}} = V - b_{vW}N$ beschrieben werden, so das sich die van der Waals'sche Zustandsgleichung ergibt:

$$\left(p + \frac{a_{vW} \cdot N^2}{V^2} \right) \cdot (V - b_{vW} \cdot N) = N R T \quad (4.41)$$

Am *kritischen Punkt* $(p_c, T_c, V_{M,c})$, verschwindet die Unterscheidbarkeit zwischen den Aggregatzuständen flüssig und gasförmig. Der Zusammenhang mit den Parametern a_{vW} und b_{vW} der van der Waals'schen Zustandsgleichung lautet:

$$a_{vW} = \frac{9}{8} R T_c V_{M,c} \text{ und } b_{vW} = V_{M,c}/3 \quad (4.42)$$

Die Eigenschaften von Gasen lassen sich mit Hilfe der *korrespondierenden Zustände* mit den normierten (reduzierten) Variablen $\tilde{p} = p/p_c$, $\tilde{V} = V_M/V_{M,c}$ und $\tilde{T} = T/T_c$ beschreiben:

$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{V} - 1} - \frac{3}{\tilde{V}^2} \quad (4.43)$$

Oft werden die Abweichungen vom idealen Verhalten mit Hilfe einer von Kamerlingh Onnes vorgeschlagenen Reihenentwicklung [KO02], den *Virialkoeffizienten*, beschrieben [DS80, DMW⁺02]. Für Anwendungen in der Hochtemperaturverfahrenstechnik genügt die Zustandsgleichung nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände [Su46], für (organische) Fluide sei auf weiterführende Literatur verwiesen [PT82, Val90, KMF⁺06].

4.3.8 Chemische Reaktionen

Während im Bereich der Umgebungstemperatur die Kinetik chemischer Reaktionen durchaus im Detail zu betrachten ist [HTB90], spielen bei Hochtemperaturprozessen oft die thermodynamischen Gleichgewichte und Transportprozesse eine dominierende Rolle. Bei der Betrachtung der heterogenen Gleichgewichte in Abschnitt 4.3.9 werden Gibbsenergien für alle möglichen Phasen formuliert und eine globale Minimierung liefert den Gleichgewichtszustand unabhängig von den chemischen Reaktionen, die zur Erreichung dieses Zustandes durchlaufen werden müssen. Oft ist es jedoch nützlich, einzelne chemische Reaktionen zu betrachten und daraus ein thermodynamisches Reaktionsgleichgewicht zu berechnen. Dafür wird ein System mit n_{ed} Edukten E_i und n_{prod} Produkten P_j und n_r chemischen Reaktionen mit den stöchiometrischen Koeffizienten⁹ $e_{k,i}$ und $p_{k,j}$ der Form



betrachtet ($e_{k,i} \geq 0$, $p_{k,i} \geq 0$). Mit den n_{ed} $e_{k,i}$ und den n_{prod} $p_{k,j}$ lassen sich die $n_s = n_{\text{ed}} + n_{\text{prod}}$ Konstituenten C_l und die stöchiometrischen Koeffizienten

$$s_{k,l} = \left\{ e_{k,1}, \dots, e_{k,n_{\text{ed}}}, -p_{k,1}, \dots, -p_{k,n_{\text{prod}}} \right\} \quad (4.45)$$

definieren. Die Umsatzvariablen beziehungsweise *Reaktionslaufzahlen* ξ_k [Mol] werden definiert als

$$\xi_k = -\frac{\Delta N_{C_l}}{s_{k,l}} = -\frac{\Delta N_{E_i}}{e_{k,i}} = \dots = \frac{\Delta N_{P_j}}{p_{k,j}} \quad (4.46)$$

Der Referenzpunkt für die ΔN wird dabei auf die Eduktseite gelegt ($\xi_k = 0 \Leftrightarrow$ nur Edukte, $\xi_k = 1 \Leftrightarrow$ nur Produkte). Die zeitliche Ableitung¹⁰

$$\dot{\xi}_k = \frac{d\xi_k}{dt} \quad (4.47)$$

⁹Die nicht dimensionslos sind, sondern die Einheit $\text{Mol}_l/\text{Mol}_{\text{Formelumsatz}}$ besitzen.

¹⁰Auch als ξ^* bezeichnet.

wird als *Reaktionsgeschwindigkeit* bezeichnet und hängt von den detaillierten Reaktionsmechanismen ab (siehe Abschnitt 5.6).

Die Änderung der Molzahlen wird in der Energieerhaltung über das chemische Potential μ_ι berücksichtigt

$$dU = T dS - p dV + \sum_{\iota} \mu_{\iota} dN_{\iota} - Dd\xi \quad (4.48)$$

welches damit als

$$\mu_{\iota} = \left(\frac{\partial U}{\partial N_{\iota}} \right)_{S,V,N_{j \neq \iota}, \xi} \quad (4.49)$$

definiert ist.

4.3.8.1 Affinität und Triebkraft

Für jede Reaktion k wird die *Affinität* A_k definiert als

$$A_k = \sum_{i=1}^{n_{\text{ed}}} e_{k,i} \cdot \mu_{E_i} - \sum_{j=1}^{n_{\text{prod}}} p_{k,j} \cdot \mu_{P_j} = \sum_{\iota=1}^{n_s} s_{k,\iota} \cdot \mu_{C_{\iota}} \quad (4.50)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt für eine homogene Reaktion (das heißt innerhalb einer Phase) $A_k = 0$ und ganz allgemein

$$A_k = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_k} \right)_{p,T} \quad (4.51)$$

Für $A_k > 0$ läuft die Reaktion in Richtung der Produkte, für $A_k < 0$ in Richtung der Edukte. Die Affinität einer (Netto-)Summenreaktion ist gleich der Summe der Affinitäten der Einzelreaktionen. Aus dem ersten Hauptsatz (4.48) folgt für die Gesamtentropie

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} + \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k \quad (4.52)$$

und mit dem zweiten Hauptsatz für die interne Entropie

$$dS_{\text{int}} = \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k \geq 0 \quad (4.53)$$

Die thermodynamische Kraft A_k/T treibt somit den thermodynamischen Fluss $d\xi_k/dt$ (Reaktionsgeschwindigkeit). Sind Reaktionen durch gleiche Reaktanden (Edukte oder Produkte) gekoppelt, so kann für einzelne Reaktionen $\frac{A_k}{T} d\xi_k < 0$ gelten. Ganz allgemein kann nach dem 2. Hauptsatz Teilchentransport nur in Richtung des negativen Gradienten des chemischen Potentials erfolgen, das heißt es gilt

$$dS_{\text{int}} = \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} d\xi \geq 0, \quad (4.54)$$

was zum Beispiel bei der normalen (einkomponentigen) Diffusion einen Fluss von der hohen zur niedrigen Konzentration bedeutet.

Ganz allgemein kann jedem systeminternen Prozess mit der Umsatzvariable ζ eine systeminterne Entropieproduktion dS_{ip} zugeordnet werden [dDR36]. Daraus ergibt sich neben ζ eine neue (intensive) Zustandsvariable, die nach [Hil98] als

$$D = T \frac{dS_{\text{ip}}}{d\zeta} \quad (4.55)$$

definiert und thermodynamische Triebkraft (*driving force*) genannt wird. Es gilt dann nach dem zweiten Hauptsatz

$$Dd\zeta \geq 0 \quad (4.56)$$

mit einem Gleichheitszeichen im thermodynamischen Gleichgewicht. Mit $\dot{\zeta} \propto D$ ergibt sich $D = 0$ als Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht.

4.3.8.2 Die Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie (ohne den Reaktionsindex k) ist definiert als

$$\Delta_r H(T, p) = - \sum_{\iota=1}^{n_s} s_{\iota} H_{\iota}(T, p) \quad (4.57)$$

Die Reaktionsentropie $\Delta_r S(T, p)$ ist analog definiert und aus beiden ergibt sich die Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta_r G(T, p) = \Delta_r H(T, p) - T \cdot \Delta_r S(T, p) \quad (4.58)$$

Gilt für alle Temperaturen in einem Bereich $\Delta_r G(T, p) < 0$, so läuft die Reaktion in diesem Temperaturbereich vollständig ab, das heißt alle Reaktanden werden (zumindest im Rahmen dieser Betrachtungen) bis auf einen Einwaage-Überschuss aufgezehrt. Eine Reaktion bei der Energie (Wärme) freigesetzt wird als *exotherm* ($\Delta_r H < 0$), eine Reaktion die Energie benötigt als *endotherm* ($\Delta_r H > 0$) bezeichnet.

4.3.8.3 Das Massenwirkungsgesetz

Bezieht sich das thermodynamische Gleichgewicht auf ein System von n_r chemischen Reaktionen (4.44), so spricht man von einem chemischen Reaktionsgleichgewicht. Jede reversible Reaktion im Gleichgewichtszustand ist durch eine Konstante K_{eq} gekennzeichnet, die nur von den äußeren Bedingungen (in der Regel p und T) abhängt. Werden mit $[C_{\iota}]$ beziehungsweise $[E_i]$ und $[P_j]$ die Konzentrationen [Mol/Mol_{FU}] bezeichnet, dann gilt für den Reaktionsquotienten

$$Q_k = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[E_1]^{e_{k,1}} \dots [E_{n_{\text{ed}}}]^{e_{k,n_{\text{ed}}}}}{[P_1]^{p_{k,1}} \dots [P_{n_{\text{prod}}}]^{p_{k,n_{\text{prod}}}}} = \prod_{\iota=1}^{n_s} [C_{\iota}]^{s_{k,\iota}} \quad (4.59)$$

im Gleichgewicht $Q_k = K_{\text{eq}}$. Ist $K_{\text{eq}} \gg 1$ so liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte, für $K_{\text{eq}} \ll 1$ auf der Seite der Edukte. Man beachte das Katalysatoren über die beteiligten Elementarreaktionen den Reaktionsweg und die Reaktionskinetik verändern, nicht aber die durch K_{eq} beschriebene Lage des Reaktionsgleichgewichtes. Für eine isobare und isotherme Reaktion im Gleichgewicht gilt

$$dG = \sum_i s_i \mu_i d\xi = 0 \Rightarrow \frac{dG}{d\xi} = 0 \text{ und } \sum_i s_i \mu_i = 0 \quad (4.60)$$

In komplexen Mischphasen wird häufig ein Bezugszustand 0 definiert und die Differenz zur Gibbs'schen freien Enthalpie der Reaktion¹¹

$$\Delta G_0^{\text{rxn}} = -A_k^{\text{eq}} = \sum_{j=1}^{n_{\text{prod}}} p_{k,j} \cdot \mu_{\text{P}_j} - \sum_{i=1}^{n_{\text{ed}}} e_{k,i} \cdot \mu_{\text{E}_i} \quad (4.61)$$

über die Aktivität

$$\Delta G_{\text{m},i} = RT \ln a_i \quad (4.62)$$

beziehungsweise bei Gasphasenspezies über den Partialdruck

$$\Delta G_{\text{m},i} = RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (4.63)$$

beschrieben (siehe Abschnitt 4.3.9). Die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion lässt sich aus ΔG_0^{rxn} nach Gleichung (4.58) berechnen:

$$K_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_0^{\text{rxn}}}{R \cdot T}\right). \quad (4.64)$$

Die tabellierten Standard Reaktionsenthalpien ΔH_0^{rxn} beziehen sich auf die Produkte und Edukte im Standardzustand. Für jede Reaktion¹² ist ΔG_0^{rxn} über die *Gibbs-Helmholtz Beziehung* mit ΔH_0^{rxn} verknüpft [KP98, S.136]:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_0^{\text{rxn}}}{T} \right) = -\frac{\Delta H_0^{\text{rxn}}}{T^2} \quad (4.65)$$

Die Reaktionswärmen ΔH_0^{rxn} lassen sich über den Zusammenhang mit der Gleichgewichtskonstanten K_{eq}

$$\frac{\partial \ln K_{\text{eq}}}{\partial T} = \frac{\Delta H_0^{\text{rxn}}}{RT^2} \quad (4.66)$$

durch Messung der Gleichgewichtskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen ermitteln (van't Hoff'sche Reaktionswärme).

4.3.8.4 Reaktive Gasmischung

Das einfachste Beispiel eines Reaktionsgleichgewichtes ist eine Mischung von n_s miteinander reagierenden Gasspezies. Es reagieren jeweils n_i^0 [Mol] der n_c Komponenten K_i einer Gasmischung unter Bildung der n_s Spezies S_j :

$$S_j = \sum_i s_{j,i} K_i \quad (4.67)$$

Mit dem auf die Spezies bezogenen Molenbruch $y_j = n_j/n$ und der unbekanntes Gesamtmenge des Gases n ($n = \sum n_j$, in Mol) stellt sich ein inneres thermodynamisches Gleichgewicht der y_j unter der Nebenbedingung

$$n_i^0 = \sum_j s_{j,i} n_j \quad (4.68)$$

¹¹ ΔG_0^{rxn} bezieht sich auf thermodynamische Reaktionsgleichgewichte, mit der Affinität A_k werden auch Nichtgleichgewichtszustände beschrieben.

¹² Eine Phasenumwandlung kann auch als Reaktion betrachtet werden.

derart ein, das für den Fall eines idealen Gasgemisches dessen Gibbsenergie

$$G_m = \sum_j y_j \cdot G_j^{\text{gas}}(T) + RT \sum_j y_j \ln y_j + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (4.69)$$

bei konstanten p , T und x_i (aus n_i^0) minimiert wird. In diesem Fall lässt sich die Minimierung mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren auf die Lösung eines nichtlinearen Gleichungssystems zurückführen.

4.3.9 Heterogene Gleichgewichte, Mischungen und Lösungen

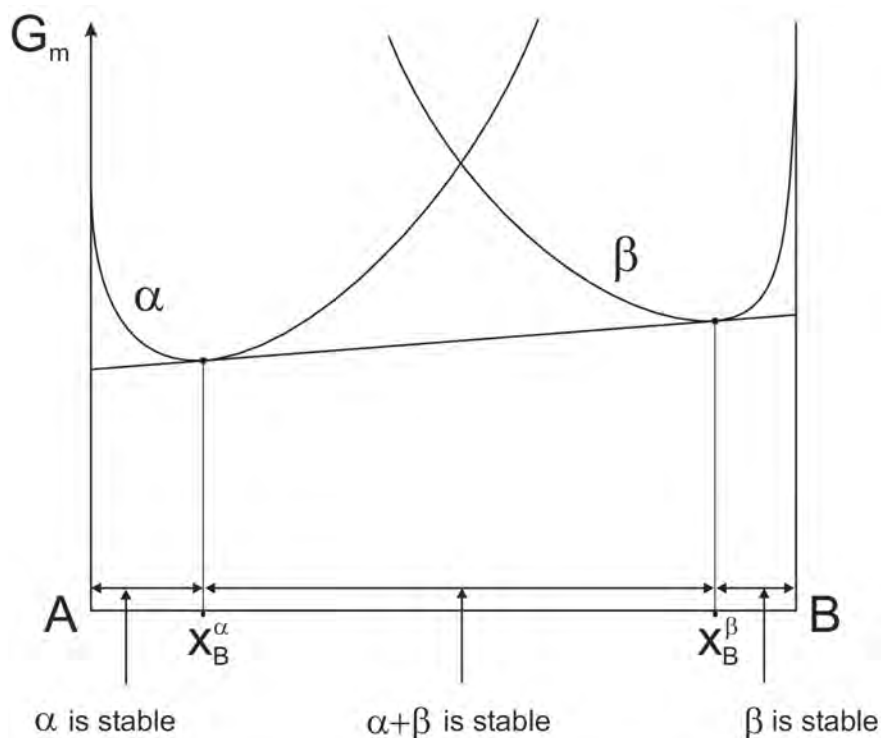


Abbildung 4.5: Gemeinsame Tangentenkonstruktion zur Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung zweier Phasen α und β bei konstantem T und p , aus [Arn09].

Ein System von n_p Phasen φ im thermodynamischen Gleichgewicht, die jeweils ein separates Volumen beanspruchen, wird als heterogenes Gleichgewicht bezeichnet. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sind von Phase zu Phase unterschiedlich, nicht jedoch T , p und die chemischen Potentiale der Systemkomponenten μ_i . Im thermodynamischen Gleichgewicht¹³ stellt sich für jeden Zustandspunkt (T, p, x_i) diejenige Konstitution ein, deren *integrale Gibbsenergie* minimal ist.

¹³Ohne weitere Angaben ist immer das Gleichgewicht bei konstantem (T, p, x_i) gemeint, für andere Randbedingungen ist in diesem Abschnitt an Stelle von G das entsprechende thermodynamische Potential zu verwenden.

Diese Konstitution ist zum Beispiel durch folgende Wertemenge eindeutig bestimmt:

- die Gesamtmasse m_{sys} ,
- die Temperatur T ,
- den Druck p ,
- die Molenbrüche x^φ beziehungsweise Massenanteile w^φ der Phasen mit $\sum x^\varphi = 1$ und $\sum w^\varphi = 1$.
- die Zusammensetzungen der Phasen x_i^φ beziehungsweise w_i^φ mit $\sum x_i^\varphi = 1$ und $\sum w_i^\varphi = 1$.

Zur Bestimmung der Anteile und Zusammensetzungen der einzelnen Phasen im Gleichgewicht ist nur eine *globale Minimierung der integralen Gibbs'schen freien Enthalpie* G^{sys} hinreichend, die sich aus der Summation über die n_p Einzelphasen ergibt:

$$G^{\text{sys}} = \sum_{\varphi=1}^{n_p} x^\varphi G^\varphi(T, p, x_i^\varphi). \quad (4.70)$$

Die Ergebnisse lassen sich als Funktion der Gesamtzusammensetzung x_i , der Temperatur T oder des Druckes p darstellen, siehe zu Beispiel Abbildung 4.7. Das molare chemische Potential der einzelnen Komponenten ist über

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G^\varphi(T, p, n_i^\varphi)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} \quad (4.71)$$

definiert. Mischen sich zwei Phasen, so sind sie als Mischphase zu betrachten, die beispielsweise über die zusätzliche Berücksichtigung der Gibbsenergie des isothermen Mischungsvorgangs $\Delta G_m^k(x, p, T) < 0$ zu beschreiben ist. Befindet sich ein System mit den Phasen $\varphi = 1 \dots n_p$ über die Reaktionen $k = 1 \dots n_r$ im thermodynamischen Gleichgewicht, so sind die Affinitäten $A_k = 0$ und die chemischen Potentiale für alle Komponenten i in allen Phasen φ gleich

$$\mu_i^1 = \dots = \mu_i^{n_\varphi}. \quad (4.72)$$

Die $G^\varphi(T, p, n_i^\varphi)$ werden in thermodynamischen Softwarepaketen beispielsweise mit den in den folgenden Abschnitten kurz skizzierten Ansätzen modelliert. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.5 die Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung zweier Phasen dargestellt (*Tangentenkonstruktion*).

Sei T_{tr} für die Temperatur eines Phasenüberganges (tr), so beschreibt die Clapeyron Gleichung deren Druckabhängigkeit:

$$\frac{dp}{dT_{\text{tr}}} = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{T \cdot \Delta V_{\text{m, tr}}} \quad (4.73)$$

Dabei ist ΔH_{tr} die Enthalpieänderung und $\Delta V_{\text{m, tr}}$ die Volumenänderung. Für den Fall des Überganges zwischen einer kondensierten Phase und der Gasphase gilt auf Grund der großen Differenz $\Delta V_{\text{m, tr}}$ die Clausius-Clapeyron Gleichung

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{RT^2} \quad (4.74)$$

4.3.9.1 Die Mischungsenthalpie

Die Mischungswärme ΔH_m ist die beim Mischen von reinen chemischen Stoffen entstehende (exotherm) oder verbrauchte Wärme (endotherm). Sie ist in der idealen Lösung 0. Wird ein Stoff in einem anderen gelöst, so spricht man von Lösungswärme (Lösungsenthalpie). In binären Systemen wird die Abhängigkeit der Mischungswärme von der Systemzusammensetzung in der Regel durch eine Summe symmetrischer Funktionen (der Molenbrüche) beschrieben (zum Beispiel nach Redlich und Kister [RK48, SAH⁺01]) und ist tabelliert [CG84a, CG84b, CG89, CG91].

Die Gibbs'sche freie Enthalpie einer Mischung oder Lösung wird über die Einführung einer Gibbsenergie des Mischungsvorganges ΔG_m beschrieben (in J/mol):

$$G_m = \sum x_i G_i^0 + \Delta G_m \quad (4.75)$$

Die einzelnen gleichartigen Moleküle eines Gases sind nicht unterscheidbar. Für eine Mischung ergibt sich eine Mischungsentropie von

$$\Delta S_m = -R \cdot \sum_i x_i \ln x_i \quad (4.76)$$

In ungeordneten substitutionellen Lösungen, zum Beispiel Schmelzen und Substitutionsmischkristallen herrscht eine ähnliche statistische Atomverteilung vor und es gilt

$$\Delta S_m^{\text{id}} = -R \cdot \sum_i x_i \ln x_i \quad (4.77)$$

In idealen (Raoult'schen) Lösungen verschwindet die Mischungsenthalpie ($\Delta H_m^{\text{id}} = 0$) und es gilt

$$\Delta G_m^{\text{id}} = -T \cdot \Delta S_m^{\text{id}} \quad (4.78)$$

In nicht-substitutionellen Lösungen (zum Beispiel interstitielle Mischkristalle) oder geordneten Lösungen (chemische Nahordnung, Assoziate) müssen für die Mischungsentropie geeignete Funktionen gefunden werden. Dazu wird oft die Abweichung vom idealen Verhalten mit einem spezifischen Überschuss(*Exzess*)-Term beschrieben:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^{\text{id}} + G_m^{\text{ex}} \quad (4.79)$$

$$\Delta S_m = \Delta S_m^{\text{id}} + S_m^{\text{ex}} \quad (4.80)$$

mit

$$G_m^{\text{ex}} = \Delta H_m - T \cdot S_m^{\text{ex}} \quad (4.81)$$

Im Falle einer negativen Abweichung $G_m^{\text{ex}} < 0$ ist die Mischung noch stabiler als eine ideale Mischung. In Lösungen wird die Abweichung vom idealen Verhalten oft mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i beschrieben:

$$G_i^{\text{ex}} = RT \ln a_i \text{ mit } a_i = \gamma_i x_i \quad (4.82)$$

In diesem Fall strebt γ_i für einen reinen Stoff ($x_i \rightarrow 1$) gegen 1 und für den Fall unendlicher Verdünnung gegen einen endlichen Grenzwert K_i^{Henry} , das Henry'sche Gesetz mit der Henry'sche Konstante K_i^{Henry} .

4.3.10 Thermodynamische Beschreibung einzelner Phasen

Um thermodynamische Gleichgewichte in heterogenen Systemen (heterogene Gleichgewichte) zu berechnen, werden die Gibbsenergien der beteiligten Phasen als Funktion von Druck, Temperatur und Zusammensetzung benötigt. Um den Aufwand in Grenzen zu halten, werden Formalismen gesucht, die sich auf mehrere Phasen anwenden lassen. In diesem Abschnitt soll kurz auf einige dieser Methoden zur Modellierung der Gibbsenergie eingegangen werden. Die in der (organischen) technischen Chemie üblichen Gruppenbeitragsmethoden werden hier nicht behandelt.

4.3.10.1 Einfache Behandlung stöchiometrischer Phasen in mehrkomponentigen Systemen

Die Gibbsenergie einer stöchiometrischen Phasen φ , zum Beispiel der Verbindung A_pB_q , wird im einfachsten Fall über eine Bildungsenthalpie $H_{A_pB_q}^{0,\varphi}$ und eine Bildungs-entropie $S_{A_pB_q}^{0,\varphi}$ durch

$$G_{A_pB_q}^\varphi(T) = \frac{p}{p+q}G_A^{0,\varphi}(T) + \frac{q}{p+q}G_B^{0,\varphi}(T) + H_{A_pB_q}^{0,\varphi} + T \cdot S_{A_pB_q}^{0,\varphi} \quad (4.83)$$

beschrieben ([HS70], in [J/Mol_{atoms}]). Alternativ wird auch ein Bezug auf die SER-Zustände der Elemente verwendet [SFG01], der jedoch auf der T-Achse oberhalb der Existenzgebiete der Phase φ entsprechend abzuschneiden ist ($d, e, f = 0$ für $T > T_{\max,\varphi}$):

$$G_{A_pB_q}^\varphi(T) = \frac{p}{p+q}G_A^{0,\varphi}(T_{\text{SER}}) + \frac{q}{p+q}G_B^{0,\varphi}(T_{\text{SER}}) + a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + \frac{f}{T} \quad (4.84)$$

4.3.10.2 Interstitielle Lösungsphasen

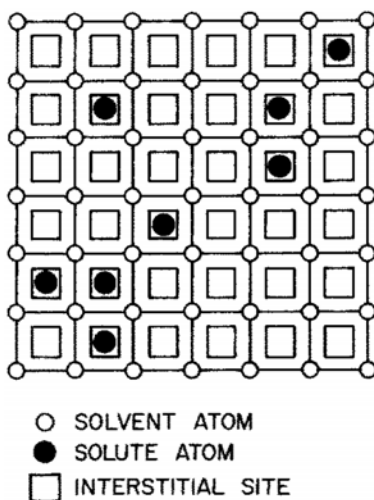


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung einer interstitiellen Lösungsphase, aus [Arn09].

In einer stöchiometrischen Phase A_pB_q können Zwischengitterplätze V_a durch Fremdatome C besetzt werden (siehe Abbildung 4.6). Es ergibt sich eine interstitielle Lösungsphase, die im einfachsten Fall durch

$$G^{C_xA_pB_q} = y_{V_a} G_{A_pB_q:V_a}^{0,C_xA_pB_q} + y_C G_{A_pB_q:C}^{0,C_xA_pB_q} + \frac{1}{p+q+1} RT \cdot (y_{V_a} \ln y_{V_a} + y_C \ln y_C) \quad (4.85)$$

beschrieben werden kann. Ein Beispiel ist die Herleitung und Beschreibung der Kohlenstofflöslichkeit im Austenit [MD69, AM70a].

4.3.10.3 Ansätze für die Gibbsenergie in mehrkomponentigen Phasen

Zur Anpassung an die Messwerte werden verschiedene empirische Beschreibungen verwendet, die in der Regel einfache Reihenentwicklungen darstellen [Hil80]. Dabei wird besonderer Wert auf die Extrapolation in mehrkomponentige Systeme gelegt [PC00, Sau06]. Für einfache Substitutionslösungen hat sich der Ansatz von Guggenheim [Gug37] beziehungsweise Redlich und Kister [RK48] durchgesetzt, da er unmittelbar auf Mehrkomponentensysteme übertragbar ist [Dar67, LWH82]. Die Anzahl der Komponenten sei n_c . Die Vorgehensweise ist ein Spezialfall der in Abschnitt 2.3.2 diskutierten HDMR Techniken. Die Gibbs'sche freie Enthalpie der Phase φ wird mit dem Ansatz

$$G^\varphi = \underbrace{\sum_{i=1}^{n_c} x_i G_i^{0,\varphi}}_{\text{reiner Stoff}} + \underbrace{RT \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln x_i}_{\text{ideale Mischung}} + G^{\text{ex,bin},\varphi} + G^{\text{ex,tern},\varphi} + G^{\text{ex,quat},\varphi} + \dots \quad (4.86)$$

beschrieben, wobei die Anteile (bis zur maximalen Ordnung n_ν) wie folgt angesetzt werden [Hil80, SFG01]:

$$G^{\text{ex,bin},\varphi} = \sum_{i=1}^{n_c-1} \sum_{j>i}^{n_c} x_i x_j \sum_{\nu=0}^{n_\nu} L_{i,j}^{\nu,\varphi} \cdot (x_i - x_j)^\nu \quad (4.87)$$

$$G^{\text{ex,tern},\varphi} = \sum_{i=1}^{n_c-2} \sum_{j>i}^{n_c-1} \sum_{k>j}^{n_c} x_i x_j x_k \cdot \left[L_{i,j,k}^{1,\varphi} \cdot (x_i + \xi_{i,j,k}) + L_{i,j,k}^{2,\varphi} \cdot (x_j + \xi_{i,j,k}) + L_{i,j,k}^{3,\varphi} \cdot (x_k + \xi_{i,j,k}) \right] \quad (4.88)$$

$$G^{\text{ex,quat},\varphi} = \sum_{i=1}^{n_c-3} \sum_{j>i}^{n_c-2} \sum_{k>j}^{n_c-1} \sum_{l>k}^{n_c} x_i x_j x_k x_l \cdot \left[L_{i,j,k,l}^{1,\varphi} \cdot (x_i + \xi_{i,j,k,l}) + L_{i,j,k,l}^{2,\varphi} \cdot (x_j + \xi_{i,j,k,l}) + L_{i,j,k,l}^{3,\varphi} \cdot (x_k + \xi_{i,j,k,l}) + L_{i,j,k,l}^{4,\varphi} \cdot (x_l + \xi_{i,j,k,l}) \right] \quad (4.89)$$

$$\text{mit} \quad \xi_{i,j,k} = (1 - x_i - x_j - x_k)/3 \quad (4.90)$$

$$\text{und} \quad \xi_{i,j,k,l} = (1 - x_i - x_j - x_k - x_l)/4 \quad (4.91)$$

In einem ternären System ist $\xi_{i,j,k} = 0$, in einem quaternären System $\xi_{i,j,k,l} = 0$. Die Wechselwirkungsparameter L sind wiederum temperaturabhängig. Werden die entsprechenden Wechselwirkungen überhaupt berücksichtigt ($L^{\nu,\varphi} \neq 0$), so wird in der Regel eine lineare Temperaturabhängigkeit angenommen:

$$L_{i,j}^{\nu,\varphi} = a_{i,j}^{\nu,\varphi} + b_{i,j}^{\nu,\varphi} \cdot T \quad (4.92)$$

$$L_{i,j,k}^{\nu,\varphi} = a_{i,j,k}^{\nu,\varphi} + b_{i,j,k}^{\nu,\varphi} \cdot T \quad (4.93)$$

$$L_{i,j,k,l}^{\nu,\varphi} = a_{i,j,k,l}^{\nu,\varphi} + b_{i,j,k,l}^{\nu,\varphi} \cdot T \quad (4.94)$$

Derartige Ansätze werden seit den 1970ern verwendet [MGB75]. Eine Diskussion zur Extrapolation binärer Daten in ternäre Systeme findet sich beispielsweise in [Hil80]. In der Regel stellen die oben genannten $G^{\text{ex,tern},\varphi}$ und $G^{\text{ex,quat},\varphi}$ den einfachsten Ansatz dar, der von symmetrischen Wechselwirkungen ausgeht. Die Anpassung an experimentelle Daten ist sehr aufwendig. In mehrkomponentigen Lösungen sind oft schon die ternären $L_{i,j,k}^{\nu,\varphi}$ vernachlässigbar. In ferromagnetischen Phasen kommt noch ein magnetischer Anteil hinzu, siehe Gleichung (4.111).

Der Ansatz (4.86) ist um so zielführender, je kleiner die ternären und quaternären Beiträge sind. Alternativ gibt es für komplexere Lösungsphasen Modelle, die die spezifischen physikalischen Verhältnisse berücksichtigen und so die Anzahl der Fit-Parameter zumindest soweit reduzieren, dass die vorhandenen experimentellen Daten für eine Regressionsrechnung ausreichen. Eine Einführung liefert [Gan08].

Nicht ideale Lösungen werden in der Literatur auch über die Aktivität $a_i = \gamma_i x_i$ mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i beschrieben:

$$\mu(p, T, x_i) = \mu_i^0(p, T) + RT \ln a_i \quad (4.95)$$

Sind Gasphasen vorhanden, so entspricht die Aktivität dem Verhältnis des partiellen Dampfdruckes von i zum Dampfdruck des reinen Stoffes $a_i = p_i/p_i^*$ und kann entsprechend gemessen werden (KEMS¹⁴, [DG67, HCCC04]).

Aktivitäten beziehen sich in der Regel nicht auf den Standardzustand (SER,SATP). Daher ist bei der Angabe von Aktivitäten der Bezugszustand unabdingbar:

- $a_i^{\varphi/\text{R}}$ bezeichnet die Aktivität der gelösten Komponente i in der Phase φ bezogen auf den natürlichen (Raoult'schen) Bezugszustand.
- $a_i^{\varphi/\varphi'}$ bezeichnet die Aktivität der gelösten Komponente i in der Phase φ bezogen auf den reinen Stoff in der Phase φ' .
- $a_i^{\varphi/\text{H}}$ bezeichnet die Aktivität der gelösten Komponente i in der Phase φ bezogen auf den Henry'schen Bezugszustand.
- $a_i^{\varphi,\%}$ bezeichnet die Aktivität der gelösten Komponente i in der Phase φ bezogen auf 1 Gewichtsprozent.

An dieser Stelle sei auf die grundsätzlichen Schwierigkeiten der zunächst so einfach erscheinenden „thermodynamischen HDMR Techniken“ hingewiesen [Gre70]. Diese beruhen auf den experimentellen Schwierigkeiten einer direkten Messung der thermodynamischen Größen. Es stehen oft lediglich experimentelle Daten zu den Phasengleichgewichten und Zusammensetzungen zu Verfügung. Während die Berechnung von Phasendiagrammen mit Hilfe der Gibbsenergien $G(T, p, x_i)$ der einzelnen Phasen von jeder Standardsoftware beherrscht wird, ist das inverse Problem nicht eindeutig lösbar [HT68, HT69a, HT69b]. Ein einheitliches, für alle Phasen gut geeignetes, Modell zur Beschreibung von $G(T, p, x_i)$ steht im Widerspruch zur Grundforderung aller HDMR Techniken, der Minimierung der Dimensionalität des Parameterraumes. Unter dem Sammelbegriff Lösungsphase (*solution*) finden sich so thermodynamische Beschreibungen, die die jeweiligen Besonderheiten im Sinne minimalen Versuchsaufwandes und minimaler Anzahl der Fit-Parameter ausnutzen [Gan08].

¹⁴Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometrie.

4.3.10.4 Flüssigkeiten

Stoffe im Aggregatzustand fest oder flüssig werden auch als kondensierte Phasen bezeichnet. Das Volumen wird durch die Größe der Moleküle und deren Wechselwirkung bestimmt. Für $V(p, T)$ lässt sich schreiben

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \alpha_p V dT - \kappa_T V dp \quad (4.96)$$

Näherungsweise kann

$$V(p, T) = V(p_0, T_0) \cdot [1 + \alpha_p(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)] \quad (4.97)$$

verwendet werden. Auf die *isotherme Kompressibilität* κ_T wird in Abschnitt 4.3.11.7 und auf den *thermischen Expansionskoeffizienten* α_p in Abschnitt 4.3.11.8 näher eingegangen.

Eine Übersicht über die verfügbaren Zustandsgleichungen für Gas-Flüssigkeits Gemische findet sich in [WS00], wo auch entsprechende Mischungsregeln diskutiert werden. Daten für eine Vielzahl von Gasen und Flüssigkeiten liefert [PPOR07]: Virialkoeffizienten, Dampfdrücke, Wärmeleitfähigkeiten, Lenard Jones Parameter, Diffusionskoeffizienten und Oberflächenspannungen.

4.3.10.5 Gläser, Schlacken und Salzschnmelzen

Komplexe Schmelzen aus Oxiden und anderen Verbindungen spielen in vielen Bereichen eine besondere Rolle. Zu Ihnen gehören die in der extraktiven Metallurgie verwendeten Salzschnmelzen, die künstlichen metallurgischen Schlacken sowie Gläser und Gesteinsschnmelzen. Turkdogan [Tur83] liefert eine Einführung und ebenso wie der Schlackenatlas [VDE95] eine Vielzahl von experimentellen Befunden.

Schwierige experimentelle Bedingungen ergeben sich bei der experimentellen Ermittlung von thermodynamischen Gleichgewichtszuständen in Systemen aus Schlacke, Gas und Metallschnmelze. Durch die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten sind vollständige Gleichgewichte oft nur schwer erreichbar: Einige Reaktionen eäquilibrieren in wenigen Minuten, andere sind auch nach Tagen nicht im Gleichgewicht. Die Experimente liefern somit zunächst nur Hinweise zum zeitlichen Verlauf der Einzelreaktionen [Tur83, Seite 276].

Schon vor hundert Jahren wurde zwischen sauren und basischen Schlacken unterschieden. Während auch heute oft noch das Verhältnis von $[\text{CaO}]$ und $[\text{SiO}_2]$ in einer Schlacke als Basizität bezeichnet wird, so eignen sich spezifische Basizitätsdefinitionen besser für Korrelationen mit den Eigenschaften des jeweiligen Schlackensystems [VDE95]. Als optische Basizität wurde das Verhältnis Elektronenabgabefähigkeit einer Schlacke an ein Dotierelement bezogen auf reines CaO definiert [DI71].

Unterscheiden sich die Konzentrationen eines Elementes a in zwei Phasen φ_1 und φ_2 eines (im Gleichgewicht stehenden) thermodynamischen Systems signifikant, so lässt sich dieser Verteilungskoeffizient

$$P_a = \frac{c_a^{\varphi_1}}{c_a^{\varphi_2}} \quad (4.98)$$

zu Raffinationszwecken nutzen. In Schlacken werden oft Sulfid-, Phosphat- und Phosphid-Verteilungskoeffizienten definiert. Die Definitionen beziehen sich dabei auf die Konstituenten des *molecular slag model* oder des *ionic slag model*, welche je nach den vorherrschenden Bindungstypen verwendet werden sollten [War62, Wel84]. Neben den thermochemischen Eigenschaften mehrkomponentiger Schlacken wird zusätzlich die Viskosität modelliert [BSS01]. Thermodynamische Modellierungen von Schlackensystemen finden sich in der Literatur [GLRW89, HKM⁺09] und in kommerziellen Datenbanken ([Pel04], FTioxide).

4.3.10.6 Festkörper

Grundsätzlich ist zu erwarten, dass es für jede Phase in einem bestimmten Zusammensetzungsbereich eine optimale thermodynamische Beschreibung gibt. In der Praxis wird eine Fit-Formel für die Gibbs'sche freie Enthalpie mit einer minimalen Anzahl von Parametern benötigt. Diese könnte mit entsprechendem Rechenaufwand auch aus den Ergebnissen einer *ab-initio* Theorie gewonnen werden (siehe zum Beispiel die Übersichten in [CMC05, Liu09]).

Die Zustandsgrößen μ , S und H sind für kondensierte Phasen nur sehr schwach Druckabhängig. Daher gilt näherungsweise

$$S(p, T) = S(0, 0) + N \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (4.99)$$

Die spezifische Wärme eines Festkörpers ist nach Debye

$$C_V = 3R D_3(T/\theta_D) \text{ mit } D_3(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt \quad (4.100)$$

Für hohe Temperaturen ergibt sich der Wert $C_V = 3R$ (Dulong und Petit), für niedrige Temperaturen ist $C_V \propto T^3$. Unter mechanischer Beanspruchung ergeben sich zusätzliche Beiträge [GRM08].

4.3.10.7 Volumen in Mischungen

Die Wärmedehnung, die Schrumpfung bei der Erstarrung und die Änderung der Molvolumina bei chemischen Reaktionen spielen in der Praxis eine wichtige Rolle. Aus diesem Grunde wird in thermodynamischen Datenbanken nicht nur die Temperaturabhängigkeit der Gibbsenergie sondern auch die Druckabhängigkeit und damit das Molvolumen modelliert. Eine Einführung in die entsprechenden Modelle liefert [HDH⁺07].

4.3.10.8 Diskussion der thermodynamischen HDMR Techniken

Die in den vorangegangenen Abschnitten angerissenen Techniken zur thermodynamischen Modellierung komplexer Mischphasen erscheinen auf den ersten Blick als recht vielfältig und führen auf den Wunsch nach einer einheitlichen Beschreibung, beispielsweise der von Abschnitt 4.3.10.3. Diese ist jedoch nur so lange zu bevorzugen, wie nicht ein für die jeweilige Phase optimales Modell die Verhältnisse bei mindestens gleicher Genauigkeit mit weniger Parametern abbilden kann. Für

eine Berechnung komplexer thermodynamischer Gleichgewichte werden daher unterschiedlich beschriebene Einzelphasen herangezogen. Es ist jedoch darauf zu achten, ob nicht unzulässigerweise auf die Modellierung einer Komponente (chemisches Element) in einer Phase verzichtet wurde, da sich ansonsten schnell unrealistische Gleichgewichte ergeben.

Die Vielzahl der Permutationen führt dazu, dass im Bereich der höher komponentigen Systeme erst für relativ wenige Teilmengen thermodynamische Daten in ausreichender Qualität zur Verfügung stehen. Der Anwender ist gut beraten nur in solche Datenbanken und Softwaresysteme zu investieren, deren Datenqualität nachvollziehbar und deren langfristige Verfügbarkeit sichergestellt ist.

Der Wissenschaftler wird versuchen, die weißen Flecken auf der Landkarte zu bearbeiten und findet sich dabei in einer hoch dimensionalen Landschaft wieder, deren Zugänglichkeit aus vielerlei Gründen beschränkt ist. Ein kooperativer Umgang mit der Aufgabe einer zielgerichteten Erweiterung der thermodynamischen Datenbasis findet durchaus statt (SGTE), die wirtschaftlichen Nutznießer der Daten sind jedoch nur selten bereit eine kritische Masse an Ressourcen für die Gewinnung wissenschaftlich fundierter Daten zur Verfügung zu stellen, da Geheimhaltungsbedürfnisse über die Qualitätssicherung durch ein *peer-review* gestellt werden.

Die aktuelle thermodynamische Datenbasis wird im folgenden Abschnitt in so weit erläutert, wie es für eine qualitative Beurteilung konkreter Daten erforderlich ist.

4.3.11 Thermodynamische Daten

In diesem Abschnitt werden die Quellen thermodynamischer Daten zusammengefasst und diskutiert. Er soll es dem Leser ermöglichen, entsprechende Datenbanken und Literaturstellen auszuwerten und einen Einstieg in eigene Messungen zu finden.

4.3.11.1 Referenz- und Standardzustände

Für den Druck wurde 1982 [Cox82] von der IUPAC der Wert 100 kPa=1bar als Standardzustand festgelegt, während vorher oft 101325 Pa=1 atm verwendet wurde. Als Standardtemperatur (STP) wurde 273.15 K (0°C) festgelegt, für Geometriedaten (Längenmessung) 293.15 K (20°C) (ISO 1).

Die thermodynamischen Zustandsfunktionen benötigen einen Bezugspunkt (Eichung). Es bietet sich der absolute Nullpunkt $T = 0\text{K}$ an, der jedoch als Referenzzustand lediglich für die Entropie sinnvoll ist. Man spricht von der absoluten Entropieskala und setzt

$$S(T = 0) = 0 \quad (4.101)$$

Zusätzlich wurde per Konvention der Referenzzustand auf $p_{\text{ref}} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ und $T_{\text{ref}} = 298.15 \text{ K}$ (25°C) festgelegt. Diese Standard-Element-Referenz (SER) wird von kommerziellen Datenbanken in der Regel als Bezugspunkt verwendet. Für Gase wird oft STP verwendet. Strömungsmessgeräte beziehen sich auf Standardumgebungsbedingungen (SATP=SER). Für die bei Standardumgebungsbedingungen stabilen Phasen wurde

$$H_{\text{m}}(T = 298.15 \text{ K}, p = 10^5 \text{ Pa}) = 0 \quad (4.102)$$

festgelegt. Die Gibbsenergie der Elemente wird ebenfalls auf 0 gesetzt und die molaren freien Gibbsenergien der Verbindungen i

$$\mu_i(p_0, T_0) = \Delta G_f^0[i] \quad (4.103)$$

im Referenzzustand tabelliert [Bar95, SGT99, BM02]. Die molare Gibbsenergie bei einer Temperatur T und einem Druck p werden über

$$\mu(p_0, T) = \frac{T}{T_0} \cdot \mu(p_0, T_0) - T \cdot \int_{T_0}^T \frac{H_m(p_0, \tilde{T})}{\tilde{T}} d\tilde{T} \quad (4.104)$$

und

$$\mu(p, T) = \mu(p_0, T) + \int_{p_0}^p V_m(\tilde{p}, T) d\tilde{p} \quad (4.105)$$

bestimmt. Dabei wird die molare Enthalpie H_m aus den Messwerten der spezifischen Wärme

$$H_m(T, p) = H_m(T_0, p) + \int_{T_0}^T C_p(\tilde{T}) d\tilde{T} \quad (4.106)$$

und das Molvolumen V_m aus Dichtemessungen bestimmt.

4.3.11.2 Einstoffsysteme

In Datenbanken und Tabellenwerken (zum Beispiel [Bar95, SGT99, BM02]) werden oft empirische Gleichungen für die auf die jeweilige Bildungsenthalpie im Referenzzustand H_i^{SER} bezogene Gibbsenergie

$$G_i^{0,\varphi}(T) = G_i^\varphi(T) - H_i^{\text{SER}} \quad (4.107)$$

der Komponente i in der Phase φ verwendet, zum Beispiel [Din91b]:

$$G_i^{0,\varphi}(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + \frac{f}{T} + gT^7 + \frac{h}{T^9} \quad (4.108)$$

Für die Druckabhängigkeit gilt bei einem idealen Gas

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\frac{R}{p} \quad (4.109)$$

und zu G_m kommt der Term

$$G_{\text{p,gas}}^{\text{id}} = RT \ln \frac{p}{p_0} . \quad (4.110)$$

Bei kondensierten Phasen ist der Druckeinfluss erst auf einer logarithmischen Druckskala sichtbar. Einer Enthalpieänderung von 1K entspricht eine Druckänderung von 1 auf 10...50 bar, bei der Entropie ist der Effekt nocheinmal um den Faktor 10 kleiner.

4.3.11.3 Magnetischer Anteil

Bei ferromagnetischen Festkörpern kommt ein magnetischer Beitrag hinzu, der den magnetischen Phasenübergang berücksichtigt (siehe zum Beispiel [CSC85, FFI⁺95]):

$$G_{\text{mag}} = RT \cdot g(\tau) \cdot \ln \left(\frac{\beta_{\text{mag}}}{\mu_B} + 1 \right) \quad (4.111)$$

Dabei ist $\tau = T/T_C$ mit der Curie Temperatur¹⁵ T_C , β_{mag} das mittlere magnetische Moment und $\mu_B = \frac{e}{2m_e h}$ das magnetischen Moment eines Elektrons und [HJ78, SF10]

$$g(\tau) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{d} \left[\frac{79}{140p\tau} + \frac{474}{497} \cdot \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] & \text{für } \tau \leq 1 \\ -\frac{1}{d} \left[\frac{1}{10\tau^5} + \frac{1}{315\tau^{15}} + \frac{1}{1500\tau^{25}} \right] & \text{für } \tau > 1 \end{cases} \quad (4.112)$$

mit

$$d = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad (4.113)$$

wobei $p = 7/25$ für kfz- und $p = 2/5$ für krz-Kristallgitter ist. Die Curie-Temperatur T_C und das mittlere magnetische Moment β_{mag} hängen von der Zusammensetzung ab [FFI⁺95].

Wie bei allen Modellen der Gibbsenergie ist es wichtig, die empirischen Gleichungen für G (oder das entsprechende c_p) so zu definieren, dass diese auch in den instabilen Bereichen, das heißt für Zusammensetzungen und Temperaturen, bei denen die entsprechenden Phasen nicht vorkommen, definiert sind ohne dass diese Erweiterung des Definitionsbereiches zu Artefakten in den Gleichgewichten führt.

Ferner ist zu beachten, ob die Gibbs'sche freie Enthalpie einer Komponente i in der Phase φ , $G_{i,m}^\varphi(p, T)$ auf den (unbekannten) Enthalpiewert im SER Zustand H_i^{SER} bezogen wird (absolute Daten) oder relativ auf die Daten einer Bezugsphase φ' , zum Beispiel die im SER Zustand stabile Phase (relative Daten mit Bezugskurve).

Neben den spezifischen Wärmen, dem Molvolumen und der Bildungsenthalpie wird die Druckabhängigkeit in kondensierten Phasen über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität beschreiben.

Sind die Fit-Parameter ($a \dots f$, siehe Gleichung (4.108)) einer Komponente i in der Phase φ bekannt, so sind damit auch deren Entropie, Enthalpie und die spezifische Wärme bekannt:

$$S = -b - c - c \ln T - 2dT - 3eT^2 + fT^{-2} \quad (4.114)$$

$$H = a - cT - 2dT^2 - 3eT^3 + fT^{-1} \quad (4.115)$$

$$C_p = c - 2dT - 6eT^2 - 2fT^{-2} \quad (4.116)$$

4.3.11.4 Mehrkomponentige Systeme

Für mehrkomponentige Systeme sollte zunächst versucht werden eine geprüfte Datenbasis zu beschaffen oder eine entsprechende Bewertung (*assessment*, siehe beispielsweise [SFAC⁺07]) vorzunehmen und gegebenenfalls durch eigene Messungen

¹⁵Bei antiferromagnetischen Stoffen ist hier die Neel-Temperatur einzusetzen.

zu validieren und zu ergänzen. Gemessen werden dabei in der Regel die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck C_p . Aus den Messungen werden empirische Gleichungen abgeleitet, zum Beispiel für die Temperaturabhängigkeit

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^{-2} \quad (4.117)$$

(gegebenenfalls auch stückweise für einzelne Temperaturbereiche). Daraus ergibt sich

$$H_M(T) = H_M^{\text{SATP}} + \int_{\text{SATP}}^T C_p dT \quad (4.118)$$

$$S_M(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (4.119)$$

$$G_M(T) = H_M - T \cdot S_M \quad (4.120)$$

Während für die Elemente $H_M^{\text{SATP}} = 0$ festgelegt wurde, ist für Verbindungen H_M^{SATP} die Standard-Bildungsenthalpie.

4.3.11.5 Die Wärmekapazitäten

Die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck ist definiert als

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (4.121)$$

und bei konstantem Volumen als

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (4.122)$$

Aus dem ersten Hauptsatz folgt unmittelbar der Zusammenhang von C_p und C_V [KP98, S.46]:

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.123)$$

Im idealen Gas gilt daher $C_p - C_V = R$. Üblicherweise wird neben der spezifischen Wärme bei konstantem Druck C_p das Molvolumen V_M , die isotherme Kompressibilität κ_T (siehe Gleichung (4.131)) und der thermische Volumenexpansionskoeffizient α_p (siehe Gleichung (4.134)) gemessen. Aus diesen ergibt sich dann

$$C_p - C_V = \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} \cdot V_M \cdot T \quad (4.124)$$

In der Thermochemie, das heißt unter Berücksichtigung von chemischen Reaktionen (wozu auch Phasenübergänge gezählt werden), wird als Zustandsgröße die Enthalpie

$$H = U + pV \quad (4.125)$$

verwendet und über die Messung der spezifischen Wärme bei konstantem Druck

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4.126)$$

bestimmt. Die thermischen Eigenschaften eines Stoffes lassen sich durch die Wärmekapazitäten C_p und C_V sowie durch die im Folgenden besprochenen Koeffizienten μ_{JT} , κ_T und α_p beschreiben.

4.3.11.6 Der Joule-Thomson Effekt

Bei adiabatischer Expansion (Drosselung) ändert sich die Temperatur eines Gases oder einer Flüssigkeit. Die Größe

$$\mu_{\text{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (4.127)$$

bezeichnet man als Joule-Thomson¹⁶ Koeffizienten [Wikipedia]. Bei einem idealen Gas ist μ_{JT} unabhängig vom Druck und

$$\mu_{\text{JT}} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (4.128)$$

In realen Gasen ergibt sich ein Zusammenhang mit den Koeffizienten der van-der-Waal'schen Zustandsgleichung

$$\mu_{\text{JT}} = \left(\frac{2a}{RT} - b \right) / C_p \quad (4.129)$$

Die Inversionstemperatur bezeichnet dabei den Nulldurchgang von μ_{JT} und somit den Übergang zwischen Anziehung (=Abkühlung) und Abstoßung (=Erwärmung) zwischen den Teilchen. Ist der thermische Volumenexpansionskoeffizient α_p bekannt, so ist

$$\mu_{\text{JT}} = (\alpha_p \cdot T - 1) \cdot \frac{V}{C_p} \quad (4.130)$$

Der Effekt sollte nicht mit der verlustlosen (isentropen) Expansion eines Gases verwechselt werden.

4.3.11.7 Die isotherme Kompressibilität

Die Druckabhängigkeit des Volumens bei konstanter Temperatur wird als (isotherme) Kompressibilität κ_T [1/Pa] bezeichnet:

$$\kappa_T(T, p) = -\frac{1}{V_M} \cdot \left(\frac{\partial V_M}{\partial p} \right)_T \quad (4.131)$$

Diese nimmt für kondensierte Phasen Werte zwischen 10^{-10} (Mineralien) und 10^{-6} (Ton) Pa^{-1} an. Oft wird statt κ_T der Kompressionsmodul (*bulk modulus*)

$$K_T = \frac{1}{\kappa_T} \quad (4.132)$$

verwendet (siehe Abschnitt 4.8). Für ideale Gase gilt $K_T = p$ beziehungsweise für eine adiabatische Kompression $K_S = \kappa_g p$, die auch die Schallgeschwindigkeit

$$c_s = \sqrt{\frac{K_S}{\rho}} \quad (4.133)$$

bestimmt. In Festkörpern gilt $K_S \approx K_T$, Schall kann sich dann nicht nur als Longitudinalwelle sondern auch als Transversalwelle ausbreiten.

¹⁶William Thomson, 1. Baron Kelvin, 1824-1907.

4.3.11.8 Der thermische Volumenexpansionskoeffizient

Die Änderung des Volumens mit der Temperatur bei konstantem Druck wird als thermischer Volumenexpansionskoeffizient bezeichnet.

$$\alpha_p(T, p) = \frac{1}{V_M} \cdot \left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_p \quad (4.134)$$

In kondensierten Phasen liegt α_p zwischen $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für Diamant und 10^{-3} K^{-1} für organische Flüssigkeiten. Auf die thermische Dehnung von Festkörpern (Grüneisenregel) wird auch in Abschnitt 4.8.1 eingegangen. Der Spannungskoeffizient

$$\gamma_V = \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4.135)$$

ist mit α_p und κ_T über die fundamentale Beziehung [Bar95]

$$\alpha_p = \kappa_T \gamma_V p. \quad (4.136)$$

verknüpft. Bei idealen Gasen gilt $\alpha_p = \gamma_V = 1/T$ und $\kappa_T = 1/p$.

4.3.11.9 Die Druckabhängigkeit des Molvolumens in kondensierten Phasen

Für ein ideales Gas gilt $V_M = RT/p$. Die Druckabhängigkeit der thermodynamischen Größen sollte natürlicherweise aus der „bekannteren“ Gibbsenergie bei Umgebungsdruck (SATP) und mit der Druckabhängigkeit des Molvolumens $V_M(p, T)$ aus

$$G(T, p) = G(T, p_0) + \int_{p_0}^p V_M(p', T) dp' \quad (4.137)$$

berechnet werden. Die dazu notwendige „Kompatibilität“ von $G(T, p_0)$ und der verwendeten Zustandsgleichung [And95] führt zu Schwierigkeiten, die zur Zeit eine genaue experimentelle Überprüfung im Einzelfall erforderlich machen [BMS07]. Oft wird für die Druckabhängigkeit der Gibb'schen freien Enthalpie einfach der Term $V_M \cdot (p - p_0)$ addiert.

4.3.11.10 Oberflächenspannung und Kontaktwinkel

Die Änderung der Helmholtz'schen freien Energie F mit der Grenzfläche wird als Oberflächenspannung γ [$\text{J}/\text{m}^2 = \text{kg}/\text{s}^2 = \text{N}/\text{m}$] bezeichnet:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V, T} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T}. \quad (4.138)$$

Charakteristische Werte von γ für Flüssigkeiten liegen in der Größenordnung von $0.01 \text{ N}/\text{m}$. Wasser liegt bei 0.073 (20°C) und $0.059 \text{ N}/\text{m}$ (100°C ¹⁷), Quecksilber bei $0.48 \text{ N}/\text{m}$. In einem Flüssigkeitstropfen ergibt sich daraus ein Druckunterschied von

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (4.139)$$

¹⁷Die Oberflächenspannung verschwindet erst am kritischen Punkt, nicht am jeweiligen Siedepunkt, für die Temperaturabhängigkeit kann die Eötvös'sche Regel [Eöt86] oder die Katayama-Guggenheim Gleichung verwendet werden.

Der Winkel θ_w , den ein Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche eines Feststoffes zu dieser Oberfläche bildet wird als Kontakt-, Rand- oder Benetzungswinkel bezeichnet. Ist θ_w bekannt, so kann γ zum Beispiel mittels der Steighöhe h in einer Kapillare bestimmt werden:

$$\gamma = \frac{h \rho g d_i}{4 \cos \theta_w} \quad (4.140)$$

Dabei ist d_i der Innendurchmesser der Kapillare und ρ die Dichte der Flüssigkeit. Gemessen wird θ_w als Eigenschaft einer spezifischen Phasenkombination (fest-flüssig).

Die freie Energie der (inneren) Oberflächen – deren messbare Ausprägung die Oberflächenspannung ist – beeinflusst auch die real auftretenden Phasengleichgewichte [HA02]. Für Legierungen spielt auch der Einfluss der Legierungselemente auf die Gaslöslichkeit eine Rolle [RP93, SMD05]. Bei Stahlschmelzen sind der gelöste Schwefel und Sauerstoff zu berücksichtigen, insbesondere da der Temperaturkoeffizient $d\gamma/dT$ in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt sein Vorzeichen wechselt. Damit ergibt sich die in der Schweißtechnik bekannte Richtungsumkehr der *Marangoni-Konvektion* (siehe beispielsweise [KG92] und das dort angegebene Schrifttum).

4.3.12 Diagramme in der Thermodynamik

Selbst in einfachen Systemen beinhalten die thermodynamischen Gleichgewichte als Funktion von Zusammensetzung und Temperatur eine Vielzahl von Phasen. Die Untersuchung thermodynamischer Gleichgewichte basierte daher lange Zeit auf den entsprechenden grafischen Darstellungen. Diese *Phasendiagramme* dokumentierten sowohl die experimentellen Ergebnisse als auch die erwarteten Gleichgewichte in den jeweils nicht zugänglichen Parameterbereichen. Es ist daher für den Prozessmodellierer wichtig, die in der Literatur am häufigsten verwendeten Darstellungen zu kennen.

Zudem lassen sich die in der Hochtemperaturverfahrenstechnik verwendeten thermodynamischen Softwaresysteme (wie beispielsweise FactSage, PanDat oder Thermocalc) beziehungsweise deren Datenbanken leicht an Hand von Diagrammen beurteilen. Auch online können die verfügbaren Diagramme recherchiert werden (beispielsweise von CRCT/GTT) oder es können für einfache Systeme Diagramme mit den zugehörigen Schlibbildern aufgerufen werden (zum Beispiel DoITPoMS). Die folgenden Abschnitte verdeutlichen die verwendeten Darstellungen an Hand von Beispielen.

4.3.12.1 Temperaturabhängigkeiten

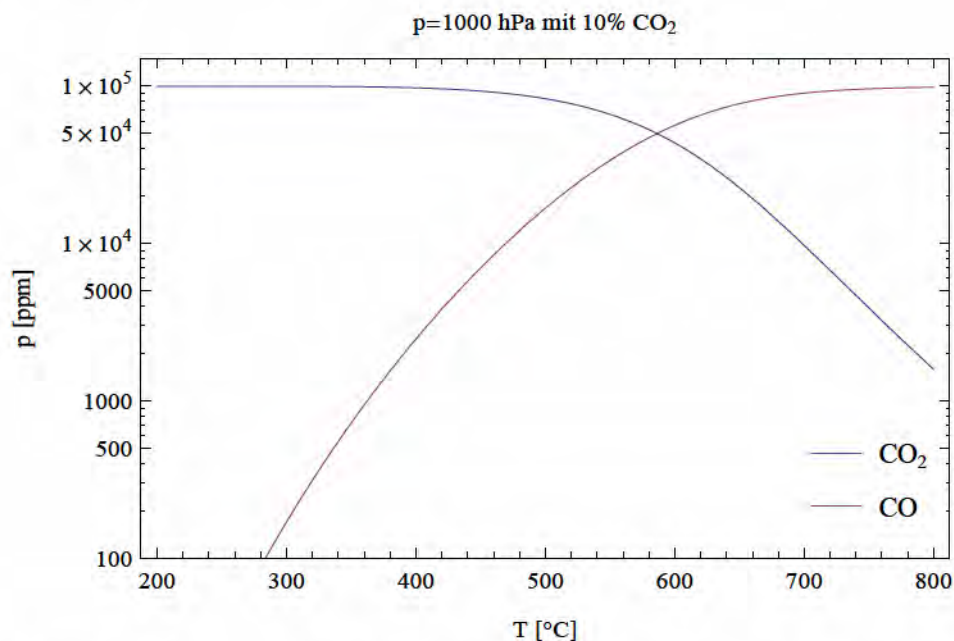


Abbildung 4.7: Boudouard Gleichgewicht der Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$.

Die einfachste Darstellung von thermodynamischen Gleichgewichten ist die Auftragung der Phasenanteile und Zusammensetzungen über der Temperatur. Vorgegeben ist dann die Systemzusammensetzung und der Systemdruck. Als Ausgangspunkt dient die Auftragung der Phasenanteile als Funktion der Temperatur. Im gleichen – oder separaten – Diagramm wird dann die Zusammensetzung der Phasen über der Temperatur aufgetragen. Ein Beispiel für die Zusammensetzung der Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht zeigt Abbildung 4.7. Es verdeutlicht zudem die mögliche Toxizität von (zu schnell abgekühlten) Ofenatmosphären bei Anwesenheit von Kohlenstoff und Sauerstoff: Bereits 100 ppm CO sind schädlich, 1500 ppm nach einer Stunde und 10000 ppm nach wenigen Minuten tödlich.

4.3.12.2 Binäre Phasendiagramme

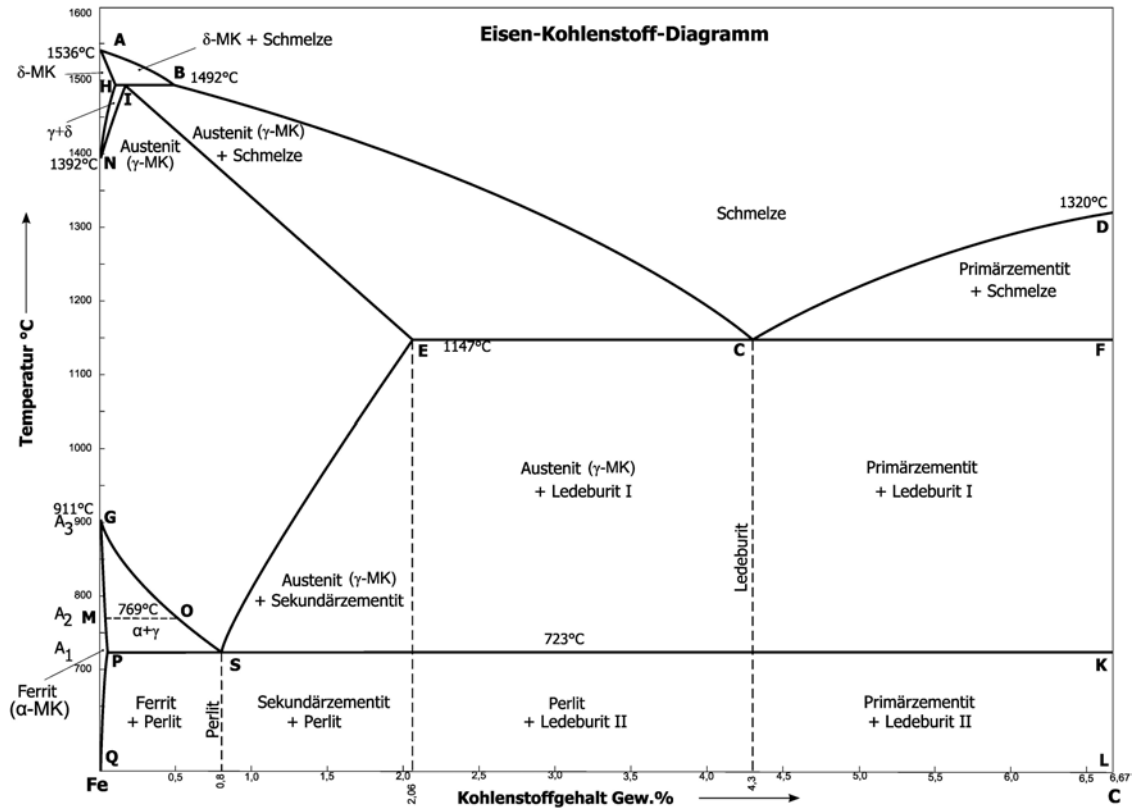


Abbildung 4.8: Das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm [Wikipedia].

Schon das bekannteste binäre Phasendiagramm, das in Abbildung 4.8 dargestellte Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, zeigt bereits einige der in der Realität auftretenden Phänomene. Die Linien trennen dabei zunächst die Gebiete, in denen die jeweils angegebenen Phasen auftreten. Sie werden aus den **Zero-Phase-Fraction**-Linien zusammengesetzt, an deren Außenseite eine spezifische Phase jeweils nicht mehr auftritt. Von besonderer Bedeutung sind dabei diejenigen Linien an denen auch ein neuer Aggregatzustand auftaucht (homogene und heterogene Gebiete). Eine isotherme Hilfslinie, die zwei im Gleichgewicht stehende Phasen miteinander verbindet bezeichnet man als *Konode* (*tie line*), sie hilft bei der Analyse von Erstarrungsvorgängen. Wie in den Lehrbüchern [Pre82, Cal13] erklärt, werden noch *Liquiduslinien*, (retrograde) *Soliduslinien* und *Solvuslinien* verwendet. Es treten *Mischungslücken* auf und Dreiphasengleichgewichte vom *eutektischen*¹⁸ oder *peritektischen* Typ auf. Verbindungen werden als kongruent und inkongruent (sich zersetzend) bezeichnet, *Mischungslücken* führen zu Mono- und Dystektika. Es treten Allotropien und (magnetische) Ordnungsumwandlungen auf. Zusätzlich können Informationen über die Grenzen zwischen metastabilen und instabilen Bereichen (spinodale Kurven) in die Diagramme aufgenommen werden. Es lassen sich Auflösungs- und Bildungsreaktionen identifizieren.

¹⁸Ohne Beteiligung einer flüssigen Phase als *eutektoid* bezeichnet.

In Phasendiagrammen werden sowohl intensive als auch extensive thermodynamische Größen gegeneinander aufgetragen. Die Auftragung T über $w\%$ ist lediglich der häufigste Typ. Die gute Lesbarkeit der binären Diagramme lässt es mit heutiger Technologie sinnvoll erscheinen, zusätzliche Abhängigkeiten über Animationen in einer grafischen Benutzeroberfläche (*slider widgets*) hinzuzufügen.

4.3.12.3 Ternäre Phasendiagramme

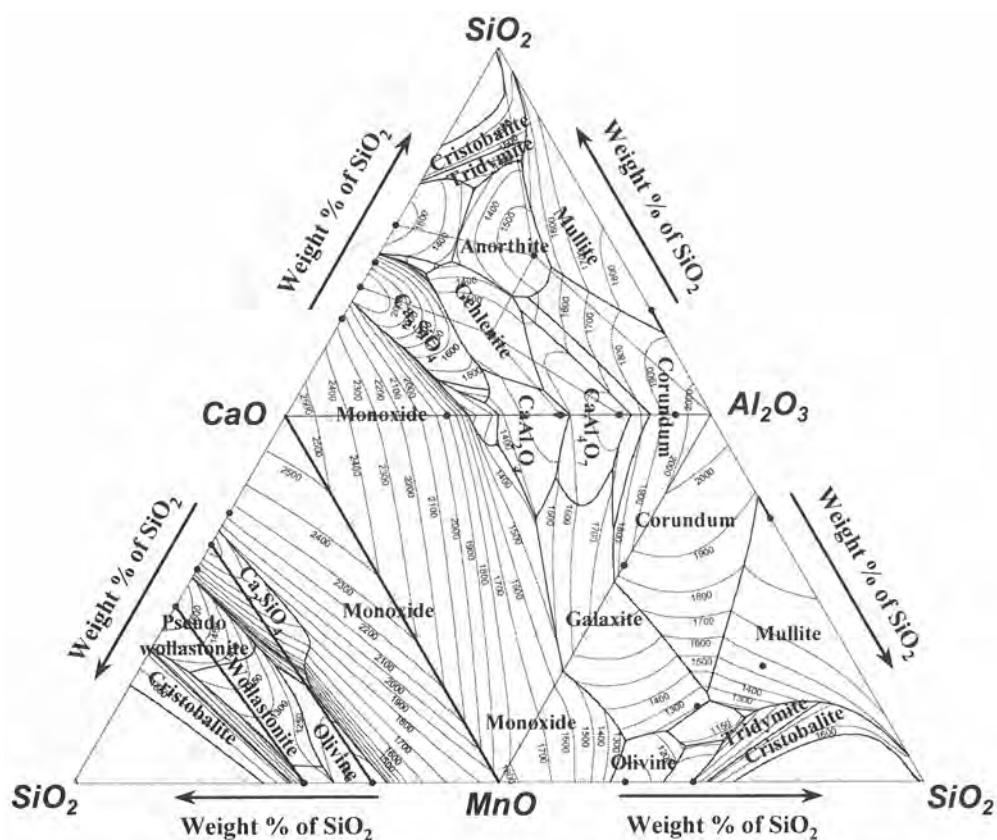


Abbildung 4.9: Liquidusflächen der vier ternären Subsysteme des $CaO - MnO - SiO_2 - Al_2O_3$ Systems (berechnet, [KJD⁺04], T -Angaben in $^{\circ}C$).

Dreistoffsysteme oder, wie in Abbildung 4.9 dargestellt, Quasi-Dreistoffsysteme lassen sich in Form von gleichseitigen Dreiecksdiagrammen darstellen. Diese sind zunächst isotherme Schnitte einer Darstellung im Raum – in der Tat wurden früher voluminöse Drahtmodelle erstellt. Dabei werden oft zusätzlich die Liquidusisothermen eingezeichnet. Um Erstarrungspfade zu erkennen werden wieder die Konoden als Hilfslinien verwendet.

Systeme mit mehr als 3 Komponenten lassen sich nicht mehr ohne weiteres visualisieren. Eine isotherme oder gar polytherme Tetraederdarstellung ist nur noch schwer zugänglich. In der Regel wird mit parametrisierten 2-dimensionalen Darstellungen gearbeitet. Ist lediglich der Erstarrungspfad von Interesse (Legierungen), so wird dieser bei fester Legierungszusammensetzung als Funktion der Temperatur im Gleichgewicht oder unter Scheil-Gulliver Bedingungen [Gul13, Sch42] dargestellt.

4.3.12.4 Stabilitätsdiagramme

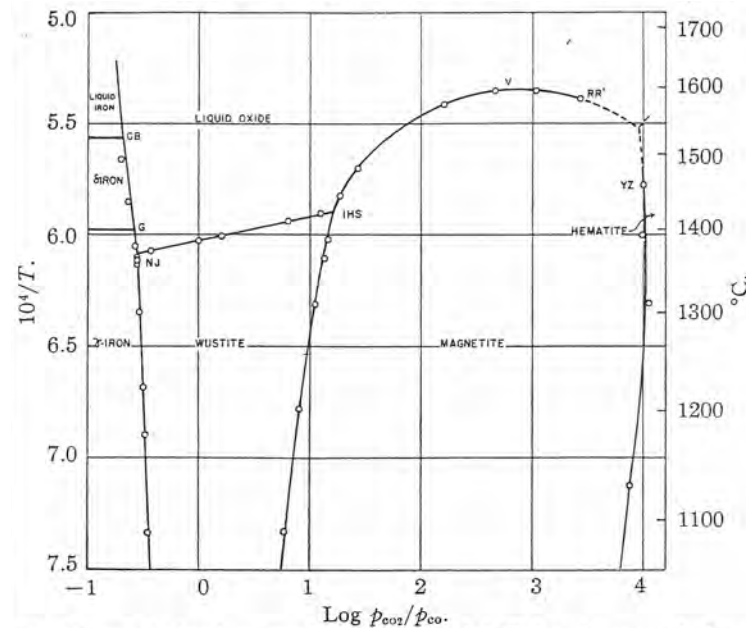


Abbildung 4.10: Stabile Phasen im System Eisen-Sauerstoff(-Kohlenstoff) in der $1/T$ über $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$ Auftragung, aus [DG46].

Chemische Reaktionen können in Abhängigkeit von den thermodynamischen Bedingungen nicht (nur Edukte), teilweise oder vollständig (nur Produkte) ablaufen. Diese thermodynamischen Gleichgewichte werden in Stabilitäts- oder *Predominance*-Diagrammen dargestellt. Ein Beispiel ist die in Abbildung 4.10 dargestellte Oxidation von Eisen. Eine Vereinfachung der Stabilitätsdiagramme ergibt sich, indem beispielsweise nur die Trennlinie zwischen Oxid und Metall aufgetragen wird.

Ebenfalls bedeutsam sind die Ellingham-Richardson-Jeffes Diagramme (Abbildung 4.11), wie sie zuerst von Ellingham [Ell44] und dann von Richardson und Jeffes [RJ48] publiziert wurden. Eine interaktive Einführung stellt die University of Cambridge zur Verfügung.

4.3.12.5 Pourbaix- und Häggdiagramme

In der Elektrochemie und bei der Untersuchung von Korrosion in wässrigen Systemen wird das mit Hilfe der Nernst-Gleichung

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_j a_{\text{P},j}}{\prod_i a_{\text{E},i}} \quad (4.141)$$

mit dem Normalpotential

$$E_0 = \frac{\Delta G_0^{\text{rxn}}}{zF} \quad (4.142)$$

ermittelte Potential über dem pH-Wert aufgetragen (sofern nicht anders angegeben für 25°C und 1 Mol/l, siehe Beispiel in Abbildung 4.12). Auch hier sei auf eine interaktive Einführung der University of Cambridge hingewiesen.

Eine Darstellung der auftretenden Konzentrationen über dem pH-Wert wird als Hägg-Diagramm bezeichnet.

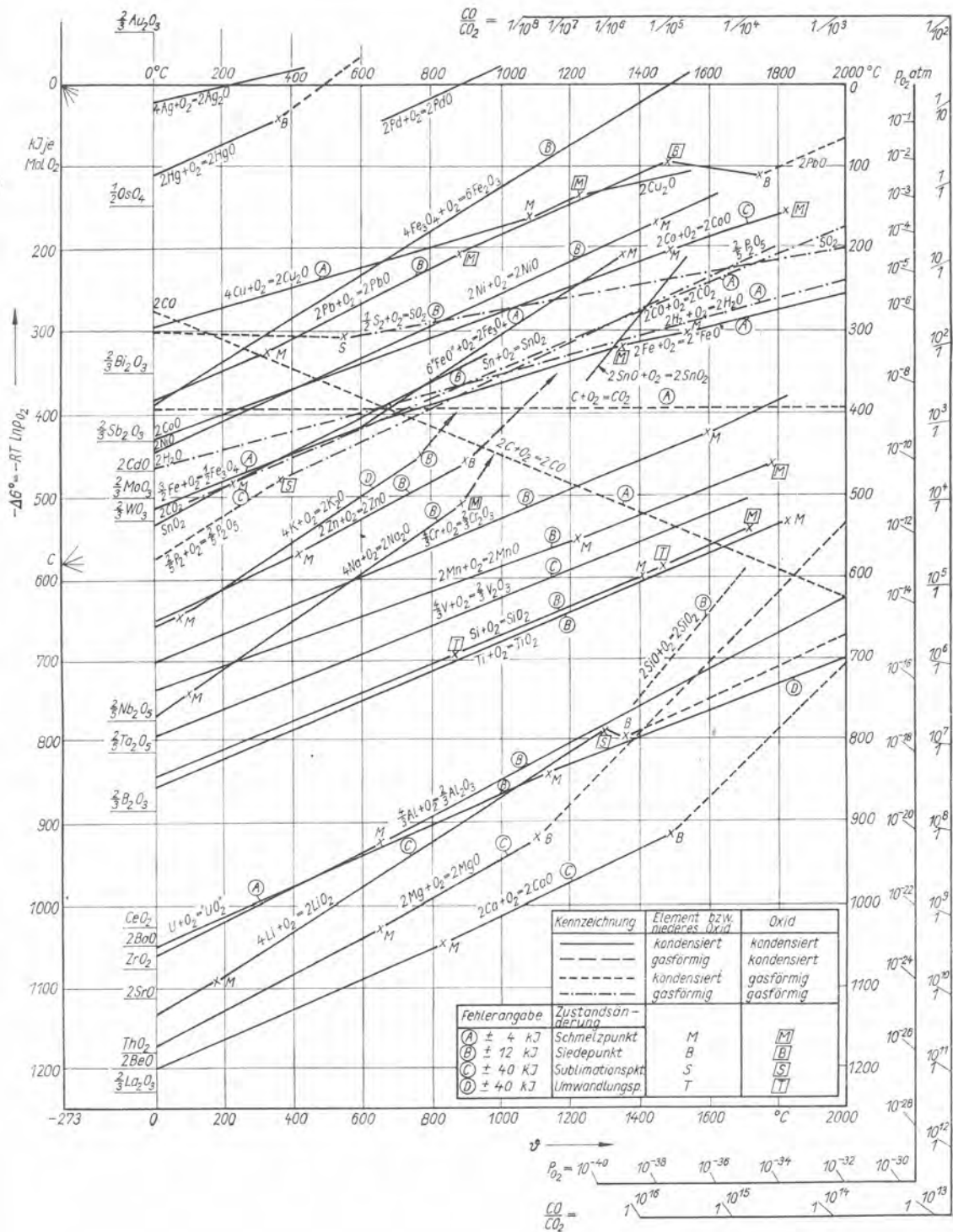


Abbildung 4.11: Richardson-Ellingham Diagram für Metall-Metalloxid Reaktionen, aus [Fro80].

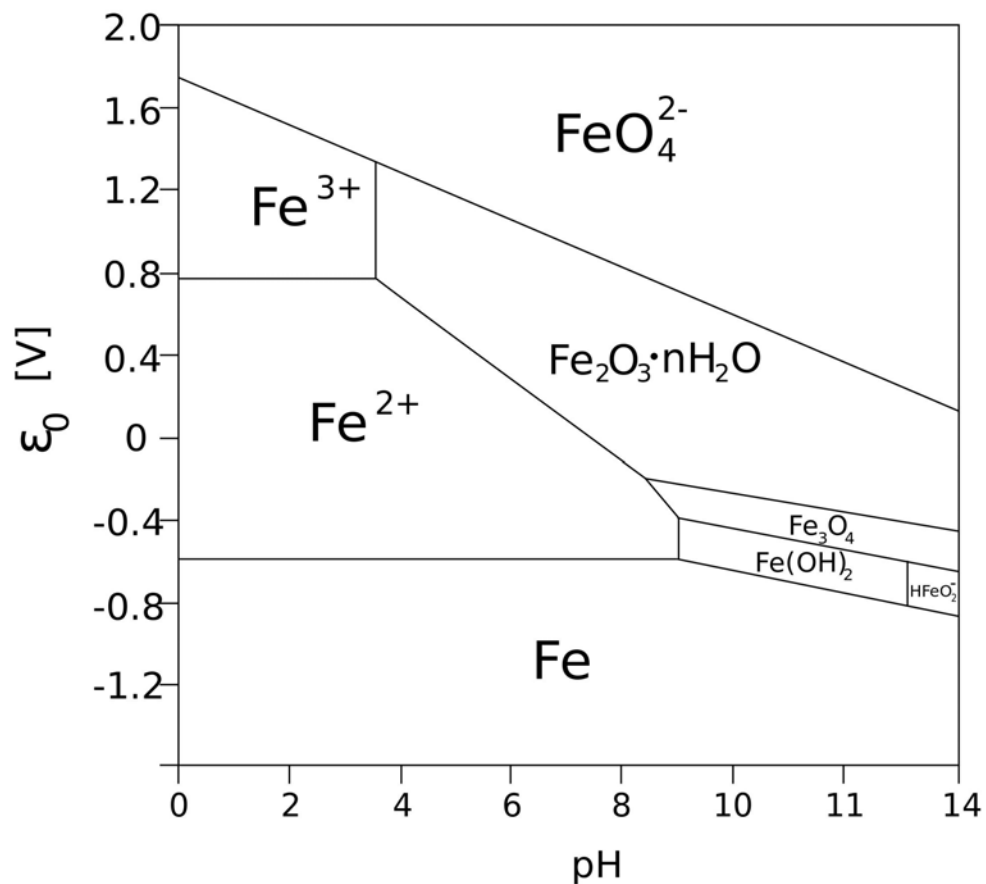


Abbildung 4.12: Pourbaix Diagram für Eisen bei 25°C [Wikipedia].

4.3.12.6 Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild

In Festkörpern ist der Weg zum thermodynamischen Gleichgewicht in der Regel durch langsame Transportprozesse (Diffusion) stark gehemmt. Zur Darstellung der in der Realität stattfindenden Umwandlungen bei der Abkühlung dienen die Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder (ZTU oder TTT¹⁹). Sie spielen bei Schweißprozessen [SMS92] und der gezielten Eigenschaftsänderung durch definierte Abkühlprozesse [AARH10] eine wichtige Rolle. Ein Beispiel findet sich in Abbildung 4.13. Einfachere ZTU-Schaubilder lassen sich durchaus mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen berechnen [Bha82], es wird jedoch in der Regel auf entsprechende Sammlungen [USS51, Atk80, SMS92] und Softwaresysteme [Som12] zurückgegriffen.

¹⁹Time-Temperature-Transformation (TTT) diagram.

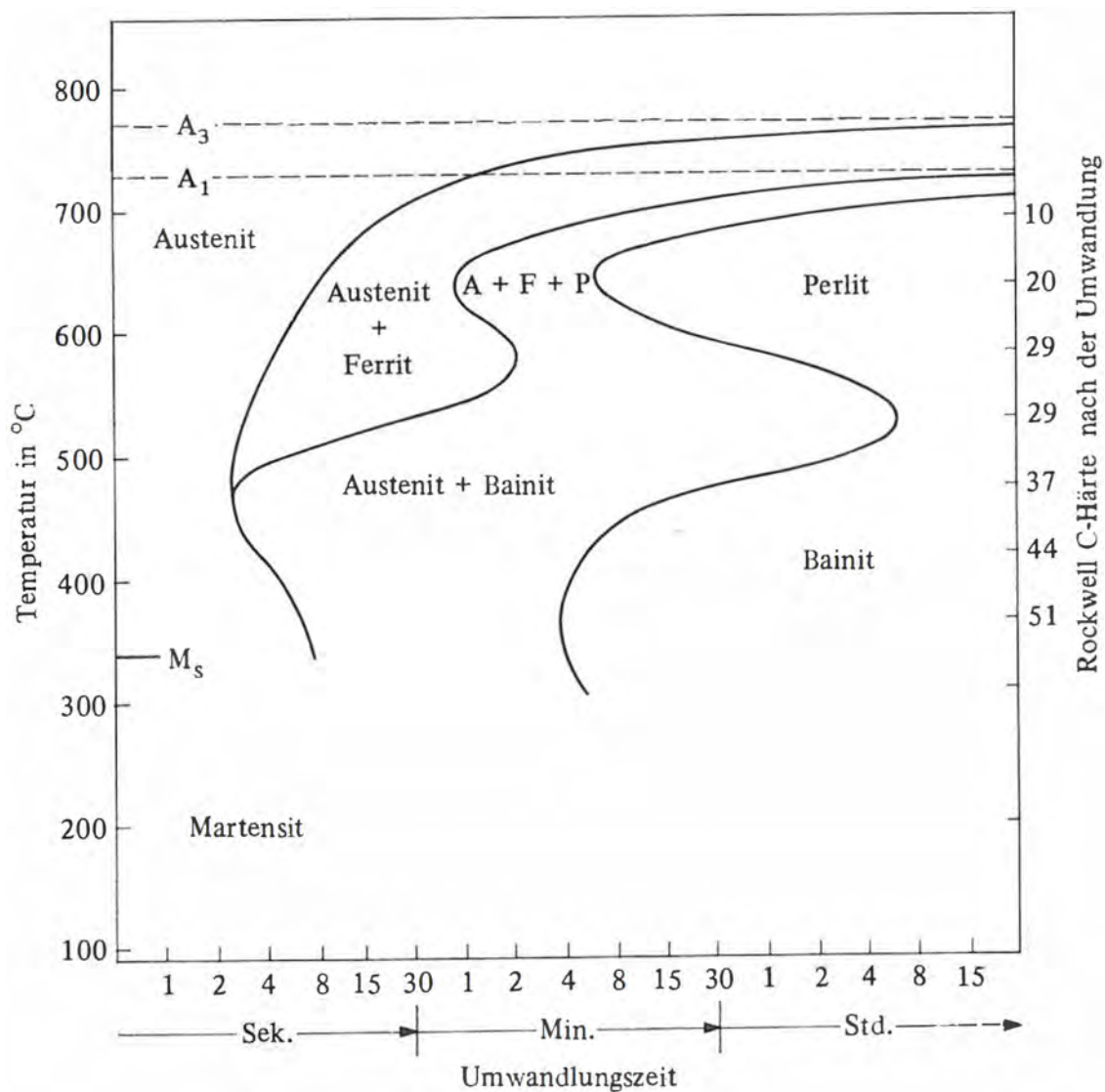


Abbildung 4.13: Isothermes ZTU-Schaubild für einen AISI-4140 Stahl (ähnlich 1.7231, aus [Guy76] nach [USS51], Austenitisierungstemperatur 845°C).

4.3.13 Thermodynamik der irreversiblen Prozesse

Die Darstellungen der Gleichgewichtsthermodynamik (Thermostatik) und der reversiblen Prozesse stellen nicht immer eine kompakte und selbst-konsistente Theorie dar. Im Bereich der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, das heißt außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes, ist man ebenfalls von einer allgemein akzeptierten Darstellung entfernt [Mus07]. Dies liegt allerdings in der Natur der Sache, lassen sich doch die komplexesten adaptiven Prozesse – bis hin zur Biologie – diesem Fachgebiet zuordnen. Die Darstellung in diesem Abschnitt entstammt der physikalischen Grundausbildung [Sim87] und soll in Zukunft als theoretischer Unterbau für Modelle zur Gewinnung von experimentell überprüfbareren Vorhersagen genutzt werden. Die irreversible Thermodynamik bildet auch die Grundlage der in Abschnitt 4.4 diskutierten Kontinuumsmechanik.

Quantitätsgrößen E , das heißt extensive Zustandsgrößen (S, V, U, \dots) lassen sich auf die Masse beziehen und es ergeben sich spezifische Größen ϵ mit

$$E = \iiint \rho \epsilon dV \quad (4.143)$$

Den spezifischen Größen lassen sich entsprechende Dichteströme $\vec{\Phi}_\epsilon$ und Erzeugungsraten σ_ϵ zuordnen. In einem ortsfesten Volumen V (lokale Formulierung, Euler-Bild) gilt dann

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \epsilon) + \vec{\nabla} \cdot \vec{\Phi}_\epsilon = \sigma_\epsilon \quad (4.144)$$

Die substantielle Formulierung der Bilanzgleichung im mitbewegten System lautet

$$\rho \frac{D\epsilon}{Dt} = -\vec{\nabla} \cdot (\vec{\Phi}_\epsilon - \rho \epsilon \vec{v}) + \sigma_\epsilon \quad (4.145)$$

(Lagrange-Bild), mit der substantiellen Ableitung

$$\frac{D\epsilon}{Dt} = \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \epsilon . \quad (4.146)$$

Für $\epsilon = 1$ ergibt sich die Kontinuitätsgleichung für eine homogene Phase beziehungsweise eine Teilchensorte:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 . \quad (4.147)$$

Entspricht ϵ den Molenbrüchen $\gamma_i = \rho_i / \rho$, so ergibt sich mit den Partialdichten $\rho_i = m_i / V$ und den Partialgeschwindigkeiten \vec{v}_i die baryzentrische Geschwindigkeit

$$\vec{v} = \sum_i \gamma_i \vec{v}_i . \quad (4.148)$$

Damit ergeben sich die Diffusionsstromdichten zu

$$\vec{J}_i = \rho_i \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}) . \quad (4.149)$$

Die Produktionsraten seien Γ_i und es gilt

$$\sum_i \Gamma_i = 0 \text{ und } \sum_i \vec{J}_i = 0 . \quad (4.150)$$

Dementsprechend ergeben sich die Bilanzgleichungen im Euler-

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_i \vec{v}_i) = \Gamma_i \quad (4.151)$$

und im Lagrange-Bild:

$$\rho \frac{D}{Dt} \gamma_i = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i + \Gamma_i . \quad (4.152)$$

So lässt sich auch eine Bilanzgleichung für die Entropiedichte s formulieren:

$$\rho \frac{D}{Dt} s = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s + \sigma_s \quad (4.153)$$

mit

$$\vec{J}_s = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_u - \sum_{j=1}^n \mu_j \vec{J}_j \right) \quad (4.154)$$

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n F_j \vec{J}_j + \vec{J}_u \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \mu_j \vec{\Gamma}_j - \sum_{j=1}^n \vec{J}_j \cdot \vec{\nabla} \frac{\mu_j}{T} \geq 0 \quad (4.155)$$

und

$$\sum_{j=1}^n \vec{J}_j = 0 \text{ sowie } \sum_{j=1}^n \vec{\Gamma}_j = 0 . \quad (4.156)$$

Die Entropieproduktion σ_s wird in der Nähe des Gleichgewichtes in der Regel über einen linearen Ansatz beschrieben, siehe Abschnitt 4.3.13.2. In der Praxis unvermeidliche irreversible Prozesse führen zu Änderungen der Entropie dS . Diese können durch thermodynamische Flüsse dX und deren Triebkräfte F beschrieben werden:

$$dS = F dX . \quad (4.157)$$

Für einen reinen Wärmefluss ist

$$F = \frac{1}{T_{\text{kalt}}} - \frac{1}{T_{\text{warm}}} \quad (4.158)$$

und

$$dX = dQ \quad (4.159)$$

Insgesamt ist die Entropieänderung somit (2. Hauptsatz)

$$dS_{\text{int}} = \sum_k F_k dX_k \geq 0 \quad (4.160)$$

Ein isoliertes System ändert die Entropie der Umgebung nicht ($dS_{\text{ex}} = 0$), ein geschlossenes System tauscht Energie, aber keine Materie mit seiner Umgebung aus:

$$dS_{\text{ex}} = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + p dV}{dT} \text{ und } dS_{\text{int}} \geq 0 . \quad (4.161)$$

Ein offenes System tauscht schließlich auch Materie mit der Umgebung aus:

$$dS_{\text{ex}} = \frac{dU + p dV}{dT} + dS_{\text{Materie}} \text{ und } dS_{\text{int}} \geq 0 \quad (4.162)$$

Die Entropie und die Richtung der Zeitachse haben in der Natur fundamentale Bedeutung. Irreversible Prozesse spielen eine grundlegende konstruktive Rolle, ohne sie gäbe es kein Leben. Irreversible Prozesse können sowohl Unordnung, zum Beispiel Wärme, als auch Ordnung, zum Beispiel die Trennung von Komponenten, bewirken. Fernab vom Gleichgewicht können Fluktuationen wachsen und emergente neue dissipative Strukturen herausbilden.

4.3.13.1 Lokales thermodynamisches Gleichgewicht

Da schon wenige Elementarprozesse auf molekularer Ebene ausreichen um lokal eine Temperatur zu definieren, ist die Annahme eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichtes (LTG²⁰) bei Hochtemperaturprozessen oft gut erfüllt [Dra69]. Somit lässt sich ein System durch lokale, das heißt orts- und zeitabhängige intensive Zustandsgrößen, zum Beispiel die Temperatur $T(\vec{r}, t)$ und extensive Zustandsgrößen in Form von Dichten, zum Beispiel $s(\vec{r}, t)$, beschreiben. Dieses Konzept wurde zuerst in der Astrophysik verwendet [LJ36], ist jedoch seit den 1950er Jahren auch in anderen Bereichen bekannt (siehe zum Beispiel [Wes57] und [Wen00]).

4.3.13.2 Das lineare Regime

In der Nähe des Gleichgewichtszustandes lässt sich die Nichtgleichgewichtsthermodynamik durch lineare Beziehungen zwischen den thermodynamischen Flüssen J_k und den thermodynamischen Kräften F_k beschreiben. Für die Entropieproduktion σ_s soll

$$\sigma_s = \sum_k F_k J_k \quad (4.163)$$

gelten und die Flüsse lassen sich mit Hilfe der phänomenologischen Koeffizienten L_{kj} aus den Kräften F_j berechnen:

$$J_k = \sum_j L_{kj} F_j \quad (4.164)$$

Nach dem Prinzip der detaillierten Bilanz oder der mikroskopischen Reversibilität [Cas45] gelten die Onsager-Casimir'schen Reziprozitätsbeziehungen [Ons31a, Ons31b]

$$L_{ki} = L_{ik}, \quad (4.165)$$

die auch experimentell überprüft wurden [Mil60]. Die phänomenologischen Koeffizienten lassen sich aus den chemischen Potentialen und den entsprechenden Transportkoeffizienten wie zum Beispiel

- den Diffusionskoeffizienten,
- der Temperaturleitfähigkeit,
- dem spezifischen elektrischen Widerstand,
- dem Seebeck-Koeffizienten und
- dem Peltier-Koeffizienten

berechnen (siehe zum Beispiel [KP98, Teil IV]). Für Details und Anwendungsbeispiele sei auf die Literatur verwiesen [DS01, DS04, KBJG10].

4.3.13.3 Chemische Reaktionskinetik

Viele Prozesse der Hochtemperaturverfahrenstechnik beinhalten oder bezwecken eine Stoffumsetzung. Aus den Gleichgewichtszuständen ergeben sich die Richtungen, in die die thermodynamischen Triebkräfte wirken, die energetischen Einschränkungen

²⁰local thermodynamic equilibrium (LTE).

und Daten zu möglichen Begleitreaktionen. Für die Umsetzung mit endlichem Aufwand an Anlagentechnik und Zeit ist die beobachtete *effektive Reaktionskinetik* (Makrokinetik) von entscheidender Bedeutung. Dieser Reaktor spezifische Vorgang wird oft nicht von den Geschwindigkeiten der ablaufenden Reaktionen, der *physikalischen Reaktionskinetik* (Mikrokinetik) bestimmt, sondern von den Stofftransportprozessen. Entscheidend ist daher weniger eine (komplexe) auf den mikroskopisch ablaufenden physikalischen Prozessen basierende Modellierung [HTB90], als eine ingenieurmäßige Beschreibung, wie sie in Abschnitt 5.6 zusammengefasst wird.

Mit Hilfe der irreversiblen Thermodynamik ist jedoch – insbesondere im linearen Regime – eine gekoppelte Betrachtung aller Transport und Umwandlungsprozesse (Energie und Stoff) möglich. Sie stellt prinzipiell ein wichtiges Werkzeug zur physikalischen Optimierung von Prozessen dar [KBJG10].

4.3.13.4 Wärmeleitung

Betrachten wir ein Temperaturfeld $T(\vec{r}, t)$, so wird unter Wärmeleitung im Allgemeinen das erste

$$\vec{q}_T = -\lambda \vec{\nabla} T \quad (4.166)$$

und zweite

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) = \vec{\nabla} \cdot \vec{q}_T \quad (4.167)$$

Fourier'sche Gesetz verstanden, welches oft in der Formulierung für isotrope Medien als *Wärmeleitungsgleichung*²¹

$$\frac{\partial}{\partial t} T = a \cdot \Delta T \quad (4.168)$$

mit der Temperaturleitfähigkeit (*thermal diffusivity*)

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (4.169)$$

formuliert wird [Fou22, Lie11], wobei dann λ und c_p nicht von der Temperatur abhängen dürfen.

Es handelt dabei um einen Spezialfall einer Energiebilanz (siehe auch Gleichung 4.199), wobei \vec{q}_T den *messbaren Wärmestrom* darstellt, der nur in Abwesenheit von (konvektivem) Stofftransport mit dem Gesamtwärmestrom der irreversiblen Thermodynamik übereinstimmt.

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik sind oft auch konvektive Energieströme und Phasenübergänge zu berücksichtigen. Das Problem der beweglichen Phasengrenze wird dabei als Stefan-Problem betrachtet [Ste90, Fri68], welches in Spezialfällen analytisch [Han81] und ansonsten numerisch [VST90, Vol96, JP03] gelöst werden kann.

4.3.13.5 Diffusion

Analog zu den Fourier'schen Gesetzen, führen Konzentrationsgradienten zu Teilchenströmen. Der lineare Zusammenhang zwischen der Teilchenstromdichte J und

²¹Der Begriff Wärmeleitungsgleichung beschreibt zugleich diesen Typ von parabolischen partiellen Differentialgleichungen.

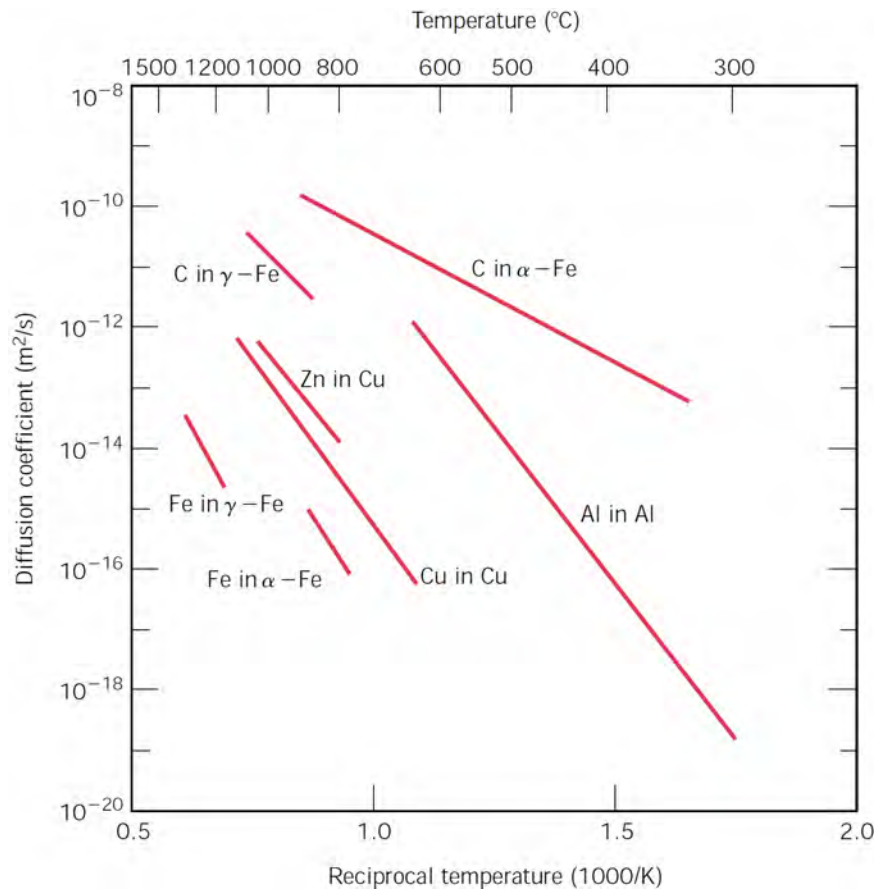


Abbildung 4.14: Diffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur, nach Daten von [GT04] aus [CR12].

dem Konzentrationsgradienten wird als 1.Fick'sches Gesetz bezeichnet:

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} c \quad (4.170)$$

Der Diffusionskoeffizient D ²² zeigt dabei eine thermische Aktivierung (siehe Abbildung 4.14). Der entsprechende zeitabhängige Vorgang wird über eine parabolische Differentialgleichung, die Diffusionsgleichung oder das 2.Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial}{\partial t} c = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} c) . \quad (4.171)$$

Die eindimensionale Diffusionsgleichung lässt sich nach Boltzmann durch Einführung von $\xi = x/(2\sqrt{t})$ in eine gewöhnliche Differentialgleichung transformieren. Bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus den gemessenen Konzentrationsverläufen wird die Bezugsebene über die Konzentrationsverläufe selbst definiert (Matano-Ebene, [Mat33]).

In Festkörpern erfolgt die Diffusion über Leerstellen, was durch die Volumenänderungen der beteiligten Phasen und entsprechende Poren nachgewiesen wurde (Kirkendall-Effekt). Entsprechend ist die Diffusion an Korngrenzen oft um Größenordnungen intensiver als im Gitter und immer noch wesentlich kleiner als die Oberflächendiffusion.

²²In anisotropen Festkörpern ist hier der Diffusions-Tensor einzusetzen.

Diese klassische Diffusion steht in enger Beziehung zur irreversiblen Thermodynamik mit dem Gradienten des chemischen Potentials als thermodynamische Triebkraft. Dabei wird ein thermodynamischer Faktor für den Stofftransport eingeführt (siehe beispielsweise [Vig66] für binäre Lösungen). Stoff- und Energietransport sind miteinander verknüpft und für mehrkomponentige Systeme wird der Ansatz von Maxwell und Stefan verwendet (für eine Einführung siehe [KW97]).

4.3.13.6 Kreuzeffekte

Zwischen den thermodynamischen Kräften und Flüssen existieren auch Kreuzeffekte:

- Temperaturdifferenz \Rightarrow Elektrische Spannung (Seebeck-Effekt).
- Elektrische Spannung \Rightarrow Temperaturdifferenz (Peltier-Effekt).
- Temperaturdifferenz \Rightarrow Stoffstrom (Ludwig-Soret-Effekt, Thermodiffusion oder Thermophorese).
- Konzentrationsgradient \Rightarrow Wärmestrom (Diffusionsthermo- oder Dufour-Effekt).
- Elektrischer Strom im Temperaturgradienten (Thomson-Effekt)
- Magnetfeld \Rightarrow Wärmestrom (Ettingshausen-Nernst-Effekt).
- Elektrische Spannung \Rightarrow Druckdifferenz (Elektroosmose).
- Stoffstrom \Rightarrow Stromfluss/Spannung (Elektrokinetik²³).

Im linearen Regime gelten die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen [Ons31a, Ons31b], das heißt die Kreuzkoeffizienten sind gleich groß.

Während lange Zeit nur der Seebeck-Effekt praktisch genutzt wurde (Temperaturmessung mit Hilfe von Thermoelementen), werden zur Zeit wieder Materialien gesucht, in denen einer der genannten Effekte so ausgeprägt ist, das eine praktische Nutzung in Frage kommt.

4.3.13.7 Extremalprinzipien

Auch für offene und andere Systeme, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, lassen sich aus dem 2.Hauptsatz Extremalprinzipien ableiten. Wird zwischen zwei Phasen unterschiedlicher Temperatur Energie und Materie ausgetauscht, so gilt nach Prigogine [Pri67]:

Im linearen Regime ist im stationären Zustand die Entropieproduktion minimal.

Das Prinzip der *maximalen Entropieproduktion* (MEPP, [Zie63, MS06]) besagt, das ein Nichtgleichgewichtssystem sich unter gegebenen Randbedingungen so entwickelt, das die Entropieproduktion σ_S maximal ist. Dies kann als Erweiterung oder als Folge des 2.Hauptsatzes gesehen werden. Die Aussage widerspricht auch nicht dem von Prigogine für bestimmte Voraussetzungen abgeleiteten Prinzip minimaler Entropieproduktion im stationären Zustand. Für eine weitere Diskussion und die mögliche Anwendung sei auf die Literatur verwiesen [Dew03, MS06, Kle09a].

²³streaming current/potential.

4.3.13.8 Erweiterte irreversible Thermodynamik

Auch wenn aktuell versucht wird, die irreversible Thermodynamik für die möglichen Anwender, und damit auch für die Prozessmodellierung, nutzbar zu machen [KRE04], so finden die Formalismen bisher nur selten eine technische Anwendung. In der Regel nutzen heuristische Modelle lediglich das Konzept des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts. Treten jedoch hohe Gradienten (zum Beispiel bei Schockwellen) auf, so existiert eine Erweiterung, die auch diese berücksichtigt, die erweiterte (*extended*) irreversible Thermodynamik [JCVL10]. In der Plasmaphysik kommen noch Erweiterungen der Temperaturdefinition [KM67, CVJ03] hinzu, oder die Kontinuumsmodelle müssen ganz (Boltzmann) oder teilweise (Langevin) zugunsten einer Behandlung mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aufgegeben werden.

4.3.14 Prozesse mit Phasenübergängen

Wenn sich ein System in qualitativ unterschiedlichen Makrozuständen befinden kann, so bezeichnet man den Übergang zwischen diesen Zuständen als Phasenübergang. Phasenübergänge treten auch als emergente Phänomene in Nicht-Gleichgewichtssystemen auf (siehe zum Beispiel [Sch72, Hak83, Leb07]) und bilden als Übergang zwischen thermodynamisch stabilen Phasen ein zentrales Thema der Materialforschung. Die Kinetik von Phasenübergängen lässt sich mit der Phasenfeldmethode beschreiben [PF90]. Eine Einführung in das Thema Phasenübergänge bietet zum Beispiel [GK80], im Folgenden werden lediglich einige wesentliche Eigenschaften von Phasenübergängen repetiert.

4.3.14.1 Phasenübergänge erster Ordnung

Qualitative Strukturänderungen haben oft signifikante Auswirkungen auf die thermodynamischen Zustandsvariablen. Wenn die extensiven Zustandsvariablen (zum Beispiel S, V, H) sich diskontinuierlich (Sprung) ändern, die spezifische Wärme einen ausgeprägten Pol aufweist und das chemische Potential einen Knick, so wird von einem *Phasenübergang erster Ordnung* gesprochen. Neben der Temperatur kommen als Kontrollparameter auch Magnetfelder in Frage. Beispiele sind Phasenübergänge mit Änderung des Aggregatzustandes, aber auch die Supraleitung oder das Auftreten smektischer Phasen in Flüssigkristallen [HLM74].

4.3.14.2 Phasenübergänge zweiter Ordnung

Bei einem *Phasenübergang zweiter Ordnung* ändern sich die extensiven Zustandsvariablen (zum Beispiel S, V, H) kontinuierlich (stetig). Die spezifische Wärme macht einen Sprung. Phasenübergänge zweiter Ordnung finden sich auch in Systemen fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht, zum Beispiel beim LASER [GH70]. Ein weiteres Beispiel sind Hochtemperatursupraleiter [FP87].

4.3.14.3 Der kritische Punkt

Phasenübergänge sind durch qualitativ zu unterscheidende Phasen gekennzeichnet. Oberhalb eines kritischen Druckes p_c und einer kritischen Temperatur T_c , dem *kritischen Punkt*, verschwindet beispielsweise die Unterscheidungsmöglichkeit zwischen

flüssig und gasförmig. Das Verhalten der thermodynamischen Variablen in der Nähe dieses Punktes wurde bereits von Landau theoretisch untersucht und später mittels der Renormierungs-Gruppen-Theorie gut beschrieben (siehe zum Beispiel [Wil83]). Daten über den kritischen Punkt eines Stoffes sind von besonderer Bedeutung, da so zum Beispiel über das Gesetz der korrespondierenden Zustände (siehe Abschnitt 4.3.7) eine Zustandsgleichung ermittelt werden kann.

4.3.14.4 Der Dampfdruck

Der Druck (in bar) einer Substanz ℓ in der Gasphase über derselben Substanz in der festen beziehungsweise flüssigen Phase beträgt

$$p_{\ell}^{\text{sv}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\ell}^{0,\text{sv}}(T)}{RT}\right) \quad (4.172)$$

$$p_{\ell}^{\text{lv}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\ell}^{0,\text{lv}}(T)}{RT}\right) \quad (4.173)$$

Die gemessenen Dampfdrücke werden logarithmisch aufgetragen, um

$$\Delta G_{\ell}^{0,\text{sv}} \approx \Delta H_{\ell}^{0,\text{sv}} - T \cdot \Delta S_{\ell}^{0,\text{sv}} \quad (4.174)$$

und

$$\Delta G_{\ell}^{0,\text{lv}} \approx \Delta H_{\ell}^{0,\text{lv}} - T \cdot \Delta S_{\ell}^{0,\text{lv}} \quad (4.175)$$

zu bestimmen.

4.3.14.5 Erstarrungsprozesse

Die Erstarrung gehört zu den Phasenumwandlungen mit der größten wirtschaftlich-technischen Bedeutung. Aus der Vielzahl von Lehr- und Fachbüchern zu diesem Thema seien hier nur einige aktuelle Werke genannt [KF92, DR09, Gli11].

Erstarrungsprozesse dienen der Urformung von Werkstücken und Halbzeugen und werden bei Metallen als Gießprozesse bezeichnet. Entstehen dabei endabmessungsnahe Produkte so fällt der Prozess in das Fachgebiet der Giessereitechnik [Ste09]. Ansonsten werden auch kontinuierliche Prozesse eingesetzt. Diese wurden, nicht nur bei der Stahlherstellung [BCE⁺03], auch unter dem Aspekt der Prozessmodellierung bereits näher untersucht [Boe97, Ode04]. In Kapitel 7 wird zum Beispiel der Prozess der Strangschalenbildung beim Stranggießen behandelt.

Die Thermodynamik liefert mit den Gibbsenergien der entstehenden Phasen wichtige Daten zur Modellierung von Erstarrungsprozessen. Oft ermöglichen einfache Gleichgewichtsrechnungen und Scheil-Gulliver-Erstarrungsmodelle [Sch42, Koz00] erste Abschätzungen. Die bei Erstarrungsprozessen auftretenden geometrischen Instabilitäten (zum Beispiel bei der dendritischen Erstarrung) können mittels der Phasenfeld Methode beschrieben werden [KR98, OS09], wobei entsprechende Softwaresysteme für die Ankopplung an thermodynamische Datenbanken sorgen [Ste00, SBE⁺10]. Metallschmelzen erstarren unterhalb der Schmelztemperatur nicht sofort [HMHK05] und das entstehende Gefüge ist in der Werkstoffwissenschaft von wesentlicher Bedeutung [DR09].

4.3.14.6 Schmelzprozesse

Bei Aufschmelzprozessen sind die Details von geringerem wirtschaftlichen Interesse. Die theoretische Beschreibung beschäftigt sich mit der Wärmeleitung im festen Anteil und dem Wärmeübergang zur umgebenden Schmelze [Lan50, JM66]. In praktisch bedeutsamen Fällen spielt auch die Diffusion eine Rolle (Diffusionschmelzen) und die Aufschmelzkinetik wird von den (oft unbekannt) geometrischen Randbedingungen und Strömungsverhältnissen dominiert. Hier liefert Kapitel 9 ein Beispiel.

4.3.15 Fazit und kritische Diskussion der Thermodynamik

Das Ziel jeder Darstellung der Thermodynamik ist ein übersichtlicher Formalismus mit einer möglichst kleinen Zahl von einheitlichen und wohldefinierten Größen. Dem steht eine große Menge von beobachteten Phänomenen entgegen. Um Daten aus der Literatur zu nutzen sind auch historisch gewachsene Begriffe erforderlich.

Die irreversible Thermodynamik als ebenso grundlegende wie konstruktivistisch schwer nutzbare Theorie unserer makroskopischen Welt erfordert experimentelle Daten, die oft nicht verfügbar sind und nicht ohne weiteres aus einer mikroskopischen Theorie abgeleitet werden können. Eine numerische Konstruktion aller sich aus den Grundgleichungen ergebenden komplexen Phänomene ist im übrigen kaum durchführbar. Die Ableitung von Transportkoeffizienten erfordert selbst bei der Beschränkung auf die Gaskinetik immer noch Wirkungsquerschnitte, die nicht ohne weiteres *ab initio* zu berechnen sind. Auch dort liefert erst eine Kombination von Theorie [HCB64] und Messwerten die benötigten makroskopischen Transportkoeffizienten (siehe zum Beispiel [Wen00]). Ist eine derartige Beschreibung für Stoffumsetzungsphänomene nicht zielführend, so sind die in Kapitel 5 behandelten ingenieurmäßigen Modellierungen vorzuziehen.

Die Gleichgewichtsthermodynamik wird erfolgreich angewendet und ist auch Grundlage der Ingenieurwissenschaften. In der Praxis hat man es mit vielkomponentigen Systemen zu tun. Die Grundlagenforschung lieferte hingegen bisher nur für binäre und einige wenige ternäre Systeme vollständige Daten. Diese Problematik ungenauer Daten (in der Regel Gibbs'sche freie Enthalpien) wird in der Praxis nicht immer berücksichtigt, wenn die benötigten Daten mittels kommerzieller Datenbanksysteme gewonnen werden. Diese Systeme legen ihre Datenbasis nicht vollständig offen und machen keine spezifischen Angaben zur Genauigkeit der Berechnungen.

Da es sich um aufwendig zu messende Daten in einem sehr hoch dimensionalen Parameterraum handelt, ist es zunächst Aufgabe der Anwender thermodynamischer Datenbanksysteme, die relevanten Parameterunterräume zu identifizieren. Dann bleibt es Aufgabe der Forschung, dort wissenschaftliche Messungen vorzunehmen, die sich dem wissenschaftlichen Qualitätssicherungsprozess (*peer review*) unterziehen sollten.

4.4 Kontinuumsmechanik

Die Kontinuumsmechanik stellt physikalisch gesehen eine Feldtheorie dar. Es werden nicht Einzelteilchen sondern ein mit einem dehnbaren Medium ausgefüllter Raum betrachtet. Im Bezug auf die Realität besteht eine Näherung darin, das die einzelnen Raumelemente als mathematisch infinitesimal und gleichzeitig als noch genügend Teilchen enthaltend (Kontinuum) betrachtet werden. Durch die begrenzte Größe der Volumenelemente bei der numerischen Lösung der Feldgleichungen stellt das jedoch kein wirkliches Problem dar. Bereits 10^{11} Teilchen bilden ein klassisches thermodynamisches System und benötigen einen Würfel von 1 (kondensiert) bis 10 (gas) μm Kantenlänge. Selbst theoretisch dürften Abweichungen somit erst in den Grenzbereichen der Mikrofluidik²⁴ auftreten.

Zunächst einmal muss man sich darüber klar werden, das sich die Kontinuumsmechanik in zwei unterschiedliche Teilgebiete aufteilt: In die *Festkörpermechanik* und die *Strömungslehre* beziehungsweise Fluidodynamik. Letztere wiederum wird nach der Bedeutung der Kompressibilität in Hydrodynamik und Aerodynamik aufgeteilt.

Fluide, das heißt Flüssigkeiten, Gase und Plasmen besitzen keine Fernordnung und zwei ursprünglich nah beieinander liegende Punkte können sich innerhalb kurzer Zeiträume weit voneinander entfernen. Dahingegen ist bei Festkörpern die historische Entwicklung im Bezug auf Umformung und Temperatur von großer Bedeutung – anfängliche Korrelationen verschwinden nicht unbedingt. Während Festkörper oft durch die Näherung kleiner Verschiebungen mit linearen Modellen beschrieben werden können (siehe zum Beispiel die Elastizitätstheorie in Abschnitt 4.4.9) ist das Verhalten von Fluiden in der Regel chaotisch und nichtlinear. Mit der Navier-Stokes Gleichung (Abschnitt 4.4.3.3) und deren näherungsweise numerischer Lösung steht jedoch ein zuverlässiges mathematisches Modell für eine große Zahl von Strömungsphänomenen zur Verfügung.

Festkörpermechanik und Fluidmechanik verwenden durchaus unterschiedliche Beschreibungsweisen und Nomenklaturen, die den fundamentalen Unterschieden beider Zustände angepasst sind (Euler- und Lagrange-Bild). Die bei Erstarrungsprozessen auftretenden mechanischen Phänomene, das heißt die den Phasenübergang flüssig-fest begleitenden Schrumpfungen und daraus resultierenden Spannungszustände im erstarrten Material, sind aus diesem Grund besonders schwierig zu beschreiben. Während das Verhalten im festen Zustand von der *Materialgeschichte* (bezüglich Umformung und Temperaturführung) abhängt (*Materialgedächtnis*), verliert das Material im flüssigen Zustand jede *Erinnerung*. Die Grundgleichungen der folgenden Abschnitte finden sich so oder in äquivalenter Form in eigenen Arbeiten [Wen00] und der Literatur, wie beispielsweise [RBD03]. Bei der Verwendung von CFD- und FEM-Softwarepaketen sollte darauf geachtet werden, das der entsprechende Code auch wirklich die jeweils gewünschten Gleichungen löst, was natürlicherweise nur mit viel Vertrauen in den Software-Lieferanten oder (in *open-source*-Umgebungen) mit viel Erfahrung in der Numerik möglich ist.

²⁴Die real in der Mikrofluidik auftretenden Unterschiede zum makroskopischen Verhalten beruhen auf den kleinen Reynolds- und Bond-Zahlen.

4.4.1 Erhaltung der Masse

Nichts wird bei den Operationen künstlicher oder natürlicher Art geschaffen, und es kann als Axiom angesehen werden, dass bei jeder Operation eine gleiche Quantität Materie vor und nach der Operation existiert.

Antoine Laurent de Lavoisier am 1.11.1772

Die Massendichte $\rho(\vec{r}, t)$ [kg/m³] und das Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(\vec{r}, t)$ [m/s] müssen immer der Massenerhaltung genügen:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (4.176)$$

Im Fall $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ spricht man vom stationären Zustand. Im Fall konstanter Dichte gilt $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$ und man bezeichnet das strömende Medium als *inkompressibel*. In Gasen und Plasmen ist die Machzahl $\mathbf{Ma} < 0.3$ ein gutes Kriterium für eine näherungsweise Inkompressibilität. Auch eine Gasströmung kann somit für Geschwindigkeiten unterhalb von 30% der lokalen Schallgeschwindigkeit als inkompressibel betrachtet werden.

4.4.2 Erhaltung der Spezies

Die Komponenten bleiben (unter Vernachlässigung von Kernreaktionen) ebenfalls erhalten. Es gilt die Elementerhaltung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (c_i \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i = 0 \quad (4.177)$$

Chemische Reaktionen können durch Quellterme \dot{Q}_j beschrieben werden. Es ist daher oft zielführend, für jeden Konstituenten j (Molekül, Spezies, ...) eine Erhaltungsgleichung aufzustellen:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (c_j \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_j = \dot{Q}_j \quad (4.178)$$

Dabei ist $c_j(\vec{r}, t)$ die Konzentration des Konstituenten j [Mol/m³], \vec{j}_j der Diffusionsstrom [Mol/(m²s)] und \dot{Q}_j der Volumenquellterm [Mol/(m³s)], das heißt die Entstehungs- oder Vernichtungsrate. Gleichung (4.178) kann unter Verwendung von (4.176) auch für die auf die Masse bezogene Konzentration w_j der Spezies j formuliert werden:

$$\rho \left(\frac{\partial w_j}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} w_j \right) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_j = \dot{Q}_j \quad (4.179)$$

4.4.3 Erhaltung des Impulses

Sind \vec{F}_v die auf ein Fluidvolumen wirkenden äußeren Kräfte und $\underline{\underline{\sigma}}$ der im folgenden Abschnitt 4.4.3.2 behandelte Spannungstensor, so ergibt sich für die Erhaltung des Impulses eine lokale Formulierung von Newton's Gesetz für ein deformierbares Material, die Fundamentalgleichung der Dynamik:

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = \rho \vec{a} = \vec{F}_v + \vec{\nabla} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \quad (4.180)$$

Der \vec{v} Gradient eines Vektors \vec{A} ist dabei über die Jakobimatrix $\underline{\underline{J}}_{\vec{A}}$ definiert:

$$(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{A} = \underline{\underline{J}}_{\vec{A}} \vec{v} \quad (4.181)$$

In krummlinigen Koordinatensystemen erfolgt die Darstellung über Christoffelsymbole. Der Gradient des Geschwindigkeitsfeldes $\vec{\nabla} \vec{v}$, der Tensor der Schergeschwindigkeit $\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$, wird oft durch

$$\vec{\nabla} \vec{v} = \underline{\underline{d}} + \underline{\underline{\omega}} \quad (4.182)$$

in einen symmetrischen Geschwindigkeitsgradiententensor (auch als linearisierter Spannungstensor oder Formänderungsgeschwindigkeitstensor bezeichnet)

$$\underline{\underline{d}} = 1/2 \left[(\vec{\nabla} \vec{v}) + (\vec{\nabla} \vec{v})^T \right] \quad (4.183)$$

und den antisymmetrischen Rotationsratentensor

$$\underline{\underline{\omega}} = 1/2 \left[(\vec{\nabla} \vec{v}) - (\vec{\nabla} \vec{v})^T \right] \quad (4.184)$$

aufgeteilt.

4.4.3.1 Eulersche und Lagrange'sche Beschreibungsweise

Die Fluiddynamik basiert auf der Formulierung von Erhaltungsgleichungen in einem festen Koordinatensystem, welches entweder ortsfest ist oder sich mit konstanter Geschwindigkeit beziehungsweise mit einem Körper mitbewegt. Diese *Euler'sche Betrachtungsweise* ergibt sich als natürliche Beschreibungsweise für Fluide aus der Tatsache, das die Teilchen in einem einzelnen Volumenelement zu einem Zeitpunkt t ähnliche Geschwindigkeiten aufweisen, zu einem früheren oder späteren Zeitpunkt hingegen beliebig weit voneinander entfernt sein können. Ein Fluid wird durch Materialeigenschaften (Rheologie, siehe Abschnitt 4.8) beschrieben, die nicht von der Geschichte eines Fluidelementes abhängen. Die *Bahnkurve* eines Fluidteilchens ergibt sich aus der Integration der durch das Geschwindigkeitsfeld definierten gewöhnlichen Differentialgleichung²⁵

$$\frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \vec{v}(t, \vec{r}(t)) \quad (4.185)$$

Demgegenüber wird bei der *Lagrange'schen Betrachtungsweise* jedem Teilchen beziehungsweise Körperelement eine Ausgangsposition \vec{x} (verschiebungsfreier Zustand) zugewiesen. Seine Position zum Zeitpunkt t wird dann durch eine Verschiebung $\vec{u}(t, \vec{x})$ beschrieben. Es ist so durchaus realisierbar, die Eigenschaften eines Volumenelementes als Funktion seiner Geschichte (bezogen auf Verformung und Temperatur) zu beschreiben.

Die Kopplung beider Betrachtungsweisen wird als *Arbitrary-Lagrangian-Eulerian-Methode* bezeichnet [HAC74]. Sie vereinfacht die numerische Berechnung von Mehrphasenströmungen mit freien Oberflächen und die Behandlung von Problemen der Fluid-Struktur-Kopplung.

²⁵Die Visualisierung dieser Bahnen ist ein wichtiges Werkzeug zum Verständnis von Strömungsphänomenen.

4.4.3.2 Der Spannungstensor

Auch der Drehimpuls ist eine Erhaltungsgröße. Der Spannungstensor $\underline{\underline{\sigma}}$ ist daher symmetrisch und hat nur 6 unabhängige Komponenten. Dieser wird auch mit $\underline{\underline{\mathbf{T}}}$ bezeichnet (*stress tensor*) und mit den *Normalspannungen* σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} sowie den *Scher- oder Schubspannungen* $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{yz} = \tau_{zy}$ und $\tau_{zx} = \tau_{xz}$ als

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\mathbf{T}}} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.186)$$

formuliert. Damit beschreibt Gleichung (4.180) zwar jedes Material, liefert jedoch nur 3 Gleichungen. Wir benötigen somit zusätzlich eine Beschreibung des Materialverhaltens durch Stoffgesetze (Abschnitt 4.8). Bei Festkörpern wird dazu in der Regel der Spannungstensor in Bezug zu den Dehnungen oder Dehnraten gesetzt. Bei Fluiden wird der Spannungstensor in Bezug zum Geschwindigkeitsfeld gesetzt.

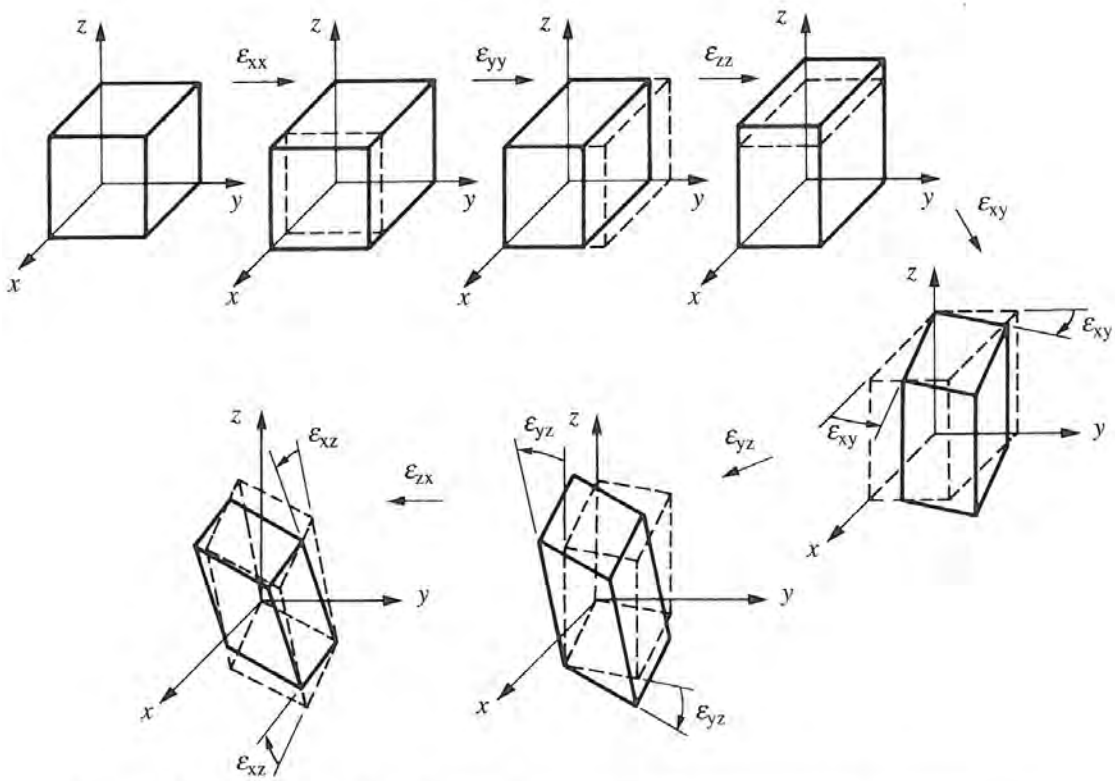


Abbildung 4.15: Illustration der elementaren Dehnungskomponenten eines Parallelepipeds, aus [RBD03].

Zunächst sollen jedoch noch einige häufig verwendete Rechengrößen eingeführt werden. Mit dem Einheitstensor $\underline{\underline{\mathbf{I}}} = \delta_{ij}$ und $\underline{\underline{\mathbf{F}}} = \underline{\underline{\mathbf{I}}} + \nabla \vec{\mathbf{v}}$ wird $\underline{\underline{\mathbf{C}}} = \underline{\underline{\mathbf{F}}}^T \underline{\underline{\mathbf{F}}}$ als *rechter Cauchy-Green-Verzerrungstensor* und $\underline{\underline{\mathbf{E}}} = 1/2 (\underline{\underline{\mathbf{C}}} - \underline{\underline{\mathbf{I}}})$ als *Green-Lagrange-Verzerrungstensor* bezeichnet ($\underline{\underline{\mathbf{d}}} \approx \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{D}t} \underline{\underline{\mathbf{e}}}$). Unter Vernachlässigung der nichtlinearen

Terme ergibt sich der linearisierte symmetrische Dehnungstensor

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & 1/2 \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) & 1/2 \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \\ 1/2 \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) & \frac{\partial u_y}{\partial y} & 1/2 \left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) \\ 1/2 \left(\frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) & 1/2 \left(\frac{\partial u_z}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z} \right) & \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (4.187)$$

Dessen Komponenten sind in Abbildung 4.15 illustriert, die dem Lehrbuch von Rap-paz, Bellet und Deville [RBD03] entnommen wurde, dem auch diese Darstellung folgt.

Der Spannungstensor lässt sich in einen deviatorischen Anteil $\underline{\underline{s}}$ (Spannungsdevia-tor) [DP05, S.14]

$$\underline{\underline{s}} = \underline{\underline{\sigma}} + p \underline{\underline{\mathbf{I}}} \quad (4.188)$$

und den hydrostatischen Druck

$$p = -1/3 \text{ Spur} \left(\underline{\underline{\sigma}} \right) \quad (4.189)$$

zerlegen. Weitere Details wie die Invarianten des Spannungstensors und die Defini-tion der Vergleichsspannung nach von Mises liefert Wikipedia und die Fachliteratur [DB88, Cot94, SD96, ZC06].

Für den Fall vernachlässigbarer Trägheitseinflüsse spricht man von einem *quasi statischen* Problem und die linke Seite von (4.180) kann vernachlässigt werden. Damit gilt mit dem Cauchy'schen Spannungstensor $\underline{\underline{\sigma}}$ und dem Vektor der Dichte der äußeren Kräfte $\vec{\mathbf{F}}_v$ im mechanischen Gleichgewicht

$$\vec{\nabla} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + \vec{\mathbf{F}}_v = 0 \quad (4.190)$$

Unter Vernachlässigung der äußeren Kräfte $\vec{\mathbf{F}}_v$ (zum Beispiel der Gravitation) ergibt sich somit

$$\vec{\nabla} \cdot \underline{\underline{\sigma}} = 0. \quad (4.191)$$

Spielein Trägheitskräfte eine Rolle, so verhält sich das Material in der Regel viskos, der Spannungstensor hängt nur vom Geschwindigkeitsfeld ab.

4.4.3.3 Die Navier-Stokes Gleichungen

Für ein inkompressibles Newton'sches Fluid gilt

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p \underline{\underline{\mathbf{I}}} + 2\eta \underline{\underline{\mathbf{d}}} \quad (4.192)$$

Damit ergibt sich für die Impulserhaltung die nach Claude Louis Marie Henri Navier (1785-1836) und Sir George Gabriel Stokes (1819-1903) benannte Navier-Stokes-Gleichung:

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \eta \cdot \nabla^2 \vec{v} - \nabla p + \vec{\mathbf{F}}_v \quad (4.193)$$

Ob für ein Anfangsgeschwindigkeitsfeld \vec{v}_0 eine Lösung in Form eines Geschwindigkeitsfeldes $\vec{v}(\vec{r}, t)$ und eines skalaren Druckfeldes $p(\vec{r}, t)$ existiert, konnte mathematisch noch nicht bewiesen werden (1 Million Dollar-Frage). Eine direkte numerische Lösung ist in der Regel möglich, kann jedoch extrem aufwendig werden.

4.4.3.4 Die Euler'sche und die Stokes'sche Gleichung

Das strömungsmechanische Verhalten eines Fluids wird in der Regel durch das Verhältnis von Trägheitskraft und Reibungskraft bestimmt. Dieses lässt sich mit einer mittleren Geschwindigkeit v und einer typischen Länge d über die *Reynoldszahl*

$$\mathbf{Re} = \frac{\rho v d}{\eta} \quad (4.194)$$

charakterisieren. Für den Grenzfall eines inkompressiblen reibungsfreien Fluides ($\mathbf{Re} \rightarrow \infty$) ergibt sich die Eulergleichung²⁶

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = -\nabla p + \vec{\mathbf{F}}_v \quad (4.195)$$

und für den Kriechfall ($\mathbf{Re} \rightarrow 0$) die Stokes-Gleichung

$$0 = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{\mathbf{F}}_v . \quad (4.196)$$

In der Regel wirkt als äußere Kraft nur die Schwerkraft

$$\vec{\mathbf{F}}_v = \rho \cdot \vec{g} . \quad (4.197)$$

4.4.4 Erhaltung der Energie

Der in Abschnitt 4.3.2 behandelte 1. Hauptsatz der Thermodynamik, die Energieerhaltung spielt bei Hochtemperaturprozessen eine entscheidende Rolle. In der Regel wird dabei nicht die spezifische innere Energie u sondern die spezifische Enthalpie h bilanziert. Mit

$$u = h - \frac{p}{\rho} + \frac{1}{2} v^2 \quad (4.198)$$

wird in der CFD beispielsweise²⁷

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} \rho u + p) = \vec{\nabla} \cdot \left(\lambda_{\text{eff}} \vec{\nabla} T - \sum_i h_i \vec{J}_i + \underline{\tau}_{\text{eff}} \vec{v} \right) + S_h . \quad (4.199)$$

verwendet, wobei die effektive Wärmeleitfähigkeit (λ_{eff}) und die viskose Dissipation ($\underline{\tau}_{\text{eff}}$) über das jeweilige Turbulenzmodell berechnet werden. Die Quellterme S_h , zu denen auch die chemischen Reaktionen beitragen, können durchaus dominieren, während die viskose Dissipation in der Regel zu vernachlässigen ist. Für die Ableitung von allgemeingültigen Energiebilanzgleichungen sei auch auf Abschnitt 4.3.13 verwiesen. Bei der Aufstellung der Energiebilanz von Hochtemperaturprozessen wird oft eine reine Wärmebilanz verwendet, da mechanische und potentielle Anteile in der Energiebilanz keine Rolle spielen. Als Bilanzgleichung für die Enthalpie folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h - p) + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} \rho h) = \vec{\nabla} \cdot \lambda \vec{\nabla} T + S_h . \quad (4.200)$$

Als Quellterm S_h tritt beispielsweise die Joule'sche Erwärmung durch einen elektrischen Stromfluss $S_h = \vec{j} \cdot \vec{\mathbf{E}}$ auf.

²⁶Es wurde bewiesen, dass für kleine Geschwindigkeiten eine glatte Lösung der Euler'schen Gleichung existiert [Kat67].

²⁷[ANSYS FLUENT Theory Guide, V.14.5, Ch.5].

4.4.5 Allgemeine Form der Erhaltungsgleichungen

Für die numerische Lösung der Bilanzgleichungen ist es hilfreich diese in eine allgemeine Form zu bringen [Pat80]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{v}\phi) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_\phi = S_\phi \quad (4.201)$$

mit

Bilanzgröße	ϕ	\vec{j}_ϕ	S_ϕ
Masse	1	0	0
Komponente	w_i [Mol/kg]	\vec{j}_i [Mol/(m ² s)]	\dot{Q}_i [Mol/(m ³ s)]
Enthalpie	h [J/kg]	\vec{j}_T [W/(m ²)]	\dot{Q}_T [W/(m ³)]
x-Impuls	v_x [m/s]	$-\sigma_x$ [N/(m ²)]	$\vec{F}_{v,x}$ [N/(m ³)]
...

4.4.6 Turbulenz

Schon 1883 konnte Osborne Reynolds die Verwirbelung einer laminaren Strömung oberhalb einer kritischen Geschwindigkeit experimentell nachweisen [Rey83]. Nach der Vorstellung von Richardson [Ric22] wird bei einer turbulenten Strömung die Energie auf großer Skala zugeführt, dann durch den Zerfall von Wirbeln durch alle Skalen hindurch transportiert und auf der kleinsten Skala in Wärme dissipiert [Kol41].

Diese Energiekaskade lässt sich durchaus direkt modellieren. Derartige direkte numerische Simulationen (DNS) sind jedoch sehr aufwendig (in Abbildung 6.1 findet sich eine Zusammenfassung der verschiedenen aktuellen numerischen Konzepte zur Behandlung der Turbulenz). Für weitere Details sei auf Lehrbücher und Übersichtsartikel verwiesen, zum Beispiel [Pop00, FS06].

4.4.7 Strahlungstransport

Strahlungstransportprobleme sind nur in zwei Fällen einfach zu modellieren: Zum einen kann die optisch dünne Abstrahlung aus einem Bilanzraum heraus durch einen einfachen Verlustterm in der Energiebilanz beschrieben werden. Zum anderen lässt sich für den Fall eines optisch dichten Mediums eine Strahlungswärmeleitfähigkeit verwenden. Ansonsten ergibt sich eine schwer zu lösende Integro-Differentialgleichung, die jedoch für einfache Geometrien stark vereinfacht oder mit *Ray-Tracing* Algorithmen behandelt werden kann.

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik ist der Energietransport durch Strahlung im Detail zu betrachten [Web12, Mod13].

4.4.8 Mehrphasenströmungen

Mehrphasenströmungen sind zwar mathematisch beschreibbar [Cro06], führen jedoch nur selten zu praktisch relevanten und numerisch lösbaren Modellen. Daher erfolgten die wissenschaftlichen Untersuchungen in der Vergangenheit im wesentlichen experimentell und lieferten ingenieurwissenschaftliche Korrelationen. Eine kurzer Abriss findet sich in Abschnitt 5.5.2.

Die numerische Behandlung mit der **Volume-Of-Fluid**-Methode ergibt in einigen Fällen zufriedenstellende Ergebnisse [TSZ11], insbesondere wenn die räumliche Diskretisierung adaptiv verfeinert wird. Eine korrekte Wiedergabe von Oberflächenspannungseffekten ist mit Hilfe der *Level-Set*-Methode möglich [OF03]. Ansonsten muss die Phasengrenze im Detail verfolgt werden (*front-tracking*, [TBE⁺01]) oder es können Phasenfeld-Methoden [Fix83] herangezogen werden.

4.4.9 Elastizitätstheorie

Das (reversible) elastische Verhalten von festen Körpern wird in der Regel durch die Annahme einer Proportionalität zwischen Spannung und Dehnung beschrieben [Saa09], dem Hooke'schen Gesetz

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\mathbf{c}}} \underline{\underline{\epsilon}}. \quad (4.202)$$

Die Anzahl der unabhängigen Komponenten des Elastizitätstensors c_{ijkl} wird dabei durch Isotropie- und Symmetrieeigenschaften entsprechend reduziert. Die 81 Komponenten lassen sich zunächst für eine lineare Spannung-Verzerrungs-Relation auf 21 unabhängige Elastizitätskonstanten reduzieren (Voigt'sche Notation). Auch diese werden lediglich zur Beschreibung eines vollständig anisotropen Materials [Tin96] benötigt. In der Praxis unterscheidet man unterschiedliche Ausprägungen elastischen Verhaltens. Beim *einfachen elastischen Verhalten* (*Cauchy-elastic-material*) spielt die Deformationsgeschichte keine Rolle, der Spannungstensor ist eine Funktion des Formänderungstensors. Nichtlineares Materialverhalten [NT04] wird häufig noch in hypoelastisch [Tru63] und hyperelastisch [Ogd84] unterteilt.

In einem isotropen Material genügen zwei Materialkonstanten zur Festlegung des Elastizitätstensors. Das Hooke'sche Gesetz lässt sich als

$$\underline{\underline{\sigma}} = \lambda_L \text{Spur}(\underline{\underline{\epsilon}}) \underline{\underline{\mathbf{I}}} + 2\mu_L \underline{\underline{\epsilon}} \quad (4.203)$$

schreiben, wobei sich die erste Lamé-Konstante λ_L und die zweite Lamé-Konstante, der Scher- oder Schubmodul $G_{\text{sh}} = \mu_L$, aus der Querkontraktionszahl (Poissonzahl) ν_P und dem Elastizitätsmodul E_Y (*Young's modulus*) berechnen lassen:

$$\lambda_L = \frac{\nu_P E_Y}{(1 + \nu_P)(1 - 2\nu_P)} \quad (4.204)$$

$$\mu_L = \frac{E_Y}{2(1 + \nu_P)} \quad (4.205)$$

Gleichung (4.203) lässt sich auch mit G_{sh} und dem Kompressionsmodul

$$K = \frac{E_Y}{3(1 - 2\nu_P)} = \lambda_L + \frac{2}{3}\mu_L \quad (4.206)$$

formulieren. Da $0 \leq \nu_P \leq 1/2$ folgt $1/3 E_Y \leq G_{\text{sh}} \leq 1/2 E_Y$. Der Kompressionsmodul

$$K = -V \frac{\partial p}{\partial V} \quad (4.207)$$

ist eine thermodynamische Größe.

Praktische Bedeutung haben ferner orthotrope Materialien mit 3 Symmetrieebenen, die sich durch 9 Konstanten beschreiben lassen (rhombische Anisotropie) und Materialien mit lediglich transversaler Isotropie (3 Symmetrieebenen, 5 Konstanten). Das elastische Verhalten von mehrphasigen Materialien wird in [HS63] beschrieben.

4.4.10 Thermomechanik

Die durch den linearisierten Verzerrungstensor $\underline{\underline{\epsilon}}$, siehe Gleichung (4.187), beschriebene Gesamtdehnungsrate lässt sich additiv in einen elastischen, einen inelastischen und einen thermischen Anteil aufgespalten:

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}} = \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_{\text{el}} + \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_{\text{ie}} + \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_{\text{th}} \quad (4.208)$$

Die thermische Dehnrate $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_{\text{th}}$ ist dabei im einfachsten Fall proportional zur Aufheiz- beziehungsweise Abkühlrate \dot{T} mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten α_p [1/K]:

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_{\text{th}} = \alpha_p \dot{T} \underline{\underline{\mathbf{I}}} . \quad (4.209)$$

Mit dem isotropen Elastizitätstensor

$$\underline{\underline{\mathbf{D}}} = 2G \underline{\underline{\mathbf{I}}} + \left(K - \frac{2}{3}G\right) \underline{\underline{\mathbf{I}}} \otimes \underline{\underline{\mathbf{I}}} \quad (4.210)$$

ergibt sich dann als Hook'sches Gesetz

$$\underline{\underline{\dot{\sigma}}} = \underline{\underline{\mathbf{D}}} : \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_{\text{el}} = \underline{\underline{\mathbf{D}}} : \left(\underline{\underline{\dot{\epsilon}}} - \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_{\text{ie}} - \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_{\text{th}}\right) . \quad (4.211)$$

Für ein isotropes Material beschreibt der Schubmodul G das Verhältnis zwischen der Schubspannung τ und dem Tangens des Schubwinkels γ (Gleitung).

4.4.11 Spezielle Phänomene

Von der Vielzahl der möglichen Spezialfälle, bei denen einzelne Phänomene das Geschehen dominieren, sollen hier nur einige in der Hochtemperaturverfahrenstechnik vorkommende Beispiele genannt werden:

- Beim Transport in dünnen Fluidschichten oder in sehr kleinen Geometrien (Mikrofluidik, [SQ05]) lassen sich die Bilanzgleichungen vereinfachen (siehe Abschnitt 4.4.3.4) und oft auch relativ genau lösen.
- Im Falle der *Marangoni Konvektion* dominieren Unterschiede in der Grenzflächenspannung das Verhalten der Strömung, die sich an der Grenzfläche von der niedrigeren Spannung zur (lokal) höheren Spannung bewegt (siehe zum Beispiel [CSD92, BES98]).
- Bewegt sich ein ideales (reibungsfreies) Fluid stationär im Schwerfeld, so lassen sich die Verhältnisse oft gut durch die Bernoulli'sche Energiegleichung beschreiben.

Zu den komplexesten und im Detail numerisch aufwendigsten Phänomenen gehört die *Fluid-Struktur-Wechselwirkung* [DH01] und die *Thermomechanik von Erstarrungsvorgängen*, von der das Beispiel in Kapitel 7 handelt.

4.5 Elektrodynamik

Eine Vielzahl von Hochtemperaturprozessen sind ohne elektrische Energie nicht möglich. So kann elektrischer Strom auf verschiedene Art und Weise genutzt werden:

- direkt zur chemischen Umsetzung (siehe Abschnitt 4.7 – Elektrochemie).
- zur direkten oder indirekten Aufheizung.
- zur Erzeugung von Magnetfeldern, die dann den Prozess beeinflussen (siehe Abschnitt 4.6).
- zur Erzeugung von Gasentladungen (Plasmen) als weiteren nutzbaren Aggregatzustand oder als Wärmequelle.

Die Definitions- und Grundgleichungen der Elektrodynamik, die *Maxwell'schen Gleichungen* lauten [Jac93]:

$$\vec{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}} \quad (4.212)$$

$$\vec{\mathbf{B}} = \mu_0 \vec{\mathbf{H}} + \vec{\mathbf{M}} \quad (4.213)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{B}} = 0 \quad (4.214)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{D}} = \rho_{\text{el}} \quad (4.215)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{j}} = -\dot{\rho}_{\text{el}} \quad (4.216)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{E}} = -\dot{\vec{\mathbf{B}}} \quad (4.217)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{H}} = \vec{\mathbf{j}} + \dot{\vec{\mathbf{D}}} \quad (4.218)$$

Mit der Festlegung der Lichtgeschwindigkeit auf $c = 299\,792\,458$ m/s, sind auch $\epsilon_0 = 10^7 / (4\pi c^2)$ F/m und $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m festgelegt. Im Vakuum sind die elektrische Feldstärke $\vec{\mathbf{E}}$, die *magnetische Induktion* $\vec{\mathbf{B}}$, die *Ladungsdichte* ρ_{el} und die elektrische Stromdichte $\vec{\mathbf{j}}$ als Funktion des Ortes und der Zeit zu bestimmen. Ansonsten liefern gebundene Ladungen und Ströme die elektrische *Polarisierung* $\vec{\mathbf{P}}$ (dominiert vom elektrischen Dipolmoment) und die *Magnetisierung* $\vec{\mathbf{M}}$ (dominiert vom magnetischen Dipolmoment). $\vec{\mathbf{P}}$ und $\vec{\mathbf{M}}$ machen die Einführung der phänomenologischen Größen *elektrische Verschiebung* $\vec{\mathbf{D}}$ und *magnetische Feldstärke* $\vec{\mathbf{H}}$ erforderlich. Diese sind über Materialgesetze mit $\vec{\mathbf{E}}$ und $\vec{\mathbf{B}}$ zu verknüpfen. Dazu kommt für leitfähige Medien ein verallgemeinertes Ohm'sches Gesetz, welches $\vec{\mathbf{j}}$ mit $\vec{\mathbf{E}}$ und $\vec{\mathbf{B}}$ verknüpft:

$$\vec{\mathbf{j}} = \sigma_{\text{el}} \cdot (\vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{v}} \times \vec{\mathbf{B}}) \quad (4.219)$$

Während ferroelektrische und ferromagnetische Materialien auch in Abwesenheit von äußeren Feldern ein $\vec{\mathbf{P}} \neq 0$ oder $\vec{\mathbf{M}} \neq 0$ aufweisen können, verhalten sich die meisten anderen Materialien für kleine Felder linear, das heißt sie lassen sich durch einen *Dielektrizitätstensor* $\underline{\underline{\epsilon}}$ und einen *magnetischen Permeabilitätstensor* $\underline{\underline{\mu}}$ beschreiben. In isotropen Materialien (Gase, Flüssigkeiten, einige Festkörper) reduzieren sich diese Tensoren zur relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r und der relativen magnetischen Permeabilität μ_r und es folgt

$$\vec{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{\mathbf{E}} \quad (4.220)$$

$$\vec{\mathbf{B}} = \mu_0 \mu_r \vec{\mathbf{H}} \quad (4.221)$$

Unterschiedliche Materialien erfordern unterschiedliche Stoffgesetze und an den Grenzflächen treten Oberflächenladungen und Oberflächenströme auf. Daher ist an einer Grenzfläche die Normalkomponente von $\vec{\mathbf{B}}$ kontinuierlich und die Normalkomponente von $\vec{\mathbf{D}}$ gleich der Oberflächenladungsdichte σ_S :

$$(\vec{\mathbf{D}}_2 - \vec{\mathbf{D}}_1) \cdot \vec{\mathbf{n}} = \sigma_S, (\vec{\mathbf{B}}_2 - \vec{\mathbf{B}}_1) \cdot \vec{\mathbf{n}} = 0 \quad (4.222)$$

Die Tangentialkomponente von $\vec{\mathbf{E}}$ ist kontinuierlich, die Tangentialkomponente von $\vec{\mathbf{H}}$ gleich den Oberflächenströmen $\vec{\mathbf{K}}$:

$$\vec{\mathbf{n}} \times (\vec{\mathbf{E}}_2 - \vec{\mathbf{E}}_1) = 0, \vec{\mathbf{n}} \times (\vec{\mathbf{H}}_2 - \vec{\mathbf{H}}_1) = \vec{\mathbf{K}} \quad (4.223)$$

Daraus folgt

$$(\vec{\mathbf{j}}_2 - \vec{\mathbf{j}}_1) \cdot \vec{\mathbf{n}} + \nabla_{\parallel} \cdot \vec{\mathbf{K}} + \dot{\sigma} = 0 \quad (4.224)$$

Da die magnetische Induktion divergenzfrei ist, kann sie auch über das Vektorpotential $\vec{\mathbf{A}}$ definiert werden:

$$\vec{\mathbf{B}} = \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{A}} \quad (4.225)$$

So kann die elektrische Feldstärke $\vec{\mathbf{E}}$ als Summe aus dem Gradienten des elektrischen Potentials Φ und der zeitlichen Änderung des Vektorpotentials geschrieben werden:

$$\vec{\mathbf{E}} = -\vec{\nabla} \Phi - \dot{\vec{\mathbf{A}}} \quad (4.226)$$

Während die elektrischen und magnetischen Felder fundamental sind, handelt es sich bei den Potentialen $\vec{\mathbf{A}}$ und Φ um nicht eindeutige Hilfsgrößen. Zusätzlich ist es nützlich eine elektromagnetische Energieflussdichte, den *Poyntingvektor* $\vec{\mathbf{S}}$

$$\vec{\mathbf{S}} = \vec{\mathbf{E}} \times \vec{\mathbf{H}} \quad (4.227)$$

und die elektromagnetische Energiedichte u_{EM}

$$u_{EM} = 1/2 (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{D}} + \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{H}}) \quad (4.228)$$

zu definieren. Damit ergibt sich die Erhaltungsgleichung für die elektromagnetische Energie, das Poynting Theorem, zu

$$\dot{u}_{EM} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{S}} + \vec{\mathbf{j}} \cdot \vec{\mathbf{E}} = 0. \quad (4.229)$$

Weitere Erläuterungen, Spezialfälle und Literaturhinweise finden sich zum Beispiel in [Jac75, Jac93].

Die Kopplung mit den Gleichungen der Kontinuumsmechanik hängt davon ab, welche Phänomene den Prozess dominieren. Mit diesem Thema beschäftigt sich beispielsweise die im nächsten Abschnitt angerissene Magnetohydrodynamik. Für thermische Plasmen finden sich die Grundgleichungen und deren Anwendung beispielsweise in [Wen00].

4.6 Magnetohydrodynamik

In elektrisch leitfähigen Fluiden lässt sich die Strömung über externe elektromagnetische Felder beeinflussen. Im einfachsten Fall tritt auf der rechten Seite der Impulsbilanz (4.180) die Lorentz-Kraftdichte $\vec{\mathbf{v}} \times \vec{\mathbf{B}}$ und in der Energiebilanz (4.199) eine Joule'sche Erwärmung $\vec{\mathbf{j}} \cdot \vec{\mathbf{E}}$ auf. Als verallgemeinertes Ohm'sches Gesetz kann (4.219) verwendet werden. Weitere Details zur Magnetohydrodynamik finden sich in der Literatur [Dav99, MEG07], wobei insbesondere auf die magnetohydrodynamische Turbulenz hingewiesen sei [MTT07].

4.7 Elektrochemie

Die Hochtemperaturverfahrenstechnik und die Elektrochemie überschneiden sich im Bereich der Elektrolyse mit Hilfe von Salzschnmelzen. Fundierte Kenntnisse der Elektrochemie können hier nicht vermittelt werden (dazu sei auf Übersichtsartikel [AY93] und Standardwerke [BR98, BRGA00, BR00] verwiesen). Um den Nutzen und die Machbarkeit von Prozessmodellen im Bereich der Elektrolyse in Salzschnmelzen einschätzen zu können, sollen jedoch einige Literaturhinweise gegeben werden.

In vielen Fällen ist eine Elektrolyse in wässriger Lösung nicht möglich (Elektrochemische Spannungsreihe, Wasserdissoziation) und es werden Salzschnmelzen als Elektrolyten verwendet. Ein wichtiges Beispiel ist die Reduktion von Aluminium in einer Mischung aus Kryolith, Aluminium- und Calciumfluorid in der Hall-Heroult-Zelle bei etwa 950°C. Eine Einführung findet sich in älteren Standardwerken [DM61, Jan68] und Übersichtsartikeln zu Salzschnmelzen mit und ohne hochpolymere Anionengerüst [Sun65].

Die Elektrochemie ist über die Nernst Gleichung eng mit Thermodynamik verbunden, die auftretenden Elektromotorischen Kräfte (Zellenspannung bei $I = 0$) entsprechen Gibbs'schen freien Enthalpien.

Aktuell wird die Anwendung ionischer Flüssigkeiten bei Raumtemperatur [HL08, Wei08, AEM⁺09] verstärkt erforscht. Weitere Details liefern entsprechende Lehrbücher [KDB75, BF01].

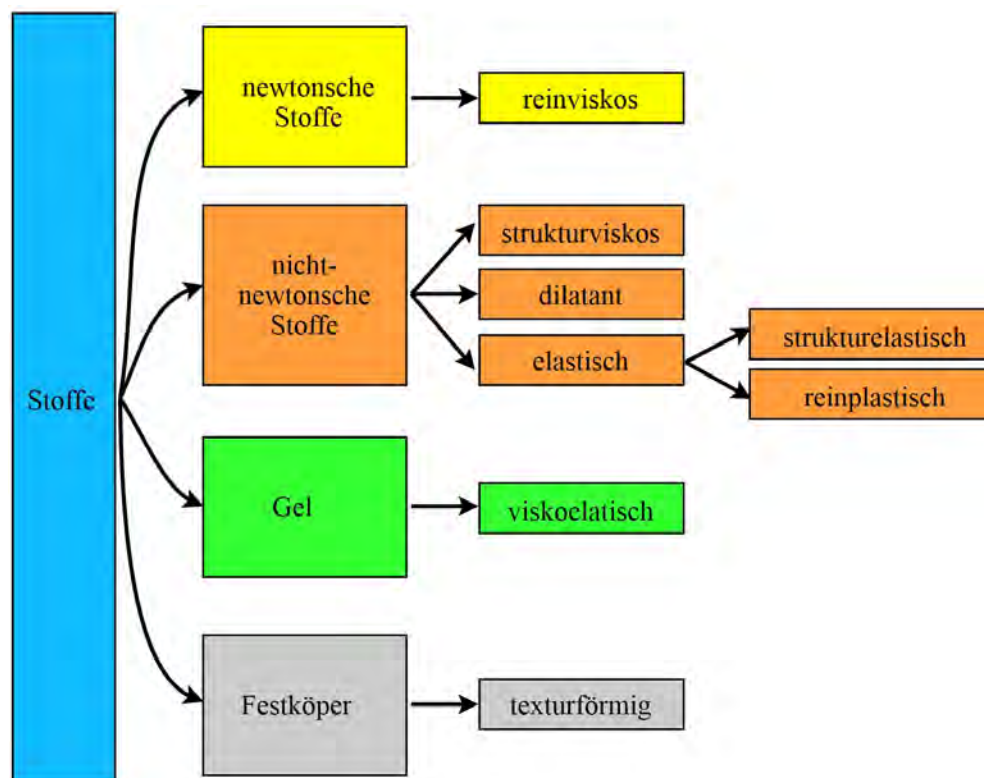


Abbildung 4.16: Einteilung der Fluide [Wikipedia].

4.8 Rheologie und Materialgesetze

Zur Anwendung der in Abschnitt 4.4 behandelten Gleichungen der Kontinuumsmechanik ist ein Modell des Verformungs- und Fließverhaltens der zu beschreibenden Stoffe erforderlich. Mit dieser Fragestellung beschäftigt sich das interdisziplinäre Fachgebiet der Rheologie, siehe Abbildung 4.16. Eine wichtige Einteilung des Verhaltens der Fluide erfolgt durch die Betrachtung der Abhängigkeit der Scherspannung $\underline{\underline{\tau}}$ von der Schergeschwindigkeit $\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$, siehe Abbildung 4.17. Fluide mit einem linearen Zusammenhang

$$\underline{\underline{\tau}} = \eta \cdot \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad (4.230)$$

bezeichnet man als Newton'sche Fluide, die mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichung beschrieben werden können (siehe Abschnitt 4.4.3.3).

Andere, nicht Newton'sche Fluide, erfordern spezielle Modelle [Ast74, Böh00], wobei die Viskosität durchaus zeitabhängig erscheinen kann, siehe Abbildung 4.18. In der Hochtemperaturverfahrenstechnik spielen flüssig-fest-Phasenübergänge häufig eine entscheidende Rolle. Hier handelt es sich oft um einen Übergang von einem Newton'schen Fluid zu einem Festkörper, siehe beispielsweise [FCJB09]. Komplexe Rheologien treten bei Emulsionen und polymeren Schmelzen auf und können durchaus praktisch relevante Auswirkungen haben. So kann das Fluid an einem Rührstab emporsteigen und damit das entsprechende Rührwerk schädigen (Weissenberg-Effekt).

4.8.1 Wärmedehnung

Abweichungen von der linearen Elastizität spielen in der Natur eine große Rolle. So ist die elastische Anharmonizität der interatomaren Wechselwirkungspotentiale verantwortlich für die Wärmedehnung. Der aus dieser Anharmonizität resultierende temperaturabhängige *thermische Volumenausdehnungskoeffizient* $\gamma = \alpha_p(T, p)$ ist definiert als (siehe Abschnitt 4.3.11.8)

$$\gamma = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4.231)$$

und steht in enger Beziehung zum Längenausdehnungskoeffizienten α_ℓ

$$\alpha_\ell = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (4.232)$$

Für isotrope Festkörper ist $\gamma \approx 3\alpha_\ell$ eine exzellente Näherung [HT98]. Zur Betrachtung der Druckabhängigkeit beginnen wir mit der Reihenentwicklung des spezifischen Volumens V um den Punkt (V_0, P_0, S_0) [She92, S.45]. Diese lautet unter Vernachlässigung quadratischer und höherer Terme:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = -\kappa_S \cdot (P - P_0) + \gamma_G \cdot \kappa_S \cdot \frac{T_0(S - S_0)}{V_0} . \quad (4.233)$$

Dabei ist κ_S die adiabatische Kompressibilität

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S . \quad (4.234)$$

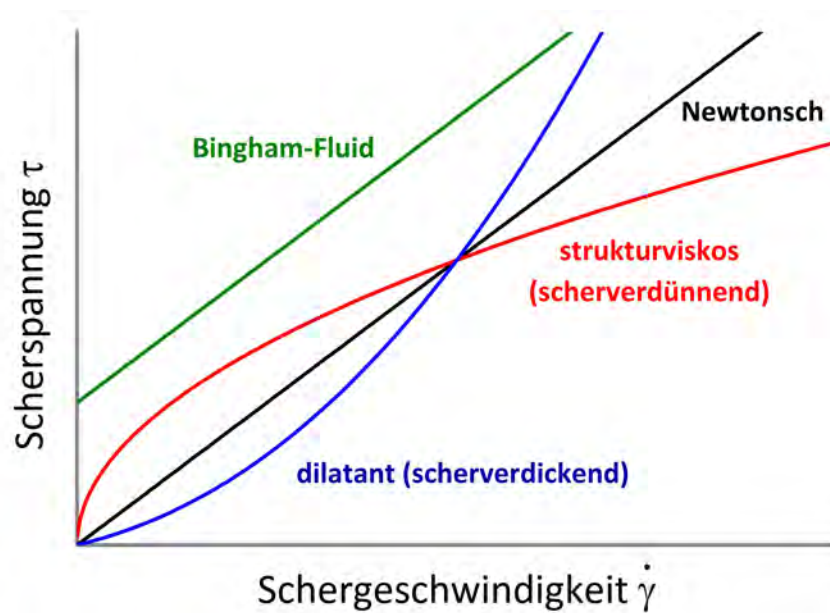


Abbildung 4.17: Verschiedene Abhängigkeiten der Scherspannung τ von der Schergeschwindigkeitsabhängigkeit $\dot{\gamma}$ [Wikipedia].

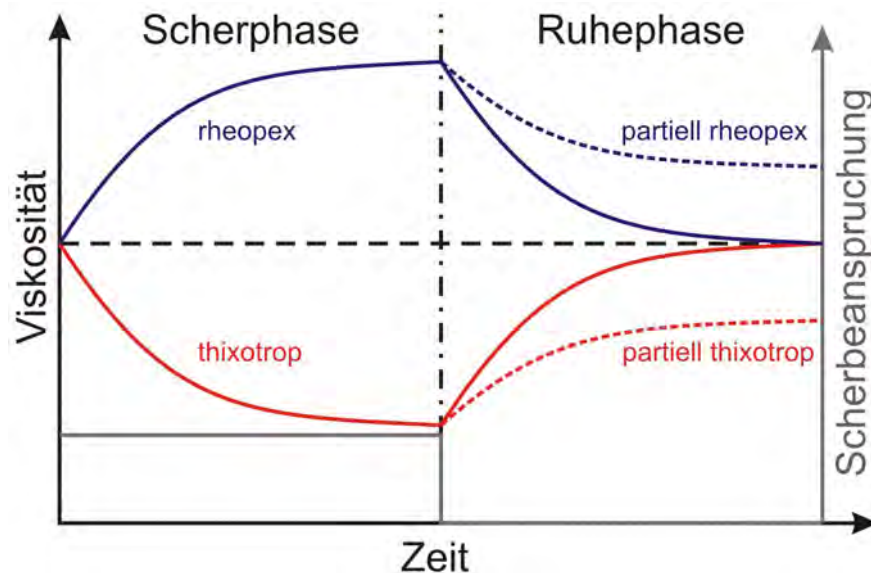


Abbildung 4.18: Zeitabhängige Viskositätsänderung thixotroper und rheopexer Stoffe bei konstanter Scherbeanspruchung [Wikipedia].

Sie kann über die Ausbreitungsgeschwindigkeit kleiner adiabatischer Störungen (Schall)

$$c_s = \sqrt{V/\kappa_S} = \sqrt{K_S/\rho} \quad (4.235)$$

bestimmt werden. κ_S ist in Gasen von der Größenordnung des inversen Druckes (10^{-5} Pa^{-1}) und in kondensierten Phasen ungefähr 10^{-11} Pa^{-1} . Der Grüneisenkoeffizient γ_G als dimensionsloses Maß für die thermische Dehnung ist definiert als:

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{c_p \kappa_S} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (4.236)$$

Die isotherme Kompressibilität wurde bereits in Gleichung (4.131) definiert. Typische Werte bei $P = 10^5 \text{ Pa}$ und 20°C sind:

	$\rho[\text{kg}/\text{m}^3]$	$c_s[\text{m}/\text{s}]$	$\kappa_S[\text{Pa}^{-1}]$	$\gamma_G[1]$
Luft	1.205	344	$7.01 \cdot 10^{-6}$	0.40
Wasser	998.2	1484	$4.55 \cdot 10^{-10}$	0.11
Edelstahl	7896	4569	$6.07 \cdot 10^{-12}$	2.47

4.8.2 Plastizität und Fließkriterien

Die rein elastische Dehnung geht beim Erreichen einer kritischen Dehnung (bei Metallen in der Größenordnung von 0.1%) in eine irreversible plastische Dehnung über. Diese dauerhafte Dehnung ϵ_p wird klassisch als additiv zur elastischen Dehnung ϵ_e und zur thermischen Dehnung ϵ_t angesetzt. Die Gesamtdehnung ϵ kann als aus einem elastischem, einem plastischem und einem thermischen Anteil zusammengesetzt betrachtet werden:

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_p + \epsilon_t \quad (4.237)$$

Bei metallischen Werkstoffen gilt in der Regel $\epsilon_e + \epsilon_t \ll \epsilon_p$. In einem porenfreien Material ändert das plastische Gleiten das Volumen nicht – dies ist die *Inkompressibilitätsbedingung* der Plastizität. Da sich die Atomabstände bei der plastischen Verformung nicht ändern, gilt:

$$\dot{\epsilon}_{p,x} + \dot{\epsilon}_{p,y} + \dot{\epsilon}_{p,z} = 0 \quad (4.238)$$

Mit dem in (4.188) definierten *Spannungsdeviator* $\underline{\underline{s}}$ ergibt sich die effektive Spannung σ_e zu

$$\sigma_e = \sqrt{3/2 \underline{\underline{s}} : \underline{\underline{s}}} \quad (4.239)$$

und die effektive *plastische Dehnrate* $\dot{\epsilon}_p$ zu

$$\dot{\epsilon}_p = \sqrt{2/3 \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_p : \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_p} \approx \sqrt{2/3 \underline{\underline{\dot{\epsilon}}} : \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}} \quad (4.240)$$

In polykristallinen Materialien ist das Einsetzen der plastischen Verformung (*Fließkriterium*) oft ein isotroper Prozess. Dieser ist zudem ein Scherprozess, das heißt der Einfluss makroskopischer hydrostatischer Drücke kann vernachlässigt werden. Daher reicht in der Praxis oft das Fließkriterium nach *von Mises* [vM28] aus. Ein Fließkriterium kann mit Hilfe einer Funktion f formuliert werden:

$$f(\underline{\underline{\sigma}}) = 0 \quad (4.241)$$

Für $f < 0$ sei die Formänderung elastisch. Es folgt, dass f eine gerade symmetrische Funktion des Spannungsdeviators sein muss. Mit dem Spannungsdeviator $\underline{\underline{s}}$ nach (4.188) lautet der Ansatz nach von Mises:

$$f = \sigma_{\text{eff}} - \sigma_{\text{yield}} = \sqrt{3/2 \underline{\underline{s}} : \underline{\underline{s}}} - \sigma_{\text{yield}} \quad (4.242)$$

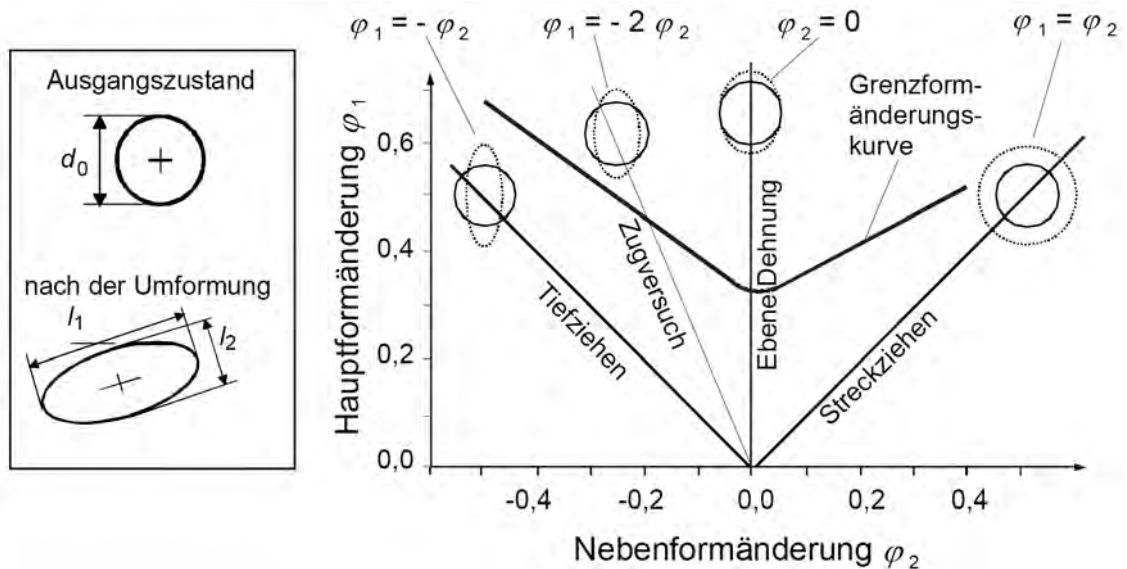


Abbildung 4.19: Schematisches Grenzformänderungsdiagramm, aus [DB10].

Die plastische Deformation wird in Produktionsprozessen eingesetzt, insbesondere bei hohen Temperaturen [Ils73]. Diese Prozesse reichen vom klassischen Warmwalzen bis zu Massivumformprozessen mit extremer plastischer Verformung (**Severe Plastic Deformation**), bei denen die Mikrostruktur signifikant verändert wird und sich beispielsweise durch Kornfeinung (Hall-Petch-Beziehung) wesentlich bessere mechanische Eigenschaften ergeben [Est06]. Die Umformbarkeit eines Materials wird mit Hilfe der in Abbildung 4.19 schematisch dargestellten Grenzformänderungsdiagramme (*Forming Limit Stress Diagrams, Forming Limit Diagrams*) bewertet. In der Praxis werden die in einem Bauteil aufgetretenden Formänderungen optisch ermittelt und als Punktwolke in Relation zu den Grenzformänderungskurven (Bruch, Einschnürung, ...) visualisiert.

4.9 Komplexe Systeme, Selbstorganisation und Emergenz

Die bisher vorgestellten Grundlagen der Prozessmodellierung haben ihre Wurzeln in der klassischen Physik. Zu dieser kam Anfang des 20. Jahrhunderts die Quantenmechanik. So können einfache makroskopische (klassische) und mikroskopische (quantenmechanische) Systeme gut beschrieben werden. Die Naturwissenschaftler wenden sich nun auch mesoskopischen Systemen zu und versuchen sich an deren Modellierung – wozu nicht nur eine mathematische sondern in zunehmendem Maße auch eine primär algorithmische Beschreibung gehört, zum Beispiel durch zelluläre Automaten [Wol02]. Nachdem die Phänomenologie einfacher isolierter Systeme jedoch hinreichend untersucht und beschrieben wurde, rücken immer komplexere Systeme in den Fokus der Grundlagenforschung. Damit fokussiert sich die Wissenschaft auf das Verhalten komplexer adaptiver Systeme, mit denen sich auch die Lebenswissenschaften und die empirischen Sozialwissenschaften beschäftigen.

Zusätzlich wird nach den Grundlagen für die beobachtete Komplexität gesucht. Dabei wurden neue Klassen von Phänomenen entdeckt und mit einer Menge neuer Begriffe beschrieben. Dieser Abschnitt soll es dem Prozessmodellierer ermöglichen, derartige Phänomene zu erkennen, einzuordnen und gegebenenfalls mathematisch oder algorithmisch zu beschreiben.

4.9.1 Synergetik

Die Synergetik [HG71] untersucht den Einfluss von Kontrollparametern auf die Systemdynamik [HV97]. Diese Fragestellung ähnelt in gewisser Weise der in Kapitel 2 vorgestellten Notwendigkeit einer quantitativen Charakterisierung von Prozessmodellen. In der von Hermann Haken präsentierten Form wird versucht eine allen Phänomenen gleichermaßen zugrunde liegende näherungsweise mathematische Beschreibung zu finden, welche als verallgemeinerte Ginzburg-Landau-Gleichung bezeichnet wird. Die Problemstellung ähnelt der des Prozessmodells: Gesucht wird ein zeitabhängiger Zustandsvektor $\vec{q}(t)$, dessen zeitliche Änderung $\dot{\vec{q}}$ durch eine *nicht-lineare Funktion* \vec{F} und zeitabhängige Fluktuationskräfte beschrieben werden soll. Da \vec{F} sowohl Ableitungen als auch die Geschichte von \vec{q} beinhaltet ist eine derartige Beschreibung sicher formal immer richtig, kann jedoch nur am konkreten Beispiel zu nachprüfbareren Ergebnissen führen [GH70]. Es handelt sich somit um die Suche nach einem theoretischen Überbau für eine große Klasse qualitativ unterschiedlicher emergenter Phänomene [Hak80, Hak83, Hak87, Hak06].

4.9.2 Komplexe Systeme

Psychologisch betrachtet begegnet der Mensch Komplexität zunächst mit Ignoranz: Alle Details und Phänomene, die die Informationsverarbeitungskapazität des Beobachters überschreiten werden nicht „bewusst“ wahrgenommen. Ist ein Wahrnehmungsergebnis gefordert, so wird ein artifizielles Ergebnis geliefert²⁸. Damit kann zwar jeder Beobachter von jedem noch so komplexen Phänomen ein individuelles

²⁸Jede bewusste Wahrnehmung erfordert ein entsprechendes Training.

„Bild“ liefern. Von einer größeren Menge von Beobachtern übereinstimmend wahrgenommen wird ein spezifisches Abbild eines komplexen Systems erst, wenn es eine Vereinfachung darstellt, über die ein Konsens erzielt wird. Als verstanden sollte ein komplexes System immer nur in denjenigen Aspekten betrachtet werden, für die konkrete *Vorhersagen* gemacht werden können²⁹.

Der Begriff Komplexität fand Eingang in die exakten Wissenschaften mit der Begründung der Informationstheorie durch Shannon [Sha48]. Und so wie jedes Maß für Intelligenz nur durch den verwendeten Intelligenztest definiert wird, so lassen sich für die Komplexität an sich beliebig viele Maße finden. Damit sind Komplexitätsmetriken nicht nutzlos, sondern stellen lediglich eine Abbildung von einem höher dimensionalen Raum in einen niedrig-, in der Regel ein-dimensionalen Raum dar. Diese Abbildung ist ähnlich nützlich beziehungsweise kritisch zu betrachten wie jede konkrete Zielfunktion für nicht triviale Optimierungsprobleme. In dem selben Umfang wie die mathematische Beschreibung der Komplexität zu scheitern scheint, liefert eine Ontologie der Komplexität „Erklärungen“ realer und relevanter Phänomene [Lov92, Kau95, Bak96].

Am Anfang jeder neuen wissenschaftlichen Erkenntnis stehen die *Wahnsysteme der Voreiligkeit*³⁰. Daher sollten auch Komplexitätstheorien nur an ihren konkreten Vorhersagen für konkrete Probleme gemessen werden. In der Vorstellungswelt der mathematischen Modellierung ist eine allgemeine Theorie nützlich, wenn es einen formalen Weg von einem allgemeingültigem Grundgleichungssystem zu einem konkret lösbarem Gleichungssystem gibt. Einige von der Komplexitätsforschung beschriebene Phänomene erweisen sich als für die Prozessmodellierung nützlich und sollten kurz erläutert werden. Aus der Sicht der Physik knüpfen wir hier an den Abschnitt 4.3.13 an. Die dort diskutierte irreversible Thermodynamik ist auch der Ausgangspunkt, von dem aus sich Prigogine und andere dem Thema Komplexität annähern (siehe zum Beispiel [NP89]).

4.9.3 Bifurkationen und Deterministisches Chaos

Unter *Chaos* versteht man einen Zustand völliger Unordnung. Ein ungeordneter (chaotischer) Prozess ist somit völlig zufällig. Da mit realen Computersystemen Zufallszahlen fast beliebiger Qualität erzeugt werden können, können chaotische Prozesse einfach simuliert werden. Ähnlich wie bei der deterministischen Erzeugung der dafür notwendigen zufälligen Zahlenfolgen können auch mathematische Modelle zu numerischen Lösungen führen, die zunächst den Eindruck von zufälliger Unordnung erwecken (deterministisches Chaos, [Sch95]). Nichtlineare dynamische Systeme können durchaus komplexes Verhalten aufweisen, welches ein eigenes Forschungsgebiet mit eigenen Begrifflichkeiten begründet hat [SF95], die *nichtlineare Dynamik*.

In dem als *Phasenraum* bezeichneten Raum der möglichen Systemzustände erzeugen die Trajektorien Untermengen, die sogenannten *Attraktoren*. Es bilden sich Muster oder zunächst ungeordnet erscheinende Strukturen heraus, die wiederum in verschiedene Klassen eingeteilt werden können. Dieses Phänomen tritt auch bei unbelebter Materie auf, vom Quantensystem über chemische Reaktionssysteme bis hin zu astronomischen Bahnverläufen. Ein Beispiel, welches sich mit dem bloßem Auge

²⁹Eine Vorhersage ist immer eine Wahrscheinlichkeitsverteilung.

³⁰Ein Terminus, der wohl von Peter Sloterdijk stammt.



Abbildung 4.20: Die Belousov Zhabotinsky Reaktion [Flickr].

beobachten lässt, ist die in Abbildung 4.20 gezeigte Belousov-Zhabotinsky Reaktion (siehe zum Beispiel [PGMS93]). Es ist somit durchaus sinnvoll, das Verhalten eines Systems mit Begriffen *Bifurkation* [Sey10], *Intermittenz* oder dem *Ljapunow-Exponenten* zu analysieren. Die geometrischen Strukturen des nächsten Abschnittes, die Fraktale, finden sich auch in den graphischen Darstellungen von Attraktoren. Für eine Einführung in die nichtlineare Dynamik sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [Sch95, ASY96, Sch08].

4.9.4 Die fraktale Geometrie der Natur

Selbstähnliche geometrische Strukturen lassen sich häufig beobachten (siehe Abbildung 4.21 oder viele Pflanzen), oder tauchen in der Darstellung von Attraktoren dynamischer Systeme auf (zum Beispiel [Bec03]), den *Fraktalen*. In der belebten Natur sind Strukturen, die eine begrenzte skaleninvariante Selbstähnlichkeit aufweisen, eine Selbstverständlichkeit. Auch in der unbelebten Natur und technologischen Prozessen finden sich oft, in der Regel als Ergebnis von Selbstorganisationsprozessen, Strukturen, die auf mehreren Skalen selbstähnlich sind.

Das Buch von Mandelbrot [Man82], dessen Titel für diesen Abschnitt verwendet wurde, hat uns gezeigt, dass sich derartige komplexe geometrische Strukturen mathematisch gut beschreiben lassen. Da die mathematische Struktur einfach, die gesuchte geometrische Struktur jedoch komplex ist und sich erst durch einen erheblichen Rechenaufwand generieren lässt, sollte hier eher der Begriff der algorithmischen Be-



Abbildung 4.21: Fraktale Struktur einer durch Schrumpfungsphänomene eingerissenen Oberfläche [Flickr].

schreibung verwendet werden. Während die mathematisch generierten Fraktale auf allen Größenskalen selbstähnlich sind, tritt dies in der Natur in einem begrenzten Skalenbereich auf, zum Beispiel

- bei Risslinien und Bruchoberflächen [XS86, Kot06],
- in Gesteinsformationen [Sah93],
- bei Wolken [Lov82, Sel90],
- in Schäumen und bei der Emulgierung [BP98, Tay11],
- bei Turbulenzerscheinungen [Sre91] und
- in porösen Medien [YL04].

Prozessmodelle, die derartige Strukturen erzeugen, sind im wesentlichen algorithmischer Natur, zum Beispiel die zellulären Automaten zur Modellierung der Gefügeausbildung bei Rekristallisations und Erstarrungsprozessen [GR94, Raa02].

4.9.5 Selbstorganisation und Kritikalität

Auch unbelebte Systeme fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht können von Selbstorganisationsphänomenen dominiert werden, für die zunächst keine Kontrollparameter bekannt oder einstellbar sind. Diese Phänomene sind auch Lösungen der in diesem Kapitel vorgestellten physikalischen Grundgleichungen – allerdings oft nur mit extrem hohem Aufwand simulierbar. Als Beispiele aus der Hochtemperaturverfahrenstechnik seien komplexe Wärmeübergänge genannt, zum Beispiel der in

Kapitel 3 diskutierte Wärmeübergang bei der Spritzkühlung oder die in Kapitel 7 modellierte Schalenbildung beim Stranggießen.

Unter Umständen ist es sinnvoll, Selbstorganisationsphänomene unter stochastischen Gesichtspunkten zu betrachten. Mit der *selbst organisierten Kritikalität* (SOC) fand sich ein Oberbegriff für eine Menge von Phänomenen in dissipativen dynamischen Systemen ohne charakteristische Zeit und Längenskalen. Er diene zunächst als Erklärung für das sogenannte $1/f$ -Rauschen [BTW87]. Es handelt sich um ein Phänomen, welches in vielen Bereichen zu beobachten ist, als deren Gemeinsamkeit zunächst nur die sich selbst organisierenden dissipativen Strukturen identifiziert werden konnten [Bak96]. Auch in Hochtemperaturprozessen finden sich Phänomene, die auf SOC-Zustände hinweisen [KS05].

4.9.6 Emergenz

Nach Aristoteles ist das Ganze mehr als die Summe seiner Teile (verkürztes Zitat aus der Metaphysik). Dieses von Konrad Lorenz als *Fulguration* bezeichnete Phänomen wird heute in der Regel als *Emergenz* bezeichnet. Diese ergibt sich aus dem Scheitern der konstruktivistischen Hypothese: *Die Fähigkeit alles auf einfache Grundgesetze zu reduzieren impliziert nicht die Fähigkeit ausgehend von diesen Gesetzen das Universum zu konstruieren* [And72]. Entstehen aus dem Zusammenwirken der Elemente oder Teilsysteme eines Systems spontan neue Eigenschaften, so bezeichnet man diese als emergent. Ohne die Diskussion von schwacher und starker Emergenz aufzugreifen sind nach Meinung des Autors auch emergente und irreduzible³¹ Eigenschaften eines Prozesses algorithmisch modellierbar. Der Begriff Emergenz ist eng verknüpft mit den Begriffen *Selbstorganisation*, Rückkopplung, Selbstreferenz und Musterbildung. Eine konstruktive Wissenschaft erfordert an Stelle der konstruktivistischen Hypothese einen interdisziplinären Dialog mit dem Ziel eines Vergleichs von Strukturen auf unterschiedlichen Emergenzebenen. Dazu sei auf die Betrachtungen von Laughlin und Pines verwiesen [LP00].

4.10 Fazit und kritische Diskussion

Jeder Hochtemperaturprozess besteht aus Teilsystemen, die sich in der Regel – auch in ihrer Wechselwirkung untereinander – mit Gleichungen aus der klassischen Physik beschreiben lassen. Daraus eine einer numerischen Lösung zugängliche Problemstellung abzuleiten ist Aufgabe des Prozessmodellierers. Im Idealfall ergibt sich zunächst ein *ortsaufgelöstes Prozessmodell* (Kapitel 6) und dann – als kompakteste Darstellung der relevanten Phänomene – ein *Zonenmodell* (Kapitel 8). Im Normalfall sind ingenieurwissenschaftliche Korrelationen erforderlich um zu einer zielführenden numerischen Beschreibung zu gelangen. Ob und in welchem Umfang somit auf Grundgleichungen oder experimentell zu bestimmende Korrelationen zurückgegriffen wird ist im Einzelfall zu entscheiden. Mit den ingenieurwissenschaftlichen Korrelationen beschäftigt sich das nächste Kapitel.

In der Praxis erfährt der Prozessmodellierer, wie einfach eine reduktionistische Ableitung der Grundgleichungen ist und wie schwer die quantitative Vorhersage nicht

³¹Nicht auf tieferliegende Einheiten zurückführbare.

trivialer Prozessdetails dann fällt. Wie schon in Abschnitt 1.1 diskutiert, scheitert diese an der Zwillingsproblematik von Skalen und Komplexität [And72] und gelingt oft erst durch eine elegante Kombination aus berechenbaren und experimentell beherrschbaren Teilprozessen (siehe Kapitel 3). Über diese Vorgehensweise hinaus (siehe auch [Lon91]) bietet die in Abschnitt 4.9 angesprochene Wissenschaft komplexer Systeme eine Vielzahl von Modellierkonzepten, die zusammen mit der Informatik die Grundlage für neue Prozessmodelle bilden können. Diese können auch dort zielführende Abbildungen (mit Datenreduktions- und Vorhersagefähigkeit) liefern, wo eine rein mathematische Modellierung zunächst scheitert.

Wie bereits in Abschnitt 1.1.1 erläutert, sind die meisten bedeutenden Hochtemperaturprozesse ohne quantitative Auslegungsrechnungen nach dem Prinzip von Versuch und Irrtum entstanden. Derartige historisch gewachsene – und durch interne Selbstorganisationsprozesse dominierte – Prozesse sind oft nur mit erheblichem Aufwand modellierbar. Es kann daher sinnvoll sein, einen neuen – besser prediktiv modellierbaren – Prozess zu konstruieren und dann mit Hilfe des zugehörigen Prozessmodells zu optimieren. Von den in diesen Kapiteln behandelten physikalischen Grundlagen kann den thermodynamischen Gleichgewichten zur Zeit die höchste praktische Relevanz zugeordnet werden. Immer leistungsfähige Softwaresysteme ermöglichen jedoch eine immer detailliertere Lösung der Erhaltungsgleichungen. Hier ist es Aufgabe der Wissenschaft, *open source* Softwaresysteme für konkrete Prozesse zu validieren und weiter zu entwickeln.

Der Prozessmodellierer sollte bei der Konstruktion und Implementierung von algorithmischen Prozessmodellen dafür zu sorgen, dass zumindest die physikalisch nicht möglichen Systemzustände ausgeschlossen werden. *Mathematische Modelle* haben hier prinzipielle Vorteile, sofern eine genügend genaue Lösung der Bewegungs- und Erhaltungsgleichungen mit endlichem numerischen Aufwand gelingt. Die Betrachtungsweisen der irreversiblen Thermodynamik können zur Optimierung der Prozesseffizienz beitragen, insbesondere indem die im Rahmen der Naturgesetze möglichen optimalen Prozesse identifiziert werden.

Kapitel 5

Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen der Prozessmodellierung

I see no viable alternative to the profit system; I have nothing but contempt for the profit motive.

(Warren Kendall Lewis)

Die Ingenieurwissenschaften nutzen naturwissenschaftliche Erkenntnisse und Untersuchungsmethoden für anwendungsorientierte Forschung mit dem Ziel der Umsetzung in neue Produkte und technische Verfahren. Dazu gehört sowohl die Patentierung vorstellbarer (jedoch oft noch nicht realisierter) Innovationen als auch deren konkrete Umsetzung in die Realität. Die Hierarchie der ingenieurwissenschaftlichen Forschung in der Hochtemperaturverfahrenstechnik lässt sich an Hand von Beispielen verdeutlichen:

1. Thermodynamik, heterogene Gleichgewichte (Abschnitt 4.3).
2. Angewandte Reaktionskinetik (Abschnitt 5.6).
3. Stoff-, Impuls und Energiebilanzen (Abschnitt 4.4).
4. Kontinuumsmechanik (Abschnitt 4.4 und 5.5).
5. Wärme- und Stoffübergang (Abschnitt 5.7).
6. Auslegung, Konstruktion und Analyse von Anlagen (Abschnitt 5.8).
7. Steuerungs- und Regelungstechnik (Abschnitt 5.8.3 und Abbildung 1.2).
8. Optimierungstechniken (Abschnitt 2.16).

Während die experimentelle ingenieurwissenschaftliche Forschung oft reduktionistisch betrieben wird, ist die Prozessmodellierung eine heuristische „Kunst“ in der Übergangsphase zur konstruktivistischen Wissenschaft. Prozessmodelle in der Forschung ermöglichen Fortschritte auf den oben genannten Ebenen 1 bis 5, industrielle Prozessmodelle fokussieren auf die Ebenen 6 bis 8.

Die naturwissenschaftlichen Grundlagen aus dem vorangegangenen Kapitel liefern die grundlegenden Bilanzgleichungssysteme (Stoff-, Impuls- und Energiebilanzen) sowie Materialmodelle und die Konstitution heterogener Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse (4.3.13) stellt prinzipiell die Grundlage zur Beschreibung der in der Hochtemperaturverfahrenstechnik auftretenden kinetischen Vorgänge dar. In der Praxis sind jedoch heuristische Modelle auf der Basis experimentell ermittelter Zusammenhänge vorzuziehen – ein

Modell sollte ja immer eine Vorhersage auf der Basis möglichst weniger Parameter liefern.

Oft werden zunächst die Grundgleichungen zu den einzelnen Teilen eines zu modellierenden Gesamtprozesses aufgestellt. Für Spezialfälle lassen sich aus diesen Gleichungen nützliche orts aufgelöste Modelle gewinnen (siehe Kapitel 6). Wie bereits anhand des Beispiels in Kapitel 3 verdeutlicht, führt für viele Prozesse jedoch erst eine Kombination aus konstruktivistischen und heuristischen Modellen mit den zugehörigen experimentellen Daten zu einer zielführenden Beschreibung. Zudem ist es oft möglich und erforderlich Hochtemperaturprozesse auf der Basis einer Unterteilung in einzelne Zonen zu modellieren. Dieser Ansatz wird in Kapitel 8 näher beschrieben.

Als Ergänzung zu den Klassikern [WH62, HWR66, HWR67, SH87, SEB88], aktuellen Lehrbüchern [Lev99, HM12, SL13] und entsprechenden Handbüchern (beispielsweise [MKK05, GP09]) erläutert dieses Kapitel die für zielführende Prozessmodelle wichtigen ingenieurwissenschaftlichen Grundlagen. Nach der Diskussion aktueller Schlagworte wie Prozessintensivierung (Abschnitt 5.1) und dem CAPE (Abschnitt 5.2) enden die allgemeinen Betrachtungen mit Hinweisen zur ingenieurwissenschaftlichen Systemtheorie (Abschnitt 5.3).

Die Grundlagenforschung liefert Skalierungsgesetze und Korrelationen, zum Beispiel für die Kinetik der schon in Abschnitt 4.2 erwähnten komplexen heterogenen mehrphasigen Reaktionssysteme. Traditionell orientieren sich die Teilgebiete der Hochtemperaturverfahrenstechnik an den jeweiligen Produkten (Verbrennungstechnik, Steine und Erden, Zement, Stahl, . . .) und haben sich durchaus unabhängig voneinander entwickelt. Die Forschung liefert jedoch zunehmend auch allgemein gültige Zusammenhänge und Methoden. Hier sind die Ähnlichkeitstheorie (Abschnitt 5.4), die ingenieurmäßige Betrachtung von Strömungsphänomenen (Abschnitt 5.5) und die angewandte Chemische Kinetik (Abschnitt 5.6) von besonderer Bedeutung. Auch wenn es prinzipiell möglich erscheint, viele Phänomene auf der Basis von Erhaltungsgleichungen zu berechnen, so bleibt die experimentelle Untersuchung des Wärme- und Stoffüberganges (Abschnitt 5.7) gerade im Bereich der Mehrphasensysteme eine wichtige Grundlage der Prozessmodellierung.

Im Abschnitt 5.8 werden die Verfahrens- und Prozesstechnischen Aspekte der Prozessmodellierung diskutiert (Reaktortheorie, Regelung, Instrumentierung und Aktuatoren). Zum Abschluss folgt ein Abriss der relevanten Visualisierungs- und Planungstechniken (Abschnitt 5.9) und eine Zusammenfassung mit kritischer Diskussion (Abschnitt 5.10).

5.1 Grundoperationen, Prozessintensivierung und Systemverfahrenstechnik

Divide et impera, nach dem Prinzip des schrittweisen Vorgehens setzen sich industrielle Prozesse aus Teilschritten zusammen, die jeweils ein Stück des Weges zum Endprodukt zurücklegen. Bei den Teilschritten, die sich aus einer überschaubaren Menge an *Grundoperationen* (*unit operations*) rekrutieren, spielt auch die Komplexität eine wesentliche Rolle: Nach dem Zadeh'schen Inkompatibilitätsprinzip [Zad73] darf die Komplexität eines Teilsystems nicht die Schwelle überschreiten, ab der wir keine genauen und relevanten Aussagen über das Systemverhalten mehr abgeben können.

Quantitativ haben sich die Prozesse in der Hüttenindustrie im Laufe der Jahrhunderte (Abbildung 5.1) sicher deutlich geändert. Qualitative Änderungen hingegen sind oft durch die Kosten und Schwierigkeiten einer *probierenden* Vorgehensweise begrenzt. Gerade die Prozesse der Hochtemperaturverfahrenstechnik sind durch eine lange experimentelle Entwicklung gekennzeichnet. Hier standen immer die Kosten des Produkts im Fokus und erst in zweiter Linie der Energie- oder Materialeinsatz, sowie Rahmenbedingungen wie Arbeitssicherheit und Umweltschutz.

Erst eine ausufernde Umweltverschmutzung, sowie die Begrenztheit der personellen, materiellen und energetischen Ressourcen führte seit den 1970er Jahren zu neuen Herausforderungen. In der chemischen Verfahrenstechnik wurde von Ramshaw der Begriff Prozessintensivierung (PI) geprägt [Ram95]. Er soll einen Paradigmenwechsel unterstützen, der zum Beispiel durch folgende Ziele gekennzeichnet ist [SM00, vGS09]:

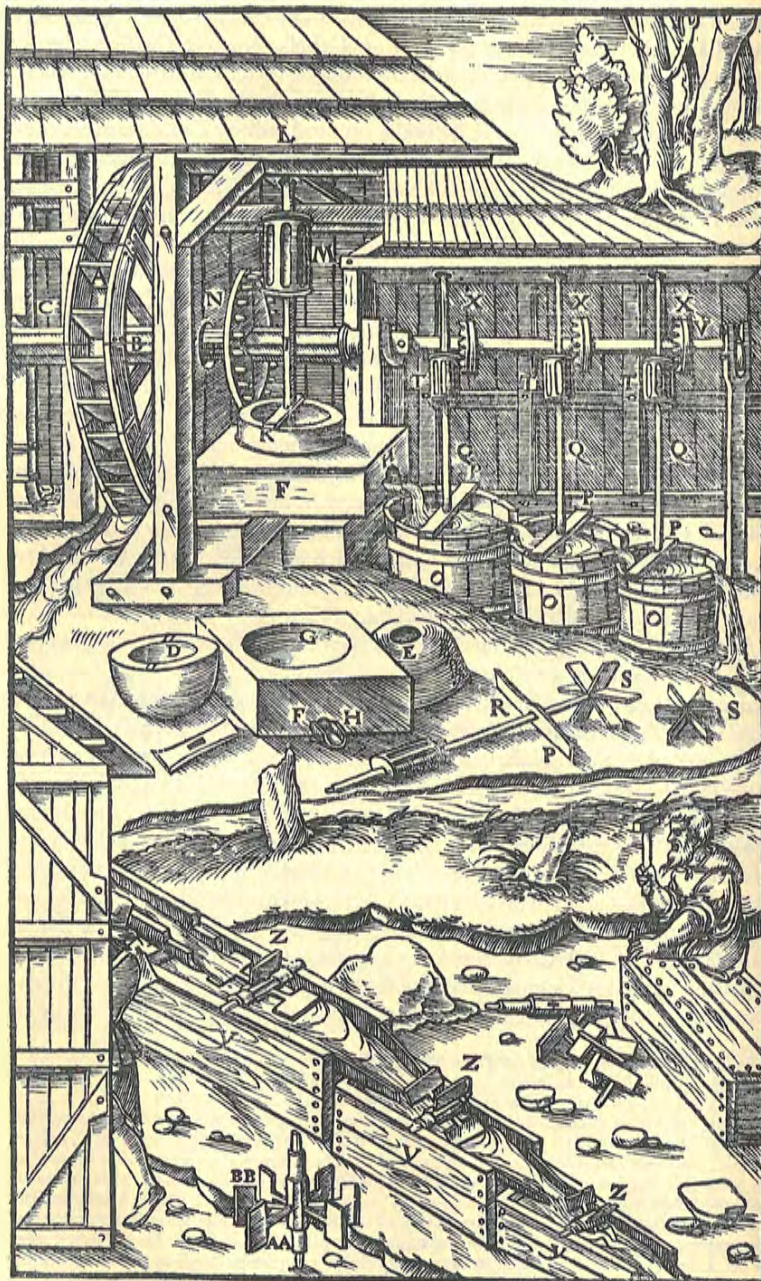
- qualitative Reduzierung der spezifischen Anlagengrößen (> Faktor 2).
- wesentliche Reduzierung des spezifischen Energieeinsatzes.
- signifikante Verringerung der Anzahl an Grundoperationen.
- qualitativ neuartige Grundoperationen und Anlagen.

Eine Prozessintensivierung liegt somit vor, wenn der Prozess mit wesentlich kleineren Anlagen, sauberer und energieeffizienter durchgeführt wird als die vorher beste verfügbare Technologie¹.

Aus wissenschaftlicher Sicht ist das Ziel der Prozessintensivierung eine maximale Ressourceneffizienz. Hierzu ist es sinnvoll, die **relative Prozesseffizienz** folgendermaßen zu definieren:

Ein Prozess hat bezüglich der Ressource A eine relative Effizienz von 100%, wenn die Naturgesetze bezogen auf eine bestimmte Produktmenge keinen Prozess mit einem geringeren Einsatz der Ressource A gestatten.

¹Best Available Technology.



Das Wasserrad A. Die Welle B. Die Pochstempel C. Der runde Eintrag der Mühle D. Das Loch in der Mitte E. Der untere Mühlstein F. Seine runde Ausparung G. Sein Austrag H. Die eiserne Achse I. Deren Querriegel K. Der Balken L. Das Getriebe der eisernen Welle, das aus Spindeln besteht M. Das Zahnrad der Welle N. Die Fässer O. Die Brettchen P. Die stehenden Wellen Q. Ihr verdickter Teil R. Ihr Rührer S. Die Getriebe, die aus Sprossen bestehen T. Die mit der Hauptwellegekuppelte waagrechte, schwache Welle V. Ihre Zahnräder X. Drei Gerinne Y. Deren Wellen Z. Die eingesteckten Brettchen AA. Die angeschlagenen Brettchen BB.

Abbildung 5.1: Gewinnung von Gold aus Erz um 1556 [Agr56, 8. Buch, S.258].

Produkt:	Zement (Klinker)	Roheisen
Prozess:	Drehrohrofen	Hochofen
Weltweit produzierte Menge [Mt/a]:	3300	1120
Minimaler theoretischer Energiebedarf [GJ/t]:	< 2	3
Realer Energiebedarf [GJ/t]:	3.5	11
Energiebedarf [J/a]:	$1.16 \cdot 10^{19}$	$1.23 \cdot 10^{19}$
Energiebedarf [% der Primärenergienutzung]:	2.3%	2.4%

Tabelle 5.1: Geschätzter Energiebedarf der beiden bedeutendsten Hochtemperaturprozesse im Jahre 2010.

Primärenergieträgernutzung:	$5.1 \cdot 10^{20}$ J = $1.4 \cdot 10^{14}$ kWh
... durch Öl:	34%
... durch Kohle:	27%
... durch Erdgas:	21%
... durch erneuerbare Energien:	13%
Energienutzung:	$9.8 \cdot 10^{13}$ kWh
davon elektrisch:	$2 \cdot 10^{13}$ kWh
Weltsozialprodukt (WGP):	$5.2 \cdot 10^{13}$ €
Weltbevölkerung:	$6.7 \cdot 10^9$
Primärenergieträger pro Kopf:	$7.6 \cdot 10^{10}$ J = 21200 kWh
Wirtschaftsleistung pro Kopf:	7800 €
Energie pro Wirtschaftsleistung:	9.8 MJ/€ = 2.7 kWh/€

Tabelle 5.2: Geschätzte weltweite Nutzung von Energieträgern im Jahre 2010.

Den Anteil der zwei wichtigsten Hochtemperaturprozesse an der weltweiten Primärenergieträgernutzung zeigen die Zahlen in Tabelle 5.1, deren Gesamtumfang wiederum in Tabelle 5.2 dargestellt ist. Die Zahlen wurden mit Hilfe der Daten von Wikipedia und [vOP02, FFPB00] abgeschätzt.

Daraus ergibt sich für die Wissenschaft die Aufgabe, für jeden Prozess die im Rahmen der Naturgesetze mögliche Energieeffizienz zu ermitteln. Bei der Erreichung dieser Grenzen handelt es sich um eine Mehrzieloptimierung, die in einer wirtschaftlichen Umgebung auf eine Kostenfunktion mit Einschränkungen (Umweltschutz, Arbeitsschutz, ...) reduziert wird. Wichtig ist anzumerken, dass die relative Prozesseffizienz den Vergleich verschiedener Prozesse mit den gleichen Edukten und Produkten erlaubt, die Suche nach einer optimalen Prozessroute für ein konkretes Produkt jedoch die Betrachtung der absoluten Effizienz als Bezugspunkt erfordert:

Der absolute Ressourcenbedarf eines Prozesses bezüglich der Ressource A entspricht der Menge an A , die pro Mengeneinheit des Produktes P benötigt wird. Die Naturgesetze bestimmen die Minimalmenge, die nicht unterschritten werden kann und die die relative Effizienz verschiedener Prozesse mit gleichen Edukten und Produkten definiert.

Eine weitere wichtige Entwicklung stellt die *Systemverfahrenstechnik* (PSE, *process systems engineering*) dar [Wil61, Per02]. Hier geht es um die Optimierung und Analyse von Prozessen mit Hilfe einer holistischen Betrachtung, wobei Prozessmodelle eine wichtige Rolle spielen [SKSM05]. Aus diesem Bereich stammt auch das Konzept der *Grundfunktionen* (als Weiterentwicklung des Konzeptes der Grundope-

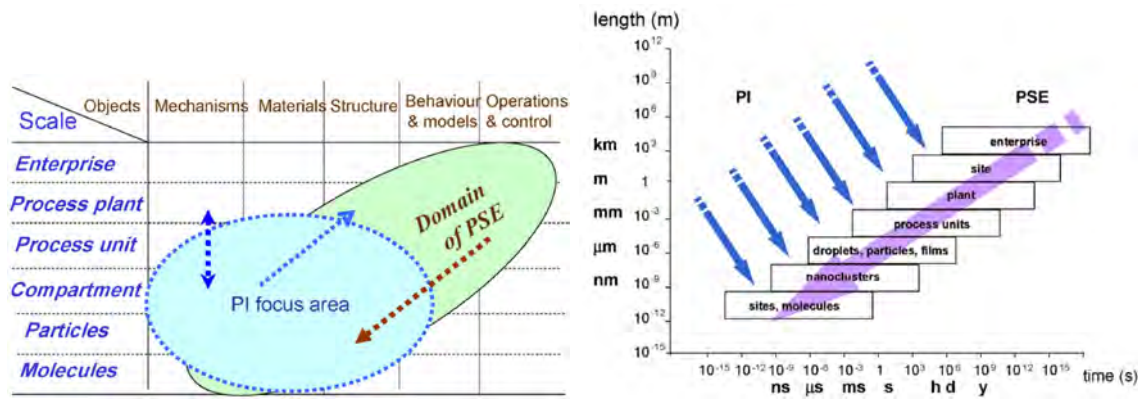
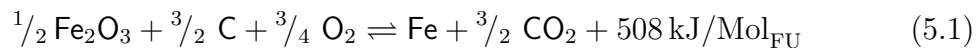


Abbildung 5.2: PI und PSE: Objekte und Skalen, aus [MSGG08].

rationen) [FS08, PFS10]. Ein Beispiel für den Modell gestützten Reaktorentwurf findet sich in [FPS11]. In Abbildung 5.2 sind die beiden Gebiete gegenübergestellt [MSGG08]: Es handelt sich im Wesentlichen um einen Top-Down (PSE) und einen Bottom-Up (PI) Zugang. Beide Begriffe, PI und PSE, werden in den Teilgebieten der Hochtemperaturverfahrenstechnik selten verwendet, die Bemühungen um eine Prozessoptimierung gehen jedoch in eine ähnliche Richtung.

Im Folgenden soll an einem sehr stark vereinfachtem Beispiel gezeigt werden, wie sich Optimierungspotentiale *a priori* einschätzen lassen und auf Maßstäbe für Prozessoptimierungsmaßnahmen führen.

Die Reduzierung von Eisenerz mit Kohlenstoff verläuft nach der Summenreaktionsgleichung



Der reale Prozess verläuft über die Reduktion mit CO in 3 Schritten über die Zwischenstufen Fe_3O_4 und FeO , begleitet von der Boudouard Reaktion, die das CO bereitstellt. Daraus folgt ein Kohlenstoffbedarf von $322 \text{ kg}_\text{C}/\text{t}_{\text{Fe}}$ verbunden mit einer Produktion von $1182 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Fe}}$. Ein Teil der freigesetzten Wärmeenergie (1.3 GJ/t) ist als fühlbare Wärme im flüssigen Eisen enthalten.

Somit benötigt die Erzeugung von einer Tonne flüssigem Eisen (Rohstahl) durch Reduktion von Hämatit mindestens 2.8 GJ (1.5 GJ für die Reduktion und 1.3 GJ als Enthalpie im flüssigen Produkt). Wird Kohlenstoff als Reduktionsmittel und Energieträger verwendet, so sind mindestens 322 kg notwendig, die 1182 kg CO_2 und zusätzlich maximal 7.8 GJ thermische Energie freisetzen können. Diese Kohlenstoffmenge entspricht einem oberen Heizwert von 10.6 GJ . Die Verwendung von Wasserstoff ist ebenfalls möglich, wobei im Falle einer Wasserstoffherzeugung ohne fossile Energieträger netto kein CO_2 emittiert würde. In der Praxis lässt sich die CO_2 -Emission nur durch Verwendung von Erdgas verringern.

Diese Überlegungen zeigen im Vergleich mit den praktischen Rahmenbedingungen, das eine rein energetische Betrachtung die realen Prozesse zunächst als ineffizient erscheinen lässt². Um einen realen Prozess zu beurteilen ist eine genauere Betrachtung erforderlich, die die genauen Stoff- und Energieströme auch unter dem Gesichtspunkt des zweiten Hauptsatzes betrachtet. Diese Betrachtungen können dann für vorgegebene Pro- und Edukte eine realistische Berechnung der maximal möglichen Effizienz

²Wobei in unserem Beispiel der Energieeinsatz beim Hochofen durchaus schon optimal ist.

ermöglichen. Im obigen Beispiel zeigt der hohe Anfall an Wärmeenergie durch die zur Reduktion notwendige Kohlenstoffmenge, dass es bei der weiteren Verbesserung der Prozesse vor allem auf die sinnvolle Nutzung von Wärmeenergie auf einem niedrigen Exergieniveau ankommt. So ist es unter Umständen für Stahlwerke einfacher ihre Umgebung mit Heizenergie zu versorgen, als den Einsatz an Energieträgern noch weiter zu verringern.

Integrierte Hüttenwerke haben zur Zeit eine Primärenergieträgernutzung von 14-19 GJ/t, für den Rohstahl und 17-23 GJ/t für das fertige Endprodukt [LD03]. Die spezifischen CO₂-Emissionen betragen ungefähr 1650 kg pro Tonne Stahl und sollen laut EU-Beschluss auf 1320 kg reduziert werden. Elektrostahlwerke müssen theoretisch nur die Enthalpie des flüssigen Stahles aufwenden (1.3 GJ/t), entsprechend 360 kWh_{thermisch}/t. Die Stahlproduktion hat energetisch damit unter Umständen noch nicht das – durch Naturgesetze festgelegte – Optimum erreicht. Zur Zeit sorgen zudem Überkapazitäten für eine geringe Wertschöpfung, die keine Freiräume für eine erst mittelfristig rentable Reduzierung der Energieträgernutzung lässt.

Auch CO₂ Emissionsgrenzen dürfen natürlich nicht lokal festgelegt werden, da dieses zu einer – wirtschaftlich ruinösen – Produktionsverlagerung führt, die in der Folge die globalen CO₂ Emissionen eher steigert als verringert. Solange global eine Reduzierung der CO₂ Emissionen nicht durchgesetzt werden kann, ist diese für einzelne Regionen wirtschaftlich ruinös, wohingegen jede ökonomisch sinnvolle Verbesserung der Energieeffizienz wirtschaftliche Vorteile generiert.

Bezüglich des Energie- und Materialeinsatzes existieren fundamentale Grenzen für die Herstellung eines bestimmten Produktes unabhängig von der Produktionsroute. Mittels genauer derartiger Daten lässt sich die Effizienz unterschiedlicher Produktionsrouten quantifizieren. Für die Umsetzung bestimmter Produktionsrouten lässt sich in analoger Weise eine absolute Effizienz angeben, indem entsprechende Zwischenzustände als zwingend erforderlich festgelegt werden – so wie im obigen Beispiel der flüssige Zustand für das Produkt Roheisen.

Die Prozessintensivierung erfolgt durch neue Geräte und Anlagen, stimuliert durch neue Prozesse und Energiequellen. Beispiele aus dem Bereich der chemischen Verfahrenstechnik zeigen, dass wesentliche Verbesserungen vor allem durch Hybridtechnologien und die engere Verknüpfung von Prozessschritten erreicht werden [SM00]. Hier spielt die Prozessmodellierung eine wichtige Rolle. Dafür finden sich auch Beispiele in der Stahlindustrie, wo zur Zeit Methoden der kontinuierlichen Rohstahlerzeugung [PPR06] und neuartige Gießprozesse [Sch98, KED⁺99, GIG12] untersucht werden.

In der Regel erfordert die Prozessintensivierung den Verzicht auf die klassische Aufteilung in Grundoperationen zugunsten hybrider integrierter Prozesse. Eine Verringerung der spezifischen Anlagengröße führt oft zu Kostenvorteilen. Im Zuge einer Verringerung von Systemrisiken könnte der Trend zu immer weniger Anlagen mit jeweils immer größerer Kapazität umgekehrt werden in Richtung hochflexibler Kleinanlagen. Dem stehen jedoch die gerade in der Hochtemperaturverfahrenstechnik schwer wiegenden Vorteile eines günstigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen entgegen. Die Handhabung einer immer größeren Anlagenkomplexität erfordert große Anstrengungen in der Ingenieurausbildung um in Zukunft alle relevanten Hochtemperaturprozesse stärker zu *intensivieren*.

Die Prozessintensivierung ist sicher keine neue Idee, sondern basiert auf dem altbekannten Zielkonflikt zwischen der Beherrschung der Komplexität einer einzelnen

Anlage einerseits und den durch Prozessschrittintegration erzielbaren Synergien andererseits. Gerade die Prozessmodellierung erlaubt dann wesentliche Fortschritte, wenn sie es ermöglicht, neue integrierte Anlagen mit einer minimalen Anzahl von aufwendigen experimentellen Entwicklungsschritten zu realisieren.

5.2 Computer Aided Process Engineering (CAPE)

Wie in vielen anderen Bereichen wird auch in der Verfahrenstechnik von einer entsprechenden Computer unterstützten Technik (**computer aided**, CA) gesprochen, dem *Computer Aided Process Engineering* (CAPE) [PH06a]. Diese beinhaltet eine Reihe von Methoden und Werkzeugen, die durch den Einsatz entsprechender IT-Werkzeuge [Bra02] genutzt werden können:

- Numerische Lösungsverfahren (ein Überblick findet sich in [PH06a]).
- Automatisierte Ableitung von Zonenmodellen oder kombinierten Zonen/CFD Prozessmodellen [BMP04, BM04].
- Bereitstellung spezieller Simulationsumgebungen (SimuSage, gPROMS, Aspen, ...) und von Interoperabilitätswerkzeugen (CAPE-Open).

CAPE Methoden und Werkzeuge erlauben einen Computer unterstützten Prozessbetrieb inklusive Ressourcenplanung, Produktionsplanung, Prozessüberwachung und Datenabgleich, Modellbasierter Regelung und verschiedener Optimierungen [PH06b]. Aus wissenschaftlicher Sicht sind all diese Technologien kritisch zu begleiten, um die Anwender vor riesigen nutzlosen Datenfriedhöfen oder einer kommerziellen Vereinnahmung ihrer Informationen zu bewahren. Wie in [KM09] vorgeschlagen, sollte der Begriff CAPE zugunsten der Systemverfahrenstechnik (PSE) nicht weiter verwendet werden.

5.3 Systemtheorie und Kybernetik

Wie sicher schon im zweiten Kapitel klar geworden ist, benötigt eine *Wissenschaft von der Prozessmodellierung* Konzepte, die mit – je nach Fachdisziplin – unterschiedlicher Bedeutung als Systemtheorien bezeichnet werden. Steht bei diesen Systemtheorien die mathematische Formulierung im Vordergrund so bilden sich Kategorien heraus, die auch in [HC01] verwendet wurden (siehe Abschnitt 2.5).

Als Ausgangspunkte der heutigen Systemtheorien können die 1948 durch Norbert Wiener begründete Kybernetik [Wie63], die sich mit der Steuerung und Regelung von Maschinen beschäftigt, und die Systemtheorie von Bertalanffy [Ber50a, Ber68b] betrachtet werden. Dazu einige wichtige Begrifflichkeiten:

Das *negative Feedback* gehört zu den Konzepten aus der Regelungstechnik. Es findet sich schon bei antiken Wasseruhren [Bec03] oder als Arbeitspunktregelung von Mühlen mittels Fliehkraftreglern [PCOS10]. In der Sprache der Prozessmodellierung wird ein Sollwert als Modelleingang vorgegeben. Der Istwert, ein Modellausgang, wird durch einen Regelprozess derart kontrolliert, dass die Abweichung zu dem Sollwert minimiert wird. Kleine Störungen des Prozesses werden somit gedämpft. Die Grundlagen wurden von Kalman erarbeitet [Kal60b, Kal60a], der auch die Begriffe Regelbarkeit und Beobachtbarkeit definiert.

Im Gegensatz dazu bewirkt das *positive Feedback* eine Verstärkung von Störungen, wodurch diese (exponentiell) wachsen können. Als Beispiel seien Selbsterregungsprozesse (Resonanzen) in der Physik, Lawinen in der Natur oder die Finanzmärkte (Zinseszinsseffekt) genannt.

Die *Kommunikations-* oder *Signaltheorie* beschreibt zum Beispiel die Übermittlung von Information in der Gegenwart von Rauschen. Da jede Messung stochastische Fehler enthält, sind diese Überlegungen für die Modellparametrierung aus Messwerten (Abschnitt 2.8) durchaus bedeutsam.

Der Begriff des *Isomorphismus* spielt in der Kybernetik ebenfalls eine wichtige Rolle. So wie in der Mathematik ein bijektiver Homomorphismus für eine umkehrbar eindeutige Struktur erhaltende Abbildung steht, so beschäftigt sich auch die Kybernetik, wie jede Systemtheorie, mit strukturellen Analogien. An dieser Stelle sollte wieder auf den Zielkonflikt zwischen mathematischer Eindeutigkeit und Anwendbarkeit hingewiesen werden. Es ist für den menschlichen Beobachter oft möglich Muster in Strukturen oder Verhaltensweisen zu erkennen, die sich nicht streng mathematisch so beschreiben lassen, das ein Isomorphismus vorliegt.

Auf der Ebene der Systemverfahrenstechnik (PSE,[KM09]) ergeben sich eine Reihe von Schwierigkeiten bei der Aufschlüsselung von Systemen in Teilsysteme oder der umgekehrten Zusammensetzung (Aggregation) eines Prozessmodells aus den Modellen der Teilsysteme.

Als einfacher Einstieg wurde die SIMILAR Methode entwickelt [Gig91]:

1. **State the problem:** identify the requirements the system must satisfy.
2. **Investigate alternatives:** generate alternatives which meet the requirements and define a multi-criteria decision-making process to identify the most promising alternative.
3. **Model the system:** analyse promising alternatives and find the as is and determine the to be by any kind of system model which can be processed and interpreted.
4. **Integrate:** connect the designed system to its environment to optimize the function of the overall system the designed system is embedded in.
5. **Launch the system:** implement the system, run it and produce output.
6. **Assess performance:** measure the systems performance against the requirements in the design problem statement.
7. **Re-evaluate:** continuously monitor and improve the performance of the system during its whole lifecycle.

Derartige konzeptionelle Prinzipien sind nützlich für Managementaufgaben, können aber natürlich spezifische Detailprobleme nicht lösen. Bei der Ausarbeitung konkreter Modellentwicklungsabläufe (siehe zum Beispiel Abschnitt 8.7) kann eine Übereinstimmung mit diesen Prinzipien jedoch die Akzeptanz verbessern.

In der Modellierung von Prozessen der Hochtemperaturverfahrenstechnik findet sich selten ein expliziter Bezug zur Kybernetik. Besonders die Daten getriebene Modellierung (Abschnitt 2.15) basiert jedoch auf den hier erwähnten Verfahren. Beispiele gibt es für den Hochofen [ZLG⁺08] und den RH-Prozess [MM08].

5.4 Ähnlichkeitstheorie in der Hochtemperaturverfahrenstechnik

Im Abschnitt Modelldefinition wurde bereits zwischen den Modelleingängen für den Anwender und den aus wissenschaftlicher Sicht notwendigen Modelleingängen unterschieden. Standardisierte Modellschnittstellen enthalten in der Regel mehr Eingänge (n_x, n_p) als physikalisch notwendig sind. Wäre die unten erwähnte Dimensionsanalyse ein universelles und eindeutiges Werkzeug, so könnte immer die geringere Zahl der daraus gewonnenen Parameter verwendet werden. Da jedoch in der Regel bei der Definition und Offenlegung der Modelleingänge für einen konkreten realen Prozess die minimal notwendige Anzahl der Parameter nicht bekannt ist, wird das Prozessmodell zunächst in einem höher dimensionalen Raum definiert.

Sind die Stoffeigenschaften näherungsweise konstant, so kann die Anzahl der Modellvariablen mit Hilfe der *Dimensionsanalyse* reduziert werden [Buc14, Lan51, Sti90, Ruz08]. Grundsätzlich werden naturwissenschaftliche Größen durch Zahlenwerte verknüpft mit entsprechenden Einheiten beschrieben. Bei der mathematischen Formulierung von Naturgesetzen ist dann auf die Verwendung von dimensionshomogenen Funktionen zu achten. Nicht homogene Funktionen (zum Beispiel \log, \sin, \dots dürfen nur auf dimensionslose Argumente angewendet werden. Ferner ist auf die Verwendung von kohärenten Einheiten zu achten, wobei Prozessmodelle grundsätzlich in den SI Basiseinheiten [TT08] zu formulieren sind. Werden nun m verschiedene Grundeinheiten verwendet, so lässt sich eine Gleichung mit n dimensionsbehafteten Größen in eine Gleichung mit $n - m$ dimensionslosen Größen umformulieren (Buckingham'sches II-Theorem [Vas92, Buc14]).

Für einen konkreten Prozess lassen sich dimensionslose Gruppen von Größen, die *Kennzahlen*, finden. Diese sind Potenzprodukte von physikalischen Größen und lassen sich formal aus der Dimensionsanalyse [Lan51] oder bereits bekannten Grundgleichungen gewinnen. Dimensionslose Kennzahlen spielen auch bei der Skalierung von Prozessen und Anlagen eine wichtige Rolle [Zlo02]. Es sollte nach Möglichkeit auf die bereits etablierten Kennzahlen zurückgegriffen werden [JM92, Ruz08].

5.5 Konvektive Phänomene bei Hochtemperaturprozessen

Ursache	Bezeichnung	Intensität	Beispiel
Dichteunterschiede	natürliche Konvektion	niedrig ($\propto \nabla T$)	Pfanne, Verteiler
Dichteunterschiede	Entgasung	mittel	Vakuum-Ofen
Gravitation	Blasenauftrieb	mittel ($\propto Q_{\text{gas}}$)	gasgerührte Pfanne
Gravitation	Erdbeschleunigung	signifikant ($\propto \Delta h$)	Abstich
Druckdifferenz	Gasstrahl	hoch	Lanzen
EMK	EM-Rührer/Bremse	mittel	EAF, Gießprozesse

Tabelle 5.3: Antriebskräfte für Konvektive Phänomene.

Mit steigender Temperatur stellen sich thermodynamische Gleichgewichte lokal immer schneller ein. Der Abstand zum lokalen Gleichgewicht wird somit bestimmt durch Transportprozesse zwischen den beteiligten Phasen und auch innerhalb der einzelnen Phasen. In Gasen und Flüssigkeiten dominieren oft Strömungsphänomene den Transport von Energie und Materie. Die wichtigsten Triebkräfte sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. In festen metallischen Phasen dominiert der diffusive Transport über Fehlstellen oder Zwischengitterplätze und ist daher thermisch aktiviert, siehe Abbildung 4.14. Eine besondere Rolle spielt hier noch der Wasserstoff, der durchaus von metallischen Festkörpern in größerem Umfang interstitiell gelöst werden kann [Pei81, Poh14].

5.5.1 Grenzschicht-Theorie

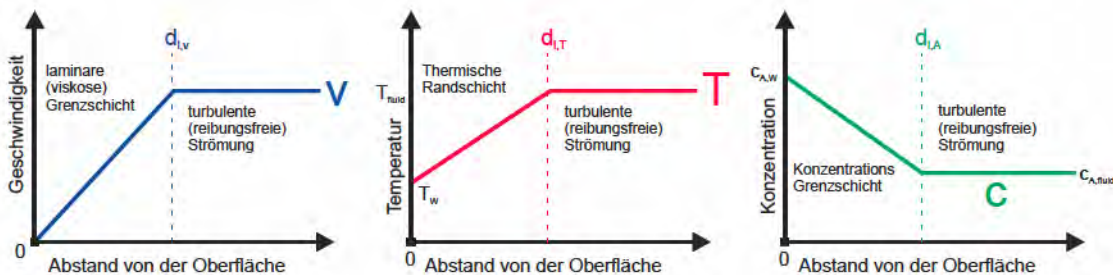


Abbildung 5.3: Einfache Modellvorstellung der Strömungs-, Temperatur- und Konzentrationsgrenzschicht.

Bevor wir nun auf ein wichtiges Konzept zur vereinfachten Beschreibung makrokinetischer Phänomene eingehen, sei auf den Übersichtsartikel von Levenspiel [Lev02] hingewiesen. In *Modeling in chemical engineering* werden die wesentlichen Konzepte der ingenieurmäßigen Modellierung zusammengefasst. Der wissenschaftliche und technische Fortschritt in der Verfahrenstechnik ruht nach Levenspiel auf zwei Säulen:

1. *Einfache Modellvorstellungen*, die mit möglichst geringem Aufwand relevante Vorhersagen liefern (Grenzschichten, Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten, Korrelationen, ...).

2. *Einfache experimentelle Verfahren*, mit denen komplexe Reaktoren charakterisiert und Modelle parametrisiert werden können (beispielsweise durch Verweilzeitverteilungen aus *Tracer-Experimenten*).

Gerade mit Blick auf aktuelle CFD Methoden wird deutlich, dass sich jedes komplexere Modell gegenüber seinen einfacheren Vorgängern durch einen relevanten und signifikanten Zusatznutzen rechtfertigen muss. Zu den wichtigsten dieser einfachen Konzepte gehören die Grenzschichten. Die in Abbildung 5.3 dargestellte Modellvorstellung des Übergangs von einer Oberfläche in ein (turbulent) durchströmtes Fluid liefert uns Vereinfachungen für 3 wichtige Phänomene:

- *Das Geschwindigkeitsfeld einer turbulenten Strömung [Pra04]:*
An der Oberfläche gilt die Haftbedingung, jenseits der Strömungsgrenzschicht mit der Dicke $d_{1,v}$ verhält sich die Strömung weitgehend unbeeinflusst von der Wand (Strömungsgeschwindigkeit v).
- *Die Thermische Randschicht [Pra12]:*
In der thermischen Randschicht sorgt der Gradient zwischen der Wandtemperatur T_W und der Fluidtemperatur T_f für den energetischen Ausgleich, es dominiert der konvektive Transport. Die Dicke der Temperaturgrenzschicht $d_{1,T}$ entspricht nicht der Dicke der Strömungsgrenzschicht $d_{1,v}$.
- *Die Konzentrationsgrenzschicht [Lew16]:*
Der Stoffübergang zwischen Phasengrenzen zeigt einen ähnlichen Übergang wie bei der thermischen Grenzschicht. Wieder gilt für die Konstituenten A_i :
 $d_{A_i} \neq d_{A_j} \neq d_{1,v} \neq d_{1,T}$

Für eine genauere Betrachtung dieser Modelle sei auf die Literatur verwiesen [TM58, SG97]. Die Grenzschichten bilden sich in Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften und den Strömungsverhältnissen heraus und werden auch in Abschnitt 5.7 behandelt.

5.5.2 Mehrphasenströmungen

Die Strömungsphänomene, an denen unterschiedliche (nicht mischbare) Phasen, eventuell noch in unterschiedlichen Aggregatzuständen, beteiligt sind, sind sehr vielfältig und werden in [Cro06] detailliert behandelt. Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, hier auch nur die wichtigsten Kategorien und den jeweiligen Stand der Technik bezüglich der jeweils für die Prozessmodellierung relevanten Korrelationen zu diskutieren. Es soll jedoch mit Hilfe von Schlagworten versucht werden, die jeweilige Detailkomplexität offenzulegen. In einem konkreten Reaktor finden sich in der Regel alle Arten von Mischformen der im Folgenden erwähnten Kategorien. Die damit einhergehende Steigerung der Prozesskomplexität kann im Rahmen einer Prozessintensivierung in Kauf genommen werden, geht jedoch schnell auf Kosten einer quantitativen Vorhersagbarkeit des Systemverhaltens. Ein Verzicht auf komplexe Mehrphasenprozesse ist in der Praxis nicht möglich, weil nur so hohe Stoffumsätze erreichbar sind. Dies verdeutlicht der Vergleich zwischen den Zuständen eines Systems von zwei nicht mischbaren fluiden Phasen unterschiedlicher Dichte:

- Im *einfachsten Fall* bilden die beiden Phasen auf Grund ihrer unterschiedlichen Dichte im Reaktor zwei ruhende Schichten (keine Konvektion). Damit sind alle

für den Stoffumsatz relevanten Parameter minimal (Grenzfläche, Transport innerhalb der Phasen).

- Im *komplexen Fall* einer optimalen mechanischen Durchmischung wird sowohl die Grenzfläche als auch die Konvektion innerhalb der Phasen erhöht, wodurch der Stoffumsatz wesentlich schneller ablaufen kann.
- Im *einfachen Fall* einer perfekten Durchmischung lassen sich die Phasen nach der Stoffumsetzung nicht mehr einfach trennen, der Gesamtprozess wird wieder ineffizient.

So wird schnell klar, dass der mathematisch am einfachsten beschreibbare Systemzustand keine praktische Relevanz hat, während die Verfahrenstechnik mit dem Konzept des Rührkesselreaktors (siehe Abschnitt 5.8.1.2) einen praktisch relevanten Grenzfall untersucht.

Grundsätzlich wird zwischen Systemen mit mehreren, nicht mischbaren, dichten Phasen und dispersen Systemen unterschieden, die zusätzlich unterschiedliche Aggregatzustände beinhalten. Die Kopplung zwischen den Phasen, bezogen auf den Austausch von Masse, Energie und Impuls, spielt in der Hochtemperaturverfahrenstechnik eine wichtige Rolle. Gasblasen in einer flüssigen Phase sind in Bezug auf ihren Volumenanteil und über eine Formverteilungsfunktion zu charakterisieren. Zusätzlich kann der Stoffaustausch bis in den Bereich des Kochens oder der Kondensation hinein verlaufen. Gemische aus dispersen Festkörpern mit Flüssigkeiten können makroskopisch hochviskose Fluide formen (Brei, Schlamm).

Gasdurchströmte Schüttungen sind auch bei hohen Temperaturen von großer technischer Bedeutung. Nicht erst seit den Untersuchungen von Ergun [EO49] bilden sie die Basis von Reduktions- und Verbrennungsprozessen. Mit zunehmendem Gasdurchsatz verändern sich die Eigenschaften des Systems, welches sich zunächst dünnflüssiger verhält (Fluidisierung) und schließlich eine Feststoffförderung in Rohrleitungen erlaubt (pneumatischer Transport). Die dabei auftretenden System- und *Förderzustände* werden oft mit einer Auftragung des Druckgradienten über der vordergründigen Gasgeschwindigkeit (Zenz-Darstellung [Zen57]) charakterisiert. Die experimentelle Charakterisierung von pneumatischer Förderanlagen ist sowohl für einfache [LZC⁺07], als auch für komplexe Leitungsführungen [Fri13] machbar. Eine rechnerische Vorhersage erfordert – je nach Förderzustand – unterschiedliche Techniken mit jeweils unterschiedlich hohem numerischen Aufwand [HS98, Tsu07].

Von besonderer Bedeutung in der Hochtemperaturverfahrenstechnik sind Emulsionen aus nicht mischbaren Phasen, wobei hier für die *Emulgierung* weniger oberflächenaktive Additive als mechanische Rührer und Gasstrahlen eingesetzt werden [Koz75, MMD75].

Von hoher technischer Bedeutung ist das Verhalten von nichtmetallischen Teilchen in Metallschmelzen. Es ähnelt den Prozessen in Dämpfen und Stäuben. Hier können zur Untersuchung von Keimbildung, Coagulation und Agglomeration die Ergebnisse der Grundlagenforschung im Bereich der Aerosole herangezogen werden.

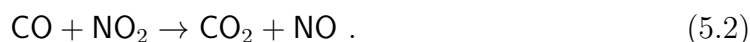
Auch *Sprühsysteme* sind – wie wir bereits in Kapitel 3 gesehen haben – nicht immer vollständig durch einfach messbare Parameter zu beschreiben. Hier kann eine detaillierte Kenntnis der Tropfengrößenverteilungsfunktion und ihrer Beeinflussungsmöglichkeiten relevant sein.

Hochtemperaturprozesse, deren primärer Zweck eine Stoffumwandlung ist, bedienen sich all dieser genannten Mehrphasensysteme. Durch eine Oberflächenver-

größerung – die Chemiker sprechen von Zerteilungsgrad – und eine gute Durchmischung innerhalb der Phasen wird der Stoffumsatz durch einen effektiven Transport der Reaktanden zu den sich ständig erneuernden chemisch aktiven Oberflächen maximiert. In der Regel ist die **Kinetik des Stoffumsatzes** bei Hochtemperaturprozessen **durch** die notwendigen **Transportprozesse limitiert**. Insbesondere in Gasen kann jedoch die chemische Reaktionskinetik eine Rolle spielen, mit der sich der nächste Abschnitt beschäftigt.

5.6 Chemische Kinetik

Wie in Abschnitt 4.3.8 beschrieben, kann eine chemische Reaktion durch die Reaktionslaufzahl $\xi(t)$ beschrieben werden. In einer fluiden Umgebung wird die Änderung der Konzentration der Edukte (Hinreaktion) mit der Zeit als Reaktionsgeschwindigkeit v_R bezeichnet. Eine Summenreaktionsgleichung gibt dabei noch keinen Aufschluss über den Reaktionsmechanismus. Dieser bestimmt die Kinetik der Reaktion [Esp95] und die experimentelle Analyse der Reaktionskinetik bezeichnet man als Chemometrie [TWB09]. Die *Reaktionsmodelle*, die mit Hilfe experimenteller Daten parametrisiert werden müssen, können als Klasse von Prozessmodellen angesehen werden. Dementsprechend können viele in der Chemometrie eingesetzte Technologien unter Umständen auch auf andere Prozessmodelle angewendet werden. Zur Einführung sei auf [MM09] verwiesen. Als motivierendes Beispiel wollen wir kurz die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Stickstoffdioxid diskutieren. Die Summenreaktionsgleichung lautet



Die experimentellen Daten lassen sich jedoch nicht durch eine direkte Reaktion beim Zusammentreffen der CO und NO₂ Moleküle erklären, so dass der genaue Mechanismus Objekt jahrzehntelanger Forschung war [Baw35, AYD97]. Um beispielsweise eine Reaktionsrate von $v_r = k \cdot [\text{NO}_2]^2$ zu erklären, wird die Reaktion



als langsamster (Raten bestimmender) Schritt angenommen, wobei sich die Summenreaktion (5.2) aus (5.3) und der schnellen Reaktion



ergibt.

5.6.1 Kinetische Reaktionsordnung

Bei einer *Reaktion 0. Ordnung*



hängt $v_r = k$ nicht von der Konzentration der Edukte ab. Beispiele sind photochemische Reaktionen und katalytische Umsetzungen. k kann beispielsweise eine Funktion der Temperatur oder der Lichtintensität sein. Bei einer *Reaktion Pseudo-0. Ordnung* hängt die Reaktionsgeschwindigkeit zwar prinzipiell von der Konzentration der Edukte ab, diese wiederum ergibt sich jedoch aus einem Gleichgewichtszustand mit einem im Überfluss vorhandenen Stoff und kann somit als konstant angesehen werden.

Eine *Reaktion 1. Ordnung* findet sich bei Zerfallsprozessen (auch katalytisch)



Hier hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Edukte $[A]$ (Anfangskonzentration $[A]_0$) ab:

$$v_r = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \Rightarrow [A](t) = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad (5.7)$$

Entsprechend wird die Reaktion zweier Edukte zu einem Produkt



mit

$$v_r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (5.9)$$

als *Reaktion 2. Ordnung* bezeichnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration der Edukte $[A]$ und $[B]$ ab und die Zeitabhängigkeit ergibt sich für $[A]_0 \neq [B]_0$ zu

$$[A](t) = \frac{[A]_0 \cdot ([B]_0 - [A]_0)}{[B]_0 e^{([B]_0 - [A]_0) \cdot kt} - [A]_0} \quad (5.10)$$

Reaktionen noch höherer Ordnung sind sehr selten.

Das Konzept einer Beschreibung auf der Basis des detaillierten Reaktionsmechanismus [Lev02, WH62] liefert oft Modelle mit derartig vielen Parametern, das eine eindeutige Identifikation des Reaktionsmechanismus aus den experimentellen Daten nicht möglich ist [Hin30]. In der Physik und physikalischen Chemie spielt diese Theorie der Reaktionsraten jedoch eine wichtige Rolle bei der Aufklärung der Elementarreaktionen [HTB90].

Im Chemieingenieurwesen sollten möglichst einfache Modelle verwendet werden, mit denen die experimentellen Befunde mit einer minimalen Anzahl von Parametern beschrieben werden (**C**hemical **R**eaction **E**ngineering Konzept). Dazu werden Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsrate zunächst separiert [WP54]:

$$r_A = -k(T) \cdot f([X_i]) \quad (5.11)$$

Die Temperaturabhängigkeit wird über den Häufigkeitsfaktor k_0 und die Aktivierungsenergie ΔE_k beschrieben [vH84, Arr89]:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{\Delta E_k}{RT}} \quad (5.12)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit wird mit dem Ansatz

$$f([X_i]) = [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots \cdot [D]^d \quad (5.13)$$

beschrieben [Lev99], wobei $n = a + b + \dots + d$ die Gesamtordnung der Reaktion bezeichnet und die Ordnungen bezüglich der Edukte (zum Beispiel a) nicht notwendig mit den stöchiometrischen Koeffizienten übereinstimmen. So ergeben sich Modelle, deren Parameter sich aus den experimentellen Daten gewinnen lassen. Dabei ist das Modell mit der geringsten Parameterzahl auszuwählen, welches innerhalb der Messgenauigkeit Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert.

5.6.2 Die Unabhängigkeit der chemischen Reaktionen

Eine chemische Reaktion, deren (experimentell ermittelte) Ratengleichung mit der Stöchiometrie übereinstimmt wird als *Elementarreaktion* bezeichnet. Ist der Rang der von den stöchiometrischen Koeffizienten $s_{k,t}$ (siehe Abschnitt 4.3.8) gebildeten Matrix gleich der Anzahl der Reaktionen, so sind diese linear unabhängig voneinander. Zur experimentellen Bestimmung der minimalen Menge von Elementarreaktionen sei auf die Literatur verwiesen [AM63]. Die klassische Methode und ihre Weiterentwicklungen (siehe [GDM01]) zur Auswertung der experimentellen Daten liefert somit Hinweise für alle drei Teilgebiete der Untersuchung eines Reaktionssystems: Die *Stöchiometrie*, die *Reaktionsmechanismen* und die *chemische Reaktionskinetik*.

5.6.3 Bestimmung von Reaktionsraten

Es dürfte nun hinreichend klar sein, dass die Modellierung von chemischen Reaktion mit Hilfe von Ratengleichungen immer auf der Basis der verfügbaren chemometrischen Daten erfolgen muss [BPS98].

Unter den möglichen Ansätzen ist derjenige mit dem *best-fit* bei minimaler Parameteranzahl auszuwählen. Für die Temperaturabhängigkeit kann der Ansatz nach van't Hoff und Arrhenius, seine Erweiterungen oder beispielsweise auch der Ansatz von Landau und Teller [LT36] verwendet werden.

Ergeben sich nicht-stöchiometrische Reaktionsraten, so stellt die Reaktion die Summe einer (unbekannten) Menge von Elementarreaktionen dar.

5.6.4 Reaktionsinvarianten

Bei chemischen Reaktionen werden diejenigen Größen, die sich im Verlauf der Reaktion nicht ändern, als *Reaktionsinvarianten* bezeichnet. Diese sind insbesondere für die Validierung von Reaktionsmechanismen und die Regelung von Reaktoren wichtig [Asb72, GDM01].

5.6.5 Gleichgewichtsreaktion

In der Regel können Reaktionen in beide Richtungen ablaufen



Eine kinetische Beschreibung kann über zwei Reaktionsraten erfolgen, k_{AB} für die Hinreaktion und k_{BA} für die Rückreaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v_r = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB} \cdot [A] + k_{BA} \cdot [B] \quad (5.15)$$

verschwindet dann im thermodynamischen Gleichgewicht, k_{AB} und k_{BA} sind an diesem Punkt durch das Massenwirkungsgesetz verknüpft (siehe Abschnitt 4.3.8.3, [SM82]). Fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht sind k_{AB} und k_{BA} durch Anpassung an Messwerte zu bestimmen.

5.6.6 Chemische Mikro- und Makrokinetik

Die Vielfalt der Phänomenologie in der chemischen Kinetik hat zu einer Unterteilung in zwei Gruppen geführt [Hed58]:

Die *Mikrokinetik* beschäftigt sich mit Transportprozessen auf mikro- und mesoskopischen Skalen:

- Diffusion (siehe Abschnitt 4.3.13.5).
- Erstarrungsprozesse (Abschnitt 4.2.4).
- Transport von Ionen im Festkörper (Ionenleiter), siehe zum Beispiel [WHK⁺04].
- Kinetik der Bildung dünner Schichten, siehe zum Beispiel [SFB⁺05].
- Oxidationsprozesse, siehe zum Beispiel [JB91].

Die *Makrokinetik* beschäftigt sich mit Transportprozessen auf Reaktorebene, zum Beispiel:

- Bestimmung von Korrelationen für den Stoffübergang (siehe Abschnitt 5.7).
- Bestimmung von Verweilzeitverteilungen (siehe Abschnitt 5.8.1.1).
- Untersuchung der Stabilität und Regelbarkeit von Reaktoren.
- Untersuchung spezifischer Reaktionstypen, zum Beispiel die Reaktion von Gasen mit flüssigen Metallen [BH93].
- Prozess-spezifisch, zum Beispiel bei der Raffinierung [Plu90] oder Desoxidation [ZP03] von Stahlschmelzen.

In Kapitel 3 wurde bereits an einem Beispiel gezeigt, wie ein optimales Zusammenspiel zwischen Laborexperimenten und Prozessanalyse (=Modell) funktioniert. Auch in der Makrokinetik hat sich schon früh gezeigt, dass es nicht zielführend ist, einen Laboraufbau möglichst groß und nah am realen Prozess zu gestalten. Die damit einhergehenden Messfehler und Unklarheiten bezüglich der Messbedingungen führen oft zu Ergebnissen, die „weder praktischen noch irgendwelchen Wert für die Aufklärung der Theorie des Prozesses besitzen“ [Hed58]. Laborexperimente müssen hingegen eine klar definierte Messumgebung und eine quantifizierte Messgenauigkeit liefern (siehe Abschnitt 2.10.3). Auch unter schwierigen Bedingungen besitzen nur reproduzierbare Messungen mit definierter Genauigkeit wissenschaftliche Relevanz und Publikationswürdigkeit³.

Während in der Chemie Reaktionen in einer idealisierten (isothermen) Umgebung untersucht werden, sind in der Verfahrenstechnik oft Prozesse anzutreffen, in denen unterschiedliche Aggregatzustände und Phasen mit komplexer Morphologie zu berücksichtigen sind. Die Makrokinetik bildet damit die Grundlage der Prozessmodellierung. Eine weniger am konkreten Prozess als an allgemeingültigen Zusammenhängen orientierte ingenieurwissenschaftliche Beschreibung liefert das im folgenden Abschnitt angerissene Gebiet des Wärme- und Stoffübergangs.

³Auch wenn Hinweise zu gescheiterten Experimenten durchaus lehrreich sind [JIR].

5.7 Wärme- und Stoffübergang

Die detaillierte quantitative Vorhersage von Wärmeübergängen auf der Basis der Energie und Impulsbilanz ist nur selten möglich. In der Regel ist man auf experimentelle Daten angewiesen, die mittels der Ähnlichkeitstheorie aufbereitet werden. Für eine Vielzahl von Fällen finden sich brauchbare quantitative Zusammenhänge zum Wärmeübergang im VDI-Wärmeatlas [Mar06].

Chemische Reaktionen und damit der Stoffübergang sind temperaturabhängig, wobei in der Hochtemperaturverfahrenstechnik oft die lokalen thermodynamischen Gleichgewichte dominieren. Die jeweilige Temperatur hängt ganz allgemein von der Energiebilanz und konkret von den auftretenden Wärmeübergängen ab. Der effektive Wärmeübergang ergibt sich zudem über die Energiebilanz aus den auftretenden endo- oder exothermen Reaktionen und Phasenübergängen. Die Energiebilanz ist wiederum mit der Stoff- und Impulsbilanz verknüpft. Ein kontinuumsmechanisches Modell (siehe Abschnitt 4.4) erfordert thermodynamische Nebenbedingungen, oder noch allgemeiner eine Beschreibung auf der Grundlage der *Thermodynamik irreversibler Prozesse* (Abschnitt 4.3.13). Dort werden seit Onsager auch die thermodynamischen Verknüpfungen der einzelnen Stoff- und Energieströme behandelt, in der Nähe des Gleichgewichts mit dem Postulat einer linearen Abhängigkeit [Ons31a, Ons31b]. Die theoretischen Grundlagen wurden in letzter Zeit durchaus erweitert [JCVL10], eine praktische Anwendung scheidet jedoch regelmäßig am Rechenaufwand und der fehlenden Kenntnis der dort auftretenden Transportkoeffizienten, die sich experimentell nur in einfachen Fällen (Diffusion, ...) ermitteln lassen und wird in den Ingenieurwissenschaften oft als praktisch nicht durchführbar angesehen.

Die *rein ingenieurmäßige Beschreibung* basiert auf Laboruntersuchungen und deren Auswertung mittels Ähnlichkeitsbetrachtungen für Prozessklassen mit signifikanter praktischer Relevanz. Der makroskopische Wärme- und Stoffübergang hängt stark von den Strömungsverhältnissen, den Morphologien der beteiligten Phasen und den Stoffeigenschaften ab. Zur Beschreibung einer konkreten Situation sei auf die Standardwerke verwiesen [Rie79, KC93, Kra12, ID13]. An dieser Stelle soll nur versucht werden, eine qualitative Vorstellung der beteiligten Phänomene und der einfachsten Modellvorstellungen zu vermitteln.

Schon die Betrachtung zweier Phasen, bei denen die chemische Reaktion nur in der einen Phase abläuft, führt auf die wichtigsten Grenzfälle [Ast66]:

- Im *kinetischen Regime* läuft die chemische Reaktion wesentlich langsamer ab als der Stoffübergang zwischen den Phasen.
- Im *diffusiven Regime* dominiert der (langsame) diffusive Stoffübergang.
- Im Regime der *schnellen Reaktion* existieren kaum nennenswerte Abweichungen von den Gleichgewichtskonzentrationen in der reaktiven Phase.
- Im durch *Reaktionen an der Oberfläche* dominierten Regime finden die chemischen Reaktionen nur an der Phasengrenzfläche statt.

5.7.1 Film- und Penetrationstheorie

Nachdem Lewis 1916 die Konzepte von Prandtl, Newton, Fourier und anderen mit der Einführung des Übergangskoeffizienten h beziehungsweise α auf den Wärmeübergang ausgedehnt hatte, eröffnete sich ein neues Forschungsfeld:

Die Ermittlung makroskopischer Korrelationen in strömungsmechanisch beeinflussten Systemen. Als Beispiel sei der Wärmeübergang von einer Rohrströmung auf die Rohrrinnenseite [DB30] genannt:

$$\underbrace{\left(\frac{\alpha d}{\lambda}\right)}_{\text{Nusselt-Zahl}} = 0.023 \cdot \underbrace{\left(\frac{\rho v d}{\eta}\right)^{0.8}}_{\text{Reynolds-Zahl}} \cdot \underbrace{\left(\frac{\eta c_p}{\lambda}\right)^{0.4}}_{\text{Prandtl-Zahl}} \quad (5.16)$$

Als Gültigkeitsbereich wurde $Re > 3000$ und $0.6 < Pr < 100$ genannt. Derartige Korrelationen werden um so komplexer, je mehr Phänomene mit berücksichtigt werden und können durchaus auch nicht durch eine Linearkombination von Potenzgesetzen beschreibbare Zusammenhänge abbilden (siehe Gleichung (3.8) aus [VSSW06b]). In der obigen Gleichung wären das beispielsweise der Rohranfang, die Rohrbiegung oder die Rauigkeit der Innenwand. Problematisch ist oft die geringe Genauigkeit der Messungen, auf die dann die große Streuung der angegebenen Korrelationen zurückgeführt wird, beispielsweise $\pm 25\%$ im obigen Beispiel.

Angewandt auf den Stoffübergang (*mass transfer*) [Whi23] ergibt sich die Definition des Stoffübergangskoeffizienten k_c beziehungsweise β

$$\beta = \frac{\dot{n}_A}{A \cdot \Delta c_A}. \quad (5.17)$$

In Abwesenheit konvektiver Vorgänge bestimmt im einfachsten Fall der Diffusionskoeffizient D den Stofftransport. Korrelationen der (dimensionslosen) Sherwoodzahl $Sh = \beta L/D$ enthalten oft neben der Reynolds-Zahl auch das Verhältnis von diffusivem Impuls- zu diffusivem Stofftransport, die Schmidt-Zahl $Sc = \eta/(\rho D)$ [Sch53, GS54]. Wärme-, Impuls- und Stoffübergang sind nicht unabhängig voneinander und die Vorstellung einer laminaren Grenzschicht mit der Haftbedingung an der Phasengrenze ist in einem turbulenten, vom Stoffübergang dominierten Regime zweifelhaft. In der *Penetrationstheorie* (*surface renewal*) [Dan51] wird die Phasengrenzfläche als sich ständig erneuernd betrachtet. Film- und Penetrationstheorie liefern die Grenzfälle des allgemeinen Stoffüberganges an einer Phasengrenze [TM58]. Detailliertere Betrachtungen finden sich in den Lehrbüchern, zum Beispiel [Gea93] und [Kra12, Abschnitt 3.1].

5.7.2 Wärmeübergang bei der Kühlung von Festkörperoberflächen mit Fluiden

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik spielt die kontrollierte Abkühlung von Produkten eine wichtige Rolle. Durch das „preiswerte Legierungselement Kühlwasser“ lassen sich Materialeigenschaften gezielt beeinflussen. Zugleich zeigt sich in diesem Gebiet die Bedeutung genauer Labormessungen. Alle in der Praxis eingesetzten Kühltechniken zeichnen sich durch eine relativ hohe Detailkomplexität bezogen auf den fluiden Teil des Wärmeüberganges aus. Einphasige Kühlvorgänge (Gasstrahl,

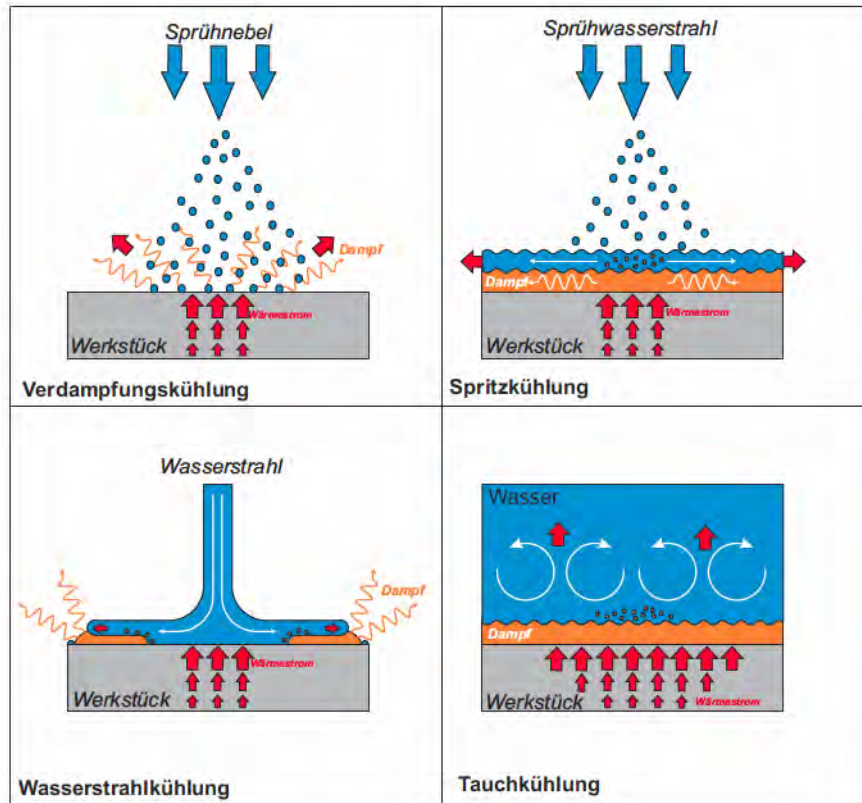


Abbildung 5.4: Schema der vier wichtigsten Wasserkühltechniken.

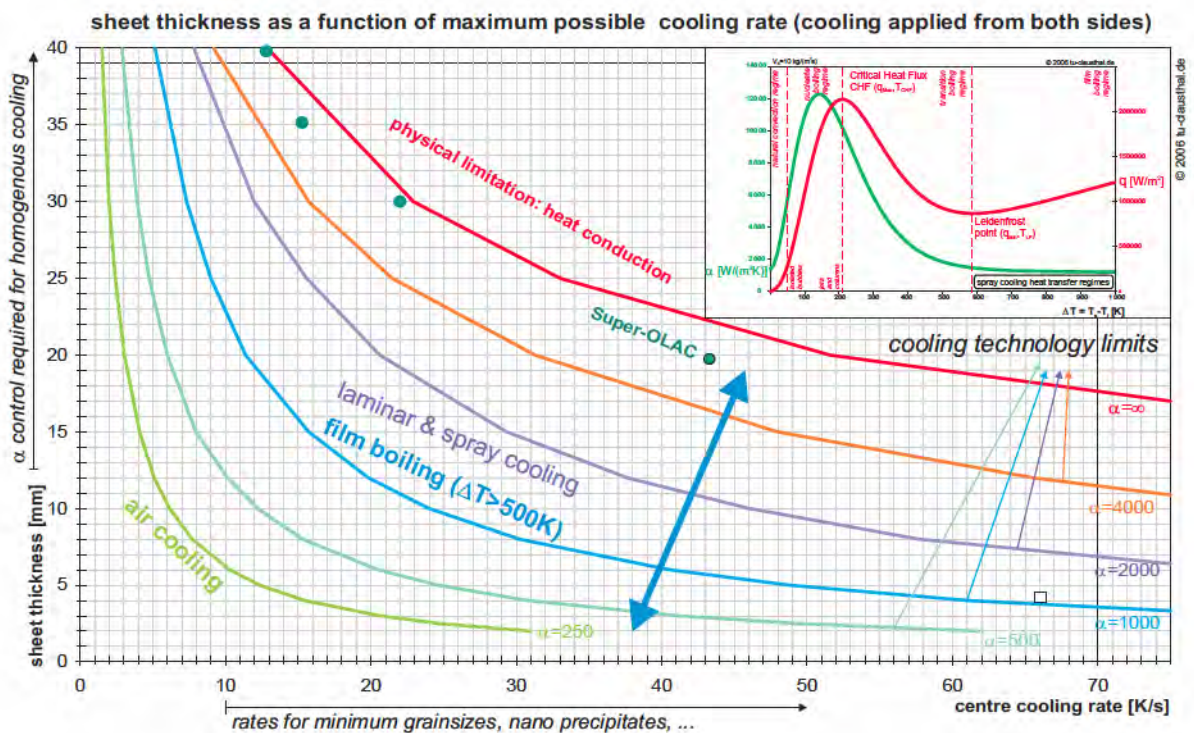


Abbildung 5.5: Anwendung der Kühltechniken in der Blechkühlung.

..., „an der Luft abkühlen“) lassen sich mit CFD Methoden noch gut untersuchen. Beim Einsatz von flüssigen Kühlmedien (in der Regel Wasser, siehe Abbildung 5.4) spielt die Dampfphase durch die hohen Temperaturen des abzukühlenden Festkörpers ($T > 100^\circ\text{C}$) eine wichtige Rolle. Im Ergebnis lassen sich die für eine konkrete Anwendung benötigten Wärmeübergangskoeffizienten, in Abbildung 5.5 beispielhaft dargestellt, nicht mit jeder Technik erreichen. Während für spezielle Anwendungen (dicke Bleche und maximale Abkühlraten) spezielle Technologien entwickelt wurden [WME85, FO05], kommt es bei den allermeisten Anwendungen auf eine gute Regelbarkeit und Vorausberechenbarkeit des Wärmeüberganges an. Hier empfiehlt sich die Spritzkühlung, sofern der nichtlineare Zusammenhang zwischen der Oberflächentemperatur und dem Wärmeübergangskoeffizienten messtechnisch [WSW08a] und in Bezug auf die Auslegungsrechnung [WSW09] sicher beherrscht wird. In der Praxis können zusätzlich stochastische Effekte einen Rolle spielen, wie sie beispielsweise bei der Abkühlung verzunderter Oberflächen auftreten [WSW08b].

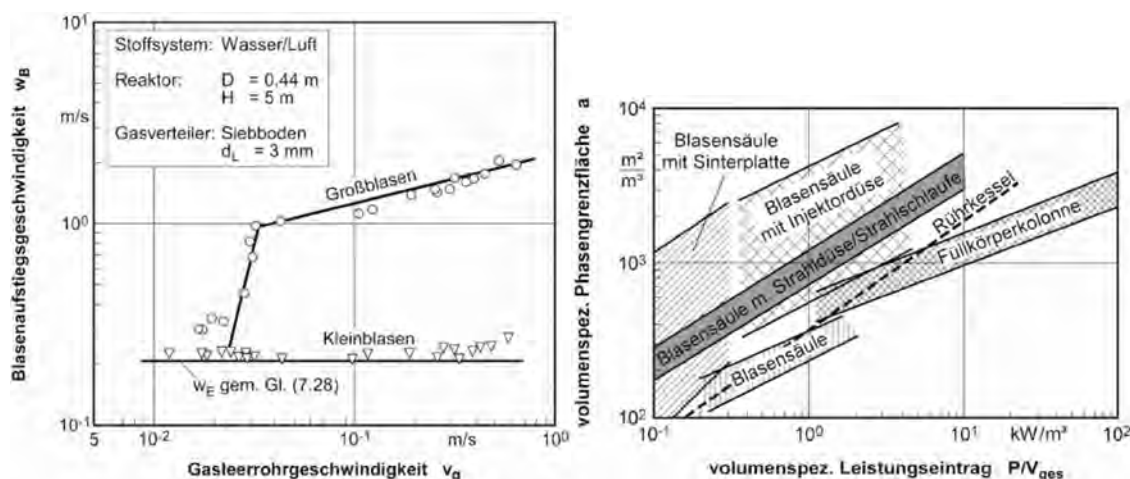


Abbildung 5.6: Blasaufstiegsgeschwindigkeiten im System Wasser/Luft (links, [WSW88]) und volumenspezifische Phasengrenzfläche als Funktion des volumenbezogenen Leistungseintrags (rechts, [OLBS78]), aus [Kra12].

5.7.3 Angewandte Reaktionskinetik

Während sich die in Abschnitt 5.6 behandelte chemische Kinetik mit dem zeitlichen Verlauf der Reaktionen beschäftigt, spielen in der angewandten Reaktionskinetik auch Reaktor-spezifische Aspekte eine Rolle. Gerade bei der Modellierung von Hochtemperaturprozessen ergibt sich ein erhebliches Vereinfachungspotential. Falls die chemische Kinetik überhaupt eine Rolle spielt, so kann sich die Modellierung oft auf einfache Schlüsselmechanismen beschränken, die sich durchaus systematisch bestimmen lassen [PZ99].

In der Regel verlaufen die dominanten heterogenen Reaktionen jedoch transportbestimmt [SLR⁺97] und lassen sich in wenige Kategorien einteilen:

- Gas-Festkörper Reaktionen [SJES76, Soh90].

- Metall-Schlacke Reaktionen [GDP54, KJ84, GL04].
- Gas-Flüssigkeit Reaktionen [Dan70, BH93, BAB10].

Die wissenschaftliche Untersuchung dieser Kategorien in der Hochtemperaturverfahrenstechnik stützt sich dabei auch auf die Ähnlichkeiten zu den im Chemieingenieurwesen behandelten Prozessen [PG99]. Ein Musterbeispiel, wie sich auch für einen komplexen Prozess (Stoffumsatz in einer Blasensäule) Korrelationen finden lassen, lieferten Akita und Yoshida [AY73, AY74]. Dabei sei auf die in Abbildung 5.6 dargestellte Komplexität der Reaktorsituation hingewiesen. Auf Korrelationen aus Laborexperimenten ist gerade die Hochtemperaturverfahrenstechnik mit ihren sehr eingeschränkten experimentellen Möglichkeiten angewiesen.

5.8 Verfahrens- und Prozesstechnische Aspekte

Die Hochtemperaturverfahrenstechnik im Allgemeinen und speziell die metallurgische Prozesstechnik verwendet oft konkrete *Anlagen* und *Aufgabenstellungen* als Einteilungsmerkmal. In den folgenden Abschnitten werden einige wichtige Aspekte diskutiert, unter denen diese Anlagen zu betrachten sind.

5.8.1 Reaktortheorie

In der Regel spielen Strömungen eine wichtige Rolle in chemischen Reaktoren, auch und gerade in der Hochtemperaturverfahrenstechnik. Mit Hilfe von physikalischen Modellen (siehe Abschnitt 6.2) und der numerischen Strömungsmechanik (CFD, siehe Abschnitt 4.4 und 6.3) ist es oft möglich einige relevante Details rechnerisch zu erfassen und auch komplexe Reaktoren in ihren wesentlichen Aspekten physikalisch oder numerisch zu simulieren (siehe zum Beispiel [Ode04]). Derartig aufwendige Untersuchungen sind besonders für die Visualisierung messtechnisch unzugänglicher Prozessdetails und die Grundlagenforschung von Bedeutung.

In Bezug auf die in der Verfahrenstechnik verwendeten Reaktoren dominierten bis in die 1950er Jahre Rohrreaktoren mit Pfropfenströmung und – bei Hochtemperaturprozessen – die Rührkesselreaktoren, beide werden in Abschnitt 5.8.1.2 diskutiert. Auch wenn es zumindest für einphasige Systeme möglich ist, fast jeden beliebigen Reaktor im Detail zu simulieren⁴, so liefert die Tracer-Technologie und das Konzept der Verweilzeitverteilung (siehe Abschnitt 5.8.1.1) für eine Vielzahl von Reaktoren einfache Verfahren zur Erfassung der wesentlichen verfahrenstechnischen Parameter für eine Prozessmodellierung und für Auslegungsrechnungen. Aus der Sicht der Modellierung bereiten Mehrphasenströmungen besondere Schwierigkeiten, die sowohl numerischer als auch grundsätzlicher Natur sein können (*jede neue Schüttung liefert ein neues Strömungsbild*).

Im Folgenden werden grundlegende Begriffe kurz erläutert und einige Reaktorkonzepte vorgestellt. Mit Hilfe dieser Konzepte und bekannter Korrelationen lassen sich für eine Vielzahl von Hochtemperaturprozessen einfache Prozessmodelle ableiten.

⁴In der Hochtemperaturverfahrenstechnik trifft man dabei oft auf instationäre Strömungsprofile die aufwendige LES-Modelle (siehe Abschnitt 4.4.6) erfordern.

Erst wenn es um die Vorhersage von Selbstorganisationsprozessen und die Visualisierung von messtechnisch nicht zugänglichen Details geht, sind die in Kapitel 6 beschriebenen aufwendigen zeit- und orts aufgelösten Modelle erforderlich.

5.8.1.1 Verweilzeit, Kurzschlussströmungen und Toträume

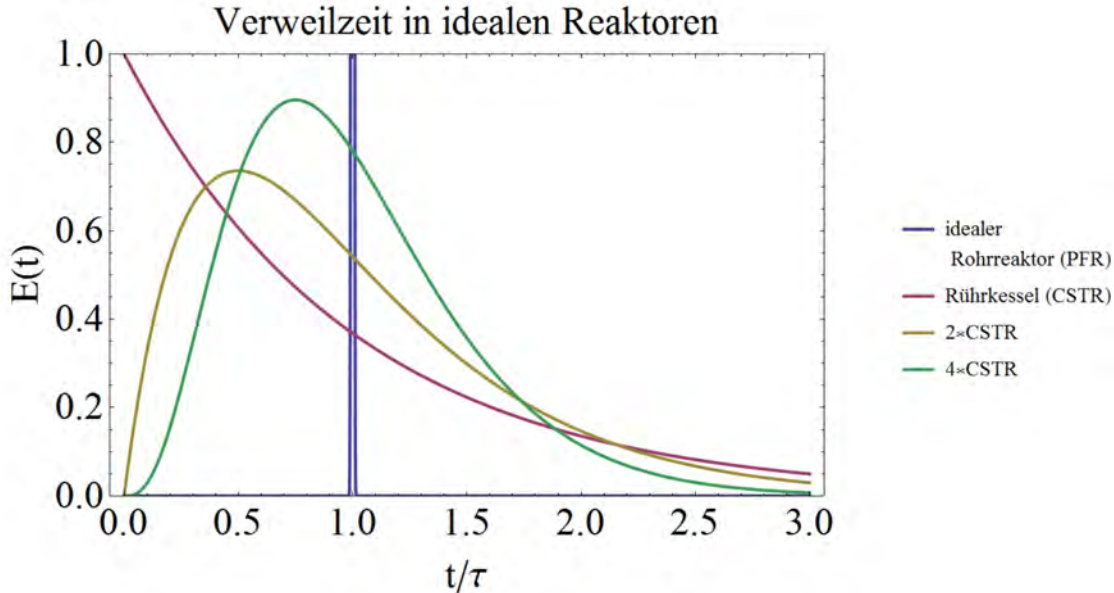


Abbildung 5.7: Verweilzeitdichtefunktionen verschiedener idealer Reaktoren.

Chemische Reaktoren wurden vor der Einführung der Verweilzeitverteilung [GM52, Dan53] mit Hilfe zweier idealisierter Kategorien behandelt,

- als idealer Rohr- oder *Pfropfenströmungsreaktor* (Abschnitt 5.8.1.2),
- oder als idealer *Rührkesselreaktor* (Abschnitt 5.8.1.2).

Bezogen auf eine bestimmte Substanz, wird einem Reaktor mit der Kapazität V_R und dem austretenden Volumenstrom \dot{V}_{Out} die Verweilzeit (*residence time*)

$$\tau_r = \frac{V_R}{\dot{V}_{Out}} \quad (5.18)$$

zugeordnet. Bezogen auf den eintretenden Volumenstrom wurde auch von der Raumzeit gesprochen. Betrachten wir nun einen realen Reaktor [GM52, Dan53]: Ändert sich Konzentration eines Indikators (*tracer*) zum Zeitpunkt $t = 0$ von 0 auf 1, so lässt sich dessen Konzentration am Ausgang des Reaktors mit der sogenannten F -Kurve beschreiben. Die zeitliche Ableitung entspricht der Altersverteilung des Fluids am Reaktorausgang, wenn bei $t = 0$ ein Konzentrationsimpuls (mathematisch beschrieben durch eine δ -Distribution) erfolgt, und wird als E -Kurve bezeichnet:

$$E(t) = \dot{F}(t) \text{ mit } \int_0^\infty E(t)dt = 1 \quad (5.19)$$

Sie wird aus der experimentell ermittelten Konzentrationsverteilung durch Normierung auf die Fläche 1 gewonnen, siehe Gleichung (5.26). Ihr erstes Moment

$$\bar{\tau} = \int_0^\infty tE(t)dt \quad (5.20)$$

ist die mittlere Verweilzeit im Reaktor und stimmt im Falle der Abwesenheit von Toträumen mit τ_r überein. In Abbildung 5.7 sind die E -Kurven verschiedener idealisierter Reaktoren aufgetragen:

$$E_{\text{Rohrreaktor(PFR)}} = \delta_{\text{Dirac}}(t - \tau) \quad (5.21)$$

$$E_{\text{Rührkesselreaktor (CSTR)}} = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.22)$$

$$E_n \text{ Rührkesselreaktoren in Serie (nCSTR)} = \frac{n}{(n-1)!} \cdot \left(\frac{nt}{\tau}\right)^{n-1} \cdot e^{-\frac{nt}{\tau}} \quad (5.23)$$

$$\cdot \quad (5.24)$$

Wichtig ist dabei, dass die Wahl der Systemgrenzen so erfolgt, dass das Fluid nur einmal in den Reaktor ein- beziehungsweise ausströmt (am Ein- beziehungsweise Ausgang keine Wirbel oder Diffusion, *closed vessel boundary condition*). Die E -Funktion wird als Verweilzeitverteilungsfunktion (**R**esidence-**T**ime-**D**istribution) bezeichnet und kann experimentell [Lev99] oder numerisch [GSTL06] bestimmt werden. Die Funktion

$$I(t) = \frac{1}{\tau} \left(1 - \int_0^\infty E(t) dt\right) \quad (5.25)$$

beschreibt die Altersverteilung des Fluids im Reaktor. *Tracer-Messungen* stellen ein effektives Werkzeug zur messtechnischen Charakterisierung von Strömungsreaktoren dar. Dabei wird häufig auch die C -Kurve angegeben, die sich direkt aus der Zugabe der Masse m_{tr} eines Indikators zum Zeitpunkt $t = 0$ und der Messung von dessen zeitabhängiger Konzentration $c_{\text{tr}}(t)$ ergibt. Mit c_{tr} in kg/m^3 ergibt sich

$$E(t) = c_{\text{tr}}(t) \cdot \frac{\dot{V}}{m_{\text{tr}}} \quad (5.26)$$

Die Verallgemeinerung, die lokale Verweilzeitverteilungsfunktion $E(\vec{r}, t)$, kann in jedem Strömungssystem definiert und berechnet werden [GL02]. Ihr zeitlicher Mittelwert $\bar{E}(\vec{r})$ wird als Verweilzeitfeld (**R**esidence **T**ime **F**ield) bezeichnet und lässt sich aus den CFD-Daten gut berechnen [EW09]. Die Visualisierung des RTF gibt ein gutes Bild über die Ausnutzung des Reaktorvolumens. Im Ergebnis erhält man Hinweise auf Bereiche mit günstigen strömungstechnischen Eigenschaften, Pfade auf denen das Fluid zu schnell vom Eingang zum Ausgang des Reaktors transportiert wird (*Kurzschlußströmung*) und *Toträume (stagnation regions)*, in denen das Fluid zu langsam ausgetauscht wird. Das Reaktorvolumen lässt sich in ein aktives (perfekt gerührtes) Volumen V_a und ein *Totraumvolumen* V_d mit $V = V_a + V_d$ aufteilen. Analog kann eine Einteilung in ein Rührkesselvolumen und ein Pfropfenströmungsvolumen beziehungsweise ein Kurzschlussströmungsvolumen erfolgen.

Ferner lassen sich Fit-Formeln für die gemessenen F -Kurven finden, die aus ι -Termen der Form

$$F_\iota(t) = \begin{cases} 1 - e^{-\zeta_\iota \cdot (t - \epsilon_\iota)} & : t > \epsilon_\iota \\ 0 & : t \leq \epsilon_\iota \end{cases} \quad (5.27)$$

zusammengesetzt sind [WR63]. Dabei ist die Verwendung einer größeren Anzahl von Parameterpaaren $(\zeta_\iota, \epsilon_\iota)$ nur sinnvoll, wenn damit die Anpassung an die experimentellen Daten signifikant besser gelingt.

5.8.1.2 Reaktoren

Wie bereits in Abschnitt 2.1.4 erwähnt, unterscheidet man zwischen Chargen- (*batch*) und kontinuierlichen Prozessen. Diese erfordern dann auch unterschiedliche Reaktoren. Diskontinuierliche Chargenprozesse werden in der Hochtemperaturverfahrenstechnik oft in großen feuerfest ausgemauerten Behältern betrieben. Hier erfolgt in der Regel am Anfang die *Chargierung* der wichtigsten Ausgangsstoffe und am Ende der *Abstich* der Produkte, zum Beispiel einer Metallschmelze. Zur Beschleunigung der Stoffumwandlung werden verschiedene Rührprozesse eingesetzt:

- Zugabe von Edukten durch Lanzen, die eine starke Durchmischung erzeugen.
- Rühren mittels durch Spülsteine erzeugter Gasblasen (Bodenblasen).
- Elektromagnetisches Rühren (bei Metallschmelzen).
- Mechanisches Rühren (bei hohen Temperaturen selten eingesetzt).

Die Gefäße werden in der metallurgischen Prozesstechnik als Pfannen (*ladle*) oder Konverter bezeichnet. Dieser Reaktortyp entspricht dem aus der chemischen Verfahrenstechnik bekannten Grundtypus des Rührkessel-Reaktors (***Perfectly Stirred-Tank Reactor***), der im kontinuierlichen Betrieb als ***Continuous flow Stirred-Tank Reactor*** bezeichnet wird.

Finden die Stoffumsetzungen in einem kontinuierlich durchströmten *Rohrreaktor* statt, so wird die Idealisierung einer *Pfropfenströmung* verwendet. Dieser stellt dann eine Hintereinanderschaltung von unendlich vielen infinitesimalen CSTR's dar, siehe Abbildung 5.7. In einem derartigen ***Plug-Flow-Reactor*** findet sich häufig ein stationärer Zustand mit kontinuierlichen Konzentrationsgradienten in Strömungsrichtung.

Als Beispiel könnten Verteiler (*tundish*) in der Stahlmetallurgie genannt werden, wobei als „Reaktion“ die Abscheidung oxidischer Partikel betrachtet werden kann. Die Strömungsverhältnisse in realen Verteilern werden jedoch in der Regel durch den Zuflussbereich, Toträume und Kurzschlussströmungen dominiert.

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik spielen auch Reaktoren mit Schüttungen eine wichtige Rolle, wobei es sich nicht um Katalysatorschüttungen sondern um gasdurchlässige Schüttungen der Edukte handelt, beispielsweise in Schacht- und Hochöfen.

5.8.2 Chemische Reaktionstechnik

Auch eine Gliederung nach der Kategorie der ablaufenden Stoffumsetzung ist durchaus üblich. So stellt beispielsweise die *Verbrennungstechnik* ein wichtiges Fachgebiet dar. Hier steht die Nutzbarmachung von chemischer Energie im Vordergrund. In diesem Bereich sind auch kinetische Daten zu den beteiligten Elementarreaktionen bekannt [Kuo05, WMD05, Web08] und in den jeweiligen Teilgebieten liegt ein umfangreicher Stand der Technik vor:

- Verbrennungsmotoren [GO09].
- Verbrennung von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen (siehe oben und [WPBV95, ESHE99]).
- Spezialgebiete wie die Flammenlose Verbrennung, die partielle Oxidation in Reformern mit und ohne Katalysatoren, siehe beispielsweise [MSWO07, MHTD11].

In der metallurgischen Prozesstechnik ist die Reduktion der Erze ein wesentlicher Teilschritt. Hier werden die verwendeten Reduktionsmittel als Einteilungsmerkmal verwendet, zum Beispiel:

- Die *carbothermische Reduktion* mit Kohlenstoff im Hochofen zur Gewinnung von Roheisen oder Blei.
- Die Reduktion mit Metaldämpfen, wie Tantaloxid mit Magnesiumdampf.
- Die Reduktion mit Wasserstoff, beispielsweise als alternative Route zur Stahlherstellung [SJ11].

5.8.3 Regelungstechnik

Prozessmodelle liefern der Regelungstechnik die nichtlinearen Zusammenhänge

$$\{x_i(t), p_k\} \rightarrow \{y_j(t)\}. \quad (5.28)$$

Die Regelungsaufgaben stellen Anforderungen an das Prozessmodell und beeinflussen damit die Definition der $\{x_i(t), p_k, y_j(t)\}$. Ein Prozessmodell kann als nichtlineares Glied im Mehrgrößensystem Regelkreis eingesetzt werden und es sei auf die Ausführungen zur Modellbasierten Regelung (MPC) in Abschnitt 2.2.6 verwiesen.

Sollen Prozessmodelle nicht direkt in MPC-Systemen eingesetzt werden, so können sie doch bei der Optimierung von Rezepturen und der Ablaufplanung helfen. Ganz wesentlich für die erfolgreiche Umsetzung von Prozessmodellen ist die Kooperation zwischen den MSR⁵-Technikern und den Modellentwicklern. Die Anlagentechniker sind auf stabile Modelle, die messtechnisch nachprüfbar Vorhersagen liefern, angewiesen. Die Modellentwickler benötigen qualitativ hochwertige Daten zur Modellparametrierung und Validierung. Eine besondere Rolle spielen Prozessmodelle auch bei der Entwicklung und Implementierung von Strategien zur Vermeidung und Handhabung abnormer Anlagenzustände (**A**bnormal **E**vent **M**anagement, [VRYK03]).

Aus der Regelungstechnik stammt auch die Systembeschreibung über einen Zustandsvektor $\vec{z}(t)$. Dabei ist es durchaus nützlich, die Modelldefinition aus Abschnitt 2.1 in eines der regelungstechnischen Zustandsraummodelle zu übertragen, am einfachsten durch Linearisierung und Ableitung einer Übertragungsfunktion.

5.8.4 Prozessinstrumentierung

Die messtechnische Zugänglichkeit von Hochtemperaturprozessen ist im Vergleich zu Prozessen bei Raumtemperatur stark eingeschränkt. Daher werden im Folgenden einige Hinweise auf zeitlich diskrete und kontinuierliche Messverfahren gegeben, die bei der Instrumentierung von Hochtemperaturprozessen verwendet werden können.

5.8.4.1 Strömungsgeschwindigkeiten

Strömungsgeschwindigkeiten lassen sich mit und ohne Beeinflussung der Strömung messen. Ist das strömende Fluid durchsichtig, so sind hochwertige Messvorrichtungen (**L**aser-**D**oppler-**A**nemometrie [ABDT03] und **P**article **I**mage **V**elocimetry [AW11])

⁵Messen, Steuern, Regeln.

kommerziell verfügbar. Diese Verfahren werden in der Hochtemperaturverfahrenstechnik nur an den in Abschnitt 6.2 angesprochenen Labormodellen eingesetzt.

Strömungen in undurchsichtigen Flüssigkeiten (flüssige Metalle) lassen sich mittels Ultraschall Doppler Velocimetrie [Tak91] vermessen, wie beispielsweise die Messungen an einem Modell des Stranggussprozesses zeigen [TEG11]. In Metallschmelzen [ECG07] kann auch die Aufschmelzrate einer eingetauchten Kugel zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit herangezogen werden [BW98, MA05].

Technologien zur berührungslosen Untersuchung leitfähiger Körper, wie die elektrische Impedanztomographie [Hol05] und die elektromagnetische Induktionstomographie [PYL⁺96], wurden ebenfalls schon im Bereich der flüssigen Metalle angewendet [BLPP01]. Magnethydrodynamische Effekte (siehe Abschnitt 4.6) erlauben zudem eine berührungslose Messung der Strömungsgeschwindigkeit, die **Lorentz Force Velocimetry** [TVK06].

5.8.4.2 Durchfluss

Die Durchflussmessung ist auch bei hohen Temperaturen eine wichtige Aufgabe der Prozessinstrumentierung. Dabei wird oft versucht, die eigentliche Messung in den Bereich niedriger Temperatur zu verlagern. Aus den Daten einer (kontinuierlichen) Wägung des Behälters wird auf Zu- und Abflüsse geschlossen. Bei elektrisch leitfähigen Fluiden ist eine indirekte Messung möglich, die zudem kostensparend mittels CFD kalibriert werden kann [WKT12].

5.8.4.3 Temperaturen

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik werden Oberflächentemperaturen über Bolometer und Pyrometer gemessen. Zum Eintauchen in Schmelzen und Schlacken werden mit einem passenden Schutzmantel versehene Thermoelemente verwendet. Kommerzielle Sensoren können in eine Schmelze eingetaucht werden und liefern dann die lokale Temperatur mit einer Zeitauflösung von typischerweise 10s. Auch optische Verfahren können für die kontinuierliche Überwachung der Temperatur von Schmelzen [LKL⁺05] und heißen Oberflächen [CPMRV02] herangezogen werden.

Insbesondere bei den niedriger schmelzenden Leichtmetallen können auch Ultraschalltechniken verwendet werden [BSC⁺99]. Da die Schallgeschwindigkeit in einer Flüssigkeit von der Temperatur und den rheologischen Eigenschaften abhängt, lassen sich diese über eine eingetauchte Ultraschallsonde indirekt erfassen [PBKG08, PRL⁺11].

Da die Temperatur ganz wesentlich die durch thermodynamische Gleichgewichte bestimmten (lokalen) chemischen Zusammensetzungen bestimmt beziehungsweise oft von energieintensiven Phasenübergängen bestimmt wird, ist eine Messung von Temperaturverteilungen ein wesentlicher Baustein einer Modellparametrierung und Validierung. Hier spielen die absoluten Messgenauigkeiten eine große Rolle, beispielsweise um Phasenübergänge zuzuordnen.

In Metallschmelzen ist neben der Temperatur auch die direkte Messung von kritischen Gehalten an gelösten Stoffen bedeutsam, zum Beispiel der gelöste Sauerstoff [Plu79].

5.8.4.4 Gasanalyse

In der Regel erfolgt die chemische Gasanalyse bei Raumtemperatur. Es wird eine Probe entnommen, abgekühlt und mittels Gaschromatograph und Massenspektrometer analysiert. Dies ist bei reaktiven Gasen natürlich problematisch, da die Reaktionsgleichgewichte stark von der Temperatur abhängen.

Direkt bei hohen Temperaturen arbeiten potentiometrische Messungen mittels Festkörper-Ionenleitern die als Lambdasonden weite Verbreitung gefunden haben. Neben der Sauerstoffsensorik [GLLM95] lassen sich auch Wasserstoff [LMY96], Methan und NO_x nachweisen, wobei die Selektivität durch katalytische Filter verbessert werden kann [FKW⁺00].

Sobald das zu untersuchende Gas (oder Plasma) im relevanten Wellenlängenbereich optisch dünn ist, können spektroskopische Methoden angewendet werden:

- Emissionsspektroskopie.
- Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF).
- Absorptionsspektroskopie (AS, TDLAS, siehe zum Beispiel [WTC05]).

Zur Gasanalyse (Temperatur und Zusammensetzung) sind in der Regel Laser-basierte Verfahren erforderlich, da die für eine reine Emissionsspektroskopie erforderlichen Leuchtstärken erst in Plasmen erreicht werden.

5.8.4.5 Druck

Eine Druckmessung erfolgt in der Regel durch Übertragung des Druckes im Hochtemperaturteil der Anlage auf Umgebungstemperatur. Im Bereich der Verbrennungsmotoren stehen anspruchsvollere Sensoren zur Verfügung, siehe zum Beispiel [MM90].

5.8.4.6 Füllstand

In metallurgischen Systemen ist die Metallschmelze oft von einer Schlackenschicht bedeckt. Eine Messung des Füllstandes oder der Dicke dieser Schlackenschicht ist indirekt durch die Auswertung der Temperaturverteilung eines vorher eingetauchten Stabes möglich [HCX11].

5.8.4.7 Physikalische Eigenschaften: Leitfähigkeiten, Viskosität und Oberflächenspannung

Da Wärme- und Stromtransport in elektrischen Leitern von den Elektronen getragen werden⁶, gilt für die Wärmeleitfähigkeit nach Wiedemann-Franz [WF53] und Lorenz [Lor73]:

$$\lambda = L_{\lambda\sigma} T \sigma_{\text{el}} \quad (5.29)$$

Die Lorenz-Zahl $L_{\lambda\sigma}$ ist experimentell zu bestimmen und nimmt dabei Werte zwischen 2.1 und $2.9 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^2$ an [KPP93]. Für flüssige Metalle gilt nach [Pow65]

$$\lambda_{\text{M}}(T) = L_{\lambda\sigma, \text{M}} T \sigma_{\text{M,el}}(T) + C_{\text{M}} \quad (5.30)$$

⁶Im Temperaturbereich zwischen 50 und 200K gibt es einen zusätzlichen Phononenbeitrag [Kle54], die ballistische Wärmeleitung.

mit einer Abweichung von unter 10%. Für poröse metallische Werkstoffe (Schäume) liegen ebenfalls Modelle und Messungen vor [KF73, BCM02].

Details zu den physikalischen Eigenschaften flüssiger Metalle liefert Guthrie [IG93]. Mit den Eigenschaften von Salzschnmelzen, flüssigen Gläsern und Schlacken befassen sich [Tur83] und [MHS05].

Aktuell wird die Messtechnik weiter verbessert, zum Beispiel in der Ultraschallsensorik [BSC⁺99] oder mit Hilfe einer elektrostatisch frei schwebenden Probe [RO00]. Neben den Leitfähigkeiten und Viskositäten bei hohen Temperaturen erfährt auch die Messung von Grenzflächenspannungen und Kontaktwinkeln ein zunehmendes Interesse [ESPN05]. Dies liegt darin begründet, dass es mit Hilfe der im folgenden Kapitel erwähnten CFD-Techniken immer besser gelingt, makroskopische Phänomene vorherzusagen, sofern die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Fluide bekannt sind. *Mission critical* wird dies erst, wenn entsprechende Prozessmodelle sensitiv auf die entsprechenden Daten reagieren.

5.8.5 Aktuatoren in der Hochtemperaturverfahrenstechnik

Ein weiteres Teilgebiet der Hochtemperaturverfahrenstechnik ist die Bereitstellung von geeigneten Aktuatoren zur Probenentnahme und stofflichen Beeinflussung der Prozesse. Grundkenntnisse dazu sollten auch Prozessmodellierer mitbringen.

Die *Probenentnahme* wird in der Literatur ausführlich behandelt [GDM80]. Der Prozessmodellierer muss dabei besonders auf die zeitliche Zuordnung der Probe achten, den korrekten *Entnahmezeitpunkt*. Zur Entnahme von Schmelzen- oder Schlackenproben werden *Lanzen* eingesetzt. Dienen diese nur der Messung und nicht der Beeinflussung, so werden sie als *Sublanzen* bezeichnet. Ist die Zugabe von Prozessgas mittels Lanze entscheidend für die Kinetik des gesamten Prozesses, so können CFD-Modelle zum Verständnis der Vorgänge an den Düsen beitragen [OKSE07]. Auch Ventile, *Stopfen* (plug) und *Schieber* (slide gate) spielen in der metallurgischen Prozesstechnik eine wichtige Rolle. Hier können mit Hilfe der CFD Modellierung relevante Detailprobleme analysiert werden [JTW10]. So spielt beim Stranggießen (siehe Kapitel 7) die Einströmung des flüssigen Metalls in die Kokille eine wichtige Rolle (Tauchrohr, *Submerged Entry Nozzle*) [BT00]. Die Regelung von Massenströmen bei Metallschmelzen lässt sich ebenfalls mit CFD-Modellen der Strömungsverhältnisse im Bereich der Schieber optimieren [BT01a, BT01b].

5.9 Visualisierungen, Diagramme und Pläne

Das geflügelte Wort „Ein Bild sagt mehr als tausend Worte“ gilt gerade auch in der Prozessmodellierung, wo es um komplexes Systemverhalten geht, welches *den Gleichungen nicht anzusehen ist*⁷.

Anlagen der Hochtemperaturverfahrenstechnik werden durch komplexe Pläne und Diagramme visualisiert. Die Prozessmodellierer werden oft schon in der Entwurfsphase eingebunden, beispielsweise um die Machbarkeit neuer Konzepte abzuschätzen. Daher muss jeder Prozessmodellierer die entsprechenden Unterlagen verstehen und analysieren können. Es ist zudem durchaus zielführend, wenn sich die Abgrenzung

⁷Mit der Komplexität der Prozesse wächst zudem der für eine Lösung der Grundgleichungen notwendige Rechenaufwand oft über alle Grenzen.

der modellierten Prozesse an den Anlagen und Liefergrenzen der realen Prozesse orientiert.

Die Vereinfachung der realen Vorgänge gehört zur Kernaufgabe der Prozessmodellierung. Daher ist es wichtig, die für konkrete Modelle verwendeten Vereinfachungen auch in entsprechenden Grafiken anschaulich darzustellen.

In der chemischen Verfahrenstechnik dient in der Regel ein Prozessschema als Ausgangspunkt. Auch in der Hochtemperaturverfahrenstechnik beginnt die Arbeit mit einer Anlagenskizze und Blockdiagrammen und selbst die Prozessmodellierung kann sich die Graphentechniken aus anderen Fachgebieten [Cel91] zu Nutze machen.

Für den Fall orts aufgelöster oder anderer hoch dimensionaler Prozessmodelle ist die Visualisierung ein wesentlicher Bestandteil jeder Modellieraktivität.

5.9.1 Visualisierung

Mit zunehmender Prozesskomplexität wird eine Beschreibung über wenige Kennzahlen immer schwieriger und die Visualisierung großer Datenmengen wird immer wichtiger. Die Grundlagen einer zielführenden Visualisierung finden sich in [Tuf93, Tuf95]. Es ist hervorzuheben, dass es sich bei der Suche nach einer optimalen visuellen Darstellung eines komplexen Sachverhaltes um eine Aufgabe handelt, die hochspezifisch auf den Prozess und den Adressaten bezogen gelöst werden muss. In vielen Bereichen helfen spezialisierte Softwarelösungen, es gilt jedoch immer: *Weniger ist mehr...*

5.9.2 Fließschemata

Es empfiehlt sich auch bei Hochtemperaturprozessen genormte Schemata und Symbole zu verwenden [DIN13, DIN10]:

- Das Block- oder *Grundfließbild* („Rechtecke und Pfeile, erweitert um Edukte und Produkte“).
- Das Grundfließbild mit weiteren Zusatzinformationen.
- Das *Verfahrensfließschema* (**P**rocess **F**low **D**iagram).
- Das Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema (R&I-Fließbild, **P**iping & **I**nstrumentation **D**iagram).
- Den Rohrleitungsverlegungsplan.

Zusätzlich sei auf die in der Prozessleittechnik (**P**rocess **C**ontrol **E**ngineering) verwendeten Symbole verwiesen [DIN93, DIN91a].

5.9.3 Stoff- und Energieflüsse im Sankey-Diagramm

Ein Musterbeispiel gelungener Visualisierung ist die Grafik von Minard zu Napoleons Russlandfeldzug (reproduziert in [Hei92]). Davon lies sich Sankey bei seiner Darstellung der Energieflüsse von Dampfmaschinen inspirieren. Derartige Darstellungen (siehe Abbildung 5.8) werden daher oft als *Sankey-Diagramme* bezeichnet und zur Visualisierung von Stoff- und Energieflüssen mit Hilfe von Spezialsoftware verwendet.

Energieflussbild 2010 für die Bundesrepublik Deutschland in Petajoule

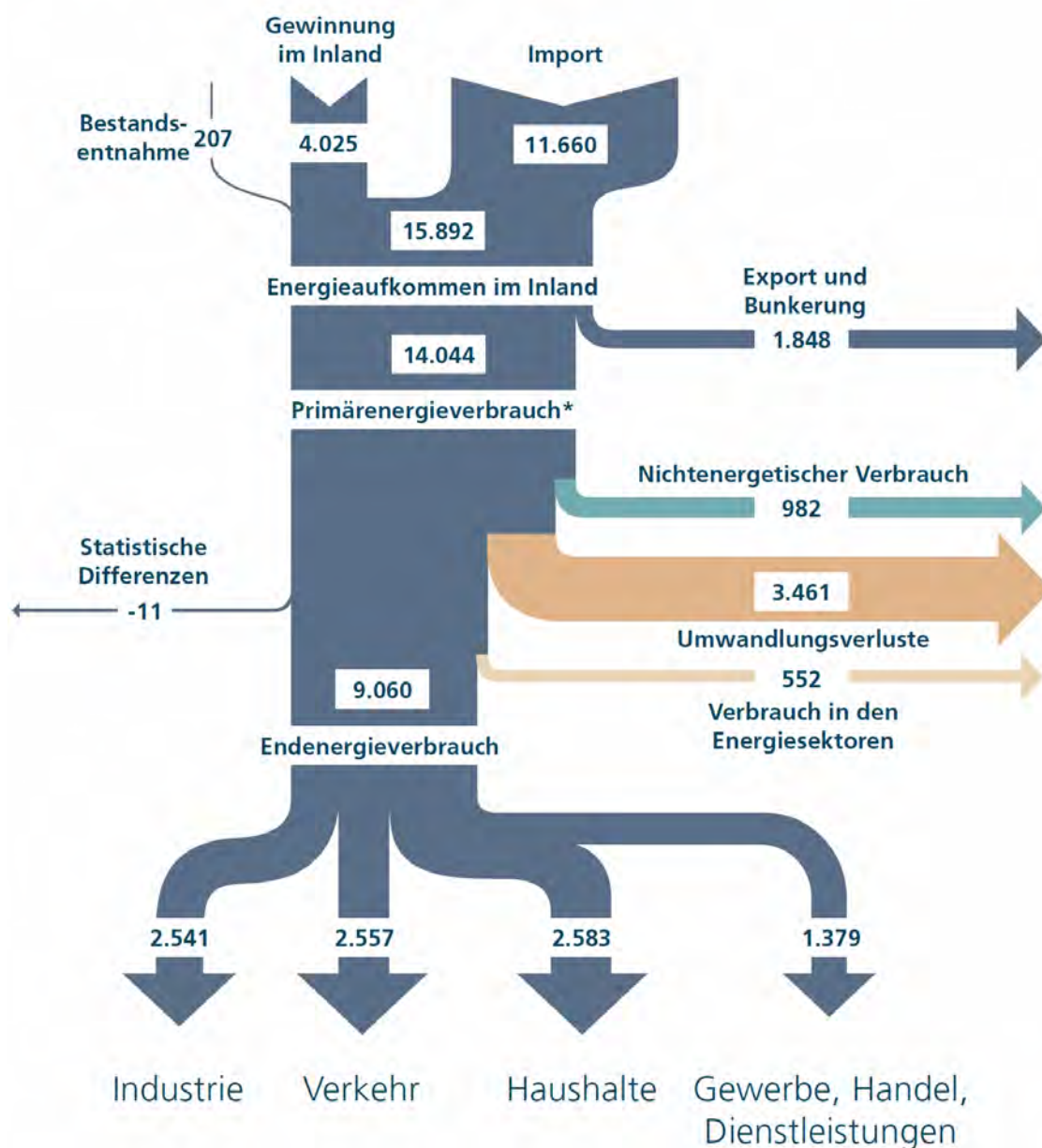


Abbildung 5.8: Energiefluss in Deutschland (1 Mio. t SKE $\hat{=}$ 29.308 Petajoule (PJ), [AG Energiebilanzen 07/2011]).

5.9.4 Visualisierung der zeitlichen Abläufe

Der zeitliche Ablauf eines Prozesses wird ähnlich zum Gantt-Diagramm (Balkenplan) in der Projektplanung mit einem Zeitablaufdiagramm (**Process Timing Diagram**) visualisiert. Die Dauer und andere Details zu wesentlichen Teilschritten werden über der Zeitachse t aufgetragen. Neben abstrakten Rezepten für den zeitlichen Ablauf werden oft zunächst die zeitabhängigen Eingangsdaten des Prozessmodells $x_i(t)$ und die zeitabhängigen Ausgangsdaten des Prozessmodells $y_j(t)$ visualisiert.

5.10 Fazit und kritische Diskussion

Während bei der Darstellung der physikalischen Grundlagen der Prozessmodellierung in Kapitel 4 eher ein umfassendes Verständnis der zugrundeliegenden Naturgesetze im Vordergrund stand, stellen die ingenieurwissenschaftlichen Grundlagen aus diesem Kapitel vor allem einen Werkzeugkasten zur effizienten Untersuchung konkreter Prozesse dar, die auf der Basis von physikalischen Grundgleichungen (*ab initio*) nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand vorausberechnet werden können.

Schlagwörter wie Prozessintensivierung, Systemverfahrenstechnik oder CAPE verdeutlichen dabei die ganzheitliche Sichtweise, die zur Bereitstellung effizienter Hochtemperaturprozesse notwendig ist. Auch die Systemtheorie und die Kybernetik liefern hier eher neue Werkzeuge und Sichtweisen als ein universell anwendbares Rezept für den optimalen Prozess. Die in der Prozessmodellierung zwingend erforderliche genaue Spezifikation und Quantifizierung aller Eingangs-, Ausgangs- und Einflussgrößen liefert in der Praxis schon durch die Definition eines Prozessmodells nützliche Impulse.

Die für die Hochtemperaturverfahrenstechnik relevanten ingenieurwissenschaftlichen Fachgebiete basieren auf der Ähnlichkeitstheorie, der Theorie der Grenzschichten und der Untersuchung von Mehrphasenströmungen. Der Wärme und Stoffübergang liefert mit der chemischen Kinetik und der Tracer-Technologie zur Charakterisierung realer Reaktoren die empirischen Grundlagen zur effektiven Vorhersage von Stoff- und Energiewandlungsprozessen bei hohen Temperaturen.

Die Prozessmodellierung baut auf den selben Plänen wie die realen Anlagen auf und die Ergebnisse von Prozesssimulationen sollten ähnlich wie die realen Betriebsdaten visualisiert werden. Mit dem Einsatz von Prozessmodellen ergeben sich neue Anforderungen an die Anlageninstrumentierung, da eine Parametrierung prädiktiver Modelle umfangreiche Messungen mit definierter Genauigkeit erfordert.

Werden die Modelle über Labormessungen und detaillierte Modelle (CFD/FEM) parametrisiert, so sind detaillierte physikalische Eigenschaften der beteiligten Stoffe erforderlich. Hier muss die ingenieurwissenschaftliche Forschung in einigen Bereichen noch den Übergang von der Erfassung qualitativer Zusammenhänge hin zu Messungen mit bekannter Genauigkeit schaffen. In [WSW08a] gelang dieser sogar für einen hochgradig nichtlinearen Zusammenhang – die Nukiyama Kurve.

Kapitel 6

Ortsaufgelöste Prozessmodelle

Gott steckt in den Details.

(Ludwig Mies van der Rohe)

In der Verfahrenstechnik werden zeit- und ortsabhängige Systeme als *distributed parameter systems* (DPS) bezeichnet (siehe zum Beispiel [HC01, Kapitel 7]). Sie stellen die detaillierteste Form eines Prozessmodells dar. Eine mathematische Beschreibung über orts- und zeitabhängige Feldgrößen (Kontinuum) führt zu Systemen von gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen. Zeitabhängige (dynamische) Prozesse führen zu Modellen, deren mathematische Struktur oft durch parabolische- oder hyperbolische partielle Differentialgleichungen bestimmt wird. Ohne die Zeitabhängigkeit ergeben sich in der Regel elliptische partielle Differentialgleichungen. Die Lösung dieser Gleichungssysteme erfolgt mit CFD¹/FEM Methoden, wobei oft kommerzielle Softwarewerkzeuge eingesetzt werden können. Als Ergebnis werden üblicherweise aufwendige Visualisierungen derjenigen Größen publiziert, deren Ortsabhängigkeit das Modell abbilden kann².

Ausgangspunkt der CFD bilden die Arbeiten zur Finite Volumen Methode, mit denen seit 1972 gekoppelte Energie- und Impulstransportprobleme numerisch untersucht werden [PS72]. Bis zur Jahrhundertwende erforderten neuartige CFD Ergebnisse oft eine individuelle Implementierung speziell angepasster Verfahren auf der Basis des Lehrbuches von Patankar [Pat80], siehe zum Beispiel [Wen00]. Heutzutage werden fast nur noch kommerzielle Softwarepakete und *open source* Plattformen wie OPENFOAM eingesetzt. Im Bereich der Strömungsmechanik wird die Entwicklung vom Luftfahrzeugbau und der Wettervorhersage dominiert. Letztere Anwendung bestimmt wohl den Stand der Technik in der Nutzung von Supercomputern (Parallelisierung), die Modellvorhersagen müssen ja vor dem Wetter selbst verfügbar sein.

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik liegen oft komplexe Mehrphasensysteme vor, wobei Reaktionen und komplexe transiente Randbedingungen die von der Strömung selbst generierten Phänomene überlagern oder gar dominieren. Es existiert ein umfangreicher Kenntnisstand in der physikalischen und numerischen Simulation einzelner Hochtemperaturprozesse, wie die Flüssigstahlströmung beim Strangguss (siehe zum Beispiel [AHG95, TZ01, Jav06]). Einen detaillierten Stand der Technik für den Bereich der Strömungssimulation kontinuierlicher Gießprozesse liefert Odenthal [Ode04]. Eine weitere Übersicht zu den CFD Anwendungen bei der Eisen und Stahlproduktion liefert [CIG10a, CIG10b], [Nik11] beschäftigt sich mit der

¹ *Computational Fluid Dynamics*

² *Color For Directors*

Thermo-Fluidodynamik in den Materialwissenschaften.

Die Erforschung vieler Gießprozesse erfordert zusätzlich eine Berechnung der Spannungszustände im erstarrten Material. Hier wurden die Arbeiten von Bellet und seinen Kollegen [BJP04] in kommerzielle Werkzeuge integriert (THERCAST). Die Arbeit von Thomas *et.al.* demonstriert den Trend zu immer höherer Modellkomplexität [KHLT10, RLLMS10], ohne das es bisher gelungen ist, den Stranggussprozess wirklich *ab-initio*³ vorzuberechnen, siehe Abschnitt 8.4 und Kapitel 7.

Viele CFD/FEM-Modelle sind zum Zeitpunkt der ersten Publikation zunächst in Sinne von Abschnitt 2.10.6 singular. Dennoch sind die numerischen Techniken der ortsaufgelösten Modellierung grundsätzlich für die Implementierung von Prozessmodellen geeignet – siehe zum Beispiel die Integration eines CFD Modells in ein gPROMS-basiertes Prozessmodell in [EHPW11] und Kapitel 7. In Bezug auf die Hochtemperaturverfahrenstechnik liefert dieses Kapitel eine Übersicht und das nächste Kapitel ein ausgearbeitetes Beispiel.

6.1 Validierung von ortsaufgelösten Modellen

Grundsätzlich wünschen sich die Anwender numerischer Modelle eine Validierung direkt an „ihrem“ Prozess. Wirklich umsetzbar ist das nur selten – nicht nur in der Hochtemperaturverfahrenstechnik. In der CFD hat sich die Validierung von Modellen mit Hilfe von Laborversuchen bewährt, bei denen eine qualitativ hochwertige messtechnische Erfassung der untersuchten Phänomene möglich ist.

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik wird die experimentelle Validierung zusätzlich erschwert, beispielsweise durch die Opazität flüssiger Metalle und Schlacken. Oft ist nur eine indirekte Validierung möglich. Hierzu wird an einem physikalisch ähnlichen Prozess gemessen. Besonders die Ähnlichkeit vieler Kennzahlen von Wasser mit denen von flüssigem Stahl wird hier immer wieder ausgenutzt. In Abschnitt 5.8.4 wurde bereits auf einige wichtige Messtechniken hingewiesen.

Neben der Modellvalidierung durch den direkten Vergleich mit Messungen sind auch die grundsätzlichen Grenzen der entsprechenden Modelle zu berücksichtigen. Hier sei auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen [OB98, OTH04, Tho09].

6.2 Physikalische Modellierung

Bevor CFD Methoden allgemein verfügbar wurden, war eine Abbildung des zu erforschenden Hochtemperatursystems auf ein (einfacher zu untersuchendes) Laborsystem die wichtigste Methode zur wissenschaftlichen Analyse von Strömungs- und Transportprozessen in der Hochtemperaturverfahrenstechnik [SY72]. Die Wahrnehmung der realen Komplexität der praktisch relevanten Mehrphasensysteme und Prozesse führte dann bei der wissenschaftlichen Untersuchung zu einer Kombination aus physikalischen Modellen und numerischen Verfahren. Zusätzlich ist es sinnvoll, auch die physikalischen Labormodelle noch durch ortsaufgelöste Prozessmodelle abzubilden. Wenn diese dann erfolgreich die Parametrierung und experimentelle Validierung durchlaufen haben, kann eine Übertragung auf die realen Systeme erfolgen, deren

³Das heißt auf der Basis von Naturgesetzen und Materialeigenschaften, die sich unabhängig vom Prozess im Labor messen lassen.

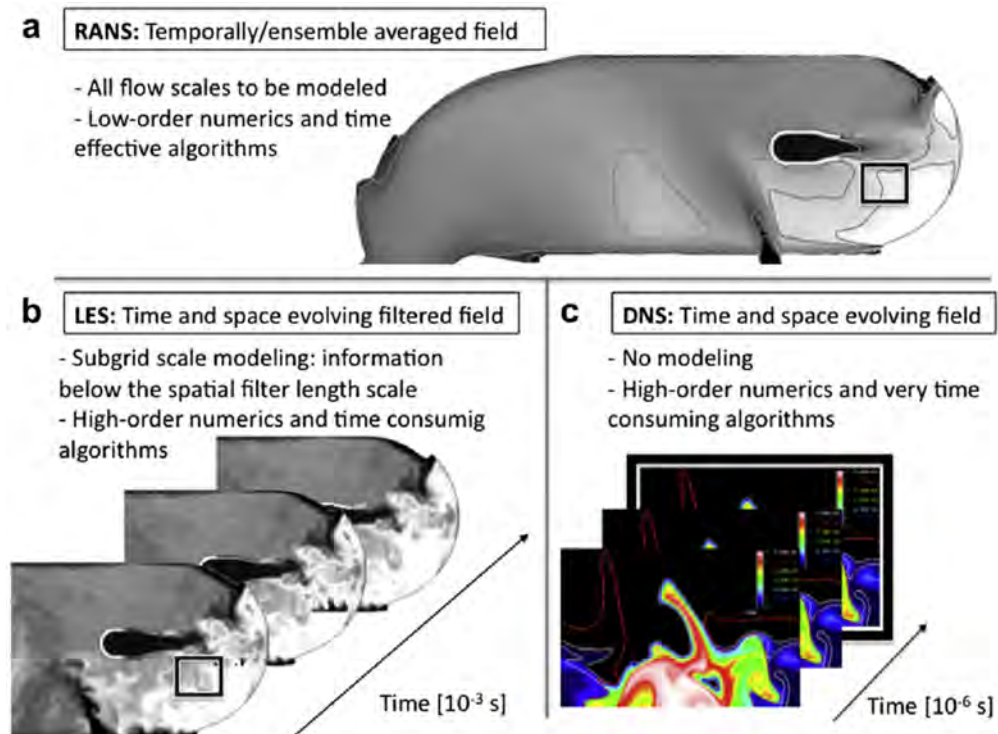


Abbildung 6.1: Schema der drei numerischen Methoden zur Simulation turbulenter Strömungen:

- (a) *Reynolds-Averaged Navier–Stokes equations* liefern ein zeitlich und räumlich gemittelttes Strömungsfeld,
 (b) die *Large Eddy Simulation* liefert transiente räumlich gefilterte Strömungsfelder und
 (c) die *Direct Numerical Simulation* löst die Navier-Stokes-Gleichungen direkt, aus [GSP12].

mangelhafte experimentelle Zugänglichkeit dann durch eine indirekte Parametrierung und Validierung über die Laborsysteme ausgeglichen werden kann.

6.3 Numerische Strömungsmechanik

Mit Hilfe aufwendiger Programme und leistungsfähiger Rechner ist eine numerische Lösung der Erhaltungsgleichungen aus Abschnitt 4.4 möglich. Zur Einführung in die Thematik stehen gute Lehrbücher zu Verfügung [Pat80, ADDG92, RBD03, FP08, LO09], denen hier die in Abbildung 6.1 dargestellte Gegenüberstellung der verschiedenen numerischen Behandlungen der Turbulenz und einige Kommentare hinzugefügt werden sollen.

Im Bereich der Hochtemperaturprozesse waren die numerischen Lösungsverfahren für orts aufgelöste Modelle zunächst sehr eng mit der konkreten Aufgabenstellung verknüpft. Mit dieser Herangehensweise lassen sich heute nur noch selten Probleme lösen, die mit „universellen“ Softwarewerkzeugen (noch) nicht beherrschbar sind [Wen00]. Dies liegt nicht nur an den weit entwickelten Fähigkeiten moderner kommerzieller Simulationsumgebungen sondern vor allem an dem hohen Softwa-

reentwicklungsaufwand. Etwas Abhilfe schaffen hier *open-source* Umgebungen wie OPENFOAM, die aktuelle Lösungsverfahren mit der in der Wissenschaft nötigen Offenlegung und Nachprüfbarkeit verbinden.

Wichtig ist zudem die logische und softwaretechnische Trennung von numerischen Gleichungslösern, der Anwendung konkreter mathematischer Modelle und der Formulierung eines Prozessmodells. Im Bereich der Gleichungslöser stehen hoch effiziente Bibliotheken und Entwicklungswerkzeuge zur Verfügung [Tay07, Jea14]. Das Softwaresystem **Mathematica** kann zur effizienten Erarbeitung von Modellprototypen eingesetzt werden, erfordert jedoch eine ausgearbeitete mathematische Formulierung, die in kommerziellen Simulationsumgebungen für viele Prozesse nicht mehr erforderlich ist.

Wesentlich für die Umsetzung von detaillierten Prozessmodellen ist eine optimale Kombination aus vorhandenen Softwarewerkzeugen, personellen Ressourcen und Laborexperimenten. Dies erfordert zunächst ein ausgeprägtes Prozessverständnis und viel Modelliererfahrung und erst dann den Zugang zu den entsprechenden Softwarepaketen inklusive Schulung und Betreuung.

6.4 Kopplung von Kontinuumsmechanik und Reaktionskinetik

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik dienen die Prozesse oft einer Stoffumsetzung und Phasentrennung. Dabei spielen lokale thermodynamische Gleichgewichte und komplexe Mehrphasenströmungen eine wesentliche Rolle.

In der Gasphase wird die Interaktion einer komplexen Reaktionskinetik mit der Strömung durch die Einbindung einer kinetischen Beschreibung (zum Beispiel CHEMKIN) in ein CFD-Modell (FLUENT, OPENFOAM) realisiert [Mag89, MSWO07]. Ansonsten werden lokale thermodynamische Gleichgewichte mit entsprechenden Bibliotheken (zum Beispiel ChemApp, TQ oder PanEngine) berechnet. Der Aufruf erfolgt wieder aus dem CFD Programm heraus. Derartige Kopplungen sind sehr rechenintensiv und haben deshalb schon früh die Nutzung adaptiver unstrukturierter Rechengitter erforderlich gemacht, die seit ungefähr 1995 [WM95] wesentlich zur Effizienzsteigerung beitragen. In der Hochtemperaturverfahrenstechnik finden sich Beispiele in der Pyrometallurgie [SYA⁺10] und der Kohlevergasung [UMG⁺11].

6.5 Beispiele aus der Hochtemperaturverfahrenstechnik

Das Beispiel im folgenden Kapitel beschäftigt sich mit einem Prozess, in dem die thermomechanische Materialgeschichte eines Erstarrungsprozesse orts- und zeitaufgelöst abgebildet wird. Hier wird in einem mit dem Material mitbewegten System gerechnet (Lagrange-Bild). Vorher soll in diesem Abschnitt versucht werden die historische Entwicklung der ortsaufgelösten Prozessmodellierung in der Hochtemperaturverfahrenstechnik an Hand von Beispielen zu erläutern. Dabei wurden nur Modelle berücksichtigt, die Ähnlichkeiten mit der in Kapitel 2 definierten Kategorie *Prozessmodell* aufweisen.

Jahr	Quelle	Prozess	Temp. [°C]
1963	[WB63]	Thermomechanik der Erstarrung (1D)	600...1600
1963	[LE63]	Verbrennung/Flammenmodell (1D)	327...1029
1967	[WP67]	Lichtbogen (2D)	≈ 10000
1972	[Spa72]	Drehrohrofen (Zement, 1D)	100...1700
1984	[Iku84]	Strömungen bei der Stahlherstellung (3D)	
1988	[JB88]	Stahlpfanne (2D)	≈ 1600
1989	[BBW89]	Drehrohrofen (Zement, 2D)	100...1700
1989	[LM89]	Lichtbogen (3D)	≈ 10000
1990	[HS90]	Kupferverhüttung (2D)	50...1500
1995	[AHG95]	Stranggießen (2D)	≈ 1600
1999	[MMT ⁺ 99]	Drehrohrofen (Zement, 3D)	100...1900
2000	[BMP00]	FLUENT/GPROMS-Kopplung	
2004	[Ode04]	Gießprozesse (Review)	
2005	[MSW05]	Kopplung CFD und Thermochemie	
2008	[EHT ⁺ 08]	Konverter (CFD+THERMOCALC)	≈ 1600
2010	[OTFS10]	Argon Oxygen Decarburization (3D, VOF)	≈ 1600
2010	[ME10]	Stahlerzeugung (Lehrbuch)	
2012	[CTV12]	Strangguss (LES, EM-Brake)	≈ 1600
2013	[LW13]	Exemplarisch (diverse Prozesse)	
2014	[TYM ⁺ 14]	Strangguss (RANS & LES, particle trapping)	≈ 1600

Tabelle 6.1: Einige Meilensteine in der Geschichte der orts aufgelösten Modellierung von Hochtemperaturprozessen.

Die in Tabelle 6.1 zusammengefasste historische Entwicklung zeigt, dass die orts aufgelöste Prozessmodellierung über viele Dekaden hinweg ganz wesentlich von der Entwicklung der verfügbaren Rechenleistung abhing. So erforderten selbst einfache 2-dimensionale Modelle bis Ende der 1960er Jahre die Ressourcen der NASA. Die in den 1970ern entwickelten CFD Techniken wurden erst mit der Verbreitung kommerzieller Codes und preiswerter leistungsfähiger Hardware in den 1990er Jahren auch in der Hochtemperaturverfahrenstechnik genutzt.

Während dieses Forschungsgebiet früher auf eine Koinzidenz zwischen aktueller Hardwareausstattung und hochqualifiziertem Personal angewiesen war, dominieren heute die Qualifikationsanforderungen. Bei der Nutzung der besten verfügbaren Modellertechniken in der Industrie gibt es ebenfalls große Unterschiede zwischen den einzelnen Unternehmen: Einige arbeiten eng mit den Entwicklern zusammen, andere kaufen fertige Lösungen und einige verzichten weitgehend auf die komplexen Modelle, die in den letzten Dekaden entwickelt wurden.

So ist es bei vielen metallurgischen Reaktoren und Gefäßen durchaus vorstellbar, das mit Unterstützung der CFD Verbesserungsmöglichkeiten erkannt und umgesetzt werden. Konventionelle Anlagen sind gekennzeichnet durch instationäre turbulente Strömungen und signifikante Toträume. Sofern in der Praxis Modifikationen möglich sind, können hier CFD Rechnungen, insbesondere mit LES- und VOF⁴-Verfahren, Verbesserungen anstoßen.

⁴ *Volume Of Fluid* (Mehrphasenmodell)

6.6 Resümee

Orts- und zeitaufgelöste Prozessmodelle erscheinen auf den ersten Blick als erstrebenswerteste Ebene der Modellierung. Diese Ansicht widerspricht jedoch dem Primärziel wissenschaftlicher Prozessmodellierung, der Vorhersage relevanter Parameterabhängigkeiten mit möglichst geringem Aufwand.

Abbildung 6.2 gibt einen Eindruck vom Stand der Technik im Bereich der Verbrennungssimulation, einem der am weitesten fortgeschrittenen Teilgebiete der Hochtemperaturverfahrenstechnik. Und der visuelle Eindruck täuscht nicht: Die numerische Simulation liefert Abbilder realer Prozesse in Form von riesigen Datenmengen. Der hohe Aufwand zur Generierung dieser Daten ist kaum geringer als der experimentelle Aufwand zur ortsaufgelösten Vermessung ähnlicher Strömungsfelder. Man spricht deshalb von Computorexperimenten [FLS06], aus denen dann entsprechende Schlussfolgerungen, Verallgemeinerungen und Skalierungsgesetze zu gewinnen sind.

Durch den hohen Aufwand an Ressourcen bleibt dieser Stand der Technik sicherlich noch einige Zeit der Grundlagenforschung und wenigen High-End Anwendungen vorbehalten. Die Prozessmodelle der Hochtemperaturverfahrenstechnik können von derartigen Computorexperimenten vor allem dadurch profitieren, dass bislang unverstandene Prozessdetails mit den Werkzeugen der modernen CFD aufgeklärt werden [Ode04]. Die direkte Verwendung von ortsaufgelösten Simulationen im Rahmen eines Prozessmodells ist technisch machbar und wird im nächsten Kapitel demonstriert. Bei der Nutzung durch industrielle Anwender steht jedoch der Kostenrahmen im Vordergrund, da viele Hochtemperaturprozesse nicht – wie bei der Verbrennung in Triebwerken und Motoren – direkt als Produkt vermarktet werden, sondern in industriellen Umgebungen mit sehr geringen F&E-Anteilen am Umsatz beheimatet sind. Die Forderung der Wissenschaft nach Vereinfachung und die Forderung der Anwender nach Kostenreduzierung macht so die in den Kapiteln 8 und 9 dargestellte Kategorie der Zonenmodelle zur Königsklasse der Prozessmodellierung.

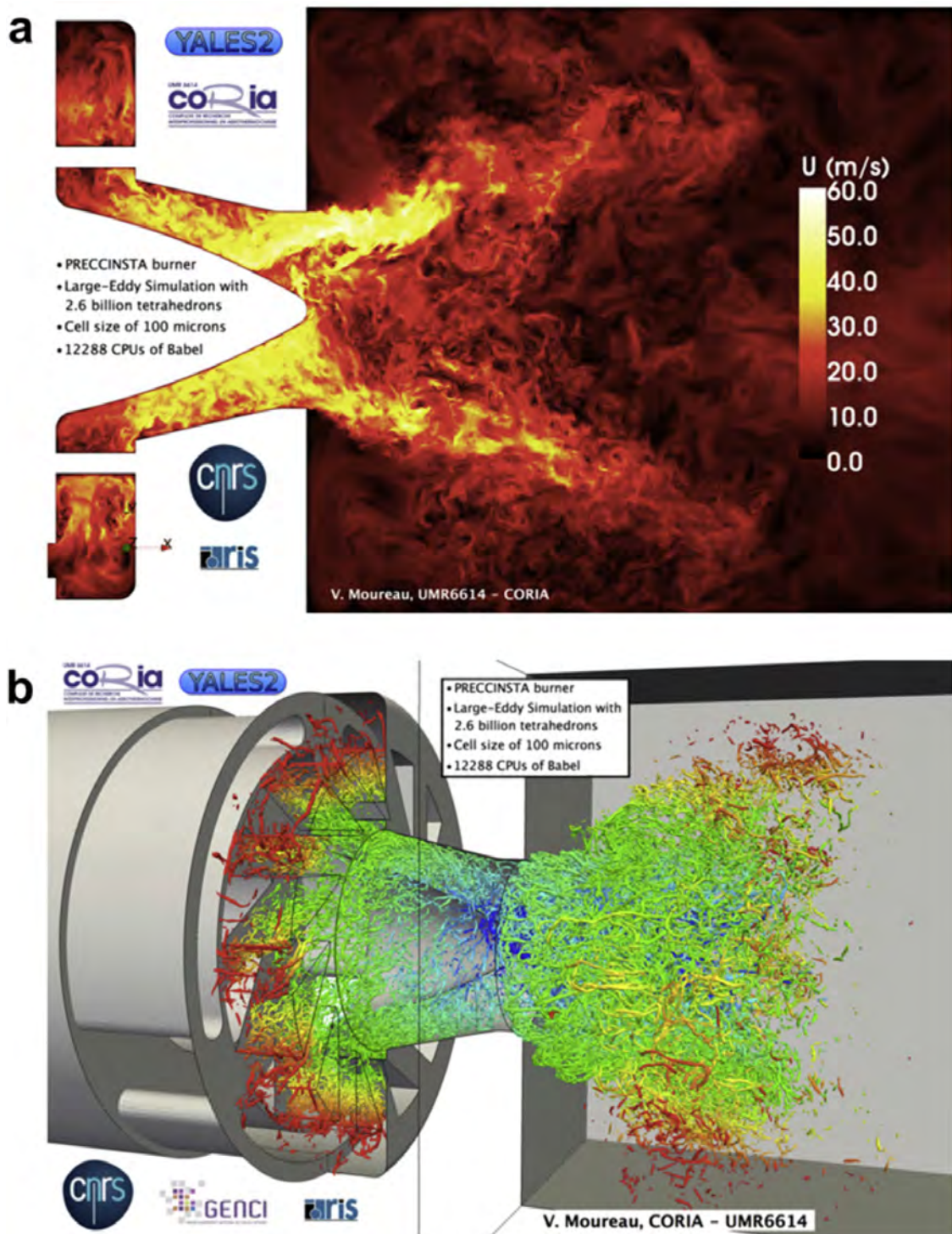


Abbildung 6.2: Visualisierung der Ergebnisse einer massiv parallelen Simulation (Verbrennungsprozess):
 (a) Momentaufnahme des Geschwindigkeitsfeldes und
 (b) der Turbulenzstrukturen, aus [GSP12].

Kapitel 7

Beispiel: Schalenbildung beim Stranggießen von Stahl

Intellektuelle Erkenntnisse sind
Papier. Vertrauen hat immer nur
der, der von Erfahrenem redet.

(Hermann Hesse)

Orts- und zeitaufgelöste Prozessmodelle ermöglichen eine detaillierte Simulation von Hochtemperaturprozessen. Dabei werden auch Phänomene berücksichtigt, deren Auftreten und Relevanz vorab nicht bekannt ist. Der Preis ist in der Regel ein hoher Realisierungsaufwand und ein hoher Berechnungsaufwand. Die in Abschnitt 1.1.4 definierte T -Zahl wird wesentlich größer als 1 und es sind auch zunächst singuläre Modelle¹ in Kauf zu nehmen, deren praktischer Nutzen dann stark von den Prämissen abhängt. Neben den bereits diskutierten CFD Modellen fallen auch thermomechanische FEM-Modelle in diese Modellkategorie. In diesem Abschnitt soll demonstriert werden, wie ein kritischer Aspekt eines hochkomplexen industriellen Schlüsselprozesses durch ein Prozessmodell abgebildet werden kann und das es möglich ist, eine – im Sinne der Modelldefinition – vollständige lokale Sensitivitätsanalyse an einem derartigen Modell durchzuführen. Der Stand der Technik der Modellierung der Schalenbildung bei Stranggießen von Stahl wurde dafür soweit erweitert, das die Kriterien einer zielführenden Prozessmodellierung im Wesentlichen erfüllt werden können [Wen11], zum Beispiel:

- Modelldefinition im Sinne einer *kleinen* Zahl von Eingangs- und Zielgrößen.
- Modellvalidierung auf der Basis *unabhängiger* experimenteller Daten.
- Sensitivitätsanalyse an einem orts- und zeitaufgelösten Prozessmodell.

Die orts- und zeitaufgelöste Modellierung versucht traditionell mit immer höherem Aufwand immer neue Details zu modellieren. Dabei ist eine vollständige Offenlegung aller Rand- und Anfangsbedingungen und eine Sensitivitätsanalyse bezüglich der Eingangsdaten besonders wichtig. So kann der Eindruck vermieden werden, bei dem Modell seien alle Eingangsdaten ausschließlich unter Opportunitätsgesichtspunkten ausgewählt worden. Besonders wichtig ist zudem die Abbildung relevanter interner Selbstorganisationsprozesse. Reale Hochtemperaturprozesse werden oft von inneren Strukturbildungen bestimmt, die nicht direkt über externe Parameter kontrolliert werden können.

¹Definition siehe Abschnitt 2.10.6.

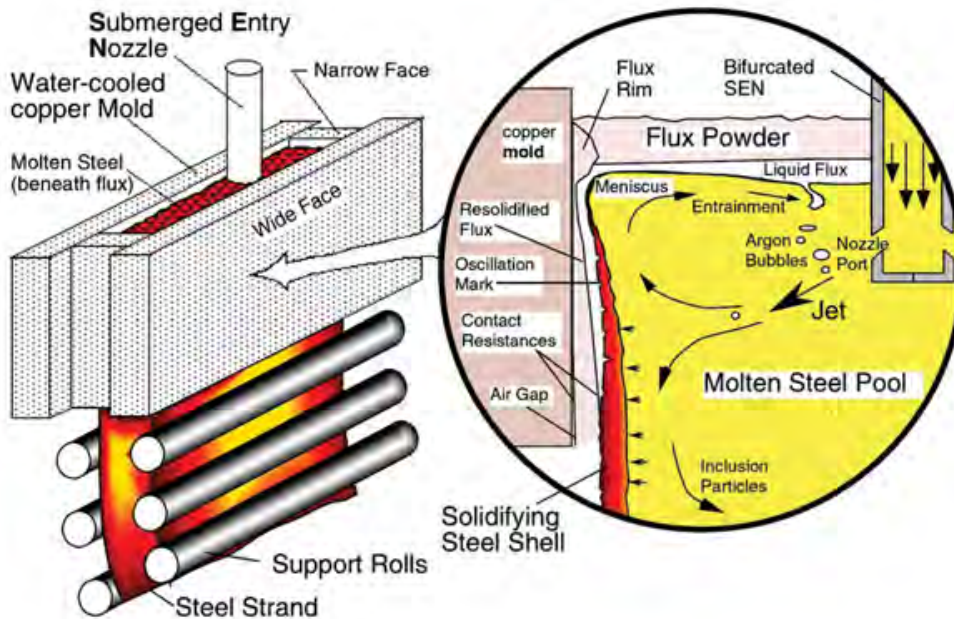


Abbildung 7.1: Schema der anfänglichen Erstarrung beim Stranggießen, aus [TYZV06].

Das hier vorgestellte Modell beinhaltet sowohl heuristische Teile als auch die Lösung komplexer mathematischer Modelle. Es zeigt zudem, dass sich Rechnungen auf der Basis professioneller Simulationsumgebungen gut automatisieren lassen und so auch bei hohem Rechenaufwand als nicht singuläre Prozessmodelle genutzt werden können. Dieser Ansatz wird in Zukunft große Bedeutung erlangen, da die zunehmende Parallelisierung der Lösungsalgorithmen auch dort Modellanalysen ermöglicht, wo bisher nur einzelne (singuläre) Rechnungen möglich waren.

Im Folgenden wird zunächst die Problemstellung beschrieben und der Stand der Technik zusammengefasst. Nach der Vorstellung des CCSF2D² Prozessmodells wird dieses validiert, einer Sensitivitätsanalyse unterzogen und kritisch diskutiert.

7.1 Problemstellung

Das Stranggussverfahren ist der wichtigste Urformprozess bei der Herstellung von Nichteisenmetallen und Stahl³. Aus der Vielzahl der diesen Prozess kennzeichnenden Phänomene (siehe Abbildung 7.1), gehört die Strangschalenbildung in der Primärkühlzone, der Kokille, zu den Wichtigsten. Es handelt sich um einen komplexen Selbstorganisationsprozess, der durch äußere Parameter nur indirekt beeinflusst werden kann. Die Ausbildung einer festen Strangschale beginnt in der Meniskusebene und wird dort durch die Strömungs- und Wärmeabfuhrbedingungen im flüssigen Stahl und der Gießschlacke bestimmt, wobei in der Praxis noch durch eine von außen aufgeprägte Oszillation der Kokille Einfluss genommen wird. Diese Phänomene

²Continuous Casting Shell Formation in 2 Dimensions.

³Direct Chill casting (NE-Metalle), Continuous Casting (Stahl).

im Bereich der Meniskusebene⁴ können durch CFD-Techniken simuliert werden [RLLM10, RLLMS10, RLMLS12, RLSJ⁺12], wobei dreidimensionale Rechnungen auf adaptiven Gittern noch ausstehen.

7.2 Stand der Technik

Erfunden wurden die kontinuierlichen Gießverfahren wohl Anfang des 20. Jahrhunderts (siehe zum Beispiel die Patente von Mellen aus dem Jahre 1915). Anfänglich für Aluminium und Kupfer eingesetzt, führte die wissenschaftliche Untersuchung schon früh auf Eigenspannungen [RWR42] in der Strangschale und brachte ein grundlegendes Prozessverständnis auch im Stahlbereich [KT49]. Als Meilensteine jahrzehntelanger Forschung seien genannt:

- Die Untersuchung von Durchbrüchen [SP54].
- Die Theorie des Wärmeüberganges in der Kokille [Sav62].
- Die numerische Berechnung der Wärmeleitung und Erstarrung im Strang [GMDF70].
- Die Messung des Wärmeüberganges in der Kokille [Irv67, VW72, SB74].
- Die erste Untersuchung des thermomechanischen Verhaltens der Strangschale [WB63, GBW76].

So ergibt sich ein aktueller Stand der Technik, der – ohne Berücksichtigung der wissenschaftlichen Priorität – durch folgende Arbeiten charakterisiert werden kann:

- Weitgehende Automatisierung des Stranggussprozesses [CCCP01], die mit dem zunehmenden Einsatz von Online-Messungen [SHW⁺92, BHK94, YF96, SR02] einhergeht.
- Detaillierte physikalische Modelle [FCBV09], inklusive von in-situ Messungen an flüssigen Metallen [TEG11, MTL⁺12].
- Die transiente LES⁵/CFD Simulation der Strömung der flüssigen Stahls in die Kokille und im Bereich der metallurgischen Länge⁶ [CLTV11].
- Inverse Berechnungen von Kühlstrategien [HBBS92, NSN10]. Diese können durchaus so detailliert wie in Kapitel 3 und [WSW09] demonstriert erfolgen, nicht zuletzt durch Optimierungsalgorithmen, die auch in hoch-dimensionalen Räumen globale Optima finden können (siehe [SSG03]).
- Der Einsatz von CFD-VOF⁷ Modellen zur Aufklärung der Mehrphasenströmung im Meniskusbereich [RLMLS12].
- Der zunehmende Einsatz thermomechanischer Modelle im Bereich der Primär- [BT07] und Sekundärkühlung [FCJB09], der auch mit diesem Beispiel [Wen11] motiviert werden soll.

⁴Als Meniskus wird die durch die Grenzflächenspannung bedingte Wölbung des Flüssigstahls bezeichnet [TKH81], als Meniskusebene die Grenzfläche Flüssigstahl-Gießschlacke.

⁵siehe Abschnitt 4.4.6.

⁶Als metallurgische Länge wird die Länge bezeichnet, auf der der Strang einen noch flüssigen Phasenanteil enthält.

⁷siehe Abschnitt 4.4.8.

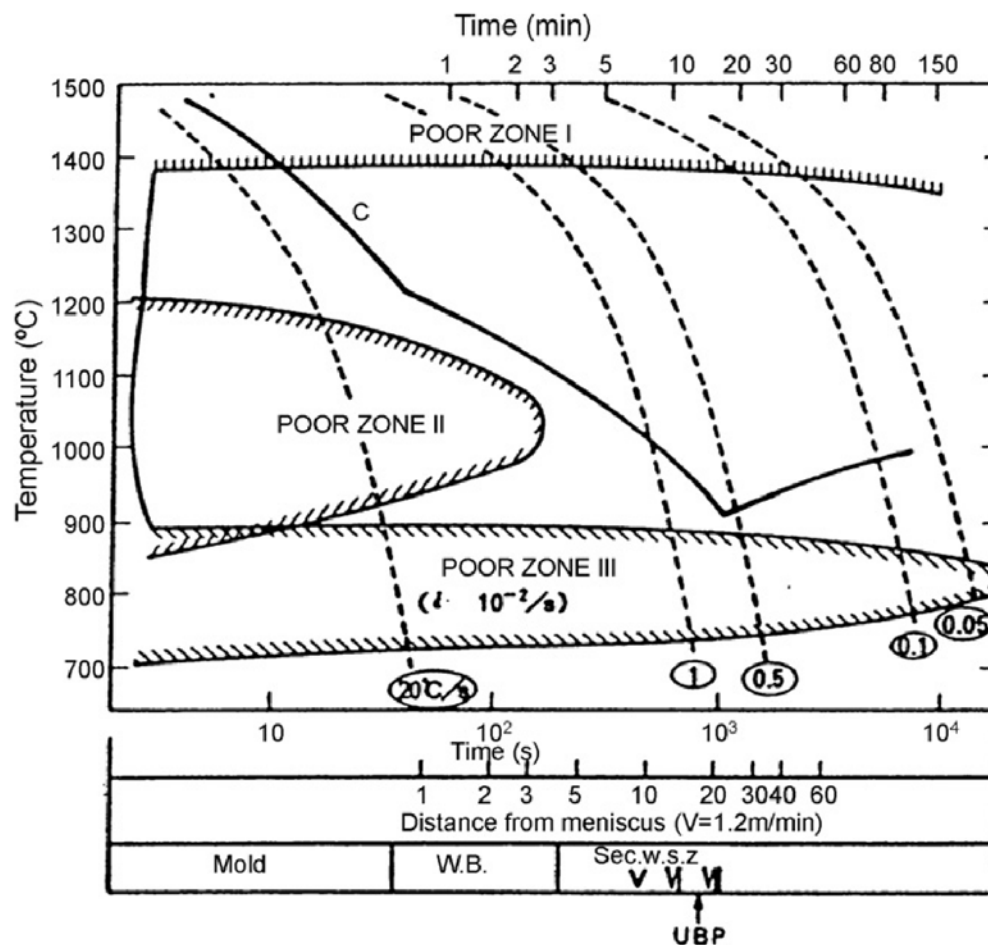


Abbildung 7.2: Prozessführung beim Stranggießen von Strahl, aus [FCBV09].

- Die Kopplung von CFD- und FEM-Modellen (zum Beispiel FLUENT-ABAQUS, [KHLT10]) unter Berücksichtigung komplexer Geometrien (*beam blanks*).

Aus der Sicht der Prozessführung ergibt sich das in Abbildung 7.2 dargestellte Bild [FCBV09]. Am empfohlenen Verlauf der Temperaturführung (Kurve C) ist zu erkennen, dass der Bereich der möglichen Heißrisse (poor zone I, Erstarrungsbereich [Kur08]) immer durchlaufen werden muss, während die anderen Bereiche mit ungünstigen mechanischen Eigenschaften durchaus vermieden werden können.

Im folgenden Abschnitt wird die Phänomenologie der wesentlichen Prozesse im Bereich der hier betrachteten Primärkühlung kurz zusammengefasst.

7.2.1 Phänomenologie der Strangschalenbildung

Die niedrige Wärmeleitfähigkeit von Eisen sorgt dafür, dass der Stranggussprozess bei der Stahlherstellung sich deutlich vom Stranggießen der Nichteisenmetalle Kupfer und Aluminium unterscheidet – und auch im Stahlbereich noch nicht ganz so lange industriell eingesetzt wird. Wie in Abbildung 7.1 [TYZV06] skizziert, bildet sich in der Kokille zunächst nur eine dünne Strangschale, die in der Sekundärkühlzone bereits dem ferrostatischen Druck der Schmelze standhalten muss.

Beim Stranggießen wird in der Regel ein partiell aufschmelzendes Gießpulver

(Gießschlacke) verwendet. Diese dient dem Schutz vor dem umgebenden Luftsauerstoff und als flüssiger Film der Reduzierung der Reibung zwischen Kokillenoberfläche und Strangschale. Die Zugabe des Gießpulvers auf den flüssigen Stahl in der Kokille führt an der Grenzfläche zu einem Aufschmelzen der Schlacke. Diese füllt somit im Meniskusbereich die Lücke zwischen Strangschale und Kokillenninnenseite. Sobald die Oberflächentemperatur der Schale jedoch unter die Wiedererstarrungstemperatur der Schlacke fällt, kann diese die durch die thermische Schrumpfung entstehenden Lücken nicht mehr füllen, es bildet sich ein Gas gefüllter Spalt, der den lokalen Wärmefluss stark herabsetzt (Abbildung 7.1). Als Alternative zu den Gießpulvern werden Gießöle verwendet, was den Wärmeübergang besonders im Meniskusbereich signifikant verändern kann [MSB95, Rüp07].

Durch die vom Gasspalt verursachte geringere Wärmestromdichte wird das weitere Schalenwachstum lokal verlangsamt. Dem versucht man durch eine optimale Gestaltung der Kokillenkonzität (*taper*) entgegenzuwirken. Grundsätzlich nimmt mit zunehmender Strangschalendicke die Wärmestromdichte ab, da der Abtransport der Erstarrungswärme durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Schalenmaterials immer stärker behindert wird.

Die Triebkraft der Strangschalenbildung in der Kokille, die lokale Wärmestromdichte (Abbildung 7.11) ist somit das Ergebnis eines komplexen Selbstorganisationsprozesses, der noch nicht vollständig *ab initio*⁸ vorausberechnet werden kann. Je nach den Werkstoffeigenschaften (als Funktion der Temperatur) und auch durch thermochemische Wechselwirkungen mit dem Gießpulver ergibt sich letztendlich die maximal mögliche Gießgeschwindigkeit und Belastbarkeit der Strangschale in der Sekundärkühlzone.

7.2.2 Wärmeübergang in der Kokille (Primärkühlung)

Es existiert für die Primärkühlung keine direkte externe Stellschraube. Die ortsabhängige Wärmestromdichte, und besonders ihr Maximalwert im Meniskusbereich, werden durch die Wechselwirkung von Flüssigstahl, Gießschlacke und dem thermomechanischen Verhalten der Strangschale bestimmt und können nur in engen Grenzen durch die Kokillengeometrie (*taper*, [TMS90, WYO⁺98, TO03, LT03a]) und die Eigenschaften der Gießschlacke [SMLM07] beeinflusst werden.

Beim Gießen von Metallen lässt sich die Abkühlgeschwindigkeit (bei vorgegebener Zusammensetzung und Geometrie) nur indirekt über Material und Oberflächengestaltung der Form⁹ beeinflussen. Zur Berechnung des Erstarrungs- und Abkühlverhaltens kann ein Wärmeübergangskoeffizient zwischen der Wand (Kokille, Form) und der Oberfläche des erstarrenden Materials verwendet werden, in den dann die vom Modell nicht abgebildeten Details eingehen. Dieser ist für den Erstarrungs- und Abkühlprozess von entscheidender Bedeutung [WW07, LR98], wobei die thermische Schrumpfung über die Spaltbildung ganz wesentlich eingeht [KBL⁺04].

Beim Stranggießen, speziell von Stahl, war die experimentelle und rechnerische Bestimmung des lokalen Wärmeüberganges schon frühzeitig ein wichtiger Bereich der wissenschaftlichen Erforschung des Prozesses [Irv67, VW72, HP83, HP84].

Es handelt sich bei der lokalen Wärmestromdichte zur Kokillenoberfläche um ein

⁸das heißt ausschließlich unter Verwendung von Prozessunabhängigen Transportkoeffizienten.

⁹Ist diese metallisch und durch Wasser gekühlt, so spricht man von einer Kokille.

experimentell überprüfbares Ergebnis des Prozesses der Strangschalen- und Spaltbildung. Direkte Messungen wurden mit Hilfe einer speziellen Kokille vorgenommen [VW72]. Als Stand der Technik hat sich die Messung von lokalen Temperaturverläufen und die rechnerische Bestimmung der zugehörigen Wärmestromdichten herausgebildet [SB74, MBS91a, WYO⁺98]. Die Ergebnisse einer derartigen Messung werden im Folgenden auch zur Modellvalidierung herangezogen (Abbildung 7.11).

7.2.3 Energieabtransport in der Kokille

Das Kokillenmaterial (in der Regel Kupfer) besitzt eine wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeit als die Strangschale und wird durch Wasser gekühlt. Der Wärmeübergang in das Kühlwasser lässt sich als Funktion der Kokilleneigenschaften und der Strömungsparameter darstellen [Mar06]. Da dieser Wärmeübergangskoeffizient und der sich aus der Wärmeleitfähigkeit des Kokillenmaterials und der Wandstärke ergebende HTC wesentlich größer sind als der zwischen Strangschale und Kokillenoberfläche, ist der Energieabtransport in der Kokille kein relevantes Problem. Die Temperaturen der Kokillennenseite bleiben immer wesentlich unter der Temperatur der Strangoberfläche. Eine lokale Schwankung der Kokillentemperatur liefert so, abgesehen von thermomechanischen Problemen, keine signifikante Störung des Wärmeüberganges. Die Temperaturverteilung innerhalb der Kokille kann jedoch zur Messung der Wärmestromdichten herangezogen werden [MBS⁺91b, TJM04, YYWF06, WYYG09].

7.2.4 Strömungsphänomene in der Kokille

Der flüssige Stahl wird in der Regel über ein Tauchrohr¹⁰ zugeführt und die entstehenden Strömungsmuster (Abbildung 7.3) waren Gegenstand umfangreicher numerischer und experimenteller Untersuchungen [TYZV06, LAT08, CTV11]. Dabei bilden sich, wie erst jüngst diskutiert [LRLMS12], immer turbulente und nicht selten instationäre und auch instabile Strukturen heraus. Dazu seien hier einige aktuelle Entwicklungen erwähnt:

- Kombination von CFD und thermomechanischen Rechnungen [KHLT10].
- Messung der Strömungsprofile an flüssigen Metallen [TEG11, MTL⁺12].
- CFD Simulation der Schlackeninfiltration durch Kokillenoszillation [RLLMS10].
- *Large Eddy Simulation* der instationären Strömung unter Berücksichtigung externer Magnetfelder [PS03, RLLMS10].

Zusammenfassend bleibt anzumerken, das die auftretenden instationären Strömungsfelder mit Hilfe von LES Modellen quantitativ beschrieben werden können. Damit ist der Aufwand für die Strömungsberechnung ebenso hoch wie bei der hier betrachteten thermomechanischen Modellierung.

7.2.5 Thermomechanische Modelle der Strangschalenbildung

Ausgangspunkt der thermomechanischen Modellierung ist die in Abschnitt 4.4.10 dargestellte mathematische Beschreibung (Kraftbilanz). Zur Validierung werden in

¹⁰*Submerged Entry Nozzle*

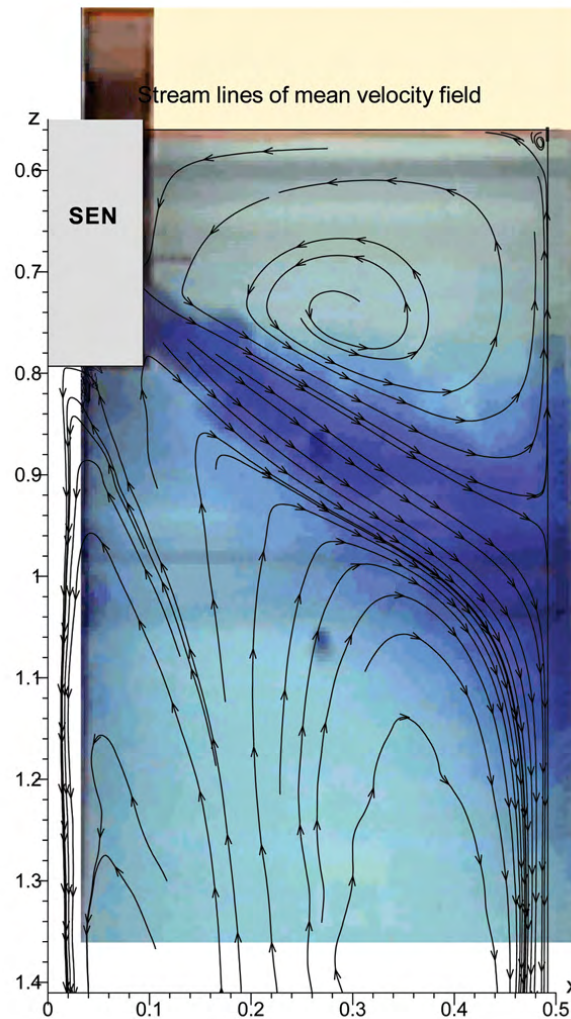


Abbildung 7.3: Strömungsverhältnisse in der Kokille, aus [TYZV06].

Ermangelung von Messwerten analytisch behandelbare Fälle [WB63] herangezogen. Eine Übersicht über die Arbeiten bis 1990 findet sich in [Tho91], bis 2001 in [Tho02] und neuere Arbeiten werden in [BT07] und aktuellen Dissertationen (zum Beispiel [Hib09]) diskutiert.

Zur numerischen Lösung wurde von Anfang an die Methode der finiten Elemente (FEM) verwendet [GS79], wobei neben Eigenentwicklungen [Boe00, LT03b] in der Regel kommerzielle Löser wie ABAQUS [Kor09, HDB11, KHT09] oder THERCAST [CHB03, FCJB09] zum Einsatz kommen.

Da die thermomechanische Simulation sehr aufwendig ist, wurden verschiedene Näherungen an die reale Situation untersucht:

- In einer eindimensionalen Näherung (in Erstarrungsrichtung) ergibt sich für ein elastisch-perfekt-plastisches Material die klassische Lösung von Weiner und Boley [WB63].
- Wird nur die Ebene senkrecht zur Strangabzugsrichtung betrachtet

(GPS¹¹/EPSC¹²Näherung), so lassen sich mit einem Rechenaufwand, der bereits 1976 darstellbar war [GBW76], 2-dimensionale FEM-Modelle unterschiedlicher Detailkomplexität gewinnen.

- 3-dimensionale Simulationen werden seit 1996 durchgeführt [BDM⁺96], und sind mittlerweile kommerziell verfügbar (THERCAST-Software).

Zur Zeit werden 3-dimensionale Modelle entwickelt, die eine transiente Kopplung aller 3 bei der Primärkühlung relevanten Phänomene beinhalten [KHLT10]:

- Instationäres Strömungsverhalten der Schmelze,
- thermomechanischer Verzug der Kokille und
- Thermomechanik der wachsenden Strangschale.

Als kommerzielles Werkzeug zur Simulation des Stranggießprozesses steht THERCAST zur Verfügung [FCJB09].

7.2.6 Mechanische Daten im Bereich der Erstarrungstemperatur

Notwendige Voraussetzung für die Simulation des thermomechanischen Verhaltens während der Erstarrung ist eine gute Kenntnis der Materialeigenschaften im Bereich der Erstarrungstemperatur und darunter. Hier können teilweise zunächst thermodynamische Datenbanken herangezogen werden, wie das in [Wen11] demonstriert wurde. Ansonsten sei auf die umfangreiche Literatur auf diesem Gebiet hingewiesen [MMM77, Har89, KTAW92, TJN99, HS96], wozu auch die Weiterentwicklung der Messverfahren gehört [BHW96, RTPB11].

In der Regel wird das mechanische Verhalten vereinfacht über die Zugspannungs-Dehnungs-Kurve beschrieben. Für dieses Kapitel wurde dieser Zusammenhang mit den Parametern Materialzusammensetzung, Temperatur und Dehnungsgeschwindigkeit modelliert [Wen11]. Die resultierenden Kurven werden dann für die auftretenden Temperaturen und Dehnraten tabelliert und an den FEM-Löser ABAQUS übergeben.

7.2.7 Wärmeübergang in der Sekundärkühlung

In der Sekundärkühlzone erfolgt die Kühlung hauptsächlich über Spritzwasser und sollte wie in Abschnitt 3.3 [WSW08a] diskutiert behandelt werden, wobei der Einfluss der Verzunderung der Strangoberfläche auf den Wärmeübergang [WSW08b] zusätzlich berücksichtigt werden kann. Das nichtlineare Verhalten des Wärmeübergangskoeffizienten als Funktion der Temperatur (Nukiyama Kurve, Abbildung 3.7) sorgt hier für eine Verstärkung lokaler Inhomogenitäten in der Oberflächentemperatur, was die Auslegung und Regelung des Prozesses erschwert.

Hinzu kommt der Wärmeübergang im Bereich der Stützrollen, wo sich auch Stauwasserbereiche herausbilden können. Hier können Ergebnisse aus der Untersuchung der Film- und Tauchkühlung angewendet werden [JSK92]. Der Wärmeübergang durch den Rollenkontakt wurde bereits experimentell untersucht [AS74, HRP05], wobei es hier eine gewisse Rückkopplung durch den sich ausbauchenden Strang gibt.

¹¹Generalized Plane Strain, siehe beispielsweise [Bla59].

¹²Elasto-Plastic Self-Consistent [TTW94].

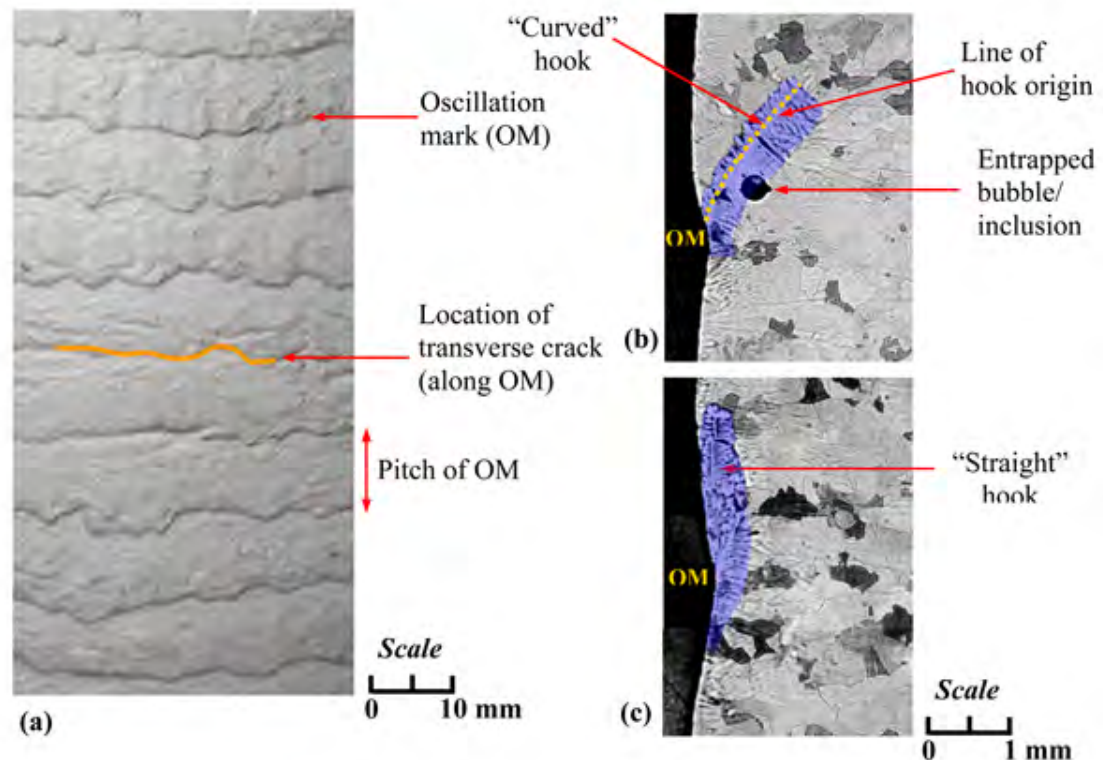


Abbildung 7.4: Oszillationsmarken auf der Oberseite einer Bramme (a), und Schlibilder der zugehörigen Haken (b,c), aus [ST06].

Von dem Versuch der inversen Bestimmung des Wärmeüberganges aus Messungen der Strangtemperatur sei abgeraten, die mögliche Genauigkeit liegt weit unter der von Labormessungen (siehe Kapitel 3), so das sich keine neuen Erkenntnisse ergeben können. Eine genaue Bestimmung der ortsabhängigen Wasserbeaufschlagungsdichte ist jedoch Voraussetzung für eine Validierung der Modelle.

Planare (2-dimensionale) Modelle können bis in den Anfangsbereich der Sekundärkühlung angewendet werden, in dem sich die Kühlung gut über einen ortsabhängigen Wasserbeaufschlagungskoeffizienten beschreiben lässt. Der Spannungs/Dehnungszustand der Strangschale bewegt sich jedoch mit Eintritt in die Sekundärkühlzone schnell aus dem Gültigkeitsbereich der GPS/EPSC Näherung heraus. Phänomene wie die Strangausbuchtung zwischen den Stützrollen oder die durch die räumlich (aus „Strangperspektive“ zeitlich) inhomogene Kühlung verursachten Imperfektionen erfordern dann eine transiente 3-dimensionale thermomechanische Modellierung.

7.2.8 Oszillationsmarken und Hakenbildung

Im Bereich der Meniskusebene wird die anfängliche Herausbildung der Strangschale durch das Verhalten der Gießschlacke und die Kokillenoszillation beeinflusst. Diese Prozessdetails lassen sich mit Hilfe von CFD Modellen beschreiben [RLLM10], wobei eine quantitative Vorhersage sicherlich 3-dimensionale zeitabhängige Rechnungen auf adaptiven Rechengittern erfordert. Um das Verhalten der Gießschlacke korrekt abzubilden sollte auch die komplexe Thermodynamik des Metall-Schlacke-Systems berücksichtigt werden.

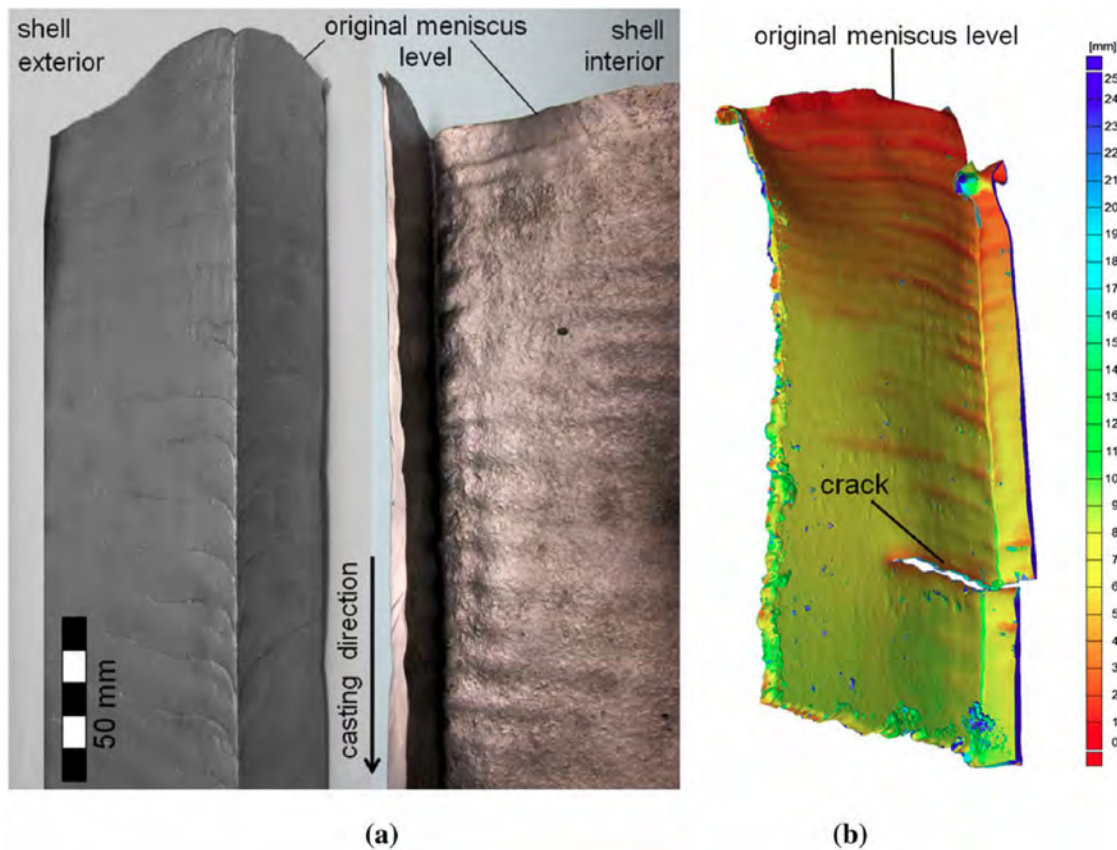


Abbildung 7.5: Durchbruchstrangschale von außen (a, links) und innen (a, rechts), sowie (gegenüberliegende Seite) aus einer Lasermessung, aus [RLMLS12].

Die in Abbildung 7.4 skizzierte Bildung von Oszillationsmarken wurde 1979 plausibel erklärt [Tom79] und kann nach einer Vielzahl von Untersuchungen [TB84, MBS91a, Elf03, BNS⁺05] als weitgehend verstanden angesehen werden [RLMLS12].

Die aus [RLMLS12] reproduzierte Abbildung 7.5 veranschaulicht nicht nur die Phänomenologie sondern demonstriert auch die Vorgehensweise einer detaillierten Analyse von Durchbrüchen und der dabei verbleibenden Strangschalen. Diese Durchbruchschalenanalyse stellt ein wichtiges Werkzeug zur Prozessanalyse und Modellvalidierung dar.

7.2.9 Heißrisse und Versagenskriterien

Bei der Erstarrung können Heißrisse (*hot/solidification cracks*) entstehen [BG33] und zum Austritt von Schmelze führen (*hot tearing*). Um die Heißrissempfindlichkeit eines Werkstoffes zu testen, werden entsprechende Prüfkörper herangezogen (siehe Abbildung 7.6).

Generell können bei der Strangschalenbildung immer kritische Spannungs/Dehnungszustände auftreten, die zu Rissen führen (siehe Abbildung 7.7). Diese Zustände und die dann auftretenden Risse vorherzusagen ist daher ein wichtiger Forschungsgegenstand [VvE72, BS84, YNY⁺91] mit relevanten aktuellen Beiträgen [Cer07]. Die Vorgehensweise besteht aus der experimentellen Untersuchung der mechanischen Ei-

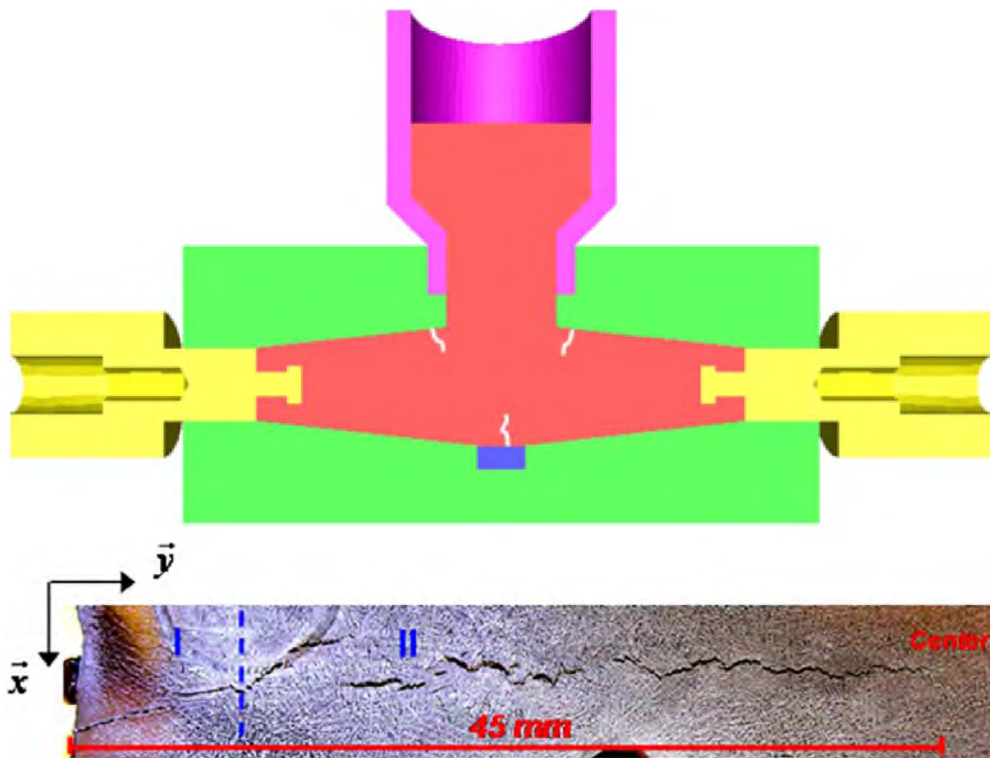


Abbildung 7.6: Makroschliff (rechts) in der transversalen Symmetrieebene bei der Erstarrung eines Prüfkörpers (links), aus [CCB08].

enschaften im Bereich der Erstarrungstemperatur und der Formulierung von Versagenskriterien (*hot tearing criterion*), mit denen thermomechanische Rechnungen ausgewertet werden können. In Zukunft sind direkte Simulationen der Rissbildung und Ausbreitung zu erwarten, die entweder auf vereinfachenden Annahmen [TCCM10] oder einer Weiterentwicklung herkömmlicher FEM Methoden [FB10] basieren.

7.2.10 Anwendungen thermomechanischer Modelle beim Strangguss

Die Anwendung thermomechanischer Modelle mit dem Ziel der Lösung spezifischer Probleme beim Stranggießen von Stahl ist Stand der Technik. Im Folgenden sollen einige Beispiele gegeben werden, wobei die Problemkategorie als Gliederungsmerkmal fungiert:

- **Kokillengeometrie und -konizität (*taper*):**

Die 2-dimensionale Modellierung erlaubt die Optimierung der transversalen Kokillengeometrie, wobei der Effekt verschiedener Schmierstoffe (Gießpulver, Gießöl) ebenfalls zu berücksichtigen ist [PLTS02]. Ziel ist beispielsweise die Vorhersage von Innenrissen (Abbildung 7.7).

Die schrumpfende Schale erfordert zur Vermeidung einer den Wärmeübergang stark beeinträchtigenden Spaltbildung eine (longitudinale) Konizität der Kokille. Diese lässt sich mit thermomechanischen Modellen vorhersagen [LT03a, TO03, LCS08]. Um stark unterschiedliche Güten optimal zu vergießen, wird die jeweils optimale Kokillenkonzität mit Aktoren eingestellt.

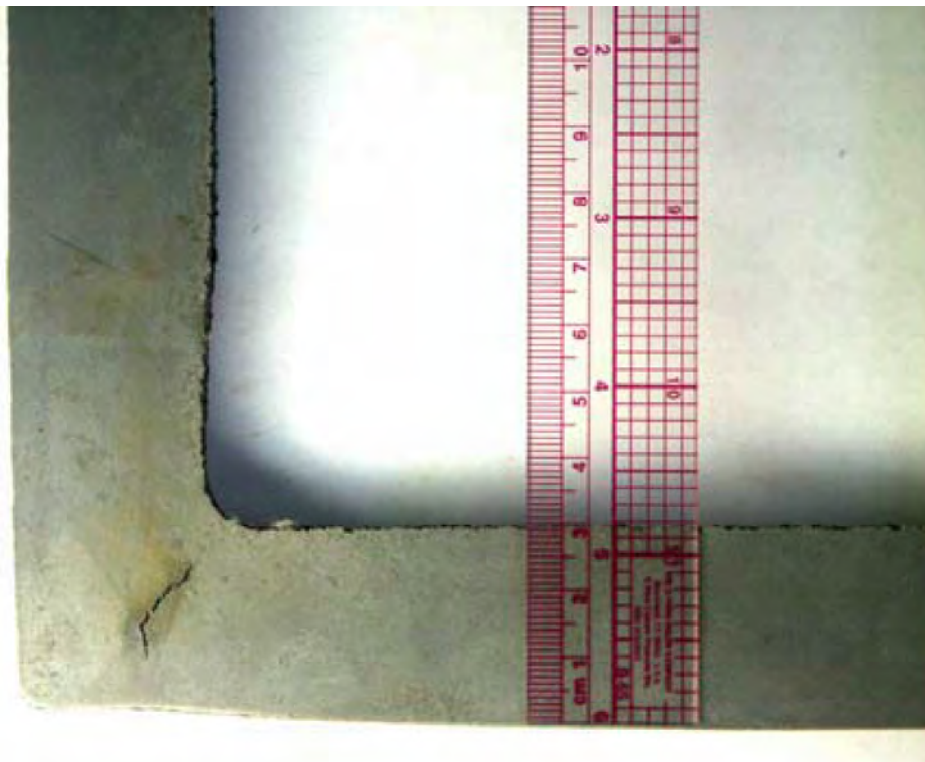


Abbildung 7.7: Innenriss (*off-corner longitudinal crack*) an einer Strangschale (175x175mm Knüppelformat), aus [LT03b].

- **Heißrisse (*hot tearing, hot cracking*):**

Die Heißrisbildung wird in der Regel über eine Auswertung der berechneten Materialzustände mit einem Heißrisskriterium [EK07] vorhergesagt [Cer07].

- **Wärmestauungen und Längsrisse:**

Gießspiegelschwankungen, ungleichmäßige Infiltration des verflüssigten Gießpulvers und andere Faktoren werden zur Erklärung von Störungen der Wärmeabfuhr in die Kokille herangezogen. Dadurch entstehen lokale Bereiche mit höherer Temperatur, was schnell zu einer lokal dünneren Strangschale führen kann. Thermomechanische Modelle zeigen, dass diese *hot spots* wesentlich zur Bildung von Längsrissen an der Oberfläche (*longitudinal facial cracks*) beitragen [KMSB02, FCJB09, HDB11].

- **Ausbauchungen (*bulging*), Biegen und Richten in der Anlage:**

Die Strangausbauchung zwischen den Stützrollen [Wün78] lässt sich ebenfalls über FEM Modelle berechnen [TBB⁺05, PH07]. Für das Biegen und Richten des Stranges in der Anlage sind nicht zwingend voll 3-dimensionale Modelle erforderlich [PCH06], die jedoch durchaus hier verwendet werden [LZJ⁺12].

- **Defektminimierung und endabmessungsnahe Formate:**

Aus der Sicht der industriellen Anwender soll die Simulation Lösungen für betriebliche Probleme liefern oder die Produktion neuer Güten und Formate ermöglichen. Hier geht es dann beispielsweise um die Vermeidung von Längsablenkungen der Strangoberfläche (Regenrinne=*gutter, longitudinal surface depression, off-corner-depression*), die dann für Risse (*sub surface cracks*) verant-

wortlich gemacht werden, die in den folgenden Prozessschritten (Umformen) zu Abplatzungen (*slivers*) führen können [TMZ95]. Hier soll eine Ertüchtigung des Prozesses kostenaufwendige Nachbearbeitungen des Stranges vermeiden helfen.

Thermomechanische Modelle wurden ferner bei der Gestaltung von Kokillen und Prozessparametern im Bereich von Dünnbrammen (*funnel molds*, [Hib09]) und Vorprodukten für Träger (*beam blank*, [CZZ⁺09]) herangezogen.

Die genannten Beispiele demonstrieren, wie sich für die Endanwender eine erfolgreiche Anwendung thermomechanischer Modelle aus einer Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern ergab, die sich dem Qualitätssicherungsprozess der Forschung (*peer review*) unterziehen. Welche konkreten Stellgrößen dem Anwender zur Verfügung stehen um den Stranggiessprozess zu regeln soll im Folgenden mit Hilfe eines eigenen Prozessmodells untersucht werden. Damit wird zugleich die Möglichkeit einer Sensitivitätsanalyse für den Fall eines orts- und zeitaufgelösten Prozessmodells hoher logischer Tiefe demonstriert. Damit kann auch gezeigt werden, dass sich die Modelleigenschaft „singulär“ (siehe Abschnitt 2.10.6) durchaus überwinden lässt.

7.3 Das CCSF2D Prozessmodell

Die physikalischen Grundgleichungen zur Beschreibung des Verhaltens der Strangschale wurden bereits in Abschnitt 4.4.10 bereitgestellt. Für das hier vorgestellte Modell wurde zunächst vom Stand der Technik bei der 2-dimensionalen thermomechanischen Modellierung [Kor09] unter Verwendung der Simulationsumgebung ABAQUS ausgegangen¹³.

Wie an den Ergebnissen in Abbildung 7.10 zu erkennen ist, wird nicht der gesamte Strang modelliert, sondern nur derjenige Bereich der im Laufe der Simulation erstarrt (Details siehe [Kor09]). An der Innenseite wird die Gießtemperatur T_{cast} als Temperaturrandbedingung verwendet. Im Rechengelände Strangschale werden Kräfte und Energieflüsse bilanziert, das komplexe Materialverhalten wird in Abschnitt 7.3.2 beschrieben. Hier verwendet das Modell Daten aus einer kommerziellen Datenbank (TCFE6) und erlaubt so in Bezug auf die Schrumpfung die Simulation aller dort erfassten Stahlgüten.

Der Wärmeübergang zwischen Kokillenoberfläche und der Strangschalenoberfläche wird durch das im nächsten Abschnitt diskutierte eigene heuristische Modell beschrieben.

Die Modellierung des mechanischen Kontaktes erfolgt durch die internen Algorithmen von ABAQUS [Das14, Kor09]. Die Kokille wird als Kupferprofil mit konstanter Dichte ($\rho_{\text{Cu}} = 8920 \text{ kg/m}^3$) und einem rein elastischen Verhalten (E-Modul 115 GPa) beschrieben. Die spezifische Wärme und die Wärmeleitfähigkeit des Kokillennmaterials sind durch eine lineare Temperaturabhängigkeit mit

$$c_{p,\text{Cu}} = 351_{T=0\text{K}} \dots 461.7_{T=1000\text{K}} \text{ J}/(\text{kgK}) \quad (7.1)$$

und

$$\lambda_{\text{Cu}} = 416.5_{T=0\text{K}} \dots 357.8_{T=1000\text{K}} \text{ W}/(\text{mK}) \quad (7.2)$$

¹³Koric hat die Details der Umsetzung in ABAQUS nicht publiziert [Kor09]. Hier sei Herrn Dr. L. Martens [Mar13] für die Unterstützung bei der Arbeit mit ABAQUS gedankt.

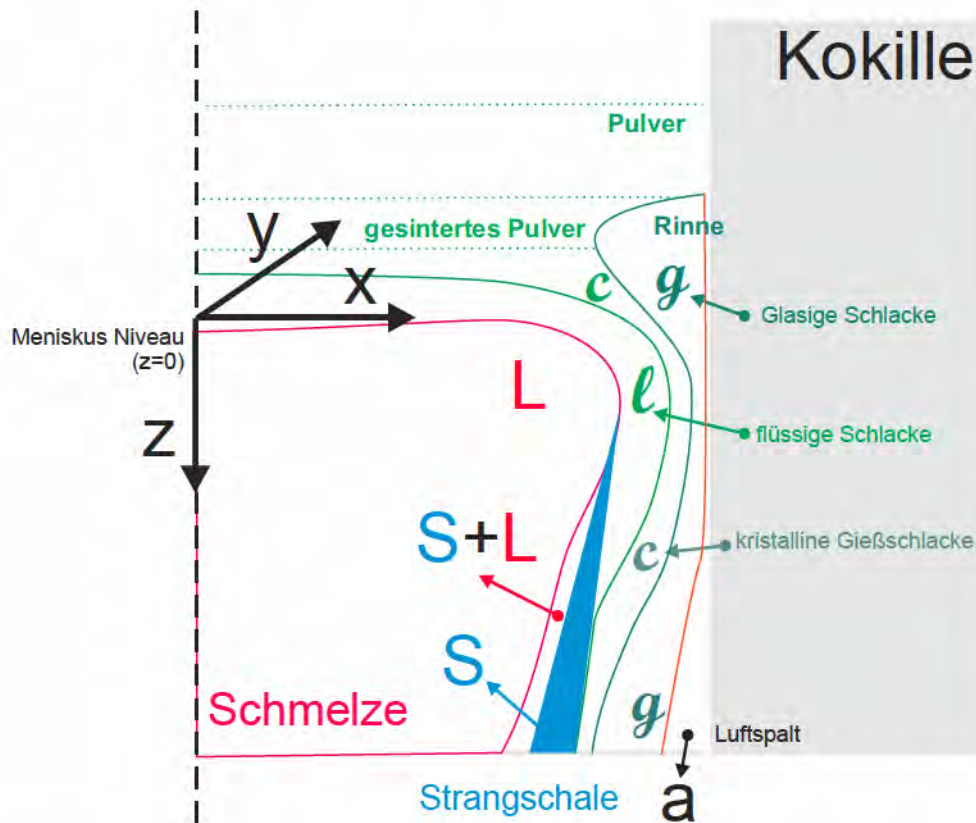


Abbildung 7.8: Definition der in der Kokille auftretenden Phasengrenzen.

gegeben. An der wassergekühlten Außenseite der Kokille wurde als thermische Randbedingung

$$q = \alpha_{\text{Cu-water}} \cdot (T - T_{\text{water}}) \quad (7.3)$$

mit der Kühlwassertemperatur $T_{\text{water}} = 298.15\text{K}$ und dem Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{\text{Cu-water}} = 40000 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ verwendet.

7.3.1 Modellierung des Wärmeübergangs zur Kokillenoberfläche

In Abbildung 7.8 werden die im Meniskusbereich auftretenden Phasengrenzen skizziert. Wie leicht zu erkennen ist, finden insbesondere im Meniskusbereich, zwischen der Außenseite der Strangschale (mit der lokalen Oberflächentemperatur T_s) und der Innenseite der Kokille (mit der lokalen Oberflächentemperatur T_m) komplexe Selbstorganisationsprozesse statt. Diese können (indirekt) über die Wahl des Gießpulvers und die Kokillenoszillationsparameter beeinflusst werden. Ein heuristisches Modell dieser Vorgänge wurde als ABAQUS Unteroutine GAPCON implementiert und liefert dem Solver den jeweiligen lokalen Wärmeübergangskoeffizienten als Funktion der lokalen *Spaltbildungsgeschichte*, der jeweiligen Oberflächentemperaturen T_s und T_m und dem aktuellen lokalen Abstand der Oberflächen. Dazu werden Modellparameter wie die Dicke der Schlackenschicht am Meniskus d_{slag} und die von der Temperatur abhängigen Eigenschaften der Gießschlacke (siehe Abschnitt 7.3.3) eingeführt. Es wurde zudem versucht, auch komplexe Phänomene zu berücksichtigen, z.B. dass die

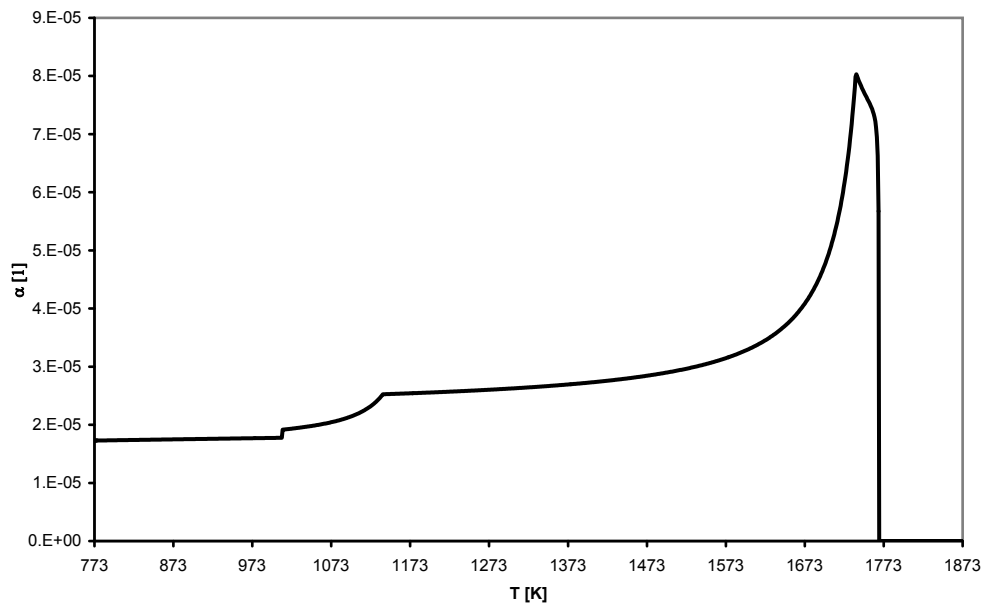


Abbildung 7.9: Thermischer Expansionskoeffizient berechnet aus den TCFE6 Daten (Fe+0.11%C, Referenztemperatur 1767.53K, nach [Wen11]).

Gasspaltbildung erst nach der vollständigen Erstarrung der Gießschlacke (die zudem auch abplatzen kann) einsetzt. Als vereinfachende Modellannahme wurde ein lokal stationärer Wärmefluss durch die Grenzschicht angenommen, womit die energetischen Auswirkungen der Phasenübergänge im Gießpulver vernachlässigt wurden.

Sobald der Strang die Kokille verlässt, entfällt das Kontaktproblem zur Kokille und als thermische Randbedingung wird eine räumlich (d.h. aus der Sicht der sich bewegenden Strangschalenoberfläche zeitlich) variierende Wasserbeaufschlagung (siehe Abschnitt 3.3) verwendet. Dieser Sekundärkühlungsbereich wird im Folgenden nicht näher betrachtet. Es ist anzumerken, dass die Verwendung von Gießöl eine qualitativ andere GAPCON Unterroutine benötigt, die auch wieder den lokalen IHTC¹⁴ berechnet.

7.3.2 Modellierung des Materialverhaltens

Mit der Thermocalc Datenbank TCFE6 stand die Möglichkeit zu Verfügung, die thermodynamischen Daten gängiger Stahlgüten zuverlässig zu berechnen. Aus der sich ergebenden Phasenzusammensetzung lässt sich zudem eine näherungsweise Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des mechanischen Materialverhaltens bei hohen Temperaturen durchführen [HS96].

Mit Hilfe einer speziellen Software wurden Eingabedatensätze für ABAQUS berechnet, die folgendes enthalten:

- Die Wärmeleitfähigkeit der Strangschale als Funktion der Temperatur, basierend auf den jeweiligen Phasenanteilen im Gleichgewicht [Har89].
- Die Wärmekapazität als Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung (Thermocalc, TCFE6).

¹⁴Interfacial Heat Transfer Coefficient.

Eingang	<i>Einheit</i>	<i>Kommentar</i>
T_{cast}	K	Gießtemperatur (Überhitzung)
v_{cast}	m/s	Gießgeschwindigkeit
d_{wall}	m	Kokillenwandstärke
$l_{x,y,z}$	m	Kokillenabmessungen
$\Delta l_{x,y}$	m	Kokillenkonzilität
d_{slag}	m	Schlackenschichtdicke am Meniskus
...	...	Stahlzusammensetzung und Eigenschaften, $f_i(T)$
...	m	Abmessungen des Rechengebietes Strangschale
$\lambda(\text{Phase}, T)$	W/(m K)	Wärmeleitfähigkeit des Gießpulvers
Ausgang	<i>Einheit</i>	<i>Kommentar</i>
$q(\vec{r}, t)$	W/m ²	Wärmestromdichten von der Schale zur Kokille
$T(\vec{r}, t)$	K	Temperaturverteilungen in Schale und Kokille
$u(\vec{r}, t)$	m	Verzerrungen in der Strangschale
$\underline{\underline{\sigma}}(\vec{r}, t)$	Pa	Spannungen in der Strangschale

Tabelle 7.1: Definition des Prozessmodells CCSF2D.

- Die Solidus- und Liquidustemperatur, sowie die Erstarrungsenthalpie (Thermocalc, TCFE6).
- Die Referenzdichte bei $T_{\text{ref}} = T_{\text{solidus}}$.
- Den Wärmedehnungskoeffizienten α_{th} nach Gleichung (7.4) bezogen auf die Referenztemperatur T_{ref} und, basierend auf den Daten zur Dichte im thermodynamischen Gleichgewicht (Thermocalc, TCFE6).
- Die Tabellen zum mechanischen Verhalten als Funktion von Temperatur und Dehnrate [HS96], basierend auf den jeweiligen Phasenanteilen im Gleichgewicht.

Die Wärmeausdehnungskoeffizient¹⁵ $\alpha_{\text{th}}(T)$ wurde für $T < T_{\text{ref}}$ aus den TCFE6 Daten der Dichte im jeweiligen Gleichgewichtszustand über

$$\alpha_{\text{th}}(T) = \frac{\sqrt[3]{\frac{\rho_{\text{ref}}}{\rho(T)}} - 1}{T - T_{\text{ref}}} \quad (7.4)$$

berechnet und ist für eine typische Güte in Abbildung 7.9 dargestellt.

7.3.3 Modellparameter

Nur durch die Definition und Umsetzung einer (möglichst kleinen) Zahl von relevanten Ein- und Ausgängen wird aus einem singulären Modell ein Prozessmodell im Sinne von Kapitel 2. In diesem Falle wurden die in Tabelle 7.1 angegebenen Eingangsgrößen definiert und können ohne Verwendung einer GUI¹⁶ automatisiert verändert werden. Mittels einer automatischen Auswertung werden aus den Orts- und zeitabhängigen Simulationsergebnissen (jeweils typischerweise einige GB) die relevanten Modellausgänge ermittelt:

¹⁵In diesem Fall handelt es sich natürlich um eine Schrumpfung.

¹⁶Graphical User Interface.

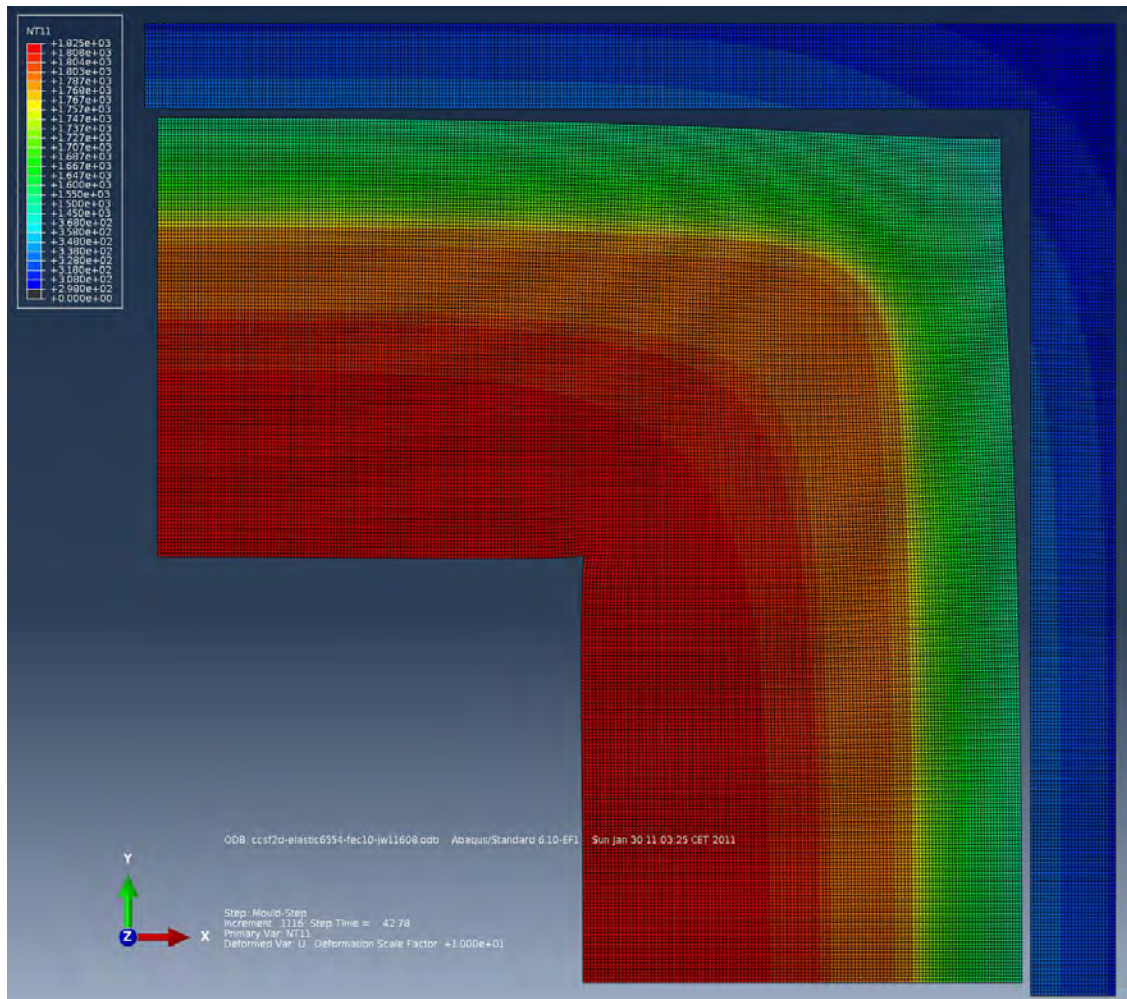


Abbildung 7.10: Berechnete Temperaturverteilung am Kokillenaustritt (Parameter der Schmelze 262 aus [PSBW00], Schrumpfung 10-fach überhöht dargestellt (nach [Wen11])).

- Die maximale Wärmestromdichte (Schmalseite: $q_{x,max}$, Breitseite: $q_{y,max}$) im Meniskusbereich.
- Die mittlere Wärmestromdichte (Schmalseite: $q_{x,avg}$, Breitseite: $q_{y,avg}$).
- Die Wärmestromdichte in Strangmitte am Kokillenaustritt (Schmalseite: $q_{x,end}$, Breitseite: $q_{y,end}$).
- Die Oberflächentemperatur in Strangmitte am Kokillenaustritt (Schmalseite: $T_{s,x,end}$, Breitseite: $T_{s,y,end}$).
- Die Dicke der Strangschale (65% fest) in Strangmitte am Kokillenaustritt (Schmalseite: $d_{ws=0.65,x}$, Breitseite: $d_{ws=0.65,y}$).

7.3.4 Simulationsergebnisse

Die Simulationen liefern die selbe Fülle an Ergebnissen, wie die vergleichbaren Arbeiten aus der Literatur. Abbildung 7.10 zeigt eine Temperaturverteilung in der

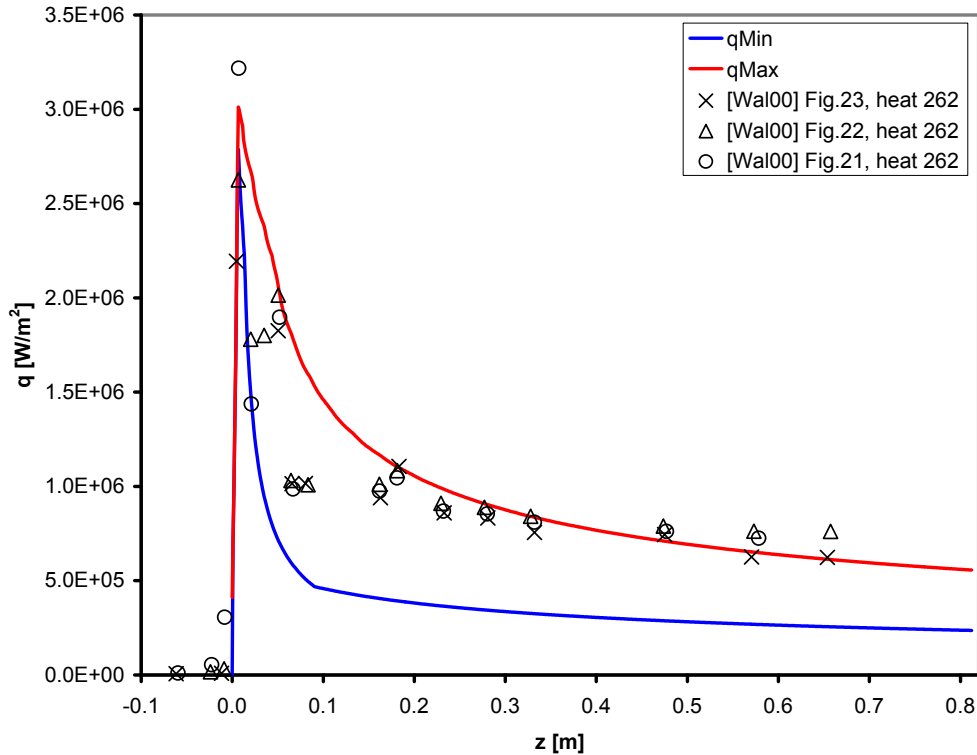


Abbildung 7.11: Wärmestromdichte als Funktion des Abstandes von der Meniskus-ebene (Maximum in der Mitte und Minimum in den Ecken, Messwerte und Parameter nach der Schmelze 262 aus [PSBW00], nach [Wen11]).

Strangschale zum Zeitpunkt des Austrittes aus der Kokille. Die sich im Wesentlichen aus den Schrumpfungen ergebenden Verformungen sind dabei 10-fach überhöht dargestellt. Die Spannungsverteilungen entsprechen qualitativ denen aus der Literatur, wobei unterschiedliche Materialmodelle nur geringe Unterschiede liefern, sofern die thermische Schrumpfung berücksichtigt wird. Die Eigenspannungszustände der Strangschale sind experimentell nur über die Vermessung von Schalen aus Durchbrüchen zu ermitteln. Da derartige Messungen, zum Beispiel mit der Bohrlochmethode, nicht gefunden werden konnten, werden hier auch keine weiteren Daten zu den Spannungsverteilungen publiziert. Damit Spannungsmessungen in Zukunft zur Modellvalidierung herangezogen werden können, ist eine genaue Kenntnis der Geschichte der jeweiligen Strangschale (die Spannungen werden ja bei Raumtemperatur gemessen) notwendig. Eine Validierung des Modells ist zur Zeit nur über die indirekten Wärmestrommessungen in instrumentierten Kokillen möglich.

7.4 Validierung des CCSF2D Modells

Aus dem CCSF2D Modell ergibt sich eine Wärmestromdichteverteilung, die experimentell überprüfbar ist (siehe Abschnitt 7.2.2). Für die Rechnungen an Knüppelformaten wurden dazu die Messergebnisse aus [PSBW00] und für Brammen die Daten aus [MBS91a] herangezogen. In Abbildung 7.11 lässt sich die gute Übereinstimmung

der Simulationsergebnisse mit der Messung erkennen. Die gemessenen Wärmestromdichten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit ($\Delta q \approx 20 \dots 60\%$) mit den berechneten $q_{\max}(z)$ überein, da die Messungen im Bereich der maximalen Wärmeströme (in Strangmitte) durchgeführt wurden. Es ist zudem anzumerken, dass der lokale Wärmeübergang in der Realität durch die Gießschlacke (Abplatzungen) und Inhomogenitäten der Kokillenoberfläche signifikant schwanken kann. Derartige Prozesse können zu ernsthaften Störungen führen, die ebenfalls simuliert werden können [FCJB09]. Der Verbrauch an Gießpulver [SFL⁺04] ergibt sich nicht zuletzt durch dessen Anhaftungen an Oszillationsmarken und anderen Oberflächeninhomogenitäten.

Die Entwicklung der Schalendicke ist – mit relativ großer Messunsicherheit – ebenfalls experimentell überprüfbar. Hier wurden Daten aus [WYO⁺98] herangezogen. Für den Bereich der Aluminium Werkstoffe liegen weitere experimentelle Daten vor [CdSC08]. Eine Validierung wäre auch durch den Vergleich mit Schrumpfungsmessungen [NDE86, HJS88] denkbar, sofern sich diese Experimente rechnerisch genau abbilden lassen.

Eine weitere experimentell überprüfbare Größe ist die Temperatur der Strangoberfläche beim Kokillenaustritt, zu der jedoch keine Daten gefunden wurden (publizierte Messdaten, z.B. [SFF⁺05], liegen in der Regel weit im Bereich der Sekundärkühlung).

Die berechnete Eigenspannungsverteilung in der Strangschale lässt sich ebenfalls experimentell überprüfen, in dem Messungen an Strangschalen aus Durchbrüchen durchgeführt werden. Außer einer Messung an einer Al-Si-Legierung [RWR42] konnten hier jedoch keine publizierten Daten gefunden werden.

Da die Messungen der Wärmeflussdichten – insbesondere im Meniskusbereich – relativ große Unsicherheiten aufweisen, ist eine abschließende Validierung im Sinne von Abschnitt 2.10 nur unter Einbeziehung einer Vielzahl unterschiedlicher Messungen für unterschiedliche Parametersätze möglich¹⁷. Dabei ist zu überprüfen, ob eine Parameteridentifikation dann plausible Werte liefert und inwiefern die zu bestimmenden Parameter durch Laborexperimente eingeschränkt werden können. Der für eine derartige Parametrierung notwendige Simulationsaufwand liegt wesentlich oberhalb des Aufwandes für die im Folgenden präsentierte Sensitivitätsanalyse, ist jedoch darstellbar.

7.5 Sensitivitätsanalyse des CCSF2D Modells

Die nach Gleichung (2.8) normierte lokale Sensitivität – als Differenzenquotient – wurde für zwei typische Anwendungsfälle des Modells berechnet [Wen11]:

- Knüppelstränge (*billet*) mit quadratischem Querschnitt (208x208mm, $v_{\text{cast}} = 1.14$ m/min, 0.10% C, zum Vergleich mit den Daten aus [PSBW00]) und
- Brammen (*slab*) (790x120mm, $v_{\text{cast}} = 0.65$ m/min, 0.07% C, zum Vergleich mit den Daten aus [MBS91a]).

Dazu wurden zunächst, wie in Abschnitt 7.3.2 beschrieben, für die beiden Güten (0.10% C und 0.07% C) die temperaturabhängigen Materialdaten in ABAQUS kompatibler Form generiert. Zur näherungsweise Bestimmung der Sensitivitäten wurden Differenzenquotienten an verschiedenen Stützstellen berechnet. So ergaben sich die in den folgenden Tabellen angegebenen Wertebereiche.

¹⁷Zur Zeit erfüllt wohl nur [PSBW00] die notwendigen qualitativen Anforderungen.

Parameter	Min.	Max.	Δq_{\max}	Δq_{avg}	Δq_{end}	$\Delta T_{\text{S,end}}$	$\Delta d_{\text{ws}=0.65}$
Δx^1	400 μm	1.4 mm	$\pm 0.5\%$	$\pm 0.8\%$	$\pm 0.3\%$	$\pm 0.2\%$	$\pm 0.4\%$
$\Delta T_{\max}/\Delta t^2$	1 K	8 K	$\pm 0.1\%$	$\pm 0.1\%$	$\pm 0.1\%$	$\pm 0.1\%$	$\pm 0.1\%$
Δt_{out}^3	50 ms	250 ms	$\pm 0.5\%$	$\pm 0.5\%$	$\pm 0.4\%$	$\pm 0.2\%$	$\pm 0.4\%$

¹ Größe der finiten Elemente.

² Maximale Temperaturänderung pro Zeitschritt.

³ Zeitintervall für die Auswertung.

Tabelle 7.2: Berechnete maximale numerische Sensitivitäten \tilde{s} beim Knüppelstrangguss [Wen11].

7.5.1 Sensitivität bezüglich der numerischen Parameter

Jede numerische Rechnung erfolgt mit einer endlichen Zeitschrittweite und auf einem räumlich diskretisierten Rechengebiet. Bei der Lösung von partiellen Differentialgleichungen kann dabei in der Regel keine *a priori* Rechengenauigkeit vorgegeben werden¹⁸. Der Effekt dieser endlichen numerischen Auflösung findet sich in Tabelle 7.2. Dabei ist zu beachten, dass die verwendeten FEM-Rechnetze bereits an den interessanten Stellen höher aufgelöst waren (Δx -Zeile) und der Zeitschritt über eine maximale Temperaturänderung im Rechengebiet vorgegeben wurde (ΔT_{\max} per Δt -Zeile). Der Δt_{out} -Parameter ergibt sich aus der Beschränkung der Datenausgabe um die Berechnung der Ausgabedaten zu beschleunigen, da die internen Zeitschritte recht klein sind. Es ergeben sich keine signifikanten Einflüsse der genannten numerischen Parameter auf die experimentell überprüfbaren Ausgangsgrößen.

Die logische Tiefe (Rechenzeit) hängt stark von der mechanischen Modellierung ab. Für die meisten messbaren Ausgangsparameter reicht eine ideal-plastische oder auch nur rein elastische Rechnung aus.

7.5.2 Sensitivität bezüglich der Prozessparameter

Die rein experimentelle Untersuchung der Einflüsse von Prozessparametern scheidet oft an der Streuung von Kontrollparametern und Messdaten sowie der begrenzten Prozessinstrumentierung. Diese Schwierigkeiten können bei numerischen Rechnungen vermieden werden.

Die berechneten Sensitivitäten der wesentlichen messbaren Ausgangsgrößen bezüglich der wichtigsten Konstruktions- und Betriebsparameter finden sich für das Knüppelformat in Tabelle 7.3 und für das Brammenformat in Tabelle 7.4.

Die maximale Wärmestromdichte q_{\max} findet sich immer im Bereich des Meniskus und ihr Wert reagiert empfindlich auf die Temperaturrandbedingung für den flüssigen Stahl an der Innenseite des Rechengebietes. Erhöht sich diese Gießtemperatur um 1% (18K), so wird q_{\max} sich um bis zu 1.5% erhöhen, die durchschnittliche Wärmestromdichte wird sich um mindestens 5% erhöhen, was in einer um bis zu 10% verringerten Strangschalendicke resultiert.

Eine signifikante Erhöhung des integralen Wärmestroms in Richtung Kokille erscheint auf der Basis dieser Daten nicht möglich, da eine Verlängerung der Kokille

¹⁸Das NDSolve Modul von Mathematica erlaubt zwar eine Vorgabe der gewünschten Genauigkeit, deren Realisierung über eine Anpassung des räumlichen Gitters dann jedoch zu einem inakzeptablen Aufwand führt.

\tilde{s} für	Δq_{\max}	Δq_{avg}	Δq_{end}	$\Delta T_{\text{S,end}}$	$\Delta d_{\text{ws}=0.65}$
$C\%$ ¹	+0.6%	+6%	+6%	-0.1%	+13%
$d_{\text{mould-wall}}$ ²	-0.3%	-0.2%	< $\pm 0.1\%$	< $\pm 0.1\%$	< $\pm 0.1\%$
l_{mould} ³	< $\pm 0.1\%$	-2%	-53%	-1.3%	+62%
T_{cast} ⁴	+150%	$\approx +500\%$	$\approx +500\%$	+12%	$\approx -1000\%$
v_{cast} ⁵	-2%	+5%	+47%	+0.7%	-32%
$\alpha_{\text{Cu-water}}$ ⁶	< $\pm 0.1\%$	-0.2%	< $\pm 0.1\%$	< $\pm 0.1\%$	< $\pm 0.1\%$
d_{billet} ⁷	+3%	-4%	-7%	-0.2%	+22%

¹ Kohlenstoffgehalt.

² Abstand Wasser-Kokillenoberfläche.

³ Vertikale Länge der Kokille.

⁴ Gießtemperatur.

⁵ Gießgeschwindigkeit.

⁶ Wärmeübergang zum Kühlwasser [W/(m²K)].

⁷ Knüppelformat.

Tabelle 7.3: Sensitivitäten \tilde{s} beim Knüppelstrangguss [Wen11].

\tilde{s} für	Δq_{\max}	Δq_{avg}	Δq_{end}	$\Delta T_{\text{S,end}}$	$\Delta d_{\text{ws}=0.65}$
$C\%$ ¹	-7%	-1 ... + 2%	$\approx -1\%$	-0.2%	-6%
$d_{\text{mould-wall}}$ ²	-2%	-0.4%	-0.2%	< $\pm 0.1\%$	< $\pm 0.1\%$
l_{mould} ³	< $\pm 0.1\%$	-0.4%	-50%	-1.5%	+31%
T_{cast} ⁴	+120%	+500 ... 2800%	+500 ... 1000%	-14 ... +22%	$\approx -1000\%$
v_{cast} ⁵	-3%	-4%	+28 ... 43%	+1 ... 2%	-40%
$\alpha_{\text{Cu-water}}$ ⁶	+0.6%	-0.2%	< $\pm 0.1\%$	< $\pm 0.1\%$	+0.1%
$d_{\text{slab,wide}}$ ⁷	+3%	-8 ... +5%	-7 ... +32%	-4 ... +8%	+3%
$d_{\text{slab,narrow}}$ ⁷	< $\pm 0.1\%$	-14 ... +0.5%	+9%	-1 ... +1%	+43%

¹ Kohlenstoffgehalt.

² Abstand Wasser-Kokillenoberfläche.

³ Vertikale Länge der Kokille.

⁴ Gießtemperatur.

⁵ Gießgeschwindigkeit.

⁶ Wärmeübergang zum Kühlwasser [W/(m²K)].

⁷ Brammenformat.

Tabelle 7.4: Sensitivitäten \tilde{s} beim Brammenstrangguss [Wen11].

\tilde{s} für	Δq_{\max}	Δq_{avg}	Δq_{end}	$\Delta T_{S,\text{end}}$	$\Delta d_{\text{ws}=0.65}$
$d_{\text{simple-flow}}^1$	+1...3%	+1%	-18...-3%	-1%	$\approx +25\%$
d_{slag}^1	-80%	-13%	-4...-1%	+1...2%	-3%
r_{mould}^2	-13...-4%	-0.6%	-0.3%	+0.14%	-0.3...+1.6%
$T_{L,\text{slag}}^3$	$\pm 0.1\%$	-244%	$\approx -250\%$	$\approx +60\%$	$\approx -135\%$
$T_{S,\text{slag}}^3$	$\approx -280\%$	-78%	$\approx -40\%$	$\approx +16\%$	$\approx -40\%$
$T_{C,\text{slag}}^3$	-13%	-8%	$\approx -6\%$	+1...2%	-3...+17%
$\lambda_{\text{slag,multiplier}}^4$	$\approx +80\%$	$\approx +10\%$	-1...+5%	$\approx -1.5\%$	+4...11%
$\lambda_{\text{slag},T=T_{\text{liquid}}}^4$	$\approx +80\%$	$\approx +10\%$	+1...5%	$\approx -1.5\%$	+6...11%
$\lambda_{\text{slag},T=T_C}^4$	+5%	+1%	+1%	-0.3%	+1...4%
$\lambda_{\text{slag},T=T_{GC}}^4$	$< \pm 0.1\%$	-0.2...+0.7%	$< \pm 0.1\%$	$< \pm 0.1\%$	$< \pm 0.1\%$
$\Delta\gamma_{\text{slag,melt}}^5$	+0...2%	+0.4%	+0.8%	-0.2%	+0...+4%

¹ Dicke des Rechengebietes.

² Oberflächenrauigkeit.

³ Phasenübergangstemperaturen.

⁴ Wärmeleitfähigkeiten bei bestimmten Temperaturen.

⁵ Grenzflächenspannung.

Tabelle 7.5: Externe Parametersensitivitäten \tilde{s} beim Strangguss [Wen11].

(außer zur Erhöhung der Gießgeschwindigkeit) zu diesem Zweck nicht zielführend ist – über die Spritzkühlung sind wesentlich höhere Kühlleistungen zu erzielen. Die berechneten Sensitivitäten stimmen mit praktischen Erfahrungswerten überein.

7.5.3 Sensitivität bezüglich der externen Parameter

Als externe Parameter sollen hier diejenigen Eingangsgrößen betrachtet werden, die keine direkten Stellgrößen darstellen. Dazu gehört die vergossene Güte ebenso wie die Eigenschaften des Gießpulvers oder Modell spezifische Parameter wie die anfängliche Dicke der Schlackenschicht d_{slag} in der Meniskusebene. Diese Sensitivitäten wurden in Tabelle 7.5 zusammengefasst [Wen11].

Die notwendige Dicke des Rechengebietes $d_{\text{simple-flow}}$ ergibt sich aus der maximalen Strangschalendicke und somit aus der maximal zu simulierenden Länge. Dieser Parameter ist modellspezifisch und eher numerischer Natur. Der Effekt von $d_{\text{simple-flow}}$ wird jedoch sicherlich in der Regel durch den Einfluss von T_{cast} überdeckt. In der Realität wird das Strömungsprofil im Flüssigstahl hier für eine räumlich und zeitlich inhomogene thermische Randbedingung sorgen.

Über die Messung von q_{\max} lässt sich d_{slag} bestimmen. Dieser Fit-Parameter wird erst dann unpraktikabel, wenn sich eine signifikante Abhängigkeit von den Prozessparametern (z.B. T_{cast} oder v_{cast}) herausstellt. Damit weisen die Sensitivitäten von d_{slag} auf eine Modellvereinfachung hin, die erst mit steigenden Anforderungen an die Vorhersagegenauigkeit kritisch zu hinterfragen ist, da d_{slag} ja im Rahmen eines CFD Modells durchaus berechnet werden kann [RLLMS10].

Die Berücksichtigung des Wärmeüberganges zwischen der Kupferoberfläche und der angefrorenen Schlackenschicht über einen gedachten Gasspalt mit der Dicke r_{mould} erweist sich als unproblematisch.

Die praktisch oft versuchte Prozessbeeinflussung über die Zusammensetzung des Gießpulvers spiegelt sich in den Sensitivitäten der Gießpulvereigenschaften wieder.

Der (maximale) Wärmestrom in der Meniskusebene lässt sich durch eine Heraufsetzung der Solidustemperatur des Gießpulvers verringern, eine höhere Liquidustemperatur verringert auch die mittlere Wärmestromdichte. So ergibt sich eine mildere Kühlung und ein langsamerer Schalenwachstum. Der konvektive Energietransport in der flüssigen Schlacke wird in diesem Modell über einen Multiplikator $\lambda_{\text{slag,multiplier}}$ berücksichtigt, dessen Sensitivitätsdaten diese Näherung lediglich im Bereich der Meniskusebene als verbesserungswürdig erscheinen lassen. Die Wärmeleitfähigkeiten der Schlackenphasen können hingegen im Rahmen ihrer Messgenauigkeit als hinreichend berücksichtigt gelten.

Oberflächenspannungs- und Kontaktwinkelphänomene zeigen hier nur im Meniskusbereich winzige Effekte, eine Berücksichtigung ist im Rahmen einer Weiterentwicklung der mehrphasigen CFD Modellierung [RLLMS10] denkbar.

7.5.4 Weitere Prozess relevante Parameter

Ein wichtiges Thema bei der Analyse realer Prozesse ist die Rolle unbekannter Parameter und die Korrelationen zwischen den Parametern. Letztere lassen sich in der Regel nur über Hauptachsentransformationen auf Kosten der Anschaulichkeit der Modellparameter vermindern (siehe Abschnitt 2.15.1). Zudem können die quantitativen Unterschiede in den Sensitivitäten das Problem der Parametrierung mittels Betriebsdaten erheblich verkomplizieren, da sich oft mathematisch sehr steife Aufgabenstellungen ergeben.

Bevor versucht wird, Modellparameter aus Betriebsdaten zu gewinnen, sollte immer eine Verbesserung des Modells (weniger Parameter) oder ein Laborexperiment zur Bestimmung der Parameter in Betracht gezogen werden. Dies gilt in diesem Fall zum Beispiel für die Eigenschaften der Gießschlacke.

Ein wichtiger Parameter beim Stranggießen ist die Kokillenkonzität. Das hier vorgestellte Modell erlaubt die Berücksichtigung komplexer Kokillengeometrien, die dann auch rechnerisch optimiert werden können. Dabei ist zu beachten, dass eine Optimierung immer nur für eine (möglichst kleine) Untermenge von Güten und Gießparametern erfolgen kann. Dieses Problem lässt sich durch in die Kokille eingebaute mechanische Aktoren etwas reduzieren.

7.6 Fazit und kritische Diskussion

Die Schalenbildung beim Stranggießen von Stahl stellt einen komplexen nichtlinearen Prozess dar, der nicht zielführend durch ein alle relevanten Phänomene beschreibendes Gleichungssystem und dessen Lösung beschrieben werden kann. Nach einer kurzen Darstellung des umfangreichen Standes der Technik und auf der Basis der Annahme eines ebenen Dehnungszustandes wurde ein thermomechanisches Modell der Strangschalenbildung auf der Basis des FEM Löser ABAQUS vorgestellt. Durch eine separierte Ermittlung der mechanischen Kennwerte als Funktion der Temperatur mit Unterstützung der Thermocalc Datenbank TCFE6 ist das Modell für einen großen Bereich von Stahlgüten geeignet. Es ergaben sich – abgesehen vom Rechenaufwand – keine numerischen Probleme.

Das Modell bildet bereits den Meniskusbereich zufriedenstellend ab, obwohl dieser nicht von der Thermomechanik sondern, nicht zuletzt auf Grund der Kokillenszillation, von den komplexen Wechselwirkungen mit der Gießschlacke geprägt ist. Sobald die Wärmeleitung in der Strangschale und die durch deren Schrumpfung hervorgerufene Gasspaltbildung den Energietransport bestimmen, erlaubt das Modell eine quantitative Berechnung von Form, Temperatur- und Spannungszustand des entstehenden Produktes. Im Gegensatz zu reinen CFD Modellen wird dabei der Wärmeübergang (IHTC) Strangschale-Kokille selbstkonsistent berechnet und muss nicht vorgegeben werden. Diese Rechnung kann auch in der Sekundärkühlzone fortgesetzt werden, wo durch die Spritzkühlung die aufwendige Berechnung eines IHTC entfällt [FCJB09].

Die Sensitivitätsanalyse ergab für die Schalenbildung in der Stranggusskokille folgende Parameterreihung:

1. Die Gießtemperatur ist mit Sensitivitäten bis zu 2800% der wichtigste Stellparameter.
2. Die Liquidustemperatur der Gießschlacke beeinflusst mit Sensitivitäten von bis zu 250% besonders die Wärmestromdichte unterhalb des Meniskusbereiches.
3. Die Solidusemperatur der Gießschlacke beeinflusst mit Sensitivitäten von bis zu 280% besonders die Wärmestromdichte im Meniskusbereich.
4. Die Dicke der anfänglichen Schlackenschicht im Meniskusbereich und die Wärmeleitfähigkeit der flüssigen Gießschlacke beeinflusst die dort auftretende maximale Wärmestromdichte.
5. Die Gießgeschwindigkeit beeinflusst die Wärmestromdichte im unteren Bereich der Kokille und damit die Strangschalendicke am Kokillenaustritt signifikant.
6. Der Einfluss der Kokillenkonzentrationen ist signifikant und es ist somit sinnvoll, die jeweils optimale Konzentration zu ermitteln und einzustellen.

Ein wesentliches Ergebnis der Sensitivitätsanalyse, die hohe Bedeutung der Gießtemperatur, lässt sich durch folgende Überlegung illustrieren: Um eine Erhöhung der Gießtemperatur um 20K dahingehend zu kompensieren, dass die Schalendicke am Kokillenausgang konstant bleibt, wäre es theoretisch erforderlich die Gießgeschwindigkeit um 20% (Knüppel) beziehungsweise 34% (Bramme) zu verringern.

Da die Gießtemperatur hier in Form einer Randbedingung an der Innenseite der Strangschale eingeht, lässt sich deren hohe Sensitivität auch als entsprechend hohe

Sensitivität bezüglich der Strömungsverhältnisse im Flüssigstahl interpretieren. Zumindest lokal können diese zu signifikant dünneren Strangschalen führen und damit den Prozess wesentlich beeinflussen.

In das Modell geht nur die Flüssigstahltemperatur in der Nähe der Strangschale ein, nicht jedoch die Temperatur am Auslass des Tauchrohres¹⁹. Damit bekommt eine Verknüpfung der thermomechanischen Modellierung mit der Strömungsberechnung in der Kokille höchste Priorität für die Weiterentwicklung des Standes der Technik auf diesem Gebiet. Dabei sind die Fluktuationen des Strömungsfeldes und dessen elektromagnetische Beeinflussungsmöglichkeiten zu beachten.

Da das Aufschmelzen und Erstarren der Gießschlacke in dem hier diskutierten Modell nur grob berücksichtigt wird, ist zu überlegen, ob auch eine Kopplung an eine lokal fein aufgelöste Modellierung der Mehrphasenströmung möglich ist.

Ferner ergab die Sensitivitätsanalyse für folgende Parameter nur einen verschwindenden Einfluss auf die Strangschalenbildung:

- Die Dicke der Kokillenwand (Distanz Kühlwasser-Oberfläche) beeinflusst vor allem die thermomechanische Stabilität der Kokille, die hier nicht untersucht wurde.
- Die Länge der Kokille spielt nur eine Rolle für die ferrostatische Stabilität der gesamten Strangschale, die jedoch hier ebenfalls nicht untersucht wurde.
- Der Wärmeübergang zum Kühlwasser (sofern dessen Temperaturerhöhung sich in Grenzen hält).
- Die Wärmeleitfähigkeit der Gießschlacke bei niedrigen Temperaturen.
- Die Grenzflächenspannung zwischen Stahl und flüssiger Gießschlacke.

Das hier vorgestellte Modell [Wen11] demonstriert, wie komplexe orts aufgelöste Simulationsmodelle in praxistaugliche Prozessmodelle transformiert werden können, wobei es in der Regel auf zwei wesentliche Punkte ankommt:

- Das Modell muss alle in der Praxis relevanten Fälle erfassen, was hier durch die Anbindung der Thermocalc Datenbanken ab TCFE6 ermöglicht wurde²⁰.
- Das Modell sollte derart bereitgestellt werden, das nur die relevanten Prozessparameter als Eingangsgrößen und einige wenige messbare Ausgangsgrößen verwendet werden können.

Zusätzlich ist darauf hinzuweisen, das viele Prozessparameter und Phänomene (siehe Abschnitt 7.2) zwar oft einzeln plausibel erklärt, in ihrem komplexen nichtlinearem Zusammenwirken jedoch noch nicht zuverlässig genug durch Modelle vorhergesagt werden können, zum Beispiel:

- Schwingungen und Resonanzen der flüssigen Phasen.
- Plötzliche qualitative Änderungen der Strömungsstrukturen.
- Schlackeneinschlüsse.
- Oszillationsmarken.

¹⁹Submerged Entry Nozzle (SEN).

²⁰Für andere Werkstoffe ist eine Einbindung von FactSage oder Pandat Datenbanken in ähnlicher Art und Weise möglich.

- Innen- und Außenrisse.
- Makroseigerungen, Lunker und Poren.
- Durchbrüche.

Das komplexe nichtlineare Prozessverhalten wurde bereits in [LRLMS12] angesprochen. Die vielen relevanten Phänomene lassen sich nur Schritt für Schritt durch prädiktive Modelle vorhersagen. Um Modelle mit konkreter Vorhersagefähigkeit von auf Fit-Parametern basierenden *a posteriori* Erklärungsmodellen zu unterscheiden ist die hier demonstrierte Sensitivitätsanalyse und experimentelle Validierung von entscheidender Bedeutung.

Das hier beschriebene CCSF2D-Modell lässt sich beispielsweise direkt weiterentwickeln, indem die Ergebnisse mit den Möglichkeiten von ABAQUS automatisiert in Bezug auf ein lokales Materialversagen ausgewertet werden und indem das Modell auch im Bereich der Sekundärkühlung angewandt wird. Zusammen mit einer iterativen Kopplung an ein transientes LES-CFD Modell der Strömungsverhältnisse in der Kokille (und darüber hinaus) und einer Erweiterung auf 3-dimensionale Spannungszustände wäre es möglich eine Alternative zur Verwendung von THERCAST (Firma Transvalor) zu schaffen. Eine Kombination des THERCAST Modells [FCJB09] mit einem mehrphasigen LES CFD Modell (siehe [CTV11, RLLMS10, Raa02]) unter Verwendung des hier vorgestellten Prozessmodellansatzes und – wie hier demonstriert – unter Anbindung thermochemischer Datenbanken stellt ansonsten die sinnvollste *high-end* Weiterentwicklung des Standes der Technik in diesem Bereich dar. Zur Zeit erscheint der Entwicklungs- und Berechnungsaufwand zu hoch zu sein, um ein nicht singuläres Universalmodell des gesamten Stranggussprozesses zu realisieren. Hier bietet sich die Weiternutzung einfacher Wärmeleitungsmodelle (zum Beispiel [GMDF70, LBW74, Rog83, SHW⁺92]) an. Sofern im Bereich der Sekundärkühlung auf die hier verwendete gekoppelte thermomechanische Rechnung verzichtet werden kann, lassen sich aus den gewonnenen Temperaturfeldern auch Spannungszustände berechnen [GBW76]. Im Vergleich zu den ersten Rechnungen vor über 30 Jahren (zum Beispiel [GS79]) lassen sich heute eine Vielzahl von praxisrelevanten Phänomenen mit Hilfe kommerzieller Programmsysteme (THERCAST, ABAQUS, ANSYS, ...) modellieren.

Es ist dabei zur Zeit zielführend mit der Modellentwicklung an ein konkretes Problem, wie zum Beispiel die Oszillationsmarken, anzuknüpfen und dann zu versuchen alle zur Vorhersage notwendigen Phänomene prädiktiv mit zu modellieren. Ein aktuelles Beispiel liefert ein numerisches Modell zur Bildung von Oszillationsmarken [RLMLS12], mit dem ein 35 Jahre altes Erklärungsmodell plausibel verifiziert wurde. [Tom79].

Aus wissenschaftlicher Sicht sollte eine Weiterentwicklung der Berechnungsmöglichkeiten, sowohl in die angesprochene Richtung zunehmender Detailtreue als auch in die hier vorgestellte Richtung einer Nutzbarkeit in Form von Prozessmodellen, immer von der wissenschaftlichen Messung der berechneten Größen begleitet werden. Hier fällt besonders auf, das nur eine Publikation zur Messung von Eigenspannungszuständen in Strangschalen [RWR42] gefunden werden konnte, die sich im Jahre 1942 mit Stranggussblöcken aus einer eutektischen Al-Si-Legierung beschäftigte. Die dort verwendete Methode der Messung von Bohrlochverformungen [Mat32, NLLF85, LSSF96] wird heute ergänzt durch zerstörungsfreie Messverfahren

[IO96]. Das Fehlen publizierter Spannungsmessungen steht im krassen Gegensatz zu den dutzenden von Rechnungen auf diesem Gebiet in den letzten 38 Jahren [GBW76, FCJB09, KHLT10]. Die experimentelle Arbeit auf diesem Gebiet sollte sich nicht nur auf Laborexperimente beschränken, welche jedoch für Ermittlung des grundlegenden Materialverhaltens unabdingbar sind [RTPB11].

Für den Praktiker bleibt anzumerken: Für jede Güte und gibt es einen optimalen Parametersatz aus Gießgeschwindigkeit und Kokillenform. Auf Ausreißer bei der Gießtemperatur ist zu achten, da zu jeder Gießtemperatur eine maximal mögliche Gießgeschwindigkeit gehört. Damit besteht ein Zielkonflikt zwischen dem ökonomisch bedingten Wunsch nach einheitlichen Kokillen für alle Güten und dem Ziel maximaler Produktivität bei Vermeidung von Durchbrüchen. Die Prozessmodellierung kann hier zu einer optimalen Einstellung aller Parameter beitragen, auch indem sie die Probleme visualisiert und so für alle Entscheidungsträger verständlich darstellt.

Kapitel 8

Zonen basierte Prozessmodelle

Non sunt multiplicanda entia sine
necessitate.

(Johannes Poncius)

Die Metapher von Ockhams Rasiermesser¹ ist ein wichtiges Prinzip der wissenschaftlichen Methodik. Hier die Version von Albert Einstein: „*Any fool can make things bigger, more complex, and more violent. It takes a touch of genius—and a lot of courage—to move in the opposite direction*“.

Im vorangegangenen beiden Kapitel 7 und 6 wurde die detaillierte (in der Regel orts aufgelöste) Modellierung diskutiert. Diese versucht im Wesentlichen einen Prozess mathematisch möglichst vollständig zu beschreiben und die aufgestellten Gleichungen dann numerisch zu lösen. Dies führt auf einen hohen Rechen- und Auswertungsaufwand. Die Zonen basierte Prozessmodellierung versucht hingegen durch Vereinfachung in der Modellbildungsphase ein Prozessmodell zu gewinnen, welches die wesentlichen Eigenschaften des Prozesses möglichst effizient wiedergibt. Diese Königsdisziplin der Prozessmodellierung wird in der Regel für den industriellen Einsatz verwendet (zum Beispiel für Online-Modelle) und wird in diesem Kapitel untersucht und (im letzten Abschnitt und Kapitel 9) an Hand von Beispielen demonstriert.

8.1 Die Kategorie Zonenmodell

Entzwei und gebiete! Tüchtig Wort;
Verein' und leite! Beßrer Hort.
Johann Wolfgang von Goethe (1814)

In der Definitionsphase eines Prozessmodells sollten bereits die Systemgrenzen so gewählt werden, das sich beispielsweise eine Bilanz der Stoff- und Energieströme mit einer möglichst kleinen Zahl von Ein- und Ausgängen des Modells gut abbilden lässt. Ist der Prozess nun durch orts- und zeitaufgelöste Modelle zielführend beschreibbar, so lässt sich so ein detailliertes Bild des Prozesses gewinnen (siehe Kapitel 6 und das Beispiel in Kapitel 7). Oft ist jedoch eine Modellvereinfachung möglich und auch notwendig. Diese erfolgt bei Zonenmodellen in der Regel nicht automatisch: Die Diskretisierung wird nicht einer Software überlassen sondern erfolgt nach physikalischen und verfahrenstechnischen Gesichtspunkten. Derartige *Zonenmodelle* lassen sich von den Modellen aus Kapitel 6 grob abgrenzen:

¹Dieses Prinzip wurde oft von Wilhelm von Ockham (1285–1347) angewendet und deshalb nach ihm benannt.

- Im Vergleich zur Anzahl der Diskretisierungselemente bei der numerischen Lösung von partiellen Differentialgleichungen ist die Anzahl der Bilanzräume n_z (Zonen) wesentlich kleiner (zur Zeit $n_z < 100$).
- Die Bilanzräume ergeben sich in der Regel nicht aus einer automatischen Diskretisierung (siehe Abschnitt 8.7), die Modellbildung erfolgt individuell für jede Zone oder Zonenklasse.
- Bei der Zoneneinteilung werden homogene Bereiche (Zusammensetzung und Verhalten) gesucht, deren Interaktion sich möglichst einfach beschreiben lässt und innerhalb derer lokale Details nicht relevant sind. Ziel ist somit eine möglichst grobe Granularität.

In den folgenden Abschnitten werden einige Unterkategorien und Methoden der systematischen Gewinnung von Zonenmodellen diskutiert. Im Allgemeinen dienen Zonenmodelle einer effizienten Vorhersage im Sinne der in Kapitel 2 definierten Modellierziele, die durch vorgegebene Modelleingänge, -parameter und -ausgänge (und deren Genauigkeiten) bestimmt sind. Dem muss sich die mathematische Beschreibung und die numerische Lösung der entsprechenden Differentialgleichungen unterordnen. Modellierungsergebnisse sind dann Algorithmen, wobei die im nächsten Abschnitt beschriebene Unterkategorie einer mathematischen Beschreibung mit anschließender numerischer Lösung eine wichtige Teilmenge darstellt.

	zeitabhängig (dynamisch)	zeitunabhängig (statisch)
Ortsaufgelöstes Modell (DPS ¹)	parabolische oder hyperbolische partielle Differentialgleichungen (PDE)	elliptische
Modell mit konzentrierten Elementen (LPS ²)	Differentiell Algebraische Gleichungen DAE ³ (ICP ⁴ , BVP ⁵)	Nichtlinear AE

¹ *Distributed Parameter System.*

² *Lumped Parameter System.*

³ *Differential Algebraic Equation.*

⁴ *Initial Condition Problem / Anfangswertproblem (AWP).*

⁵ *Boundary Value Problem / Randwertproblem (RWP).*

Tabelle 8.1: Einteilung mathematischer Modelle.

8.2 Mathematische Modellbildung

Durch die Vernachlässigung von Mischformen und algorithmischen Details ist die in Tabelle 8.1 angegebene Einteilung der mathematischen Prozessmodelle möglich.

In der Verfahrenstechnik werden Zonenmodelle auch als *Lumped Parameter Systems* (LPS) bezeichnet (siehe zum Beispiel [HC01, Kap.5]). Dabei werden dann Modelle betrachtet, deren mathematische Struktur differentiell-algebraisch ist (DAE). Ohne die Zeitabhängigkeit gelangt man zu nichtlinearen Systemen algebraischer Gleichungen (AE).

In modernen mathematischen Softwarepaketen (wie beispielsweise *Mathematica*) finden sich bereits Erweiterungen in Richtung einer Verbindung von numerischen Gleichungslösern mit algorithmischen Elementen, die im Fall spezifischer Ereignisse

die zu lösenden Gleichungen modifizieren. Streng genommen liegt die Grenze der mathematischen Modellierung schon immer dort, wo sich die gewonnenen Gleichungen nicht mehr analytisch behandeln lassen und numerische Lösungsverfahren mit beschränkter Genauigkeit und einschränkenden Konvergenzeigenschaften verwendet werden müssen.

In Forschung und Lehre ist es sehr hilfreich, die Gleichungen direkt herzuleiten und zu lösen (siehe zum Beispiel [MM09]). In der chemischen Verfahrenstechnik werden Softwarepakete eingesetzt, die das eigentliche mathematische Modell zunächst vor dem Nutzer verbergen. Erst mit wachsender Modelliererfahrung wird es wichtiger, die der Software zu Grunde liegenden mathematischen Beschreibungen zu verstehen – nicht zuletzt um auch Probleme lösen zu können, die nicht direkt den bei der Softwareentwicklung zu Grunde liegenden Aufgabenstellungen entsprechen. In der Hochtemperaturverfahrenstechnik steht weniger Spezialsoftware zur Verfügung und es ist somit oft erforderlich die mathematische Beschreibung der Zonen selbst zu entwickeln und einer numerischen Lösung zuzuführen. Daher soll im folgenden Abschnitt kurz auf die sich bei der Zonenmodellierung oft ergebenden DAE-Systeme eingegangen werden.

8.3 Differentiell Algebraische Gleichungssysteme

Bei der Entwicklung von Zonenmodellen (*Lumped Parameter Models*) gelangt man in der Regel zu einer mathematischen Beschreibung durch ein System von Differentiell Algebraischen Gleichungen, die dann numerisch zu lösen sind.

Da heutzutage in der Regel zuverlässige Gleichungslöser verfügbar sind müssen die numerischen Aspekte der Prozessmodellierung (siehe beispielsweise [CK06]) hier nicht behandelt werden. Die folgenden Hinweise dienen lediglich dem Verständnis der mathematischen Grundlagen, die für eine erfolgreiche Prozessmodellierung erforderlich sind.

Im besten Fall lässt sich aus Erhaltungsgleichungen für die k Elemente eines Vektors $\vec{y}(t) = \{y_i(t)\}$ in den einzelnen Zonen und mit den zugehörigen Flüssen formal ein System von Differentialgleichungen der Ordnung n

$$G_i \left(t, \vec{y}, \frac{d}{dt}(\vec{y}), \dots, \frac{d^n}{dt^n}(\vec{y}) \right) = 0 \text{ für } i = 1, \dots, k$$

gewinnen. Die Ableitungen höherer Ordnung lassen sich durch die Einführung von Hilfsfunktionen

$$y_{k+1} := \frac{dy_1}{dt}, \dots$$

beseitigen und es ergibt sich ein System von Differentialgleichungen erster Ordnung. Lässt sich G (lokal) nach den Ableitungen auflösen, so ergibt sich mit den Anfangswerten

$$\vec{y}_0 = \vec{y}(t = t_0), \dots, \vec{y}_0^{(n)} = \frac{d^n}{dt^n} \vec{y}(t = t_0)$$

ein Anfangswertproblem von gewöhnlichen Differentialgleichungen.

Sehr unterschiedliche Zeitskalen für die Variation der einzelnen $y_i(t)$ führen auf so genannte steife Systeme mit entsprechenden Schwierigkeiten bei der numerischen

Lösung [BH87]. Oft führen dann weitere Annahmen auf Gleichungssysteme, in denen nicht mehr für alle y_i auch Ableitungen vorkommen. Für diese y_i sind jedoch algebraische Gleichungen zu erfüllen.

Dieser neue Typ von Gleichungssystemen [Pet82] wird als differentiell algebraisch (DAE) bezeichnet und es wird zunächst versucht die Lösungsalgorithmen für gewöhnliche Differentialgleichungen weiter zu verwenden [GP84]. Durch Ableitung nach t lassen sich aus den algebraischen Gleichungen wieder Differentialgleichungen gewinnen. Die minimal dafür nötige Anzahl von Ableitungen wird als Index der DAE bezeichnet (siehe auch [HC01, S.108]). Gleichungssysteme mit einem Index größer als 1 lassen sich durchaus auf solche mit Index = 1 zurückführen [Gea88], wobei eine konsistente Initialisierung der gewonnenen $\tilde{y}_i(t = t_0)$ notwendig ist [Pan88]. Dieses Index-Problem ist in der chemischen Verfahrenstechnik durchaus relevant [GC92] und hat zu automatisierbaren Verfahren geführt [UKM95].

Es stehen sowohl frei verfügbare Softwarewerkzeuge (DAE Tools Project) als auch entsprechende Gleichungslöser in Standardpaketen zur Verfügung. Für eine detailliertere Einführung sei auch auf die Dokumentation von NDSolve im Softwaresystem Mathematica verwiesen.

8.4 Mehrskalenmodelle

In der Prozessmodellierung kann es notwendig werden, mehrere – und durch verschiedene Modelle zu beschreibende – Phänomene auf unterschiedlichen Skalen zu berücksichtigen. Das Konzept der *sukzessiven* Fließbandarbeit lässt sich auch hier anwenden. Es wurde zunächst als globaler Simulationsansatz bezeichnet [Cle85] und gehörte zu den ersten Anwendungen für Supercomputer [Cle88]. So lassen sich aus quantenmechanischen Rechnungen empirische Wechselwirkungspotentiale ableiten, mit denen dann molekular dynamische Simulationen durchgeführt werden können. Aus den gewonnenen Autokorrelationsfunktionen lässt sich die Viskosität des untersuchten Fluids ableiten. Diese wiederum kann für CFD Rechnungen verwendet werden. Ob eine derartige Vorgehensweise sinnvoll ist, hängt natürlich von der experimentellen Zugänglichkeit der benötigten Größen ab.

Dieser Ansatz wird heute als Mehrskalenmodell bezeichnet und meint in der Regel eine serielle Kopplung von Teilmodellen auf verschiedenen Skalen. Ob in die Rechnungen nur Naturkonstanten einfließen (*ab initio*) oder auch gemessene Zusammenhänge (*semi empirisch*) spielt dabei zunächst keine Rolle. Oft werden die kleineren Skalen als fundamentaler betrachtet und es wird versucht mit hohem rechnerischem Aufwand Aussagen (Parameter) für eine Beschreibung auf der nächst höheren Skala zu gewinnen. In vielen Gebieten spielen grundsätzliche Überlegungen zur Interaktion verschiedener Skalen eine wichtige Rolle, wie zum Beispiel in der Strömungsmechanik [FP99, SDT13] oder der Erforschung von Erstarrungsprozessen [WB96].

In Erweiterung der Methodik kann die Kopplung auch *iterativ* erfolgen, beispielsweise durch den Aufruf eines Submodells aus einem CFD-Programm heraus. So konnte beispielsweise [Wen00] die auf einer räumlich und zeitlich kleineren Skala ablaufenden Prozesse in der Plasma-Wand-Wechselwirkung direkt in ein CFD-Modell integrieren (Transferfunktionenansatz) und so die durch Vorgänge an den Elektroden dominierten thermischen Plasmen (Lichtbögen) vorausberechnen.

Nach dem jetzigen Stand der Technik werden in der numerischen Strömungsmechanik (CFD) und bei (thermo-)mechanischen Rechnungen (FEM) die feinskalierten (in der Regel heuristischen) Teilmodelle auf der Basis von benutzerdefinierten Unterprogrammen in die iterative Lösung der Modellgleichungen integriert. Werden zudem bereichsspezifisch verschiedene physikalische Modelle verwendet, so spricht man zusätzlich von *multi-physics*-Verfahren.

In [BABK99] wird der Ansatz weiter diskutiert und am Beispiel der Rissfortschreitung in Silizium demonstriert. Er wird heute auch als heterogene Mehrskalermethode bezeichnet und es wird an unterstützenden Softwarewerkzeugen geforscht [ZJY12].

Es sei jedoch davor gewarnt in derartigen Modellen universelle Problemlösungswerkzeuge zu sehen. Nur mit erheblichem Aufwand gelingt eine theoretische Vorhersage nicht trivialer experimentell überprüfbarer Größen, zum Beispiel in [Wen00]. Die angestrebte Konstruktion meso- oder makroskopischer Phänomene aus mikroskopischen Modellen scheidet nur zu oft an der Zwillingproblematik von Skalen und Komplexität [And72].

Die pragmatische Integration von Heuristiken zur Gewinnung von Rand- und Kopplungsbedingungen in konventionelle FEM oder CFD Modelle ist – wie in Kapitel 7 demonstriert – jedoch eine wichtige Problemlösungsstrategie in der Prozessmodellierung.

Eine weitere Einführung in die Mehrskalmodellierung liefert die Fachliteratur [GKK⁺06, Guo07, WEX⁺07, TTLA10, Hor12].

8.5 Systematiken und Netzwerktheorien

Prozessmodelle bezwecken in der Regel die Vorhersage des Verhaltens eines komplexen Systems. Ein Zonenmodell beschreibt dieses Gesamtsystem durch eine Menge von interagierenden Teilsystemen. Diese Modularität lässt sich systematisieren und grafisch darstellen. Derartige Systemtechniken wurden ab 1958 dargestellt [Pay58, Pay61, FD91].

Eine der Methoden ist die *bond graph* Technik als Verfahren zur grafischen Darstellung dynamischer Systeme, die seit langem auch in der chemischen Verfahrenstechnik eingesetzt wird [AOPC72]. Die Methodik kommt aus der Elektrotechnik und wurde entsprechend an thermodynamische Systeme angepasst [OD71, Ost71]. Zusammen mit der Netzwerktheorie chemischer Prozesse [Gil98b, MMG02, CJM⁺08] bilden diese Systematiken die Grundlage für den andauernden Versuch, die Modellentwicklung zu beschleunigen, zu verallgemeinern und weniger fehleranfällig zu gestalten.

Das im nächsten Abschnitt angesprochene Konzept einer grafischen Benutzeroberfläche als Werkzeug zur Modellgenerierung wird wahrscheinlich in Zukunft auch in der Hochtemperaturverfahrenstechnik Bedeutung erlangen. Die Suche nach einer *Weltformel* der Prozessmodellierung steht jedoch im Gegensatz zum Ziel einer möglichst einfachen Systembeschreibung. Wie bereits diskutiert (siehe Abschnitt 1.1 und [And72]), gehört die reduktionistische Hypothese nicht zu den Paradigmen dieser Arbeit – ebenso wenig wie die unverbindlichen Teile diverser Komplexitätstheorien. Auf eine grundsätzliche Diskussion wird hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen [Mik01, Wes03, Pre10]. Auf den *work flow* der Modellentwick-

lung wird in Abschnitt 8.7 näher eingegangen.

Es ist in der Hochtemperaturverfahrenstechnik üblich (Beispiele finden sich in Abschnitt 8.8), die Prozesse und Anlagen mit Hilfe von Blockdiagrammen darzustellen. Da es sich jedoch in der Regel um hochspezifische Reaktoren handelt, ist die Softwareunterstützung zur Modellgewinnung noch nicht auf dem Niveau anderer Fachgebiete, in denen grafische Benutzeroberflächen zur Modellgenerierung mehr Verbreitung gefunden haben. Dabei ist die Kombination von offenen Modelliersprachen mit GUI-basierten Simulationsumgebungen durchaus zielführend, wie das im folgenden Abschnitt kurz diskutiert wird.

8.6 Softwaresysteme zur Modellbildung

In der chemischen Verfahrenstechnik stehen Softwareumgebungen zur Verfügung, die eine (rekursive) Einteilung des Gesamtprozesses in Teilprozesse oder Zonen und die Generierung von Prozessmodellen unterstützen. In diese Umgebungen werden dann neue Teilmodelle aus der Wissenschaft und neue numerische Lösungsverfahren gepflegt und können entsprechend genutzt werden. Eine weit verbreitete formale Sprache ist *Modelica*, die von Entwicklungsumgebungen wie *Dymola*, *SimulationX* und *SystemModeler* unterstützt wird. In der Praxis sind grafische Benutzeroberflächen zur Sicherstellung einer möglichst kurzen Einarbeitungsphase von großer Bedeutung.

Ein Überblick über die einzelnen Softwaresysteme wurde in [LKKV11] versucht, wobei dort und in diesem Abschnitt die orts aufgelösten Simulationswerkzeuge nicht behandelt werden.

Im Bereich der Regelungstechnik wird oft mit den Produkten von *Mathworks* (*Matlab* und *Simulink*, siehe [Mat14]) gearbeitet. Im Bereich der chemischen Verfahrenstechnik seien die Produkte von *Aspentech* (*Aspen Plus* und *Aspen HYSYS*, siehe [DBT⁺12]) und *ChemStations* (*ChemCAD*, siehe [Che12]) genannt. Hier sind umfangreiche Stoffdatenbanken verfügbar, die jedoch nur selten auch im Bereich der Hochtemperaturprozesse anwendbar sind.

Zu den genannten monolithischen Systemen gehören auch die Produkte von *Wolfram Research* (*Mathematica*, *SystemModeler*). Diese werden ergänzt von Softwareumgebungen mit denen die Ergebnisse der akademischen Forschung in mehr oder weniger offenen Werkzeugen bereitgestellt werden (*grey box* Modelle). Der *Mobatec Modeller* basiert auf bereits genannten Forschungsarbeiten [Wes03] und bietet neben einer grafischen Benutzeroberfläche auch Möglichkeiten zur Anpassung an spezielle Aufgabenstellungen. Das System profitiert von der akademischen Unterstützung durch die Gruppe von Preisig [Pre10].

Im Bereich der durch thermodynamische Gleichgewichte dominierten Prozesse sei auf das Beispiel in Abschnitt 8.8.2 und die Produkte von *GTT* (*SimuSage*, siehe [PHMP07]) hingewiesen.

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik orientiert sich die Modellierung in der Regel am konkreten Prozess, und nur selten sind *universelle* Simulationswerkzeuge anwendbar. Der zunehmende Trend zu geschlossenen Softwaresystemen macht sich die geringen Kosten der Rechnerhardware zu Nutze. So können spezifische Modelle trotz einer extrem hohen verborgenen Komplexität für den Benutzer zufriedenstellende Lösungen liefern.

Für die Wissenschaft sind im Wesentlichen transparente und systemunabhängige Modellierungsumgebungen interessant. Die Wissenschaft soll möglichst transparente Modelle liefern, deren Ziel es sein muss, einen Prozess mit möglichst wenigen relevanten Kontrollparametern zu beschreiben. Nur so ergibt sich ein besseres Prozessverständnis, welches dann eine signifikante Verbesserung der Prozesse und damit der Produkte ermöglicht. Vollautomatische Werkzeuge dienen mehr der kommerziellen Nutzbarmachung von Know-How ohne dessen Offenlegung. Diese können damit einen *return on investment* für die Forschungsinvestitionen liefern.

Die geeigneten Softwarewerkzeuge sollten erst in der Phase der Modellimplementierung ausgewählt werden. Werden die vorhandenen Softwaresysteme ohne Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen eingesetzt, so beruht ein Erfolg weniger auf den Fähigkeiten des Softwareanwenders als auf der Tatsache, dass die Entwickler der Softwaresysteme diese bereits für eine spezifische Anwendungsklasse angepasst und optimiert haben.

8.7 Leitfaden zur Modellgewinnung und Zoneneinteilung

Da wir uns bei der Modelldefinition in Abschnitt 2.1 nicht auf eine spezifische Formulierung oder Implementierung des Gesamtmodells festgelegt haben, sind wir auch in der Wahl der Teilmodelle und damit der Modellzonen nicht beschränkt. Es sind zunächst einige triviale Gesichtspunkte bezüglich der Realisierung zu berücksichtigen:

- Der Implementierungsaufwand ist zu minimieren.
- Die Wiederverwendbarkeit der Teilmodelle ist zu maximieren.
- Der Anpassungsaufwand für die Werkzeuge ist zu minimieren.
- Alle an der Implementierung Beteiligten sollten ein Grundverständnis für das gesamte Modell entwickeln können.

Der Trend zu Modellen, die für den Nutzer nicht transparent sind, kann durch die Qualitätssicherungsverfahren aus Kapitel 2 entschärft werden. So lassen sich komplexe und spezifische Modelle zu vertretbaren Kosten realisieren. In [Tra01, Wes03, Pre10] werden Systematiken der Modellgewinnung dargestellt.

Der folgende Leitfaden berücksichtigt die Erkenntnisse aus Kapitel 2 und liefert eine Empfehlung für die Vorgehensweise bei der Modellentwicklung (*workflow*):

1. Skizziere den Prozess und definiere die *Systemgrenzen*.
2. Lege die *Modellierziele* und die zugehörigen Ein- und Ausgänge des Modells fest (siehe Abschnitt 2.1).
3. *Hauptaufgabe des Prozessmodellierers*:
Lege die physikalische *Topologie* fest: Hier wird der Prozess (rekursiv) in Teilsysteme zerlegt, die die Systemgrößen (Stoff, Energie, ...) beinhalten.
4. Definiere die Inhalte und *Wechselwirkungen* der Teilsysteme:
Hier werden die im System vorhandenen Spezies und deren Umwandlung beschrieben (Kapazitäten, Transport und Stoffumwandlung). Minimiere die Zahl der inneren Zustandsvariablen ($\rightarrow 3$). Damit ist durch Punkt 3 und 4 die *Granularität* des Modells im Detail festgelegt.

5. Untersuche die *a priori* bestimmbare quantitative *Relevanz* der Modelldetails und vereinfache nach Möglichkeit ($\rightarrow 2.$).
6. Überprüfe die *Messbarkeit* der Ein- und Ausgänge des Modells ($\rightarrow 2.$).
7. Generiere die mathematischen *Modellgleichungen*, Anfangs-, Rand- und Nebenbedingungen. Überprüfe die Freiheitsgrade des Modells (siehe [HC01, S.104]).
8. Spezifiziere die enthaltenen *Regelkreise*, Adaption- oder Selbstorganisationsphänomene².
9. Generiere experimentell überprüfbare oder analytisch lösbare *Spezialfälle* um das Modell zu testen (*Modellverifikation*).
10. Definiere die *Softwareumgebungen* für das Modell.
11. Implementiere das Modell (siehe Abschnitt 2.17).
12. Teste das Modell und untersuche seine *Komplexität*.
Ist das Modell singulär (siehe Abschnitt 2.10.6)?
13. Führe eine *Sensitivitätsanalyse* durch (siehe Abschnitt 2.7).
14. Führe eine *Parametrierung* durch (*model fitting*, siehe Abschnitt 2.8).
15. Versuche eine *Modellvalidierung* (siehe Abschnitt 2.10).
Lässt sich das Modell falsifizieren?
16. Untersuche die *Modelleigenschaften* (siehe Abschnitt 2.12).
17. Transformiere das Modell in einen dokumentierten und wiederverwendbaren Zustand, einschließlich einer Automatisierung der Punkte 9. und 12.-16.

Es ist offensichtlich, dass die Prozessmodellentwicklung ein iterativer Prozess ist, sowohl in Bezug auf die Iterationen innerhalb der oben genannten Liste, als auch in Bezug auf die Tatsache, dass sich komplexe Modelle nur gewinnen lassen, wenn vorher möglichst viele Teilmodelle durch Messungen validiert wurden. In der Wissenschaft ist die Suche nach der einfachsten Beschreibung, die eine bestimmte Vorhersage innerhalb einer bestimmten Genauigkeit ermöglicht, immer das Hauptziel. Auch in der industriellen Praxis können Modelle zur Vorhersage komplexer Phänomene oft nicht durch die Anwendung von Standardsoftware generiert werden. Somit ist eine schrittweise Modellevolution mit Elementen der wissenschaftlichen Qualitätssicherung notwendig.

Man beachte zudem die für den Prozess relevanten Zeitskalen und dass eine kinetische Beschreibung aller im Prozess vorkommenden Reaktionen und Transportprozesse in der Regel entsprechende Laborexperimente zur Gewinnung der benötigten Koeffizienten erfordert – nicht alle benötigten Zusammenhänge lassen sich in der Parametrierungsphase des Gesamtmodells gewinnen.

Bei der Festlegung einer geeigneten Topologie (Punkt 3.) und der entsprechenden Granularität können die folgenden Fragen und Kriterien helfen:

- Enthält der Prozess Teilprozesse, für die bereits Prozessmodelle existieren?
- Können Bereiche als perfekt gemischte Zonen betrachtet werden?

²Komplizierte Modelle enthalten viele Einzelteile, *komplexe* Modelle enthalten auch adaptive Teile.

- Können für einzelne Bereiche konstante Strömungsmuster festgelegt werden?
- Enthält der Prozess räumliche Bereiche mit ähnlicher Zusammensetzung und Temperatur?
- Enthält der Prozess Reaktionszonen und Transportzonen, durch die sich Transport und chemische Umsetzungen trennen lassen?
- Enthält der Prozess Teilbereiche, die sich orts- und zeitaufgelöst mit vorhandenen Werkzeugen untersuchen lassen³?
- Lassen sich Teilmodelle abspalten, die einzelne Ausgänge des Prozessmodells liefern?

Entsprechen die Zonen einheitlich beschreibbaren Teilsystemen, so lassen sich für diese wiederverwendbare Modelle entwickeln. Solche Teilsysteme sind beispielsweise:

- Gut durchmischte Bereiche (Rührkessel).
- Bereiche im thermodynamischen Gleichgewicht.
- Bereiche mit einer Phase, jedoch räumlich variierenden Eigenschaften.
- Bereiche mit einem einheitlichen Systemzustand (nicht nur Aggregatzustand, siehe Tabelle 4.1).
- Bereiche in einem stationären Systemzustand.
- Bereiche, in denen Populationsverteilungen relevant sind [Ram00].
- Bereiche, die durch spezielle Modellieretechniken gut beschreibbar sind.

Sind für einzelne Zonen physikalisch basierte Modelle möglich, so werden diese durch Aufstellung von Bilanzgleichungen beschrieben (siehe Kapitel 4 und 5, sowie entsprechende Lehrbücher [Den86, SEB88, SNR90, IIW00, HC01, ME10]):

1. Aufstellung der Massenbilanz, in der Regel enthalten in der
2. Aufstellung der Stoffbilanzen (Komponenten, chemische Elemente):
Hier ist besonders auf eine Beschreibung zu achten, die keine Ergebnisse antizipiert, beispielsweise durch eine Beschränkung auf bestimmte Reaktionswege.
3. Aufstellung der Energiebilanz:
Hierbei sind konvektive Energieflüsse, Wärmeleitung, Strahlung, mechanische Arbeit (Förderenergie, Volumenänderungen, Ein- und Ausströmung) und elektromagnetische Energieströme zu berücksichtigen.
4. Aufstellung der Entropieströme (siehe Abschnitt 4.3.13 und [KBJG10]).
5. Aufstellung der Impulsbilanz (falls relevant).
6. Aufstellung elektromagnetischer Erhaltungsgleichungen (falls relevant).
7. Aufstellung weiterer relevanter Mengenbilanzen (\$...€).

³Durch eine ortsaufgelöste FEM oder CFD Berechnung kann im Einzelfall der verbleibende experimentelle Aufwand minimiert werden.

Die Bilanzen sind in der Regel nichtlinear miteinander verbunden und es sollte nach Möglichkeit auf eine gute mathematische Beschreibung des Gesamtsystems hingearbeitet werden. Vor einer Implementierung für eine Online-Anwendung können Prototypen in Umgebungen wie **Mathematica** eine schnelle Überprüfung der Umsetzbarkeit ermöglichen. Es kann durchaus Sinn machen, einzelne Bilanzen summarisch für eine Teilmenge der Modellzonen aufzustellen, wodurch die Abgrenzung der Zonen allerdings nicht anschaulicher wird.

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik haben sich die folgenden Konzepte zur Modellvereinfachung bewährt:

- Stoff- oder Systemeigenschaften werden als konstant betrachtet.
- Das Volumen eines Teilsystems oder der Systemdruck werden als konstant angenommen.
- Es existieren transportbestimmte Zonen und Bereiche (oft Grenzflächen), in denen sich schnell ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht einstellt.
- Komplexe Phänomene lassen sich im Labor nachbilden und dann einfacher modellieren (siehe Kapitel 3, wo ein *zur Zeit nicht berechenbarer* Wärmeübergang durch eine einfache und messbare Korrelation beschrieben wurde).
- Wenn sich Teilprozesse selbst organisieren und damit auch nur begrenzt und indirekt beeinflussbar sind, so bietet sich eine Beschreibung über Teilmodelle und Transferfunktionen an, zum Beispiel das in Kapitel 7 verwendete Modell für den Wärmeübergang zwischen Kokilloberfläche und Strangoberfläche.
- Phänomene auf sehr kleinen (auch schnellen) oder sehr großen (auch langsamen) Zeitskalen können nicht immer im Detail modelliert werden (Steifigkeit der resultierenden Gleichungen). Annahmen über Skalen und Größenordnungen führen zu Modellvereinfachungen (kleine Kapazitäten, schneller Transport, schnelle Reaktionen).

Ganz wichtig ist eine flexible Modellierung der einzelnen Zonen. Während bei der orts aufgelösten Modellierung aus Kapitel 6 eine kleine Zahl von universellen Modellen mit einer jeweils recht großen Zahl von Diskretisierungselementen (finite Elemente oder Volumen) verwendet wird, sind bei der Zonenmodellierung individuelle Teilmodelle gefragt, die von Zone zu Zone stark differieren können und oft prozessspezifisch sind.

Der wichtigste Teil der Entwicklung von Zonenmodellen ist die Suche nach einer möglichst kleinen Menge an beherrschbaren Zonen und deren Beschreibung. Hier spielen die Modellierziele eine wesentliche Rolle: Es kann postuliert werden, dass für jede Menge an Zielgrößen (jeweils inklusive gewünschter Genauigkeit) eine minimal notwendige Menge an Modellzonen existiert.

Durch eine schrittweise Modellverbesserung lässt sich oft die Genauigkeit steigern oder es lassen sich neue Ziele hinzufügen (inkrementelle Evolution). Es gibt jedoch auch immer Modellierziele und Genauigkeitsanforderungen, die sich mit Zonenmodellen zunächst nicht erreichen lassen. Hier helfen dann Systemtheorie und orts aufgelöste Modelle weiter. An der automatischen Generierung von Zonenmodellen aus orts aufgelösten Modellen wird geforscht, zum Beispiel in der Gebäudesimulation [MWWS02]. Hybride Modelle verbinden orts aufgelöste Modelle mit der

Zonenmodellierung [BMP04, BM04] um den Rechenaufwand in Grenzen zu halten, zum Beispiel bei Verbrennungsmotoren [BAF⁺05].

8.8 Beispiele Zonen basierter Modelle in der Hochtemperaturverfahrenstechnik

In der Hochtemperaturverfahrenstechnik kann noch nicht von einer etablierten und regelmäßig angewendeten Modellgewinnungsmethodik gesprochen werden. Beispiele aus der wissenschaftlichen Literatur sind insofern problematisch, als die für viele relevante Prozesse mit hohem Aufwand entwickelten Modelle in der Regel bisher nicht offengelegt wurden. Erfahrungsgemäß führt jedoch nur eine Diskussion unter unabhängigen Wissenschaftlern zu einem Qualitätsniveau oberhalb der wissenschaftlichen Aufmerksamkeitsschwelle. In diesem Abschnitt wird auf einige Arbeiten hingewiesen, die sowohl für den aktuellen Stand der Technik relevant sind als auch einen hinreichenden Offenlegungsgrad aufweisen. Der Stand der Technik soll daher hier über die historische Entwicklung eingeschätzt werden.

8.8.1 Historische Entwicklung

Jahr	Quelle	Prozess/Meilenstein	T-Bereich [°C]
1963	[Peh63]	Kupolofen (Thermochemie)	100...1300
1965	[HS65]	Rohrofen (Temperatur & Strahlung)	538...2240
1970	[AM70b]	BOF / LD-Konverter	1200...1700
1972	[MOT72]	FeSi smelting	1500...3000
1984	[RDO84]	Reaktionskinetik (Metall/Schlacke/Gas)	1400...1600
1990	[Sax90]	Hochofen	500...2000
1990-	[EH90]	Software: CHEMSAGE/CHEMAPP	
1995-	[KK95]	RH-Anlage (dynamisch)	1600
2002-	[NCKJ02]	EAf (online)	100...1700
2004-	[MTMH04]	BOF (dynamisch, CHEMSAGE)	1200...2600
2004	[KZBH04]	Drehrohrofen (Zement, ASPENPLUS)	150...1500
2007-	[PHMP07]	Software: SIMUSAGE	
2011-	[Jun11]	RH (METSIM)	1600
2011	[SPG11]	Drehrohrofen (Zement, MPC)	150...1500

Tabelle 8.2: Einige Meilensteine der Zonen-basierten Modellierung von Hochtemperaturprozessen.

Schon früh diente eine Aufteilung in einzelne Zonen als Hilfsmittel bei der Entwicklung von Prozessmodellen. Ziel war zunächst die Gewinnung von Differentialgleichungen durch den Grenzübergang zur Zonengröße 0, zum Beispiel bei der Modellierung des Wärmeübergangs durch Strahlung [HC58]. Später wurden erste Flammenmodelle [LE63] und reaktionskinetische Modelle für Analogcomputer [BK64] dargestellt. Die Untersuchung von Strahlungstransportproblemen führte auf numerische Verfahren, die den zu untersuchenden Reaktor in n_z Zonen aufteilen [Nob75].

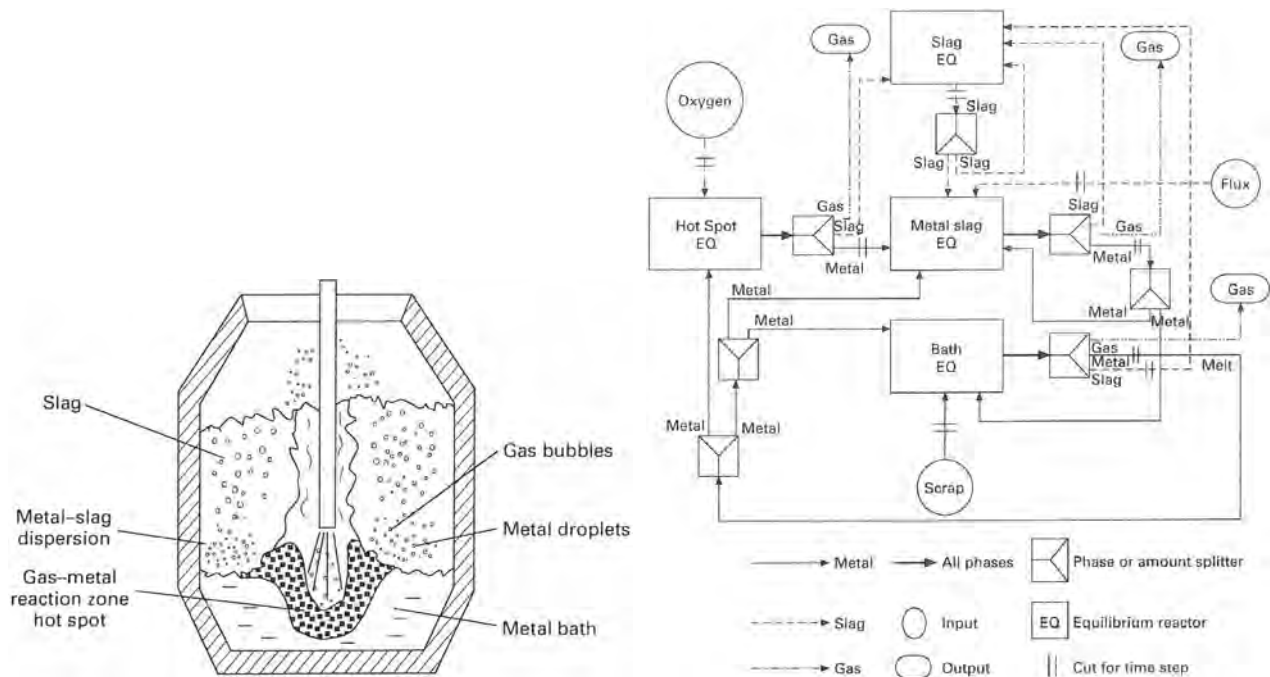


Abbildung 8.1: Der LD Konverterprozess (BOF, links) und ein Schema des Prozessmodells (rechts); aus [Meh11].

Zonenbasierte Prozessmodelle beinhalten zum einen die Kernaufgabe jeder Modellbildung, die Vereinfachung, und zum anderen eine Erweiterung der klassischen mathematischen Modellierung, in dem auch direkt als Algorithmus formulierte Modellbestandteile zugelassen werden (*event-handling*).

Eine Übersicht für den Bereich der Stahlindustrie liefert beispielsweise [Mat95]. In Tabelle 8.2 wurde nun versucht die historische Entwicklung im Bereich der Hochtemperaturprozesse durch einige Meilensteine, zu denen wissenschaftliche Publikationen vorliegen, darzustellen. Während im Falle der orts aufgelösten Modelle die Aktivitäten über entsprechende Publikationen verfolgt werden können (siehe Abschnitt 6.5 und Tabelle 6.1), ist der Stand der Technik im Bereich der Zonenmodelle eher proprietär als wissenschaftlich nachvollziehbar. Da die Prozesse oft durch komplexe thermodynamische Gleichgewichte innerhalb der Zonen und den Transport zwischen den Zonen bestimmt werden, spielt die verwendete Thermodynamiksoftware eine große Rolle. Hier gibt es mit PANDAT, THERMOCALC, FACTSAGE und den Produkten von GTT allgemein verfügbare Softwaresysteme, die in einigen Modellen verwendet werden. Als Beispiel dient im folgenden Abschnitt die Blasstahlerzeugung (BOF) im Konverter.

8.8.2 Ein Prozessmodell für den LD-Konverter

In [TMMH99, MTMH04, MGMH08] findet sich ein Prozessmodell mit wenigen Zonen, in denen eine hochkomplexe Thermodynamik berücksichtigt wird. Der links in Abbildung 8.1 skizzierte Prozess zeichnet sich durch eine komplexe Wechselwirkung der beteiligten Phasen, Festkörper (Schrott), Schmelze, flüssige und feste Schlacke und Gas aus. Eine Beschreibung mit den Methoden der CFD erlaubt die Analyse einzelner Phänomene (siehe zum Beispiel [OKSE07, EHT⁺08]), nicht jedoch eine

Vorhersage des Prozessverlaufs. Hier ist die rechts in Abbildung 8.1 skizzierte Beschreibung durch 4 Gleichgewichtsreaktoren und deren Kopplung zielführend. So lässt sich der berechnete Verlauf der Zusammensetzung von Schmelze und Schlacke in eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten bringen [Meh11]. Ein derartiges Modell ist (im Gegensatz zu den CFD Modellen) nicht singular und eine wissenschaftliche Untersuchung und Offenlegung der Modelleigenschaften ist durchaus möglich. Zudem ist anzunehmen, dass die Fähigkeiten des Modells deutlich über die publizierte Berechnung der primären Ausgangsgrößen (Entkohlung der Schmelze) hinausgehen und beispielsweise auch die Berechnung des Gehaltes von Spurenelementen in der Schmelze (Phosphor, ...) gestatten.

8.9 Resümee

Zonenmodelle stellen die Königsdisziplin der Prozessmodellierung dar. Eine automatisierte Generierung ist denkbar, wird jedoch in der Regel am erforderlichen numerischen Aufwand scheitern. Die Entwicklung relevanter Zonenmodelle im Bereich der Hochtemperaturprozesse war bisher oft nur im Bereich der proprietären Prozessentwicklung möglich, was die Untersuchung der Modelleigenschaften im Sinne von Kapitel 2 erschwert. Es wurden Leitlinien zur effizienten und zielführenden Entwicklung von Zonenmodellen bereitgestellt. Im nächsten Kapitel wird als Beispiel ein einfaches Zonenmodell zur Beschreibung der Aufschmelzkinetik im Elektrolichtbogenofen näher untersucht.

Prozessmodelle im Allgemeinen und speziell die hier diskutierten Zonenmodelle stellen zudem eine Möglichkeit dar, makroskopische und industriell relevante Prozesse und Reaktoren wissenschaftlich zu untersuchen. Als Ergebnis dieser wissenschaftlichen Arbeit liefern sie dann sowohl Vorhersagen zum Verhalten der untersuchten Prozesse als auch die Möglichkeit einer indirekten Messung von Transportkoeffizienten, die ansonsten messtechnisch nicht zugänglich sind. Durch die Möglichkeiten einer Skalen übergreifenden Verschachtelung stellen Prozessmodelle eine eigene und universell anwendbare Methodik der wissenschaftlichen Untersuchung dar.

Kapitel 9

Beispiel Elektrolichtbogenofen

It can scarcely be denied that the supreme goal of all theory is to make the irreducible basic elements as simple and as few as possible without having to surrender the adequate representation of a single datum of experience.

(Herbert Spencer)

„Grau, teurer Freund, ist alle Theorie, und Grün des Lebens goldner Baum.“

Dies sagt Mephisto in Goethes Faust. Daher wollen wir uns zum Abschluss mit der Anwendung beschäftigen. Während die bisherigen Beispiele im Rahmen ihrer jeweiligen Aufgabenstellung gute Ergebnisse lieferten, soll es in diesem Beispiel um die in der Praxis auftretenden Schwierigkeiten gehen. Dazu beschäftigen wir uns mit dem Ausgangspunkt der Elektrostahlerzeugung, dem Einschmelzen von Schrott und anderen Eisenträgern im Elektrolichtbogenofen (EAF¹).

Bereits mit der zunehmenden Verfügbarkeit von Computern in der 1970ern wurden die ersten EAF-Prozessmodelle entwickelt. So lässt sich bei der Entwicklung der Elektrostahlerzeugung in den letzten Dekaden durchaus eine gewisse Bedeutung der begleitenden Modellentwicklung attestieren. Es kann jedoch noch nicht von einer modellbasierten Prozessentwicklung gesprochen werden. Die eigenen Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet [SW06, Wen08] ermöglichten einen Einblick in die vielfältigen Errungenschaften und Herausforderungen.

Die Entwicklung von Prozessmodellen führt oft zu neuen Anforderungen an die Prozessinstrumentierung und zu neuen Möglichkeiten der Prozessbeobachtung und Regelung. Daraus ergibt sich in der Praxis eine enge Verknüpfung der Prozessmodelle mit den Anlagen in deren Umfeld diese entstanden sind. Zusätzlich gibt es messtechnisch nur schwer erfassbare Eingangs- und Ausgangsgrößen, die jedoch für die Simulationen zwingend erforderlich sind.

Im folgenden Abschnitt wird ein kurzer Eindruck von der historischen Entwicklung und vom aktuellen Stand der Technik vermittelt. In Abschnitt 9.2 wird dann ein einfaches Modell der Aufschmelzkinetik vorgestellt und in den darauf folgenden Abschnitten untersucht.

¹*Electric Arc Furnace.*



Abbildung 9.1: Abstich an einem 35-Tonnen Elektrolichtbogenofen, Allegheny Ludlum Steel, 1943.

9.1 Stand der Technik

Einen ersten Eindruck vom Elektrolichtbogenofen vermittelt Abbildung 9.1. Zum Aufbau des EAF und dem Prozessablauf sei auf Abbildung 9.2 und die *steel university* verwiesen. Mehr Details zum Prozess und dessen Entwicklung vermittelt die Fachliteratur [ABKK81, Jel94, EO97, Iro05, Kir07].

Die primäre Aufgabe des Prozesses ist das Einschmelzen von Schrott zu Rohstahl bei möglichst geringen Kosten. Die in Abbildung 9.3 visualisierte Energiebilanz hat sich im Laufe der Jahrzehnte wesentlich verbessert, zeichnet sich jedoch noch durch große Unterschiede zwischen den einzelnen Anlagen aus. Eine Schwachstelle derartiger Energiebilanzen liegt in der unzureichenden Berücksichtigung der Schrottverbrennung. Der Anteil an nicht oxidiertem Eisen im Schrott ist nicht einfach messbar und die Schlackenmengen und Zusammensetzungen werden in der Regel nicht ständig erfasst. Es sollte daher auch die Ausbringung

$$\eta_{\text{Fe}} = m_{\text{HM}}/m_{\text{Scrap}} \quad (9.1)$$

der Anlagen im Auge behalten werden.

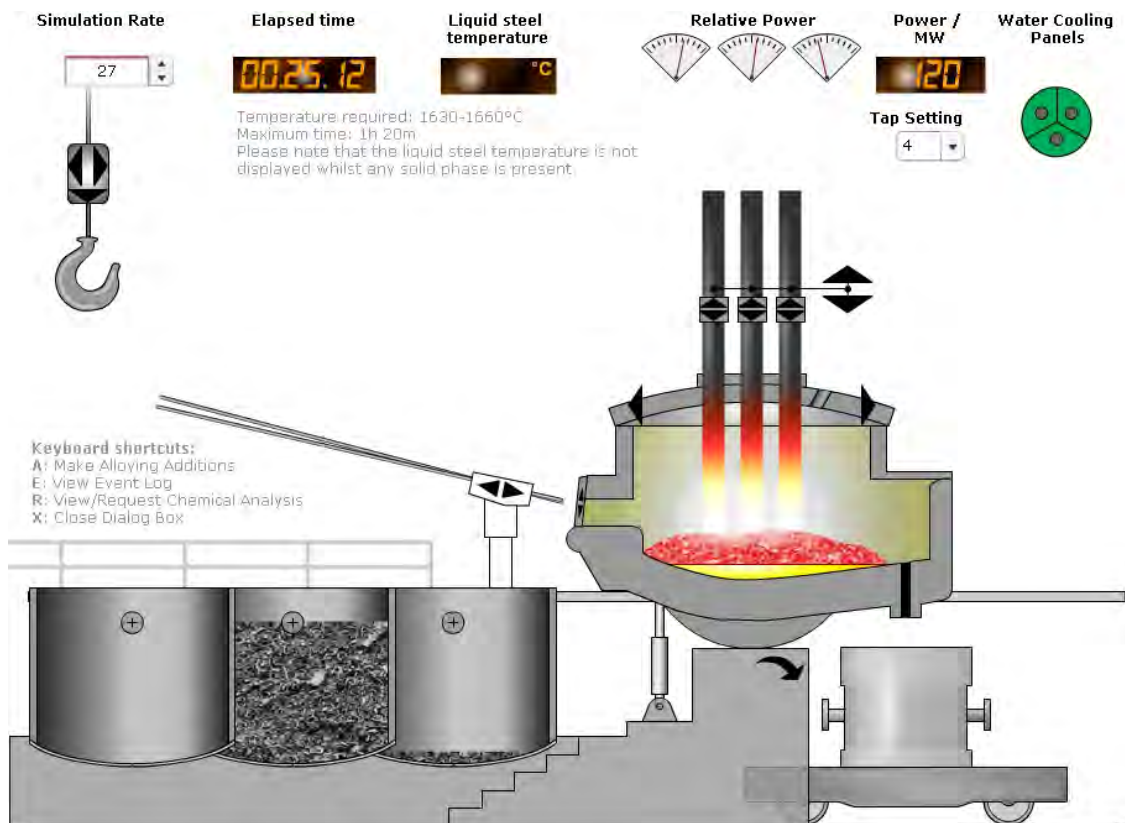


Abbildung 9.2: Der EAF Prozess in der [steeluniversity].

9.1.1 Statische und dynamische Prozessmodellierung

Seit der zunehmenden Verbreitung von elektronischen Rechanlagen um 1970 wird an Prozessmodellen für den Elektrolichtbogenofenprozess gearbeitet [Wal74, BN77, BBN79]. Diese waren zunächst statisch, hatten jedoch immer das Ziel messtechnisch nicht direkt zugängliche Größen zu berechnen. Im Vordergrund steht dabei die Vorhersage der Flüssigstahlmenge während des Aufschmelzprozesses, die dem Operateur hilft den Ofen optimal zu fahren². Im Labor wurden damals Experimente zur Aufschmelzkinetik in Stahl [ECS78] und Schlacke [ENS78] durchgeführt, ein bis in die heutige Zeit aktuelles Forschungsthema [LP08].

Die Beschreibung der Aufschmelzkinetik erfolgt in der Regel durch eine Berechnung der Nusselt-Zahl aus der Grashoff und der Prandtl-Zahl (für den Fall der natürlichen Konvektion) beziehungsweise aus der Reynolds und der Prandtl-Zahl (für den Fall der erzwungenen Konvektion) [AWEJ13].

Obwohl es keine akzeptierte³ offene (oder gar einheitliche) Modelldefinition gibt, verfügen viele Anlagen heute über Prozessmodelle, die entweder von den Anlagenherstellern ([CDMV08, DKK+08, NDS09]) oder innerhalb der Stahlkonzerne ([NMP+99, BVN+05]) entwickelt wurden. Die Aufgaben dieser Prozessmodelle reichen dabei von der Prozessvisualisierung bis zur Übernahme konkreter Regelungsaufgaben, wie beispielsweise der Elektrodensteuerung, der Regelung der Sauerstoff-

²In flüssigem Stahl schwimmen die Eisberge nicht auf.

³Es konnte schon gezeigt werden, dass sich Betriebsdaten in ein offenes Format (siehe PRMC) konvertieren und verwenden lassen [Akd08].

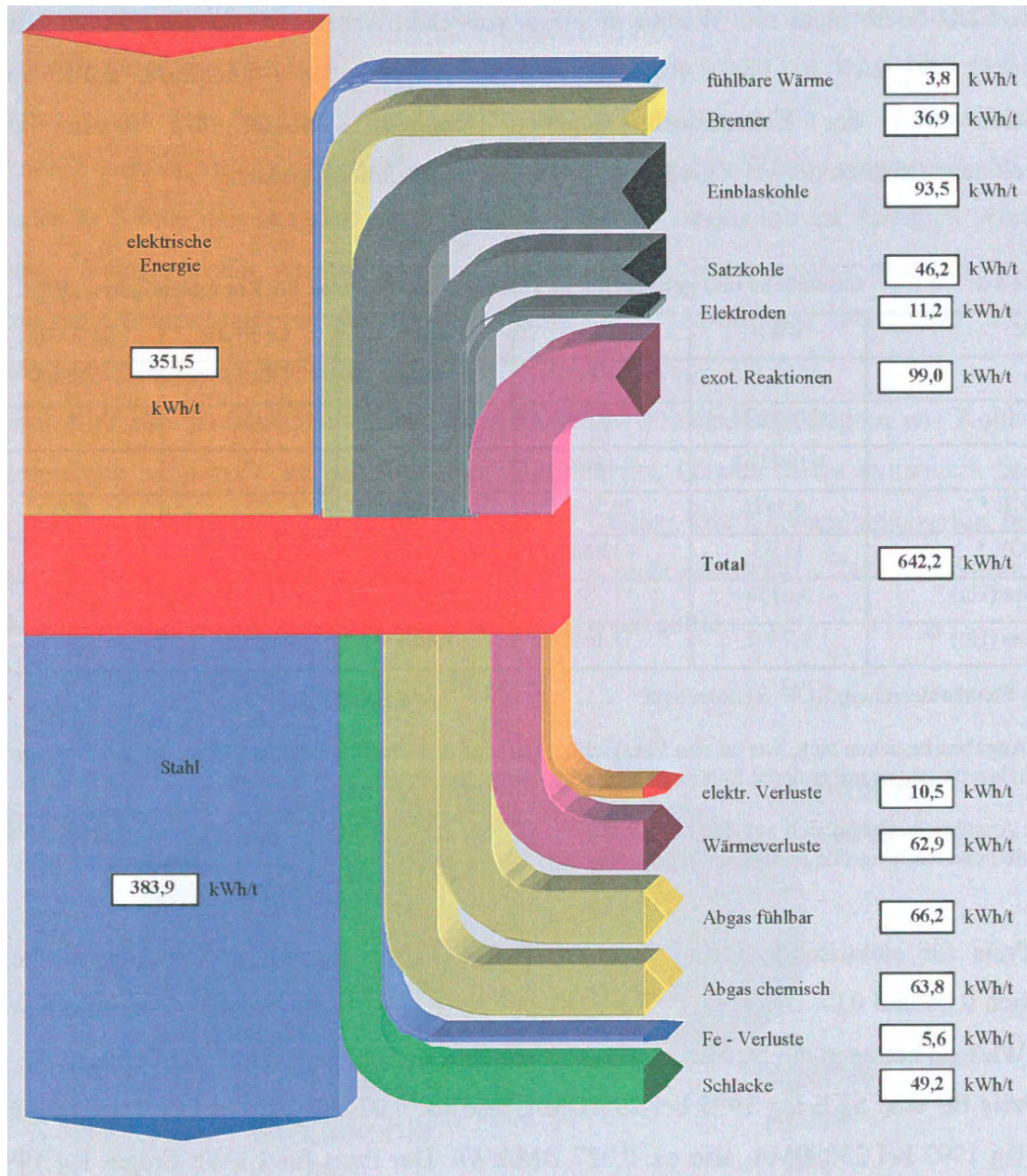


Abbildung 9.3: Sankey-Diagramm der Energiebilanz eines Elektrolichtbogenofens (100t Ofen in Peine, aus [JSW01]).

zugabe über Lanzen oder der Gasbrenner zur Schrottvorwärmung.

9.1.2 Prozessinstrumentierung

Die Parametrierung und Inbetriebnahme von EAF-Prozessmodellen stellt einige Mindestanforderungen an die Instrumentierung der Anlage:

- Quantifizierung des Ausgangszustandes (Sumpfmenge, ...).
- Wägung und Analyse der Zugaben (Schrott, Kalk, Brennstoffe, ...).
- Messung der zugeführten elektrischen Leistung $P_{el}(t)$.
- Messung der zugeführten chemischen Energie als Funktion der Zeit.
- Wägung der Abflüsse (Flüssigstahl, Schlacke, ...).
- Messung der Temperatur der Schmelze – zur Modellparametrierung.
- Messung der Abgasmenge und Zusammensetzung – zur Modellparametrierung.
- Messung der Schlackenmenge, Temperatur und Zusammensetzung – zur Modellparametrierung.
- Analyse der Abstichproben – zur Modellparametrierung.

Sind diese Messeinrichtungen fehlerhaft oder nicht vorhanden, so lässt sich durch eine konstante Ofenfahrweise zwar die Illusion eines funktionierenden Prozessmodells erzeugen, dieses liefert jedoch keine nichttrivialen Vorhersagen. Erfahrungsgemäß verbessert schon die Realisierung der für das Modell notwendigen Prozessinstrumentierung die Qualität der Betriebsdaten und erlaubt so – unabhängig vom Modell – eine manuelle Optimierung der Fahrweise. Neben der kontinuierlichen Messung der Flüssigstahltemperatur [LKL⁺05] gehört die Messung von Abgasmenge und Zusammensetzung zu den größten Herausforderungen bei der Prozessinstrumentierung am EAF. Zur Abgasanalytik existieren seit dem Ende der 1990er Jahre kommerzielle Systeme, auf deren Basis an der Prozessoptimierung gearbeitet wird [EGG97, KPWM01]. Die Abgasanalytik erfolgt sowohl konventionell durch Probenentnahme, Herunterkühlen und Standardsensorik (elektrochemische Sensoren, FTIR, ...) als auch mittels Laser basierten *in-situ* Verfahren (TDLAS), die auch eine Messung der Abgastemperatur vor der Nachverbrennung ermöglichen. Eine Abschätzung der Abgasmengen erfolgt über eine Messung des Abgasvolumenstromes nach der Aufbereitung und einen Vergleich der Zusammensetzung dort und vor der Nachverbrennung (Stickstoffbilanz, Falschlufthproblem). Erhöhte Anforderungen an die Prozessmodelle bedingen oft auch zusätzliche Anforderungen an die für eine Parametrierung notwendige Instrumentierung. So erfordert eine genaue Energiebilanz nicht nur zusätzliche Messungen von Wärmeverlusten (Kühlwasser) sondern auch eine genaue Messung der Stoffflüsse, inklusive der Temperaturen.

9.1.3 Modellbasierte Prozessregelung

Zur Regelung der Stahlproduktion im Lichtbogenofen wurden bereits 1989 Übersichtsartikel publiziert [RC89]. Auch Modell basierte Regler wurden schon früh eingesetzt und finden sich heute in allen Bereichen der Prozesssteuerung.

Die Modelle für den Einsatz ohne Operatoreingriff sind oft sehr spezifisch, möglichst einfach und betriebssicher gestaltet. Die besten Online-Prozessmodelle werden in der Regel in die manuelle Prozesssteuerung integriert und erlauben es dem Operator die wesentlichen Kenngrößen des Prozesses zu erfassen, ohne das deren direkte Messung möglich ist. Diese Prozessvisualisierung arbeitet oft mit Ampeln, die dem Operator wichtige Entscheidungen erleichtern [OBP⁺11]⁴.

Im nächsten Schritt werden die Einflussfaktoren auf die Kosten (siehe beispielsweise [MNF⁺13]) herangezogen um mit Hilfe der Prozessmodelle eine Optimierung zu ermöglichen [MS07].

Auch wenn die umfangreiche frei verfügbare Literatur oft wenig Details liefert, so lassen sich durchaus Schwachstellen der aktuellen Prozessmodelle identifizieren. Diskutiert wird hier gerne die Vorhersagegenauigkeit für die Abstichttemperatur⁵. In der Regel werden keine Details zur Modellparametrierung publiziert – nicht einmal die Anzahl und Sensitivitäten der Modellparameter sind verfügbar. Es ist somit durchaus denkbar, das eine schlechte Vorhersagegenauigkeit bei guten Modellen von einer nicht ausreichenden Parameteridentifikation verursacht wird, während schlechte Modelle mit guter Parametrierung dann scheinbar bessere Ergebnisse liefern, insbesondere wenn die Operateure bei der Inbetriebnahme des Online-Modells in Richtung einer konstanten Fahrweise der Anlage geschult wurden.

Um die in Kapitel 2 vorgestellten Möglichkeiten einer Modellanalyse zu erproben wird in den folgenden Abschnitten ein sehr einfaches Prozessmodell beschrieben und verwendet. Dieses Modell versucht im Wesentlichen nur den Aufschmelzprozess zu berechnen [SW06, Wen08], verfügt jedoch über ein sehr kleines \mathcal{T} (siehe Abschnitt 1.1.4), welches auch eine aufwendige Modellparametrierung ermöglichen sollte.

9.2 Das EAF_n Modell

Dynamische Prozessmodelle für den Elektrolichtbogenofen entstehen in der Regel im Laufe einer langjährigen Entwicklung und stehen allenfalls als kommerziell verfügbare *black box*-Modelle zur Verfügung. Dies erschwert deren wissenschaftliche Untersuchung und bindet die Anwender eng an die Modellentwickler.

Nr.	Name	Bilanzgrößen
1	Wand	Energie
2	Schmelze	Energie, Masse, Kohlenstoffgehalt
3	Schrott	Energie, Masse, Kohlenstoffgehalt
4	Schlacke	Energie, Masse
5	Gas	Energie, Masse
6	Deckel	Energie
7	Gefäß	Energie

Tabelle 9.1: Zonen und Bilanzgrößen des EAF07 Modells [SW06].

Es ergab sich nun die Möglichkeit auf der Basis eines einfachen Anwendungsprofils [SWM05] ein EAF Prozessmodell im Detail zu untersuchen [SW06]. Aus

⁴Es fällt auf, das wissenschaftliche Publikationen und Technologieführerschaft koinzidieren.

⁵Zu anderen Zeitpunkten wird oft nicht gemessen.

diesen Erfahrungen heraus wurden dann weitere Prozessmodelle entwickelt, die für die akademische Forschung verfügbar sind [Wen08, GRS⁺10].

Hier werden die Modelle EAF07 bis EAF09 näher untersucht. Das EAF07 Modell verwendet, wie in Tabelle 9.1 angegeben, 7 Zonen in denen Energie-, Masse- und Kohlenstoffgehalt dynamisch bilanziert werden.

Für jede der Bilanzgrößen Ψ_i (Ψ steht für die Enthalpie H , die Gesamtmasse M oder die Kohlenstoffmasse M_C in der Zone i) wird eine Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt}\Psi_i = \sum_{\forall j \neq i} F_{\Psi,i,j} + S_{\Psi,i}$$

aufgestellt. Dabei steht $S_{\Psi,i}$ für die Summe über alle Quellterme in der Zone i und $F_{\Psi,i,j}$ für die Wechselwirkungen (Flüsse) der Bilanzgröße Ψ zwischen den Zonen i und j . Für den Fall eines reinen Energietransportes zwischen den Zonen i und j kann der Wechselwirkungsterm mit

$$F_{H,i,j} = A_{i,j} \cdot \alpha_{i,j} \cdot (T_{i,j}^{\text{boundary}} - T_i)$$

angesetzt werden. Dabei wird der Energieübergang durch die Oberfläche $A_{i,j}$ und den Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{i,j}$ beschrieben. Für den Fall eines kombinierten Energie- und Massentransportes reduziert sich die Zahl der Freiheitsgrade der zu lösenden Erhaltungsgleichungen. Die Energiequellen (Lichtbogen, Brenner, ...) und die Energieverluste (Abstich, Abgas, ...) werden über die Quellterme $S_{\Psi,i}$ beschrieben. Während die Flächen $A_{i,j}$ teilweise als Anlagen-spezifisch und vorgegeben angesehen werden, bilden die $\alpha_{i,j}$ zusammen mit den Parametern der Energieeinbringung und den *nicht verfügbaren Eingangsgrößen* (Falschlufmenge, Abgasparameter, ...) die Menge der Modellparameter, die erst durch eine Modellparametrierung aus den Betriebsdaten gewonnen werden müssen. Die Ein- und Ausgänge des Modells wurden offengelegt (PRMC).

Elektrolichtbogenöfen, insbesondere im Gleichstrombetrieb, werden in der Regel beim Abstich nicht vollständig geleert. Es ist somit zu Beginn einer jeden Charge (siehe Abschnitt 2.1.4) eine nicht genau bekannte Menge Schmelze im Ofen (Sumpfmenge, *hot heel*). Stehen keine Messverfahren für diesen Anfangswert zur Verfügung, so ergibt sich ein Modellparameter, der durch seine hohe Sensitivität eine Modellparametrierung verhindern kann.

9.2.1 Partielle lokale Sensitivitätsanalyse

In [SW06] wurde eine lokale Sensitivitätsanalyse des EAF07 Prozessmodells publiziert, siehe Abbildung 9.2. Dazu wurde die Sensitivität (nach Gleichung (2.8)) der wesentlichen Modelliererergebnisse in Bezug auf einige wesentliche Eingangsgrößen berechnet. Bezüglich der Abstichttemperatur ist der primäre Einflussfaktor trivialerweise die eingebrachte elektrische Energie. Da diese relativ genau gemessen wird spielen die Sensitivitäten bezüglich anderer Eingabegrößen ebenfalls eine signifikante Rolle. Zur Veranschaulichung soll die Frage dienen, mit welcher Genauigkeit die einzelnen Eingangsgrößen und Parameter bekannt sein müssen um die Abstichttemperatur mit einem Fehler von 10K vorherzusagen. Das Ergebnis ist für die Prozessmodellierung ernüchternd: Während eine Genauigkeit von 0.4% bei der Lichtbogenenergieeinbringung noch messtechnisch umsetzbar ist, lässt sich der bereits erwähnte

EAF07 Sensitivity Map:		t [s] =	t [s] =	Absolute Values:		Percentage Values:		Relative Values:		Target ΔTM [K]:	
Melt:	2721	0	4000	1954	3641	100%	100%	-	-	10	Allowed
Category:	Input:	Value:	Error:	$TM_{t=4000s}$ [K]	$t_{MS=0}$ [s]	$\Delta TM_{t=4000s}$	$\Delta t_{MS=0}$	$\Delta TM_{t=4000s}$ [K]	$\Delta t_{MS=0}$ [s]	$TM_{t=4000s}$	Error:
initial value	TIB [K]	573.15	10%	1954	3641	0.0%	0.0%	0.5	0	N/A	N/A
initial value	TIS [K]	773.15	10%	2004	3661	2.6%	0.5%	49.9	20	2.0%	15
initial value	MII [kg]	34000	10%	1811	3735	-7.3%	2.6%	-142.5	94	0.7%	239
parameter	DDR [m]	0.015	10%	2002	3643	2.5%	0.1%	48.0	2	2.1%	0.0003
parameter	H23 [W/m ² K]	2000	10%	1954	3635	0.0%	-0.2%	0.3	-6	N/A	N/A
parameter	H32 [W/m ² K]	500	10%	1943	3632	-0.6%	-0.2%	-11.3	-9	8.8%	44
parameter	LEL [1]	0.25	10%	1892	3649	-3.2%	0.2%	-62.3	8	1.6%	0.00
time dep. input	PEL [W]	6.0E+07	10%	2229	3603	14.1%	-1.0%	275.5	-38	0.4%	217774
time dep. input	MDR [kg/s]	35	10%	1810	3718	-7.3%	2.1%	-143.5	77	0.7%	0.24

Tabelle 9.2: Sensitivitätsanalyse des EAF07 Modells, aus [SW06]).

Anfangswert Sumpfmenge wohl kaum mit einer Genauigkeit von 0.7% bestimmen. Weitere signifikante Einflussfaktoren, wie die Temperaturen und Massen der Einsatzstoffe und die Parameter des elektrischen Energieeintrages lassen eine genaue Vorhersage der Abstichtemperatur *per se* nicht zu. Wird jedoch die Temperatur der, möglichst noch durch elektromagnetisches Rühren homogenisierten, Schmelze vor der Überhitzungsphase gemessen, so können die gewünschten Abstichtemperaturen durch ein Prozessmodell sicher auf bis zu 20K genau getroffen werden. Wird die Temperatur der Schmelze kontinuierlich gemessen, so ist allein mit der Vorhersage der Abstichtemperatur der Aufwand für des Prozessmodell kommerziell nur schwer zu rechtfertigen. Der wesentliche Nutzen der Prozessmodelle ergibt sich aus zwei Anwendungsfeldern,

- der *online* Visualisierung des Prozesses, insbesondere die Vorhersage der nicht direkt messbaren Menge an noch nicht aufgeschmolzenem Einsatzgut im Ofen und
- der Vorhersage der optimalen Prozessführung unter wechselnden Randbedingungen.

Im Folgenden soll auf die Frage der optimalen Prozessführung etwas näher eingegangen werden. Wie in [MNF⁺13] am Beispiel von Energie- und Kosteneffizienz erläutert, ist das Adjektiv optimal dabei nicht unbedingt mit der oft herangezogenen elektrischen Energiemenge pro kg Schmelze gleichzusetzen. Diese lässt sich zudem durch Erhöhung der Oxidationsrate des eingesetzten Eisens „optimieren“, ohne das dies zwingend kostengünstiger ist – siehe auch Abbildung 2.9. Im betrieblichen Alltag spielt zusätzlich der Abstichzeitpunkt eine nicht zu vernachlässigende Rolle, da dieser für eine Optimierung des gesamten Betriebsablaufes wichtig ist.

9.2.2 Vorhersagen zur Aufschmelzkinetik

Die EAFn-Modelle sind nun nach einer entsprechenden Parametrierung (siehe Abschnitt 9.3) in der Lage, den Verlauf des Einschmelzprozesses und die sich nach der Überhitzungsphase ergebende Abstichtemperatur vorherzusagen. Damit lassen sich auch unterschiedliche Ofenfahrweisen simulieren. In Abbildung 9.4 wurde die Wirkung einer zusätzlichen Überhitzungsphase vor dem Setzen des zweiten Schrottkorbes untersucht. Es ist zu erkennen, dass eine derartige Maßnahme zu einer insgesamt kürzeren *tap-to-tap*-Zeit führt. Dies liegt in der Vermeidung eines sogenannten Eisberges begründet, der durch Anfrieren der Schmelze am neu gesetzten Einsatzmaterial entsteht.

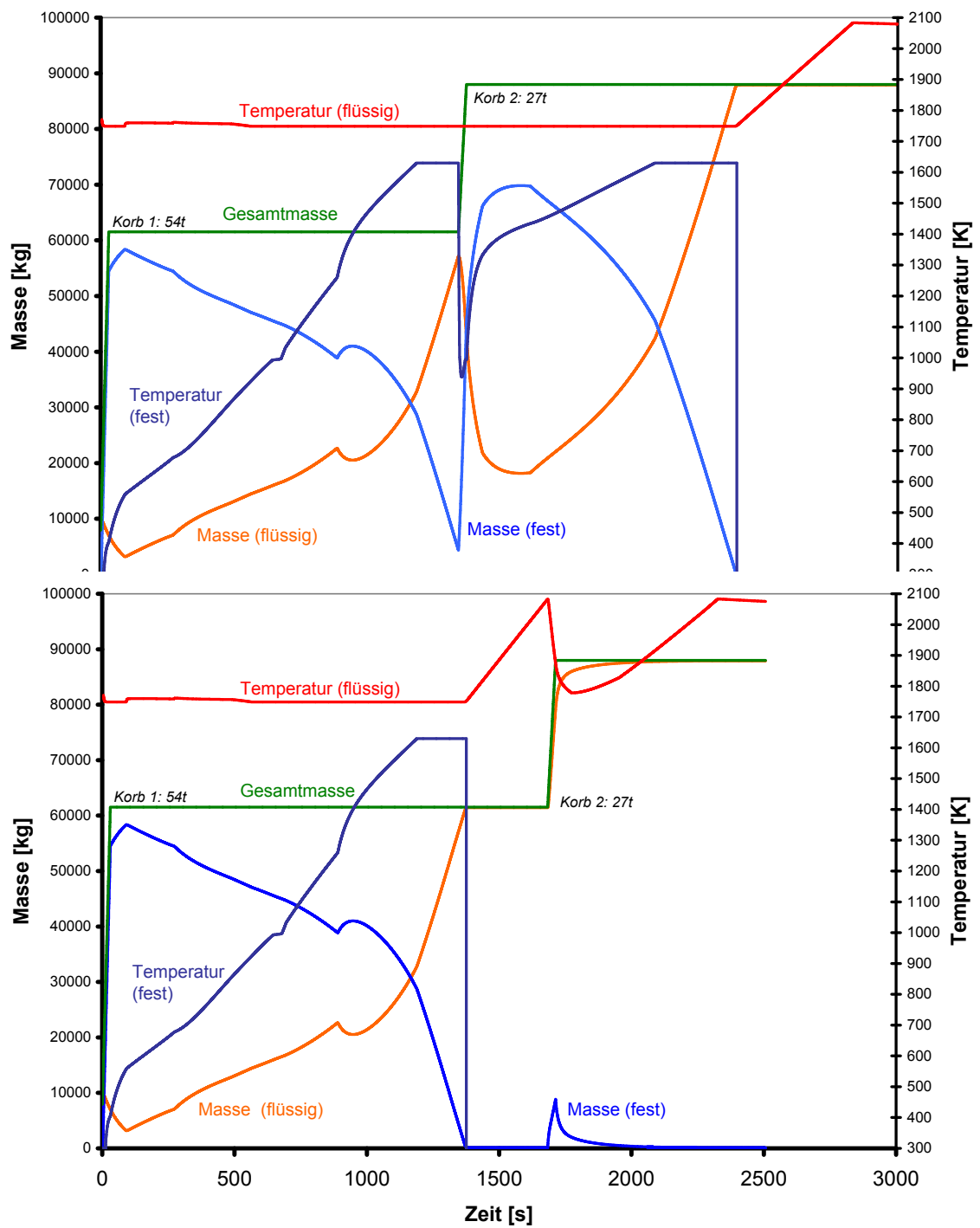


Abbildung 9.4: Aufschmelzkinetik ohne (oben) und mit (unten) Zwischenüberhitzung, nach [Wen08]).

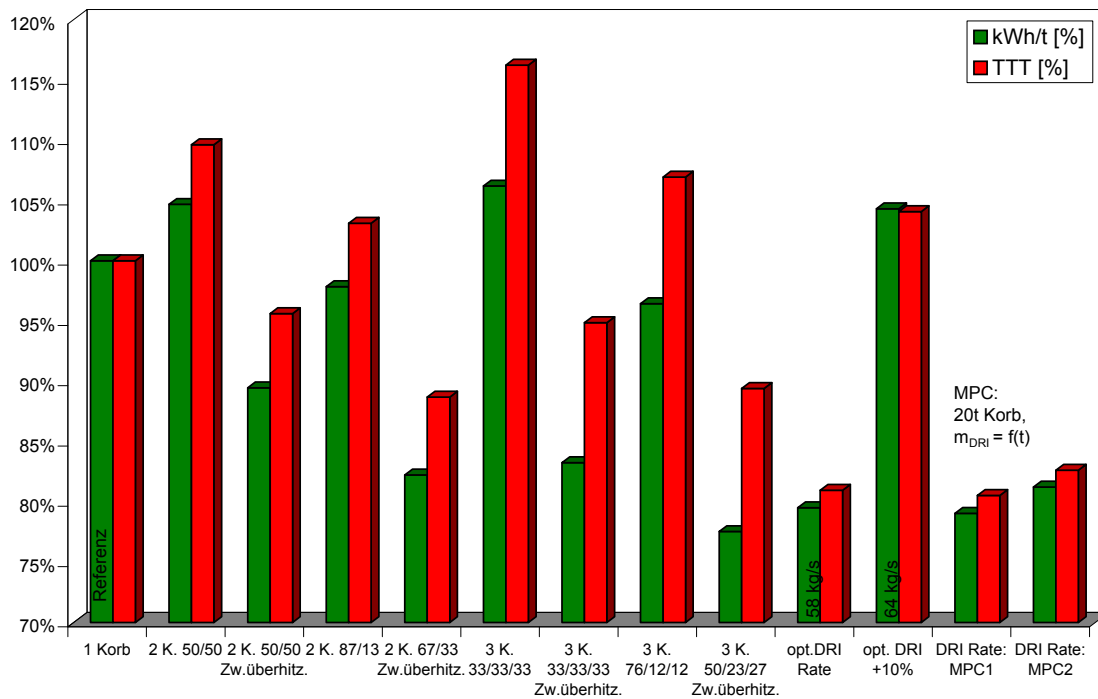


Abbildung 9.5: Vergleich verschiedener Ofenfahrweisen, nach [Wen08].

Durch eine kontinuierliche Messung der Schmelzentemperatur [LKL⁺05] oder ein *online*-Prozessmodell lässt sich der Zeitpunkt des vollständigen Aufschmelzens des anfänglichen Einsatzmaterials ermitteln und die Temperatur der Schmelze kann durch eine Zwischenüberhitzungsphase vor dem Setzen des zweiten Korbes optimiert werden. Im Ergebnis sinkt die gesamte bis zum Abstich benötigte Zeit. Da die Energieverluste im Wesentlichen proportional zu dieser *tap-to-tap*-Zeit sind, ergibt sich – in der Theorie – nicht nur eine höhere Produktivität sondern auch eine größere Energieeffizienz.

9.2.3 Vorhersagen zur Ofenfahrweise

Ist das Prozessmodell erst einmal parametrisiert und wird eine Konstanz der Modellparameter postuliert, so lassen sich unterschiedliche Ofenfahrweisen miteinander vergleichen (siehe Abbildung 9.5). Es ergibt sich für die hier verwendeten Parameter, dass eine einfache Ofenfahrweise mit einer kompletten Anfangsbeladung der Einsatzstoffe durch eine optimale Verteilung auf mehrere Einsatzmengen (Körbe) und Zeitpunkte um ca. 20% verbessert werden kann. Eine naive Optimierung (2 Körbe mit je 50% der Gesamtmenge) kann hingegen zu einer merklichen Verschlechterung führen. Ob die von dem Modell vorhergesagte *optimale* Verteilung auf 3 Körbe mit Zwischenüberhitzung in der Realität zutrifft oder die Extrapolationsfähigkeit des Modells überstrapaziert wurde konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Es ist jedoch bekannt, dass durch einen kontinuierlichen Chargierprozess mit Schrottvorwärmung optimale Ergebnisse erzielt werden [AF04]. Daher soll im nächsten Abschnitt die kontinuierliche Zugabe von Eisenschwamm (DRI⁶) unter-

⁶Direct Reduced Iron

sucht werden.

9.2.4 Vorhersagen zum Einschmelzen von DRI

Als Einsatzstoff für den Elektrolichtbogenofen kommen neben Schrott auch andere Eisenträger wie DRI, HBI⁷ oder Roheisen in Frage. Da für die Direktreduktion Erdgas als Energieträger und Reduktionsmittel verwendet werden kann [WMS03], ist der Einsatz von DRI auch in Bezug auf geringere CO₂-Emissionen interessant. Die Zugabe von DRI erfolgt in der Regel über eine kontinuierliche Förderung. Das Prozessmodell soll nun die optimalerweise zu verwendenden Zugaberaten $\dot{m}_{\text{DRI}}(t)$ liefern.

Die in Abbildung 9.6 (oben) skizzierte optimale Zugaberate lässt sich näherungsweise über einen konstanten Wert von \dot{m}_{DRI} realisieren. Wie unten in Abbildung 9.6 zu erkennen, führt eine Steigerung der Zugaberate um 10% dann bereits zur Eisbergbildung mit einem entsprechend ungünstigeren Prozessverlauf.

Es ist auch denkbar, das Prozessmodell hier für eine modellbasierte Regelung (MPC) einzusetzen. Dieses und andere Beispiele wurden mit dem PRMC EAF On-line Rechner zugänglich gemacht.

9.3 Parameteridentifikation

Zur Parameteridentifikation bei EAF Prozessmodellen liegt kein explizites Schrifttum vor. In [OBP⁺11] findet sich jedoch eine grafische Darstellung der Modellvorhersagen an einem dualen-AC-Ofen von ArcelorMittal Dofasco. Diese Daten sind auch in Abbildung 9.7 dargestellt. Die 153 Messwerte aus [OBP⁺11] (beide Ofengefäße) zeigen betragsmäßig eine mittlere Abweichung zwischen Modell und Experiment von 19 (Median *west shell*) bis 27 (Mittelwert, *east shell*) Kelvin. Damit ist das Modell circa 10 K *besser* als das triviale Modell, der Mittelwert aller Messwerte (*east*: $1635 \pm 34^\circ\text{C}$, *west*: $1620 \pm 36^\circ\text{C}$).

Mit Hilfe umfangreicher Betriebsdaten von einem Gleichstrom-EAF [Akd08] wurde mit dem EAF09-Modell (siehe auch [Wen08]) ebenfalls eine Parametrierung versucht. Diese scheiterte jedoch an den fehlenden Messungen der Sumpfmengen. Im Gegensatz zu Wechselstromöfen (siehe zum Beispiel [OBP⁺11]) benötigen Gleichstromöfen zur verschleißarmen Stromabfuhr über die im Gefäß verbaute Anode eine gewisse Restmenge an Schmelze (Sumpf). Die Betriebsdaten des Gleichstromofens in Peine weisen auf eine Fahrweise hin, die zu stark variierenden Sumpfmengen führt. Die Sensitivität der Schmelzentemperatur bezüglich der Sumpfmenge ist so groß, dass die anderen Parameter nicht ohne weiteres ermittelt werden können. Zumindest die folgenden Parameter ließen sich gar nicht optimieren (angegeben jeweils der Trend):

- Abgasmassenstrom (Minimum).
- Wärmeübergangskoeffizient zwischen Schrott und Gasraum (Maximum).
- Mittlere Schrottdicke 1. Korb (Maximum).

Es wurde dann versucht, die folgenden Parameter anzupassen:

⁷Hot *Briquetted Iron*

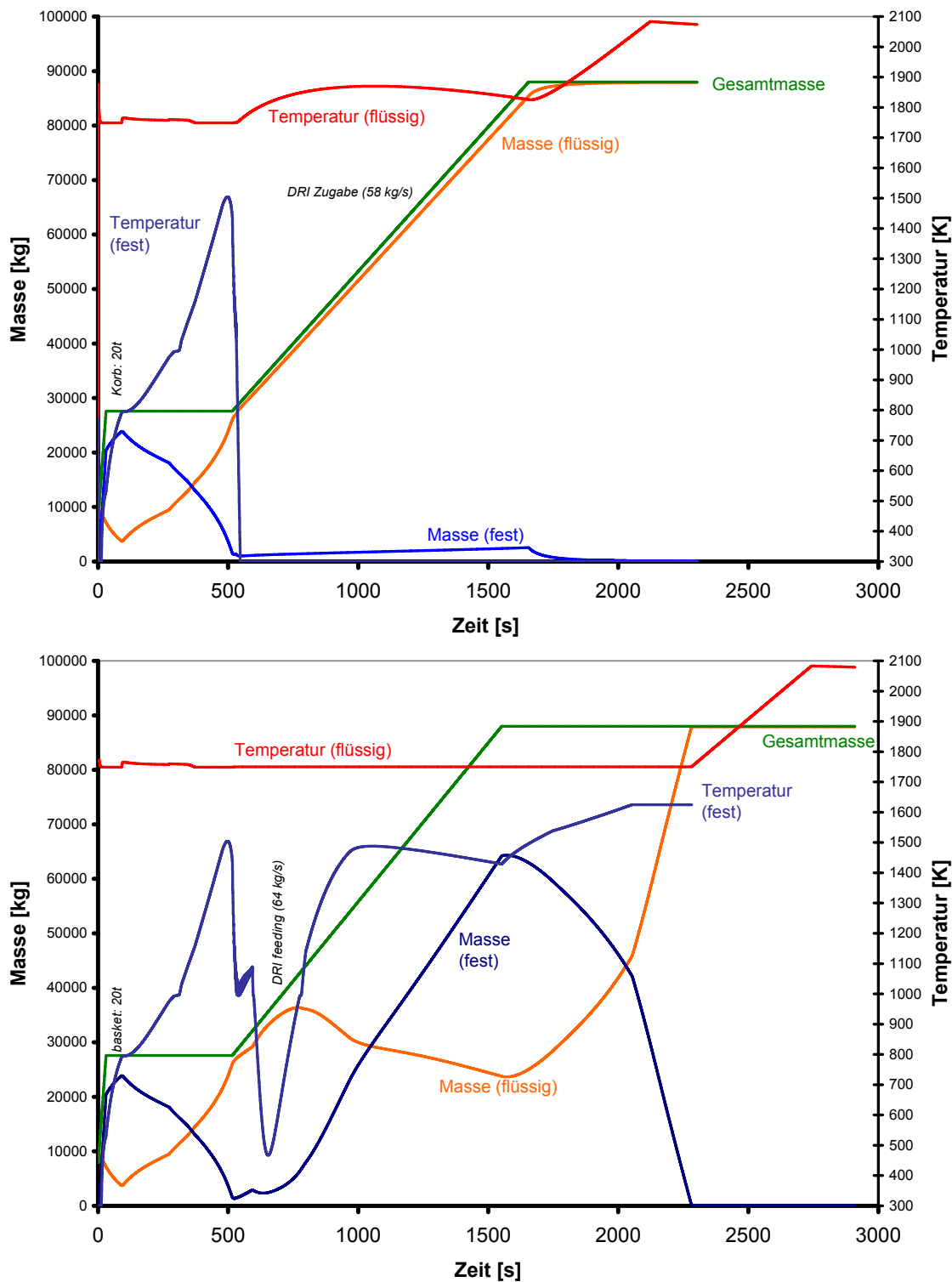


Abbildung 9.6: Aufschmelzkinetik bei kontinuierlicher DRI Zugabe mit optimaler Rate und 10% über dieser Rate (Eisberg), nach [Wen08].

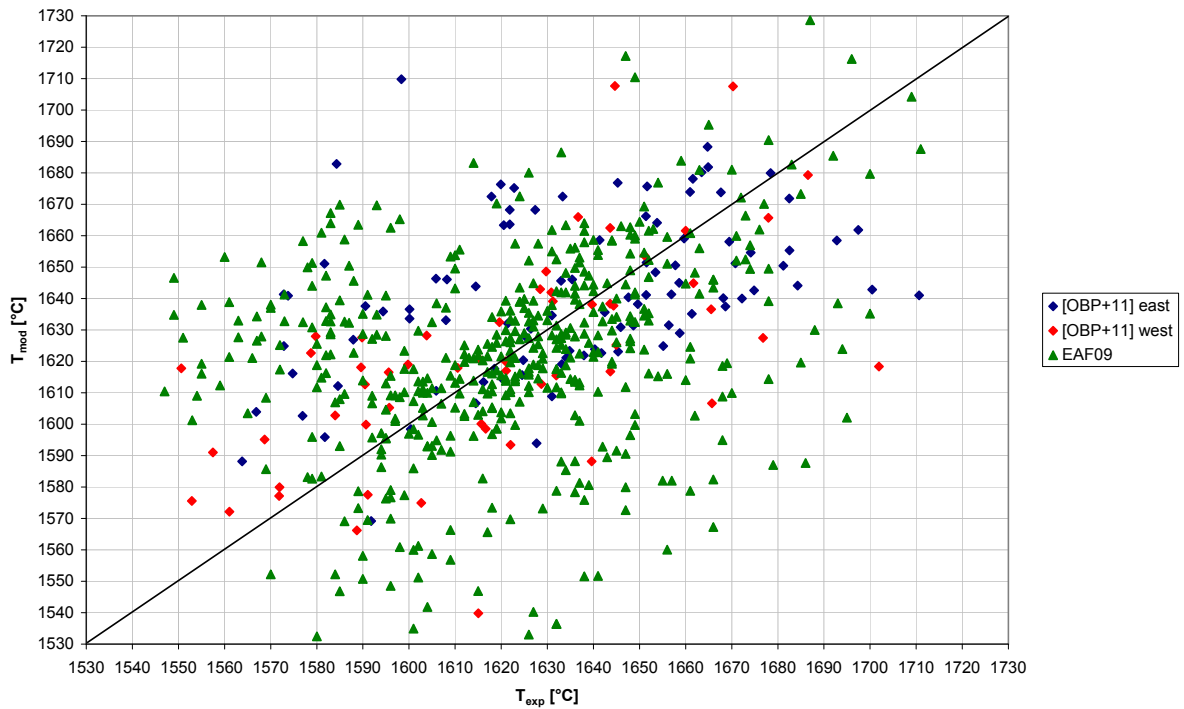


Abbildung 9.7: Ergebniss der Parametrierung von Prozessmodellen (siehe Text).

- Sumpfmenge, als Modellparameter aufgefasst.
- Wärmeübergangskoeffizient zwischen Schmelze und Schrott.
- Mittlere Schrottdicke 2. Korb (Maximum) und Schüttdichte des Schrottes.
- Diverse Modell-spezifische Fit-Parameter.

Unter Annahme eine Sumpfmenge von 10t und dem Ausschluß von 10% der mit diesem Wert am schlechtesten berechenbaren Schmelzen ergibt sich zunächst eine Fit-Qualität von 30...40K für 651 Datensätze (Schmelzen). Werden davon 256 Datensätze ausgewählt und die Sumpfmenge mit optimiert (Ergebnis 10.5t), so ergibt sich eine Abweichung von 18 (Median) bis 28 (Mittelwert) K, wiederum etwas besser als das triviale Modell ($T = 1622 \pm 31^\circ\text{C}$). Das in Abbildung 9.7 dargestellte Streubild ähnelt demjenigen aus [OBP+11].

Für diejenigen Schmelzen, für die mehrere Temperaturmessungen vorliegen, lässt sich der jeweils erste Messwert zur Bestimmung einer Sumpfmenge verwenden, für die dieser Messwert dann vom Modell genau getroffen wird. Dieses Verfahren ist durchführbar, der Aufwand und die zu kleine Menge an verbleibenden Daten erlauben jedoch bisher noch keine entsprechende Parametrierung für das EAF09 Modell an einem Gleichstromofen ohne Sumpfmengenmessung.

Es sollte davon ausgegangen werden, dass zur Parametrierung eines EAF Prozessmodells umfangreiche Messkampagnen durchgeführt werden müssen, wobei auch die Sumpfmengen, die Schlackenmengen und Abgasmessungen erforderlich sind. Zur Beurteilung der Modellqualität sollten auch Daten herangezogen werden, die die Fähigkeit des Modells zur Beschreibung von Abweichungen vom Normalbetrieb quantifizieren, ansonsten wird eher die Konstanz der Ofenfahrweise qualifiziert.

9.4 Fazit und akademische Empfehlungen

„Brought up in a world where there’s no free lunch“ sagt T.S. Eliot, und das gilt auch in der Prozessmodellierung. Für den potentiellen Anwender ergibt sich folgender Eindruck:

Ein EAF Prozessmodell basiert oft entweder auf den bereits vorliegenden Betriebsdaten und liefert unter Umständen nur einen sehr begrenzten Nutzen, oder die Datenerfassung und Ofeninstrumentierung wird verbessert, beispielsweise um die Abschätzung der Sumpfmengen (*hot heel*), die Erfassung der Schlackenmengen, die Erfassung der Abgasmengen und Zusammensetzungen und die Verbesserung der Schrottcharakterisierung. Aus der Sicht der Betriebskosten steht dabei die genaue Ermittlung der Ausbringung im Vordergrund. Je nach aktuellem Schrott- und Strompreis kann es durchaus kostengünstiger sein mehr elektrische Energie einzusetzen und dafür weniger Eisenträger zu verschlacken. In der Regel erlaubt dann schon die verbesserte Anlageninstrumentierung und Betriebsdatenerfassung eine Optimierung der Ofenfahrweise.

Ein Prozessmodell ermöglicht prinzipiell zusätzlich einen automatisierten Optimierungsprozess durch Vorhersage der für den jeweiligen Zeitpunkt optimalen Fahrweise. Die Modelinbetriebnahme beginnt mit der Bereitstellung der Betriebsdaten in der vom Prozessmodell geforderten Form. Hier können einheitliche Kennzahlen und Schnittstellen für vergleichbare Ergebnisse und Modelle sorgen. Dann sind die Parameter des Modells zu ermitteln. Diese Aufgabe erfordert um so höheren Aufwand, je weniger Nutzinformationen in den Betriebsdaten stecken. Die Parameteridentifikation ist jedoch gut parallelisierbar und muss gegebenenfalls mit Hochleistungsrechnern durchgeführt werden. Die Parameteridentifikation ist nach jeder signifikanten Änderung der Ofenfahrweise zu erneuern. Die Qualität ergibt sich aus der Genauigkeit der Vorhersage von Betriebsdaten, die für den Fit nicht herangezogen wurden, insbesondere für Abweichungen von der normalen Ofenfahrweise.

Mit den gewonnenen Modellparametern lassen sich auch bei ständig wechselnden Anforderungen, wie den Energiekosten, den Eisenträgerkosten, den Anforderungen der Nachfolgeprozesse (*scheduling*) und den sozioökonomischen Randbedingungen entsprechende Pareto-Diagramme berechnen, in denen dann für die nächste Schmelze die optimale Fahrweise ausgewählt werden kann.

Das hier verwendete eigene Prozessmodell hat es ermöglicht, die Modellparametrierung auch im Falle einer extrem schwierigen Datenlage zu untersuchen. Es wurde der Nachweis erbracht, dass eine Modellparametrierung auf Supercomputern unter Verwendung tausender Anwendungsfälle (*case*, Schmelze) durchführbar ist. Die Entwicklung und der Einsatz von Prozessmodellen am Elektrolichtbogenofen lieferte Erfahrungen, die die Bedeutung der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Vorgehensweisen untermauern. In dem Maße, in dem die Wertschätzung der Prozessmodelle bei den Anwendern steigt, wird es in Zukunft auch möglich sein, die Modelle an sich und die Automatisierungsumgebungen, in denen der Einsatz erfolgt, zu trennen. Damit wird die Qualitätssicherung der Modelle einfacher und es ist auch denkbar, dass es für bestimmte Einsatzbereiche *open source* Modelle gibt. Dies gilt insbesondere vor dem Hintergrund neuer gesellschaftlicher Aufgaben, wie beispielsweise der Reduzierung von CO₂-Emissionen.

Kapitel 10

Resümee

Die entscheidenden Anwendungen jeder hinreichend neuen und innovativen Technologie waren immer Anwendungen die von der Technologie selbst erst erschaffen wurden - und das wird auch in Zukunft so bleiben.

(Herbert Krömer)

Die Hochtemperaturverfahrenstechnik ist für die Grundstoffindustrie eine Schlüsseltechnologie. In den beteiligten Prozessen findet ein großer Anteil des industriellen Energie- und Stoffumsatzes statt. Auch messtechnisch schlecht zugängliche und historisch gewachsenen Prozesse können mit Hilfe von Prozessmodellen weiter optimiert oder durch bessere Verfahren ersetzt werden. Eine rein experimentelle Optimierung sprengt hingegen schnell jeden Zeit- und Kostenrahmen. Unter dem Aspekt eines nachhaltigen Umganges mit allen Ressourcen ist es zudem eine hoheitliche Aufgabe, die Rahmenbedingungen für die Produktion von Grundstoffen so zu setzen, dass nicht nur deren Preis minimiert wird. Derartige Vorgaben müssen sich jedoch an den Naturgesetzen und der besten verfügbaren Technologie orientieren. Prozessmodelle können auch für Mehrzieloptimierungen eingesetzt werden und stellen in vielen Bereichen eine Schlüsseltechnologie dar.

Die wissenschaftliche Auseinandersetzung mit dem Thema *Prozessmodellierung in der Hochtemperaturverfahrenstechnik* erfolgte ohne Beschränkung auf spezifische Prozesse oder Modellieretechniken. Daraus ergaben sich wichtige Ingredienzien für gute Prozessmodelle. Die Nutzung der in Kapitel 2 dargestellten Methoden zur quantitativen Modellqualifizierung ist immer nützlich und für wissenschaftliche Prozessmodelle durchaus unabdingbar. Die in den Kapiteln 4 und 5 dargestellten Grundlagen der Prozessmodellierung führen zu einer komplexen und facettenreichen Sicht auf die Prozesse der Hochtemperaturverfahrenstechnik. Die Einteilung in orts aufgelöste (Kapitel 6) und zonenbasierte (Kapitel 8) Modelle entspricht der gängigen Praxis, wobei auch von CFD- oder FEM-Prozessmodellen gesprochen wird. Beide Kategorien ergänzen sich in ihren Anwendungsbereichen und wurden auch an Hand von Beispielen (Kapitel 3, 7 und 9) diskutiert.

Wesentliche Gesichtspunkte wurden im Detail herausgearbeitet:

- Prozessmodelle in der Hochtemperaturverfahrenstechnik benötigen eine klare Aufgabenstellung, inklusive einer offenen Schnittstelle im Sinne von klar spezifizierten Ein- und Ausgangsdaten sowie Parametern. Sie bedürfen einer Analyse und Validierung [Wen07].
- Eine wesentliche Voraussetzung für die erfolgreiche Prozessmodellierung stellen wissenschaftlich fundierte Labordaten dar, wie sie zum Beispiel für die Spritzkühlung an stabilen und verzünderten Oberflächen gewonnen werden konnten [VSSW06a, VSSW06b, WSW08a, WSW08b].
- An einem publizierten Beispiel (Kapitel 3) wurden die wesentlichen Elemente einer zielgerichteten Prozessmodellierung demonstriert: Die Verknüpfung von genauen Labormessungen, mathematischer Modellierung und der Lösung praktisch relevanter Fragestellungen mittels der inversen Modellierung [WSW09, WW09].
- Sensitivitätsanalysen sind auch für komplexe orts aufgelöste Prozessmodelle möglich und sinnvoll. So konnten die Einflussparameter der für den Stranggussprozess essentiellen Schalenbildung in der Kokille rechnerisch identifiziert und quantifiziert werden [Wen11].
- In der Königsklasse der Prozessmodelle, den Zonenmodellen, können Vorhersagen getroffen werden, die im Online-Betrieb nicht messbare Daten liefern [SW06]. Ferner ist eine Modell-prädiktive Regelung einschließlich einer vorausseilenden Prozessoptimierung möglich [Wen08]. Die Parametrierung mit Hilfe von Betriebsdaten ist nicht trivial und *mission critical* (Kapitel 9).
- Prozessmodelle sind ein wesentliches Hilfsmittel um neue Prozesse zu entwickeln [GRS⁺10] und Details vorhandener Prozesse grundlegend in Frage zu stellen [Wen08].

Konsensfähig sollten die folgenden Erkenntnisse sein:

- Ein Prozessmodell lässt sich sowohl in der Aufgabenstellung als auch durch seine Schnittstelle, die Eingänge $\{x_i(t), p_k\}$ und die Ausgänge $\{y_j(t)\}$, offen und wiederverwendbar definieren. Erfahrungsgemäß verbessert schon diese Definitionsphase das Prozessverständnis.
- Die Dimensionskatastrophe schränkt die Anzahl der beherrschbaren relevanten Parameter wesentlich ein und liefert zugleich ein starkes Motiv für die wissenschaftliche Beschäftigung mit dem Prozess und seinen kritischen Details. Nur so können Vereinfachungen realisiert werden, die über eine automatisierte Datenanalyse hinausgehen.
- Die quantitative Modellanalyse ist unabdingbar und liefert zusammen mit der Parametrierung eine Möglichkeit der partiellen Modellvalidierung. Messungen im Labor und an den Anlagen stellen die dazu nötigen Daten bereit.
- Die Basis erfolgreicher Prozessmodelle bilden das physikalische und ingenieurwissenschaftliche Verständnis des konkreten Prozesses, der Stand der Technik auf dem Gebiet des wissenschaftlichen Rechnens und wissenschaftliche Messungen am Prozess und im Labor.

Die Modellierung von Hochtemperaturprozessen als Wissenschaft zu betrachten wird von den meisten Entwicklern und Anwendern derartiger Modelle sicher zunächst als zu akademisch angesehen werden. Sucht man für wirtschaftlich relevante Prozesse nach dem jeweils subjektiv besten Prozessmodell, so finden sich durchaus Hinweise auf dessen Existenz, aber nur selten belastbare Details. Diejenigen Modelle, zu denen begutachtete Publikationen vorliegen, lassen sich besser einschätzen, aber auch hier sind Details in der Regel proprietär, was auch als Versagen des jeweiligen *peer-review* Prozesses betrachtet werden kann. Diese Arbeit hat gezeigt, dass auch *black box* Modelle quantitativ untersucht werden können. Zugleich ergaben sich einige *Thesen* zum *Status quo* der Prozessmodellierung in der Hochtemperaturverfahrenstechnik:

- Die Mehrzahl der detaillierten (ortsaufgelösten) Prozessmodelle in der wissenschaftlichen Literatur ist *singulär* im Sinne von Abschnitt 2.10.6. Dieser Trend wird durch den geringen Aufwand für die Modellgenerierung und der geringen Wahrscheinlichkeit einer kritischen Modellüberprüfung durch Dritte begünstigt. Derartige Modelle stellen somit zunächst einmal Machbarkeitsstudien dar, deren Relevanz und Nutzbarkeit erst noch zu untersuchen sind. Modelle mit vielen (verborgenen) Parametern können immer für eine kleine Zahl von Parametern Übereinstimmung mit Messungen liefern, ohne dass sich daraus irgendeine Modellqualität ableiten lässt. Erst offene Modellschnittstellen, Sensitivitäten und Parametrierungen erlauben die Qualifizierung von Modellen.
- Der Markt der Simulationsumgebungen wird dominiert durch den großen Bedarf an „bunten Bildern“, nicht an wissenschaftlichen Werkzeugen – die Wissenschaft kann von dieser Entwicklung profitieren, in dem sie die Softwarewerkzeuge für eine konkrete Anwendung qualifiziert und nutzt.
- Viele für die Prozessmodellierung erforderliche Stoffeigenschaften sind nur sehr ungenau bekannt oder in ihrer Genese nicht nachprüfbar.
- Das Merkmal *wissenschaftlich* hat unter den industriell eingesetzten Prozessmodellen keine große Bedeutung – der Nutzen und die Nutzung von Prozessmodellen steht in der Hochtemperaturverfahrenstechnik erst am Anfang. Die Ausnahmen in der offenen Literatur (zum Beispiel [BDM⁺96, NCJK04]) und die anderen wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet werden jedoch sicherlich zunehmend Eingang in industriell genutzte Modelle finden.
- Der Nutzen offener und einheitlicher Schnittstellen zu Modellen weit verbreiteter Prozesse wird zur Zeit noch nicht genügend erkannt.
- Die wissenschaftlichen Grundlagen aus dem Bereich der komplexen Systeme und der irreversiblen Thermodynamik haben noch kaum Anwendung gefunden.
- Die Informatik findet als Grundlage der Prozessmodellierung noch nicht die Akzeptanz, die der Mathematik immer schon zuteil wurde.
- In Zukunft führt die (durchaus notwendige) personelle Aufteilung in Modellierer und Experimentatoren zu erhöhten Anforderungen an das Projektmanagement und die Teamfähigkeit aller Beteiligten.

Auf dem Gebiet der Prozessmodellierung in der Hochtemperaturverfahrenstechnik lassen sich somit *Leitlinien* formulieren, die sowohl für den wissenschaftlichen Fortschritt, als auch für die praktische Anwendung relevant sind:

- Jedes Modell mit wissenschaftlichem Anspruch sollte über offen liegende Ein- und Ausgänge im Sinne der Prozessmodellierung verfügen.
- Singuläre Prozessmodelle sollten vermieden werden. Jedes Prozessmodell lässt sich soweit automatisieren, dass Simulationen für eine größere Anzahl von Parametersätzen durchführbar sind.
- Die Untersuchung der allgemeinen (von einem spezifischen Modell unabhängigen) und der speziellen Parametersensitivitäten sollte für jedes Prozessmodell mit wissenschaftlichem Anspruch obligatorisch werden.
- Verifikation und experimentelle Validierung im Labor wie in der Praxis gehören zu wissenschaftlichen Prozessmodellen zwingend dazu.
- Die Modellparametrierung ist eine kritische Aktivität, die Parametrierbarkeit beeinflusst die Vorhersagegenauigkeit oft erheblich.
- Die Möglichkeiten eines systematischen und automatisierten Überganges vom komplexen CFD- ($\mathcal{T} \gg 1$) zum schnellen Zonen-Prozessmodell ($\mathcal{T} \ll 1$) sind weiter zu entwickeln.
- Mathematische Modelle bilden eine wichtige Grundlage vieler klassischer Prozessmodelle, die algorithmische Modellierung als logische Obermenge bietet zusätzliche Möglichkeiten, insbesondere zur Simulation inhärenter Selbstorganisationsprozesse, die viele klassische Prozesse dominieren.

Die moderne Informatik liefert immer neue automatische Werkzeuge zur Analyse immer größerer Datenmengen in immer höher dimensionalen Räumen. Deren Einsatz führt jedoch nicht automatisch zu wissenschaftlichem oder praktischem Nutzen. Die Notwendigkeit der systematischen und auch automatischen Modellvereinfachung wird immer deutlicher und stellt den logischen nächsten Schritt nach der Entwicklung komplexer parametrisierter CFD Modelle dar. Die Steigerung der Rechnerleistung nach dem Moore'schen Gesetz ließ diesen Schritt lange als überflüssig erscheinen. Seit der Jahrtausendwende steigt die verfügbare Rechnerleistung jedoch im Wesentlichen nur noch durch zunehmende Parallelisierung und Steigerung der Kommunikationsbandbreite an. Damit ergibt sich für viele Aufgabenstellungen eine faktisch nicht weiter wachsende Rechengeschwindigkeit. Die Parallelisierung der zu verwendenden Software ist nicht nur zwingende Voraussetzung für rechtzeitige Modellvorhersagen sondern auch für eine hinreichende Parametrierbarkeit der entsprechenden Prozessmodelle. Der Trend zu monolithischen universellen Softwarewerkzeugen verlagert eine Menge Prozesswissen von den Anwendern zu den Entwicklern dieser Softwaresysteme. Das Verhältnis von Aufwand zum Nutzen ist jedoch oft zweifelhaft. Bei der Generierung von wissenschaftlichem Fortschritt stellen diese Werkzeuge eine Ergänzung zu den Laborexperimenten dar (Computereperimente). Sie ersetzen weder die Messungen am realen Prozess noch die Arbeit an spezifischen und hocheffizienten Prozessmodellen. Die Möglichkeiten zur orts- und zeitaufgelösten Lösung von Erhaltungsgleichungen erfordern zudem Messungen von Stoffeigenschaften in einem bisher nicht für erforderlich gehaltenem Detaillierungsgrad. Insbesondere hat die Messgenauigkeit von Labordaten über die sie nutzenden

Prozessmodelle jetzt direkt praktische Konsequenzen, so das bei entsprechenden Sensitivitäten genauere Messungen erforderlich sind, insbesondere im Bereich der ingenieurwissenschaftlichen Korrelationen. So wie bisher jede neue Theorie und jedes neue mathematische Modell an konkreten, nicht trivialen und nachprüfbar Vorhersagen zu messen war, so sollte auch mit Prozessmodellen verfahren werden. Gute Prozessmodelle verfügen über eine signifikante Extrapolationsfähigkeit. Sie ermöglichen relevante Aussagen in Parameterbereichen, über die zum Zeitpunkt der Modellparametrierung noch keine Daten vorlagen. Sie minimieren gleichzeitig die Anzahl der notwendigen Fit-Parameter.

An Hand der Beispiele wurde verdeutlicht, wie wichtig eine enge Verzahnung von Modellentwicklung, Laboruntersuchungen und der Prozessinstrumentierung im Betrieb ist. Um zusätzlich von der Fülle der wissenschaftlichen Publikationen zu profitieren wurden die wichtigsten Standardwerke zitiert, deren Relevanz natürlich erst im Einzelfall zu bewerten ist. In der Praxis ist nicht die Berücksichtigung aller bekannten Prozessdetails wichtig, sondern deren auf die Modellierziele bezogene Relevanz. Wichtig sind wissenschaftlich fundierte Messwerte, deren Genauigkeit plausibel dargelegt ist, und reproduzierbare Modelle, deren Qualität nachvollziehbar ist.

Diese Arbeit soll auch dazu dienen, angehenden Prozessmodellierern den Einstieg in die wissenschaftliche Beschäftigung mit einem konkreten Prozess und dessen Modellierung zu erleichtern. Zu einem Lehrbuch führen weitere repräsentative Beispiele und Aufgaben. Eine Erweiterung um viele spezifische Prozessmodelle führt zu einem Handbuch der Prozessmodellierung. Eine stringente Theorie der Prozessmodellierung ist wohl nur unter genau zu konkretisierenden Einschränkungen möglich und für die linearen Prozessmodelle ja bereits Stand der (Regelungs-)Technik.

That is what we meant by science. That both question and answer are tied up with uncertainty, and that they are painful. But that there is no way around them. And that you hide nothing; instead, everything is brought out into the open.

Peter Høeg

Symbole und Kennzahlen

Es gibt keinen Königsweg zur
Mathematik.

(Euklid von Alexandria)

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung	Seite (Glg.)
a	m^2/s	Temperaturleitfähigkeit	75
a	1	Aktivität	110 (4.36)
A	m^2	Fläche	
A	J/Mol	Affinität	112(4.50)
B	T	Magnetische Flussdichte	155
c	J/(kg K)	Spezifische Wärmekapazität	103
c	Mol/m^3	Konzentration	141,147
C	J/(Mol K)	Molare Wärmekapazität	103
C		Konstituenten	111
d	m	Dicke, Abstand	
\mathcal{D}	1	Modellkardinalität	24
D	J/Mol	Triebkraft	113 (4.55)
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient	141 (4.170)
\vec{D}	V/m	Elektrische Verschiebung	155
\vec{E}	V/m	Elektrisches Feld	155
E	V	Elektrochemische Potential	133 (4.141)
E		Edukte	111
f	$\in \mathbb{N}$	Anzahl der Freiheitsgrade	105
F	J	Helmholtz'sche freie Energie	103
G	J	Gibbs'sche freie Enthalpie	103
H	J	Enthalpie	103
h	J/kg	spezifische Enthalpie	151
H	A/m	Magnetische Feldstärke	155
\vec{j}	A/m^2	Elektrische Stromdichte	155
\mathcal{K}	1	Modellkomplexität	9 (1.3)
k, K	1	Ratenkonstante	113, 184
K_T	Pa	Kompressionsmodul	127, 153
K		Komponenten	114
L		Wechselwirkungsparameter	119,139

Tabelle 1: Symbole (a...L).

Symbole und Kennzahlen

Symbol	Einheit	Bedeutung	Seite (Glg.)
m	kg	Masse	
M	Byte	Datenmenge	8
M	A m ²	Magnetisches Moment	155
\mathcal{M}	1	Datenreduktionszahl	8 (1.2)
n	$\in \mathbb{N}$	Anzahl	
N	Mol	Molzahl	103
p	Pa	Druck	103,150
p	...	Modellparameter	22
P	C m	Elektrisches Dipolmoment	155
P		Produkte	111
q	W/m ²	Wärmestromdichte	140
Q	J	Wärmemenge	
r	m	Radius, Abstand	
s	...	Sensitivität, Varianz	39, 44
S	J/K	Entropie	103
S		Spezies	114
t	s	Zeit	
T	K	absolute Temperatur	103
\mathcal{T}	1	Rechengeschwindigkeitszahl	8 (1.1)
U	J	Innere Energie	103
u	J/kg	spezifische innere Energie	151
v	m/s	Geschwindigkeit	147 (4.180)
V	m ³	Volumen	
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom	
W	J	Arbeit	
w	1	Massenanteil	147
x	...	Variable, Modelleingangsgröße	22
x	1	Molenbruch	103
y	...	Funktionswert, Modellausgangsgröße	17
z	...	Zustandsgröße	23

Tabelle 2: Symbole (m...z).

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung	Seite (Glg.)
α	W/(m ² K)	Wärmeübergangskoeffizient, HTC	73 (3.1)
α_p	K ⁻¹	thermischer Volumenexpansionskoeff.	128, 154, 226
β_T	J ⁻¹	inverse Temperatur	103
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient	103
β_{mag}	A m ²	Magnetisches Moment	103
δ_{ij}	1	Kroneckersymbol (1 für $i = j$, 0 sonst)	
ϵ	1	Genauigkeit, Abweichung	38
$\underline{\underline{\epsilon}}$	1/s	Dehnungstensor	150
η	1	Wirkungsgrad	109
η	Pa s	Viskosität	150
γ	N/m	Oberflächenspannung	128 (4.138)
γ_T	1/K	Spannungskoeffizient	128 (4.135)
γ_G	1	Grüneisenkoeffizient	160 (4.236)
κ	1	Exponent in (4.32)	109
κ_g	1	Isentropenexponent (c_p/c_V)	103
κ_T	1/Pa	isotherme Kompressibilität	127 (4.131)
κ_S	1/Pa	Adiabatische Kompressibilität	158 (4.234)
λ	W/(m K)	Wärmeleitfähigkeit	140 (4.166)
μ	J/Mol	Chemisches Potential	103
μ_{JT}	K/Pa	Joule-Thomson Koeffizient	127 (4.127)
θ_w	°	Kontaktwinkel	128 (4.138)
ρ	kg/m ³	Massendichte	147 (4.176)
ρ_{el}	C/m ³	Ladungsdichte	155
$\underline{\underline{\sigma}}$	Pa	Spannungstensor	149
σ_{el}	S/m	Elektrische Leitfähigkeit	155
σ_S	J/(K m ³)	Entropieproduktionsdichte	138
τ	s	Verweilzeit	192
ξ	1	Reaktionslaufzahl	111 (4.46)

Tabelle 3: Symbole aus dem griechischen Alphabet ($\alpha \dots \zeta$).

Indizes und hochgestellte Symbole

Symbol	Wertebereich	Bedeutung
n_c	$1 \dots \approx 40^1$	Anzahl (#) der Systemkomponenten
n_s	$1 \dots \approx 100$	# Konstituenten einer Phase (Abschnitt 4.3)
n_{prod}	$1 \dots \approx 100$	# Produkte in einer chem. Reaktion (Abschnitt 4.3)
n_{ed}	$1 \dots \approx 100$	# Edukte in einer chem. Reaktion (Abschnitt 4.3)
n_φ	$1 \dots \approx 100$	# Phasen in einem System (Abschnitt 4.3)
i, j, k, l	$\in \mathbb{N}$	Indizes
i	$1 \dots n_i$	Index der Modelleingänge $x_i(t)$ (Abschnitt 2.1)
i	$1 \dots n_c$	Komponentenindex (Abschnitt 4.3)
ι	$1 \dots n_c$	Index (Abschnitt 4.3)
j	$1 \dots n_j$	Index der Modellausgänge $y_j(t)$ (Abschnitt 2.1)
j	$1 \dots n_s$	Konstituentenindex (Abschnitt 4.3)
k	$1 \dots n_k$	Index der Modellparameter p_k (Abschnitt 2.1)
k	$1 \dots n_r$	Reaktionsindex (Abschnitt 4.3)
φ	$1 \dots n_p$	Phasenindex (Abschnitt 4.3)
ν	$1 \dots n_p$	Ordnung (Abschnitt 4.3)

¹ Thermocalc Version S.

Tabelle 4: Indizes.

Dimensionslose Kennzahlen

Abkürzung	Name	Bedeutung	Definition	Seite
Ma	Mach-Zahl	$\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{elastische Kraft}}$	$\text{Ma} = \frac{v}{v_{\text{Sound}}}$	147
Nu	Nusselt-Zahl	$\frac{\text{Gesamtwärmestrom}}{\text{konduktiver Wärmestrom}}$	$\text{Nu} = \frac{\alpha d}{\lambda}$	188
Pr	Prandtl-Zahl	$\frac{\text{Impulsdiffusivität}}{\text{Wärmeleitfähigkeit}}$	$\text{Pr} = \frac{\eta c_p}{\lambda}$	188
Re	Reynolds-Zahl	$\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{viskose Kraft}}$	$\text{Re} = \frac{\rho v \ell}{\mu}$	151
Sc	Schmidt-Zahl	$\frac{\text{Impulsdiffusivität}}{\text{Massendiffusivität}}$	$\text{Sc} = \frac{\eta}{\rho D}$	188
Sh	Sherwood-Zahl	$\frac{\text{Massendiffusivität}}{\text{molekulare Diffusivität}}$	$\text{Sh} = \frac{\beta L}{D}$	188
St	Stefan-Zahl	$\frac{\text{Strahlungswärmefluss}}{\text{Wärmestrom}}$	$\text{St} = \frac{\eta_s A_f T^4}{h_c A_g \frac{\delta T}{\delta l}}$	
We	Weber-Zahl	$\frac{\text{Viskose Kraft}}{\text{Oberflächenspannung}}$	$\text{We} = \frac{\rho v^2 \ell}{\sigma}$	

Tabelle 5: Dimensionslose Kennzahlen.

Einheiten und Naturkonstanten

Größe	Umrechnungsfaktor	SI Einheit
Länge		Meter [m]
Zoll[´´] = inch [in]	0.0254	m
feet [ft]	0.3048	m
yard [yd = 3 ft]	0.9144	m
Meile [1760 yd]	1609.344	m
Seemeile [sm]	1852	m
Fläche		Quadratmeter [m ²]
Acre	4046.825	m ²
Volumen		Kubikmeter [m ³]
Liter	0.001	m ³
Teaspoon	$4.9289 \cdot 10^{-6}$	m ³
Tablespoon	$14.7868 \cdot 10^{-6}$	m ³
Fluid Ounce (Imp. wet)	$28.4130642624675 \cdot 10^{-6}$	m ³
Fluid Ounce (US wet)	$29.5735295625 \cdot 10^{-6}$	m ³
Cup	$236.5883 \cdot 10^{-6}$	m ³
Pint	$473.1765 \cdot 10^{-6}$	m ³
Quart (lqd.)	$946.3529 \cdot 10^{-6}$	m ³
Gallon (Imp./UK)	$4546.0902819948 \cdot 10^{-6}$	m ³
Gallon (US)	$3785.411784 \cdot 10^{-6}$	m ³
Scheffel/Bushel	$35.2391 \cdot 10^{-3}$	m ³
Masse		Kilogramm [kg]
Pfund [lb, lb _m , Lb., Lbs.]	0.45359237	kg
Unze [oz.]	0.028349523125	kg
Zeit		Sekunde [s]
Geschwindigkeit		[m/s]
Knoten	463/900	m/s
Energie		Joule [J]
Kalorie	4.1868	J
Wattstunde	3600	J
BTU	1055.05585262	J
Öleinheit ÖE	41.868	MJ
1 kg SKE	29.3076	MJ
erg (CGS)	10^{-7}	J
Elektronenvolt eV	$1 e \cdot 1V \approx 1.602176565 \cdot 10^{-19}$	J
Stromstärke		Ampere [A]
Temperatur		Kelvin [K]
Celsius	1, $273.15K \cong 0^\circ C$	
Fahrenheit	$^\circ C = 5/9 \cdot (^\circ F - 32)$	
Lichtstärke		Candela [cd]
Stoffmenge		Mol [mol]

Tabelle 6: Umrechnungstabelle für nicht SI Einheiten.

Größe	SI→engl./US	US/engl.→ SI
Temperatur	$T[\text{K}] = (T[^\circ\text{F}] - 32)/1.8$	$T[^\circ\text{F}] = 1.8 \cdot (T[\text{K}] - 273.15) + 32$
Wärmeleitfähigkeit	$1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}) = 0.57782 \text{ Btu}/(\text{h}\cdot\text{ft}\cdot^\circ\text{F})$	$1 \text{ Btu}/(\text{h}\cdot\text{ft}\cdot^\circ\text{F}) = 1.731 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ $1 \text{ kcal}/(\text{h}\cdot\text{m}\cdot^\circ\text{C}) = 1.163 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
Temperaturleitfähigkeit	$1 \text{ m}^2/\text{s} = 10.7639 \text{ ft}^2/\text{s}$	$1 \text{ ft}^2/\text{s} = 0.0929 \text{ m}^2/\text{s}$ $1 \text{ ft}^2/\text{h} = 2.581 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
Wärmewiderstand	$1 \text{ K}/\text{W} = 0.5275 \text{ }^\circ\text{F}\cdot\text{h}/\text{Btu}$	$1 \text{ }^\circ\text{F}\cdot\text{h}/\text{Btu} = 1.8958 \text{ K}/\text{W}$
dyn. Viskosität	$1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 0.672 \text{ lb}_m/(\text{ft}\cdot\text{s}) = 2419.1 \text{ lb}_m/(\text{ft}\cdot\text{h})$	$1 \text{ lb}_m/(\text{ft}\cdot\text{s}) = 1.4881 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $1 \text{ lb}_m/(\text{ft}\cdot\text{h}) = 4.33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $1 \text{ centipoise} = 10^{-2} \text{ poise} = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
kin. Viskosität	$1 \text{ m}^2/\text{s} = 10.7639 \text{ ft}^2/\text{s}$	
Volumendurchfluß	$1 \text{ m}^3/\text{s} = 35.3134 \text{ ft}^3/\text{s} = 1.2713 \cdot 10^5 \text{ ft}^3/\text{h}$	$1 \text{ ft}^3/\text{s} = 2.8317 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$ $1 \text{ ft}^3/\text{h} = 7.8658 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ $1 \text{ gal}_{\text{US}}/\text{min} = 6.309 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$

Tabelle 7: Umrechnungstabelle für häufig benötigte Größen (aus [RHG85]).

Name	Wert
Lichtgeschwindigkeit	$c = 299792458 \text{ m/s}$
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0 = 1/(\mu_0 c^2)$
Elementarladung	$e \approx 1.6021765 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Faraday Konstante	$F \approx 96485.336 \text{ C/Mol}$
Erdbeschleunigung ^a	$g \approx 9.81^a \text{ m/s}^2$
Plancksches Wirkungsquantum	$h \approx 6.62606957 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Boltzmann-Konstante	$k_B \approx 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Gas Konstante	$R \approx 8.31446 \text{ J}/(\text{Mol K})$
Magnetische Feldkonstante	$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ H/m}$
Magn. Moment des Elektrons	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$
Elektronenmasse	$m_e \approx 9.10938291 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Avogadro-Konstante	$N_A \approx 6.0221413 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Stefan-Boltzmann Konstante	$\sigma_{SB} = \frac{2\pi^5 k_b^4}{15h^3 c^2} \approx 5.66961 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$
Atomare Masseneinheit	$u \approx 1.660538921 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Molvolumen bei 100kPa	$V_M \approx 0.0227109 \text{ m}^3/\text{mol}$

^a Messgenauigkeit 10^{-9} , abhängig vom Ort und der Höhe (pro m $3.1\mu\text{m}/\text{s}^2$).

Tabelle 8: Naturkonstanten in SI Einheiten.

Literaturverzeichnis

Es gibt keine Antworten, nur
Querverweise

(Norbert Wiener)

- [AARH10] R Abbaschian, L Abbaschian, and R E Reed-Hill. *Physical metallurgy principles*. Cengage Learning, Stamford, 2010.
- [ABDT03] H E Albrecht, M Borys, N Damaschke, and C Tropea. *Laser Doppler and phase Doppler measurement techniques*. Experimental Fluid Mechanics Series. Springer, Heidelberg, 2003.
- [ABKK81] D Ameling, R Baum, S Köhle, and H W Kreutzer. Entwicklung bei der Stahlherstellung in Lichtbogenöfen. *Stahl und Eisen*, 101(4):27–37, April 1981.
- [ADDG92] J D Anderson, G Degrez, E Dick, and R Grundmann. *Computational Fluid Dynamics*. Springer-Verlag, 1992.
- [ADMR08] M Alhaj-Dibo, D Maquin, and J Ragot. Data reconciliation: A robust approach using a contaminated distribution. *Control Engineering Practice*, 16(2):159–170, Feb. 2008. doi:10.1016/j.conengprac.2007.01.003.
- [AEM⁺09] M Armand, F Endres, D R MacFarlane, H Ohno, and B Scrosati. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials*, 8:621–629, July 2009. doi:10.1038/nmat2448.
- [AF04] P Argenta and M B Ferri. EAF technology breaks record. *MPT International*, 27(6):38–42, 2004.
- [Agr56] G Agricola. *De Re Metallica Libri XII*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 3 edition, 1556. Nachdruck von 1961 der Neuübersetzung von 1928.
- [AHG95] M Reza Aboutalebi, M Hasan, and R I L Guthrie. Coupled turbulent flow, heat, and solute transport in continuous casting processes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 26(4):731–744, Aug. 1995. doi:10.1007/BF02651719.
- [Akd08] M Akdesir. Dynamische Prozessmodellierung des Elektrolichtbogenofens. Diplomarbeit, TU Clausthal, Dez. 2008.
- [AM63] R Aris and R H S Mah. Independence of chemical reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 2(2):90–94, 1963. doi:10.1021/i160006a002.

- [AM70a] K Alex and R B McLellan. A zeroth order mixing treatment of interstitial solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31(12):2751–2753, Dec. 1970.
doi:10.1016/0022-3697(70)90273-8.
- [AM70b] S Asai and I Muchi. Theoretical Analysis by the use of Mathematical Model in LD Converter Operations. *Transactions ISIJ*, 10:250–263, 1970.
- [And72] P W Anderson. More is different: broken symmetry and the nature of the hierarchical structure of science. *Science*, 177(4047):393–396, Aug. 1972.
- [And95] O L Anderson. *Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science*. Oxford University Press, 1995.
- [AOPC72] D M Auslander, G F Oster, A Perelson, and G Clifford. On systems with coupled chemical reaction and diffusion. *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, 94(3):239–248, 1972.
doi:10.1115/1.3426594.
- [APS⁺86] D Ameling, J Petry, M Sittard, W Ullrich, and J Wolf. Untersuchungen zur Schaumslaggenbildung im Elektrolichtbogenofen. *Stahl und Eisen*, 106(11):625–630, June 1986.
- [AR01] Ö F Ali and H Rabitz. Efficient Implementation of High Dimensional Model Representations. *Journal of Mathematical Chemistry*, 2001(2):127–142, Feb. 2001. doi:10.1023/A:1010979129659.
- [Arn09] S Arnout. *Phase Relations in Stainless Steel Slags*. PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Feb. 2009.
<http://hdl.handle.net/1979/2076>.
- [Arr89] S Arrhenius. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4:226–248, 1889.
- [AS74] S Asai and J Szekely. Decarburization of Stainless Steel: Part I : A Mathematical Model for Laboratory Scale Results. *Metallurgical Transactions*, 5:651–657, March 1974.
- [Asb72] O A Asbjørnsen. Reaction invariants in the control of continuous chemical reactors. *Chemical Engineering Science*, 27(4):709–717, April 1972. doi:10.1016/0009-2509(72)85007-3.
- [Ast66] G Astarita. Regimes of mass transfer with chemical reaction. *Industrial & engineering chemistry*, 58(8):18–26, Aug. 1966.
doi:10.1021/ie50680a006.
- [Ast74] G Astarita. *Principles of non-Newtonian fluid mechanics*. McGraw-Hill, London, 1974.

- [ASY96] K Alligood, T D Sauer, and J A Yorke. *Chaos: An Introduction to Dynamical Systems*. Springer, Heidelberg, 1996.
- [Atk80] M Atkins. *Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagrams for Engineering Steels*. American Society for Metals, 1980.
- [AW11] R J Adrian and J Westerweel. *Particle image velocimetry*, volume 30 of *Cambridge aerospace series*. Cambridge University Press, 2011.
- [AWEJ13] N Arzpeyma, O Widlund, M Ersson, and P Jönsson. Mathematical Modeling of Scrap Melting in an EAF Using Electromagnetic Stirring. *ISIJ International*, 53(1):48–55, 2013. doi:10.2355/isijinternational.53.48.
- [AY73] K Akita and F Yoshida. Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. Effects of Liquid Properties. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 12(1):76–80, Jan. 1973. doi:10.1021/i260045a015.
- [AY74] K Akita and F Yoshida. Bubble Size, Interfacial Area, and Liquid-Phase Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 13(1):84–91, Jan. 1974. doi:10.1021/i260049a016.
- [AY93] R R Adzic and E B Yeager. Electrochemistry. In G L Trigg, editor, *Encyclopedia of Applied Physics*, volume 5, pages 223–257. VCH Publishers, Weinheim, 1993.
- [AYD97] M T Allen, R A Yetter, and F L Dryer. High pressure studies of moist carbon monoxide / nitrous oxide kinetics. *Combustion and Flame*, 109(3):449–470, May 1997. doi:10.1016/S0010-2180(96)00181-2.
- [BA02] K P Burnham and D R Anderson. *Model Selection and Multimodel Inference. A Practical Information-Theoretic Approach*. Springer, 2nd edition, 2002.
- [BAB⁺80] J K Brimacombe, P K Agarwal, L A Baptista, S Hibbins, and B Prabhakar. Spray Cooling in the continuous casting of steel. In *Proceedings of the National Open Hearth and Basic Oxygen Steel Conference, Washington, D.C.*, volume 63, pages 235–252, 1980.
- [BAB10] N Bhatt, M Amrhein, and D Bonvin. Extents of Reaction, Mass Transfer and Flow for Gas-Liquid Reaction Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(17):7704–7717, 2010. doi:10.1021/ie902015t.
- [BABK99] J Q Broughton, F F Abraham, N Bernstein, and E Kaxiras. Concurrent coupling of length scales: Methodology and application. *Physical Review B*, 60:2391–2403, 1999. doi:10.1103/PhysRevB.60.2391.

- [BAF⁺05] A Babajimopoulos, D N Assanis, D L Flowers, S M Aceves, and R P Hessel. A fully coupled computational fluid dynamics and multi-zone model with detailed chemical kinetics for the simulation of premixed charge compression ignition engines. *International Journal of Engine Research*, 6(5):497–512, Oct. 2005. doi:10.1243/146808705X30503.
- [Bak96] P Bak. *How nature works*. Springer Verlag, New York, 1996.
- [Bal08] H Balzert. *Lehrbuch der Softwaretechnik*, volume 1-3 of *Lehrbücher der Informatik*. Springer, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, 2008.
- [Bar95] I Barin. *Thermochemical Data of pure Substances*, volume 1-2. VCH, Weinheim, 3 edition, 1995.
- [Bau86] J Bauschinger. Ober die Veränderung der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit des Eisens und Stahls durch Strecken und Quetschen, durch Erwärmen und Abkühlen und durch oftmals wiederholte Beanspruchung. *Mitteilung aus dem mechanisch technischen Laboratorien der Technischen Hochschule in München*, 13(Part 5):1–115, 1886.
- [Baw35] C E H Bawn. The oxidation of carbon monoxide by nitrous oxide. *Transactions of the Faraday Society*, 31:461–473, 1935.
- [BBM00] T Backx, O Bosgra, and W Marquardt. Integration of model predictive control and optimization of processes. Technical Report LPT-2000-24, RWTH Aachen, June 2000.
- [BBN79] S A Billings, F M Boland, and H Nicholson. Electric arc furnace modelling and control. *Automatica*, 15(2):137–148, 1979.
- [BBW89] P V Barr, J K Brimacombe, and A P Watkinson. A Heat-Transfer Model for the Rotary Kiln. II. Development of the Cross-Section Model. *Metallurgical Transactions B*, 20B(3):403–419, June 1989. doi:10.1007/BF02696992.
- [BCE⁺03] J P Birat, C Chow, T Emi, W H Emling, H P Fastert, H Fitzel, M C Flemings, H R Gaye, H L Gilles, P C Glaws, P J Hanley, A Harvey, P Juza, F L Kemeny, S G Kollberg, G J W Kor, M R Ozgu, H W Paxton, R Rastogi, T Reynolds, Y Sahai, I V Samarasekera, H J Schade, K J Schwerdtfeger, S Seethartaman, B G Thomas, E Winder, M M Wolf, and D J Zacharias. *The Making, Shaping and Treating of Steel: Casting Volume*, volume 3. The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA, 11 edition, 2003.
- [BCM02] A Bhattacharya, V V Calmidi, and R L Mahajan. Thermophysical properties of high porosity metal foams. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45(5):1017–1031, Feb. 2002. doi:10.1016/S0017-9310(01)00220-4.

- [BDB86] L T Biegler, J J Damiano, and G E Blau. Nonlinear parameter estimation: A case study comparison. *AIChE Journal*, 32(1):29–45, Jan. 1986. doi:10.1002/aic.690320105.
- [BDM⁺96] M Bellet, F Decultieux, M Menai, F Bay, C Levallant, J L Chenot, P Schmidt, and I L Svensson. Thermomechanics of the cooling stage in casting processes: three-dimensional finite element analysis and experimental validation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 27B(1):81–99, 1996.
- [Bec03] E Beckett. *A Rudimentary Treatise on Clocks, Watches and Bells*. Crosby Lockwood and Son, London, 1903.
- [Bec03] J Bec. Equiaxed Dendritic Solidification with Convection: Part I. Multiscale/Multiphase Modeling. *Physics of Fluids*, 15(11):L81, 2003. doi:10.1063/1.1612500.
- [Bel61] R E Bellman. *Adaptive Control Processes: A Guided Tour*. Princeton University Press, 1961.
- [BEPW11] K Backhaus, B Erichson, W Plinke, and R Weiber. *Multivariate Analysemethoden: eine anwendungsorientierte Einführung*. Springer-Lehrbuch. Springer, 13 edition, 2011.
- [Ber50a] L Bertalanffy. An outline of general systems theory. *British Journal for the Philosophy of Science*, 1:1, 1950.
- [Ber50b] L Bertalanffy. The Theory of Open Systems in Physics and Biology. *Science*, 111(2872):23–29, Jan. 1950. doi:10.1126/science.111.2872.23.
- [Ber68a] L Bertalanffy. *General system theory: foundations, development, applications*. Braziller, New York, 12 edition, 1968.
- [Ber68b] L Bertalanffy. *General systems theory*. George Braziller, NY, 2 edition, 1968.
- [Ber72] L Bertalanffy. The History and Status of General Systems Theory. In G J Klir, editor, *Trends in General Systems Theory*, pages 407–426. Wiley-Interscience, New-York, 1972.
- [BES98] G R Belton, T J Evans, and L Strezov. Observations of pulsating Marangoni phenomena during the local oxidation of deoxidized liquid steel. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 356(1739):941–953, April 1998. doi:10.1098/rsta.1998.0198.
- [BF01] A J Bard and L R Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley, NY, 2 edition, 2001.
- [BG33] C W Brigg and R A Gezelius. Studies on solidification and contraction and their relation to the formation of hot tears in steel castings. *Journal of the American Society for Naval Engineers*, 45(3):359–385, Aug. 1933. doi:10.1111/j.1559-3584.1933.tb05129.x.

- [BG04] H J Bungartz and M Griebel. Sparse grids. *Acta Numerica*, 13:147–269, 2004. doi:10.1017/S0962492904000182.
- [BGW93] D S Bunch, D M Gay, and R E Welsch. Algorithm 717: Subroutines for maximum likelihood and quasi-likelihood estimation of parameters in nonlinear regression models. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 19(1):109–130, 1993. doi:10.1145/151271.151279.
- [BH87] G D Byrne and A C Hindmarsh. Stiff ODE Solvers: A Review of Current and Coming Attractions. *Journal of Computational Physics*, 70(1):1–62, May 1987. doi:10.1016/0021-9991(87)90001-5.
- [BH93] G R Belton and R W Hunt. How fast can we go? The status of our knowledge of the rates of gas-liquid metal reactions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 24(2):241–258, 1993. doi:10.1007/BF02659126.
- [Böh00] G Böhme. *Strömungsmechanik nichtnewtonscher Fluide*. Teubner, Leipzig, 2000.
- [Bha82] H K D H Bhadeshia. Thermodynamic analysis of isothermal transformation diagrams. *Metal Science*, 16(3):159–166, Mar. 1982. doi:10.1179/030634582790427217.
- [Bha99] H K D H Bhadeshia. Neural Networks in Materials Science. *ISIJ International*, 39(10):966–979, 1999.
- [BHK94] N Bannenber, K Harste, and J Klingbeil. Application of Thermal Modeling on the Optimisation of Continuous Casting Processes and On-Line Quality Control. In *METEC Congress 94. 2nd European Continuous Casting Conference. 6th International Rolling Conference, Düsseldorf; Germany; 20-22 June 1994*, volume 1, pages 187–195, 1994.
- [BHW96] C Bernhard, H Hiebler, and M M Wolf. Simulation of Shell Strength Properties by the SSCT Test. *ISIJ International*, 36:S163–S166, 1996. doi:10.2355/isijinternational.36.Suppl S163.
- [BJP04] M Bellet, O Jaouen, and I Poitroult. An ALE-FEM approach to the thermomechanics of solidification processes with application to the prediction of pipe shrinkage. *International Journal for Numerical Methods in Heat & Fluid Flow*, 15(2):120–142, Feb 2004.
- [BK64] V V Biryukov and V V Kafarov. The use of analogue computers for studying reaction kinetics. *Russian journal of physical chemistry*, 38:1097–1100, 1964.
- [Bla59] D R Bland. The generalized plane strain of an elasto-plastic material. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik*, 10(2):113–133, 1959. doi:10.1007/BF01600520.

- [BLPP01] R Binns, A R A Lyons, A J Peyton, and W D N Pritchard. Imaging molten steel flow profiles. *Measurement Science and Technology*, 12(8):1132, 2001. doi:10.1088/0957-0233/12/8/320.
- [BM82] L Bolle and J C Moureau. Spray cooling of hot surfaces. In G F Hewitt, J M Delhay, and N Zuber, editors, *Multiphase science and technology*, volume 1, pages 1–97. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, New York, London, 1982.
- [BM02] M Binnewies and E Milke. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Wiley VCH, Weinheim, 2 edition, 2002. doi:10.1002/9783527618347.indsub.
- [BM04] F Bezzo and S Macchietto. A general methodology for hybrid multizonal/CFD models: Part II. Automatic zoning. *Computers & chemical engineering*, 28(4):513–525, 2004.
- [BM06] R R Barton and M Meckesheimer. Metamodel-Based Simulation Optimization. In *Handbooks in Operations Research and Management Science*, volume 13, chapter 18, pages 535–574. Elsevier North-Holland, Amsterdam, 2006. doi:10.1016/S0927-0507(06)13018-2.
- [BMP00] F Bezzo, S Macchietto, and C C Pantelides. A general framework for the integration of computational fluid dynamics and process simulation. *Computers & Chemical Engineering*, 24(2-7):653–658, 2000.
- [BMP04] F Bezzo, S Macchietto, and C C Pantelides. A general methodology for hybrid multizonal/CFD models - Part I. Theoretical framework. *Computers & Chemical Engineering*, 28(4):501–511, 2004.
- [BMS07] E Brosh, G Makov, and R Z Shneck. Application of CALPHAD to high pressures. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 31:173–185, 2007.
- [BN77] S A Billings and H Nicholson. Modelling a three-phase electric arc furnace: a comparative study of control strategies. *Applied Mathematical Modeling*, 1(7):355–361, Dec 1977.
- [BNS⁺05] A Badri, T T Natarajan, C C Snyder, K D Powers, F J Mannion, M Byrne, and A W Cramb. A mold simulator for continuous casting of steel: Part II. The formation of oscillation marks during the continuous casting of low carbon steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 36(3):373–383, July 2005.
- [Boe97] J R Boehmer. *Methodik computergestützter Prozessmodellierung: dargestellt am Beispiel der Modellbildung für kontinuierliche Erstarrungsprozesse*. Oldenbourg, München, 1997.

- [Boe00] J R Boehmer. Contisim: Process and Material Modelling of Continuous Casting in Macro and Micro Scale. In K Ehrke and W Schneider, editors, *Continuous Casting*, pages 165–174. Wiley-VCH, 2000.
- [Bol77] L Boltzmann. Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung resp. den Sätzen über das Wärmegleichgewicht. *Wiener Berichte*, 76:373–435, 1877.
- [Bol09] L Boltzmann. *Wissenschaftliche Abhandlungen*, volume I bis III. Leipzig, 1909.
- [BP98] J Baldyga and W Podgórska. Drop break-up in intermittent turbulence: Maximum stable and transient sizes of drops. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(3):456–470, June 1998. doi:10.1002/cjce.5450760316.
- [BPS98] K R Beebe, R J Pell, and M B Seasholtz. *Chemometrics: a practical guide*. Wiley Interscience series on laboratory automation. Wiley, NY, 1998.
- [BPT88] M Bertero, T A Poggio, and V Torre. Ill-posed problems in early vision. *Proceedings of the IEEE*, 76(8):869–889, Aug. 1988. doi:10.1109/5.5962.
- [BR98] J O M Bockris and A K N Reddy. *Ionics*, volume 1 of *Modern electrochemistry*. Plenum Press, New York, 2 edition, 1998.
- [BR00] J O M Bockris and A K N Reddy. *Electrodics in chemistry, engineering, biology, and environmental science*, volume 2B of *Modern electrochemistry*. Plenum Press, New York, 2000.
- [Bra02] B Braunschweig. *Software architectures and tools for computer aided process engineering*, volume 11 of *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, San Diego, 2002.
- [BRGA00] J O M Bockris, A K N Reddy, and M Gamboa-Aldeco. *Fundamentals of electrodics*, volume 2A of *Modern electrochemistry*. Plenum Press, New York, 2 edition, 2000.
- [Bro50] L A Bromley. Heat Transfer in Stable Film Boiling. *Chemical Engineering Progress*, 46(5):221–227, 1950.
- [Bro00] M W Browne. Cross-Validation Methods. *Journal of Mathematical Psychology*, 44(1):108–132, 2000. doi:10.1006/jmps.1999.1279.
- [BS84] J K Brimacombe and K Sorimachi. Crack Formation in the Continuous Casting of Steel. In J K Brimacombe, I V Samarasekera, and J E Lait, editors, *Continuous casting*, volume 2, chapter V, pages 195–238. Warrendale, Pa. : Iron and Steel Society of AIME, 1984.

- [BSC⁺99] K Balasubramaniam, V V Shah, R D Costley, G Boudreaux, and J P Singh. High temperature ultrasonic sensor for the simultaneous measurement of viscosity and temperature of melts. *Review of Scientific Instruments*, 70(12):4618–4623, Dec. 1999. doi:+10.1063/1.1150123.
- [BSS01] J Björkvall, S D V Sichen, and S Seetharaman. A Model Description of the Thermochemical Properties of Multicomponent Slags and Its Application to Slag Viscosities. *Glass Physics and Chemistry*, 27(2):132–147, 2001. doi:10.1023/A:1011332410674.
- [BT00] H Bai and B G Thomas. Effects of Clogging, Argon Injection and Casting Conditions on Flow Rate and Air Aspiration in Submerged Entry Nozzles. In *83rd Steelmaking Conference Proceedings, (Pittsburgh, PA, March 26-29, 2000)*, volume 83, pages 183–197, Warrendale, PA, 2000. Iron and Steel Society.
- [BT01a] H Bai and B G Thomas. Turbulent Flow of Liquid Steel and Argon Bubbles in Slide-Gate Tundish Nozzles: Part I. Model Development and Validation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32B(2):253–267, April 2001.
- [BT01b] H Bai and B G Thomas. Turbulent Flow of Liquid Steel and Argon Bubbles in Slide-Gate Tundish Nozzles: Part II. Effect of Operation Conditions and Nozzle Design. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32B(2):269–284, April 2001.
- [BT07] M Bellet and B G Thomas. Solidification Macroprocesses (Modeling of stress, distortion and hot tearing). In J R Groza, J F Shackelford, E J Lavernia, and M T Powers, editors, *Materials processing handbook*, chapter 27, pages 1–26. CRC Press, 2007.
- [BTW87] P Bak, C Tang, and K Wiesenfeld. Self-organized criticality: An explanation of the 1/f noise. *Physical Review Letters*, 59(4):381–384, 1987.
- [Buc14] E Buckingham. On physically similar systems; Illustrations of the use of dimensional equations. *Physical Review (2nd Series)*, 4:345–376, June 1914. doi:10.1103/PhysRev.4.345.
- [BVN⁺05] J C Baumert, J L Rendueles Vigil, P Nyssen, J Schaefer, G Schutz, and S Gille. Improved control of electric arc furnace operations by process modelling. final report EUR 21411 EN, European Commission, Brussels, 2005. Technical steel research - Steelmaking processes.
- [BW51] G E P Box and K B Wilson. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society Series B*, 13(1):1–45, 1951. <http://www.jstor.org/stable/2983966>.

- [BW98] J V Beck and K A Woodbury. Inverse problems and parameter estimation: integration of measurements and analysis. *Meas. Sci. Technol.*, 9:839–847, 1998.
- [Cal13] W D Callister. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [Cam05] I T Cameron. Modelling Across the Process Life Cycle: A Risk Management Perspective. In L Puigjaner, editor, *European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE 15)*, 29 May - 1 June 2005, Barcelona, Spain, page 3, 2005.
- [Cas45] H B G Casimir. On Onsager’s principle of microscopic reversibility. *Rev. Mod. Phys.*, 17(2–3):343–350, 1945. doi:10.1103/RevModPhys.17.343.
- [CB99] E F Camacho and C Bordons. *Model Predictive Control*. Springer, London, 1999.
- [CCB08] O Cerri, Y Chastel, and M Bellet. Hot Tearing in Steels During Solidification: Experimental Characterization and Thermomechanical Modeling. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 130(021018):1–7, April 2008.
- [CCCP01] F R Camisani-Calzolari, I K Craig, and P C Pistorius. A contemplative stance on the automation of continuous casting in steel processing. *Control Engineering Practice*, 9(9):1013–1020, Sept. 2001. doi:10.1016/S0967-0661(01)00089-2.
- [CDHH05] N G Connelly, T Damhus, R M Hartshorn, and A T Hutton. *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005 (Red Book)*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [CDMV08] P Clerici, F Dell’Acqua, J Maiolo, and S Vittorio. Tenova’s intelligent arc furnace ‘iEAF’ – Concept and technical overview. *Steel Times International*, pages 19–24, May/June 2008.
- [CdSC08] M Chiumenti, C Agelet de Saracibar, and M Cervera. On the Numerical Modeling of the Thermomechanical Contact for Metal Casting Analysis. *J. Heat Transfer*, 130(6):61301, June 2008. doi:10.1115/1.2897923.
- [Cel91] F E Cellier. *Continuous system modeling*. Springer, 1991.
- [Cer07] O Cerri. *Rupture à chaud dans les aciers au cours de leur solidification: caractérisation expérimentale et modélisation thermomécanique*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007. (Bellet, M).
- [CG84a] C Christensen and J Gmehling. *Heats of mixing data collection; Pt. 1; Binary systems*, volume 3,1 of *Chemistry data series*. Dechema, Frankfurt, 1984.

- [CG84b] C Christensen and J Gmehling. *Heats of mixing data collection; Pt. 2; Binary and multicomponent systems*, volume 3,2 of *Chemistry data series*. Dechema, Frankfurt, 1984.
- [CG87] E R Cohen and P Giacomo. Symbols, units, nomenclature and fundamental constants in physics. *Physica*, 146A:1–68, 1987.
- [CG89] C Christensen and J Gmehling. *Heats of mixing data collection; Pt. 2; Binary and multicomponent systems: (supplement 1)*, volume 3,3 of *Chemistry data series*. Dechema, Frankfurt, 1989.
- [CG91] C Christensen and J Gmehling. *Heats of mixing data collection; Pt. 2; Binary and multicomponent systems: (supplement 2)*, volume 3,4 of *Chemistry data series*. Dechema, Frankfurt, 1991.
- [Cha07] A F Chalmers. *Wege der Wissenschaft: Einführung in die Wissenschaftstheorie*. Springer, Berlin, 6 edition, 2007.
- [CHB03] F Costes, A Heinrich, and M Bellet. 3D thermomechanical simulation of the secondary cooling zone of steel continuous casting. In D M Stefanescu, J A Warren, M R Jolly, and M J M Krane, editors, *Proc. MCWASP X, Proc. 10th Int. Conf. on Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes, Destin (Florida, USA), May 25-30, 2003*, pages 393–400, Warrendale, Pennsylvania, USA, 2003. The Minerals, Metals & Materials Society.
- [Che12] N N Chemstations. ChemCAD: Innovative process simulation. <http://www.chemstations.de>, 2012.
- [CIG10a] K Chattopadhyay, M Isac, and R I L Guthrie. Applications of Computational Fluid Dynamics (CFD) in iron- and steelmaking: Part 1. *Ironmaking & Steelmaking*, 37(8):554–561, 2010.
- [CIG10b] K Chattopadhyay, M Isac, and R I L Guthrie. Applications of Computational Fluid Dynamics (CFD) in iron- and steelmaking: Part 2. *Ironmaking & Steelmaking*, 37(8):562–569, 2010. doi:10.1179/030192310X12731438631840.
- [CJM⁺08] F Couenne, C Jallut, B Maschke, M Tayakout, and P Breedveld. Structured modeling for processes: A thermodynamical network theory. *Computers & Chemical Engineering*, 32(6):1120–1134, June 2008. doi:10.1016/j.compchemeng.2007.04.012.
- [CK06] F E Cellier and E Kofman. *Continuous system simulation*. Springer, 2006.
- [Cle85] E Clementi. Ab Initio Computational Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(21):4426–4436, 1985.
- [Cle88] E Clementi. Global Scientific and Engineering Simulations on Scalar, Vector and Parallel LCAP-Type Supercomputers. *Phil. Trans. R.*

- Soc. Lond. A*, 326(1591):445–470, Sept. 1988.
doi:10.1098/rsta.1988.0097.
- [CLTV11] R Chaudhary, C Li, B G Thomas, and S P Vanka. Transient Turbulent Flow in a Liquid-Metal Model of Continuous Casting, Including Comparison of Six Different Methods. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42(5):987–1007, 2011.
doi:10.1007/s11663-011-9526-1.
- [CMC05] S Curtarolo, D Morgan, and G Ceder. Accuracy of ab initio methods in predicting the crystal structures of metals: A review of 80 binary alloys. *Calphad*, 29(3):163–211, 2005.
doi:10.1016/j.calphad.2005.01.002.
- [Cot94] A Cottrell. Mechanical properties of solids. In G L Trigg, editor, *Encyclopedia of Applied Physics*, volume 9, pages 545–560. VCH Publishers, Weinheim, 1994.
- [Cox82] J D Cox. Notation for states and processes, significance of the word standard in chemical thermodynamics, and remarks on commonly tabulated forms of thermodynamic functions. *Pure & Appl. Chem.*, 54(6):1239–1250, 1982.
- [CPMRV02] A Casajus, J M Powell, F Muilwijk, and J L Rendueles-Vigil. New method for contactless measurement of true temperature of hot steel strips and control of the total thermal process. Final report EUR 20463 EN, European Commission, 2002. technical steel research - Analytical techniques for processes, products and the environment.
- [CR12] W D Callister and D G Rethwisch. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. Wiley, 5th edition, 2012.
- [CRB01] L H Chiang, E L Russell, and R D Braatz. *Fault detection and diagnosis in industrial systems*. Advanced textbooks in control and signal processing. Springer, London, 2001.
- [Cro96] C M Crowe. Data reconciliation – Progress and challenges. *Journal of Process Control*, 6(2–3):89–98, 1996.
doi:10.1016/0959-1524(96)00012-1.
- [Cro06] C T Crowe, editor. *Multiphase Flow Handbook*. Mechanical and Aerospace Engineering Series. CRC Press (Taylor and Francis), Boca Raton, Florida, 2006.
- [CS11] A Chychko and S Seetharaman. Foaming in Electric Furnace Part 1: Laboratory Studies of Enthalpy Changes of Carbonate Additions to Slag Melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42B(1):20–29, February 2011.

- [CSC85] Y Y Chuang, R Schmid, and Y A Chang. Magnetic Contributions to the Thermodynamic Functions of Pure Nickel, Cobalt and Iron. *Metallurgical Transactions A*, 16A(2):153–165, Feb 1985.
- [CSD92] R T C Choo, J Szekely, and S A David. On the calculation of the free surface temperature of gas-tungsten-arc weld pools from first principles: Part II. Modeling the weld pool and comparison with experiments. *Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy*, 23B(3):371–384, 1992. doi:10.1007/BF02656292.
- [CTV11] R Chaudhary, B G Thomas, and S P Vanka. Transient Turbulent Flow in a Liquid-Metal Model of Continuous Casting, Including Comparison of Six Different Methods. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42(5):987–1007, 2011. doi:10.1007/s11663-011-9526-1.
- [CTV12] R Chaudhary, B G Thomas, and S P Vanka. Effect of Electromagnetic Ruler Braking (EMBr) on Transient Turbulent Flow in Continuous Slab Casting using Large Eddy Simulations. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(3):532–553, 2012. doi:10.1007/s11663-012-9634-6.
- [CVJ03] J Casas-Vázquez and D Jou. Temperature in non-equilibrium states: a review of open problems and current proposals. *Reports on Progress in Physics*, 66(11):1937–2023, 2003. doi:10.1088/0034-4885/66/11/R03.
- [CZZ+09] W Chen, Y Z Zhang, C J Zhang, L G Zhu, W G Lu, B X Wang, and J H Ma. Thermo-mechanical simulation and parameters optimization for beam blank continuous casting. *Materials Science and Engineering: A*, 499(1–2):58–63, Jan. 2009. doi:10.1016/j.msea.2007.11.116.
- [Dah63] G G Dahlquist. A special stability problem for linear multistep methods. *BIT Numerical Mathematics*, 3(1):27–43, 1963.
- [Dan51] P V Danckwerts. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43(6):1460–1467, 1951. doi:10.1021/ie50498a055.
- [Dan53] P V Danckwerts. Continuous flow systems: Distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, 2(1):1–13, Feb. 1953.
- [Dan70] P V Danckwerts. *Gas-liquid reactions*. McGraw-Hill chemical engineering series. McGraw-Hill, NY, 1970.
- [Dar67] L S Darken. Thermodynamics of binary metallic solutions. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 239(1):80–89, Jan. 1967.
- [Das14] Dassault. ABAQUS Version 6.14: Theory Manual. Dassault Systèmes Simulia Corp., 2014. www.simulia.com.

- [Dav99] P A Davidson. Magnetohydrodynamics in materials processing. *Annual review of fluid mechanics*, 31:273–300, 1999.
- [DB30] F W Dittus and L M K Boelter. Heat transfer in turbulent pipe and channel flow. University of California Publications on Engineering, 1930.
- [DB88] G E Dieter and D Bacon. *Mechanical metallurgy*. McGraw-Hill series in materials science and engineering. McGraw-Hill, London, 1988.
- [DB10] E Doege and B A Behrens. *Handbuch Umformtechnik: Grundlagen, Technologien, Maschinen*. VDI-Buch. Springer, Berlin, 2010.
- [DBT⁺12] V Dhole, R Beck, D Tremblay, D Ajikutira, and S Mullick. Transformation of Process Engineering – Innovations and Best Practices. <http://www.aspentech.com>, 2012. Doc. 11-1195-0812.
- [DD05] W Domschke and A Drexl. *Einführung in Operations Research*. Springer, Berlin, Heidelberg, 6 edition, 2005.
- [dDR36] T de Donder and P Rysselberghe. *Thermodynamic theory of affinity: a book of principles*. Stanford University Press, 1936.
- [Den86] M M Denn. *Process modeling*. Longman, Harlow, 1986.
- [Dew03] R C Dewar. Information theory explanation of the fluctuation theorem, maximum entropy production and self-organized criticality in non-equilibrium stationary states. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 36(3):631–641, 2003.
- [DG46] L S Darken and R W Gurry. The System Iron-Oxygen. II. Equilibrium and Thermodynamics of Liquid Oxide and Other Phases. *Journal of the American Chemical Society*, 68:798, 1946.
- [DG67] J Drowart and P Goldfinger. Investigation of Inorganic Systems at High Temperature by Mass Spectrometry. *Angewandte Chemie International (Edition in English)*, 6(7):581–596, July 1967. doi:10.1002/anie.196705811.
- [DGW81] J E Dennis, D M Gay, and R E Welsch. Algorithm 573: NL2SOL – An Adaptive Nonlinear Least-Squares Algorithm [E4]. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 7(3):369–383, Sept. 1981. doi:10.1145/355958.355966.
- [DH01] E H Dowell and K C Hall. Modeling of fluid-structure interaction. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 33(1):445–490, 2001. doi:10.1146/annurev.fluid.33.1.445.
- [DI71] J A Duffy and M D Ingram. Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. *J. Am. Chem. Soc.*, 93(24):6448–6454, 1971. doi:10.1021/ja00753a019.

- [Die76] A Diener. Der Wärmeübergang beim Spritzkühlen heisser Stahloberflächen-Eine Schrifttumsübersicht zum Stand der Kenntnisse. *Stahl und Eisen*, 96(4):165–168, 1976.
- [DIN91a] DIN. *DIN 19227 Teil 2. Leittechnik. Graphische Symbole und Kennbuchstaben für die Prozeßleittechnik, Darstellung von Einzelheiten*. Deutsches Institut für Normung, Feb. 1991.
- [Din91b] A T Dinsdale. SGTE Data for pure elements. *Calphad*, 15(4):317–425, 1991.
- [DIN93] DIN. *DIN 19227 Teil 1. Leittechnik, Graphische Symbole und Kennbuchstaben für die Prozeßleittechnik. Darstellung von Aufgaben*. Deutsches Institut für Normung, Oct. 1993.
- [DIN10] DIN. *DIN EN ISO 10628-2: Schemata für die chemische und petrochemische Industrie – Teil 2: Graphische Symbole*. Deutsches Institut für Normung, 2010.
- [DIN13] DIN. *DIN 10628: Schemata für die chemische und petrochemische Industrie – Teil 1: Spezifikation der Schemata*. Deutsches Institut für Normung, Jan. 2013.
- [DKJ09] S A Dechterov, Y B Kang, and I H Jung. Thermodynamic Database for the Al-Ca-Co-Cr-Fe-Mg-Mn-Ni-Si-O-P-S System and Applications in Ferrous Process Metallurgy. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30(5):443–461, 2009.
- [DKK⁺08] M Dorndorf, J Kempken, K Krüger, P Monheim, N Uebber, and M Schubert. Holistic Control of Energy and Material Flows of the Electric Arc Furnace. *Archives of Metallurgy and Materials*, 53(2):439–442, 2008.
- [DM61] K Delimarskii and B F Markov. *Electrochemistry of fused salts*. Sigma Press, Washington, 1961.
- [DMW⁺02] J H Dymond, K N Marsh, R C Wilhoit, K C Wong, and M Frenkel. *Virial coefficients of pure gases*, volume 21 of *Landolt-Börnstein - Numerical Data & Functional Relationships in Science & Technology: Group 4 - Physical Chemistry*. Springer, Berlin, 2002.
- [Don00] D L Donoho. High-Dimensional Data Analysis: The Curses and Blessings of Dimensionality. <http://www-stat.stanford.edu/~donoho/Lectures/AMS2000/Courses.pdf>, 2000. American Math Society on Math Challenges of the 21st century.
- [Dor97] J R Dorfmann. Statistical Mechanics, Classical. In G L Trigg, editor, *Encyclopedia of Applied Physics*, volume 19, pages 497–515. VCH Publishers, Weinheim, 1997.

- [DP04] R Dittmar and B M Pfeiffer. *Modellbasierte prädiktive Regelung*. Oldenbourg, München, Oct 2004.
- [DP05] F Dunne and N Petrinic. *Introduction to Computational Plasticity*. Oxford University Press, 2005.
- [DR09] J A Dantzig and M Rappaz. *Solidification*. CRC, 2009.
<http://www.solidification.org/>.
- [Dra69] H W Drawin. Validity Conditions for local thermodynamic equilibrium. *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei*, 228(2):99–119, 1969. doi:10.1007/BF01397532.
- [DS80] J H Dymond and E B Smith. *Virial coefficients of pure gases and mixtures. A critical compilation*. Oxford University Press, Oxford, 1980.
- [DS01] Y Demirel and S I Sandler. Linear-nonequilibrium thermodynamics theory for coupled heat and mass transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44(13):2439–2451, July 2001.
doi:10.1016/S0017-9310(00)00291-X.
- [DS04] Y Demirel and S I Sandler. Nonequilibrium Thermodynamics in Engineering and Science. *J. Phys. Chem. B*, 108(1):31–43, 2004.
doi:10.1021/jp030405g.
- [DT01] J A Dantzig and C L Tucker. *Modeling in Materials Processing*. Cambridge University Press, 2001.
- [DVWW97] I Decker, O Voß, H Wohlfahrt, and J Wendelstorf. Nutzen numerischer Simulationen für den Einsatz realer Schweißprozesse. In *Große Schweißtechnische Tagung, Essen, 10.-12.9.1997*, volume 186 of *DVS-Berichte*, pages 34–38. DVS-Verlag, Düsseldorf, 1997.
- [ECG07] S Eckert, A Cramer, and G Gerbeth. Velocity Measurement Techniques for Liquid Metal Flows. In S Molokov, editor, *Magnetohydrodynamics: historical evolution and trends*, volume 80 of *Fluid Mechanics and Its Applications*, pages 275–294. Springer, New York, 2007. doi:10.1007/978-1-4020-4833-3.
- [Eco68] M Economopoulos. New Calculation Method of the Heat Transfer Coefficients in Steelmaking Process. *C.N.R.M. Reports*, 14:45–58, 1968.
- [ECS78] O Ehrich, Y K Chuang, and K Schwerdtfeger. The melting of metal spheres involving the initially frozen shells with different material properties. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 21(3):341–349, March 1978.
- [EFR04] J Eksteen, S J Frank, and M A Reuter. Towards predictive control of ferroalloy furnaces: combining thermochemistry, inventory modelling

- and systems engineering. In *INFACON X: Transformation through Technology, Tenth International Ferrous Congress; 1.-4. February 2004*, pages 648–658, Cape Town, South Africa, 2004.
- [EGG97] E J Evenson, H D Goodfellow, and J Guerrad. Energy Optimization and Continuous Fume Analysis at Co-Steel Lasco The Expert Furnace System Optimization Process (EFSOP). In *Electric Furnace Conference Proceedings*, volume 55, pages 435–453, Orlando, FL, 1997. Iron and Steel Society.
- [EH90] G Eriksson and K Hack. ChemSage—a Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria. *Metallurgical Transactions B*, 21B(6):1013–1023, 1990.
- [EHPW11] P J Edge, P J Heggs, M Pourkashanian, and A Williams. An integrated computational fluid dynamics–process model of natural circulation steam generation in a coal-fired power plant. *Computers & Chemical Engineering*, 35(12):2618–2631, Dec 2011. doi:10.1016/j.compchemeng.2011.04.003.
- [EHT⁺08] M Ersson, L Höglund, A Tilliander, L Jonsson, and P Jönsson. Dynamic Coupling of Computational Fluid Dynamics and Thermodynamics Software: Applied on a Top Blown Converter. *ISIJ International*, 48(2):147–153, 2008.
- [EK07] D G Eskin and L Katgerman. A Quest for a New Hot Tearing Criterion. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38(7):1511–1519, 2007.
- [Elf03] J Elfsberg. Oscillation Mark Formation in Continuous Casting Processes. Royal institute of Technology, Oct 2003.
- [Ell44] H J T Ellingham. Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes. *Journal of the Society of Chemical Industry, London*, 63:125–133, May 1944.
- [EM70] A Eugene and A Mizikar. Spray Cooling Investigation for Continuous Casting of Billets and Blooms. *Iron and Steel Engineer*, 47(6):53–60, 6 1970.
- [EMR96] G Engeln-Müllges and F Reutter. *Numerik-Algorithmen*. VDI Verlag, Düsseldorf, 8 edition, 1996.
- [ENS78] J F Elliot, J Nauman, and K Sadrezaad. Heating and Melting of D-R Pellets in Hot Slag. In *Proceedings of the Third International Iron and Steel Congress, 16-20. April 1978, Chicago*, pages 397–404, 1978.
- [EO49] S Ergun and A A Orning. Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds. *Industrial & engineering chemistry*, 41:1179, 1949. doi:10.1021/ie50474a011.

- [EO97] H M Eichinger and F Oeters. *Elektrostahlerzeugung*. Stahleisen, Springer, Düsseldorf, 4 edition, 1997.
- [ER06] J Eksteen and M A Reuter. The Equilib-ARMAX approach to the dynamic modelling of the melt metallurgy in DC plasma arc smelting operations. *Minerals Engineering*, 19(11):1174–1184, 2006.
- [ERKS98] F Esser, D Rullmann, W Köhler, and G Salzburger. Bandkühlung für die Warmbreitbandstraße der Preussag Stahl AG. *Stahl und Eisen*, 118(6):51–54, 1998.
- [ESHE99] A M Eaton, L D Smoot, S C Hill, and C N Eatough. Components, formulations, solutions, evaluation, and application of comprehensive combustion models. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25(4):387–436, Aug. 1999. doi:10.1016/S0360-1285(99)00008-8.
- [Esp95] J H Espenson. *Chemical kinetics and reaction mechanisms*. McGraw Hill series in advanced chemistry. McGraw Hill, New York, 2 edition, 1995.
- [ESPN05] N Eustathopoulos, N Sobczak, A Passerone, and K Nogi. Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature. *Journal of Materials Science*, 40(9–10):2271–2280, May 2005. doi:10.1007/s10853-005-1945-4.
- [Est06] Y Estrin. Effects of Severe Plastic Deformation: Mechanical Properties and Beyond. *Materials Science Forum*, 503–504:91–98, 2006. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.503-504.91.
- [Eöt86] R Eötvös. Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen. *Annalen der Physik*, 263(3):448–459, 1886. doi:10.1002/andp.18862630309.
- [EW09] S Erdogan and M Wörner. Numerical investigation and analytical modeling of liquid phase residence time distribution for bubble train flow in a square mini-channel. Wissenschaftliche Berichte FZKA 7490, Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, Institut für Kern- und Energietechnik, Programm Rationelle Energieumwandlung und Nutzung, Aug. 2009.
- [Ey81] P Eykhoff. *Trends and progress in system identification*, volume 1 of *IFAC series for graduates, research workers and practising engineers*. Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [FB10] T P Fries and T Belytschko. The extended/generalized finite element method: An overview of the method and its applications. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 84(3):253–304, Oct. 2010. doi:10.1002/nme.2914.
- [FCBV09] D Ferguson, W Chen, T Bonesteel, and J Vosburgh. A look at physical simulation of metallurgical processes, past, present and

- future. *Materials Science and Engineering: A*, 499(1–2):329–332, Jan. 2009. doi:10.1016/j.msea.2007.10.121.
- [FCJB09] R Forestier, F Costes, O Jaouen, and M Bellet. Finite element thermomechanical simulation of steel continuous casting. In S Cockcroft and D Maijer, editors, *Proc. MCWASP XII, 12th Int. Conf. on Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes, Vancouver & Alaska, June 7-13, 2009*, pages 295–302, Warrendale, Pennsylvania, USA, 2009. The Minerals, Metals & Materials Society.
http://hal-ensmp.archives-ouvertes.fr/hal-00576637.
- [FD91] J M Filippo and M Delgado. A survey of bond graphs: Theory, applications and programs. *Journal of the Franklin Institute*, 328(5–6):565–606, 1991. doi:10.1016/0016-0032(91)90044-4.
- [FE11] R Feistel and W Ebeling. *Physics of Self-Organization and Evolution*. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [Fey74] R P Feynman. Cargo Cult Science. *Engineering and Science*, 37(7):10–13, June 1974.
- [FFI⁺95] D Fontaine, S G Fries, G Inden, P Miodownik, R Schmid-Fetzer, and S L Chen. Thermodynamic Models and Data for Pure Elements and Other Endmembers of Solutions. *Calphad*, 19(4):499–536, 1995.
- [FFPB00] R J Fruehan, O Fortini, H W Paxton, and R Brindle. Theoretical minimum energies to produce steel for selected conditions. Technical report, for the U.S. Department of Energy Office of Industrial Technologies Washington, DC from Carnegie Mellon University Pittsburgh, PA, March 2000. doi:10.2172/769470.
- [Fix83] G Fix. Phase field methods for free boundary problems. In A Fasano and M Primicerio, editors, *Free boundary problems*, pages 580–589. Pitman, 1983.
- [FK09] A I J Forrester and A J Keane. Recent advances in surrogate-based optimization. *Progress in Aerospace Sciences*, 45(1–3):50–79, 2009. doi:10.1016/j.paerosci.2008.11.001.
- [FKW⁺00] M Fleischer, S Kornely, T Weh, J Frank, and H Meixner. Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69(1–2):205–210, Sept. 2000. doi:10.1016/S0925-4005(00)00513-X.
- [FLS06] K T Fang, R Li, and A Sudjianto. *Design and modeling for computer experiments*. Chapman & Hall / CRC, Boca Raton, 2006.
- [FO05] A Fujibayashi and K Omata. JFE Steel’s advanced manufacturing technologies for high performance Steel plates. *JFE technical report*, (5):10–15, Mar. 2005.

- [Fou22] J B J Fourier. *Théorie analytique de la chaleur*. Chez Firmin Didot, 1822.
- [Fou78] J B J Fourier. *The Analytical Theory of Heat*. University Press, Cambridge, 1878.
- [FP87] P P Freitas and T S Plaskett. High-temperature order-disorder phase transition in the superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{6+\delta}$ observed by electrical resistivity measurements. *Phys. Rev. B*, 36:5723–5726, 1987. doi:10.1103/PhysRevB.36.5723.
- [FP99] J H Ferziger and M Peric. *Computational methods for fluid dynamics*. Springer, 2 edition, 1999.
- [FP08] J H Ferziger and M Peric. *Numerische Strömungsmechanik*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. doi:10.1007/978-3-540-68228-8.
- [FPS11] H Freund, A Peschel, and K Sundmacher. Modellgestützter Reaktorentwurf auf Basis der optimalen Reaktionsführung. *Chemie Ingenieur Technik*, 83(4):420–426, April 2011. doi:10.1002/cite.201000195.
- [Fri68] A Friedman. The Stefan Problem in Several Space Variables. *Transactions of the American Mathematical Society*, 133(1):51–87, Aug. 1968. doi:0.2307/1994932.
- [Fri13] H Fritsche. *Untersuchungen zur pneumatischen Förderung von Kohlenstaub zum Einblasen in den Hochofen unter besonderer Berücksichtigung instabiler Förderzustände*. PhD thesis, TU Clausthal, März 2013.
- [Fro80] M G Froberg. *Thermodynamik für Metallurgen und Werkstofftechniker*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1 edition, 1980.
- [FS06] G Falkovich and K R Sreenivasan. Lessons from Hydrodynamic Turbulence. *Physics Today*, 59(4):43, April 2006. doi:10.1063/1.2207037.
- [FS08] H Freund and K Sundmacher. Towards a methodology for the systematic analysis and design of efficient chemical processes: Part 1. From unit operations to elementary process functions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(12):2051–2060, Nov. 2008. doi:10.1016/j.cep.2008.07.011.
- [Gaj88] J S B Gajjar. Parallel algorithms for fluid dynamics problems. *Nuclear Science and Engineering*, 100(4):405–13, 1988.
- [Gan08] J Ganguly. *Thermodynamics in earth and planetary sciences*. Springer, Berlin, 2008.

- [Gas03] D R Gaskell. *Introduction to metallurgical thermodynamics*. Taylor and Francis, NY, London, 4 edition, 2003.
- [Gau66] R E Gaugler. *An Experimental Study of Spray Cooling of High Temperature Surfaces*. PhD thesis, Department of Mechanical Engineering, Carnegie Institute of Technology, Pittsburg, PV, July 1966.
- [GBW76] A Grill, J K Brimacombe, and F Weinberg. Mathematical Analysis of Stresses in Continuous Casting of Steel. *Ironmaking and Steelmaking*, 3(1):38–47, 1976.
- [GC92] R Gani and I T Cameron. Modelling for dynamic simulation of chemical processes: the index problem. *Chemical engineering science*, 47(5):1311–1315, 1992.
- [GDM80] GDMB. Probennahme: Theorie und Praxis. In *Vorträge beim 9. Metallurgischen Seminar des Fachausschusses für Metallhüttenmännische Ausbildung*, volume 36 of *Schriftenreihe der GDMB*, Weinheim, 1980. Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute.
- [GDM01] S B Gadewar, M F Doherty, and M F Malone. A systematic method for reaction invariants and mole balances for complex chemistries. *Computers & Chemical Engineering*, 25(9–10):1199–1217, Sept. 2001. doi:10.1016/S0098-1354(01)00695-0.
- [GDP54] K M Goldman, G Derge, and W O Philbrook. Effect of Si, Mn, P, Al, C, Ni, and Cu on the Mechanism of Sulphur Transfer Across a Slag-Metal Interface. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 200(5):534–540, 1954.
- [GDT09] D Gorissen, T Dhaene, and F D Turck. Evolutionary Model Type Selection for Global Surrogate Modeling. *Journal of Machine Learning Research*, 10:2039–2078, 2009.
- [Gea88] C W Gear. Differential-Algebraic Equation Index Transformations. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 9(1):39–47, 1988. doi:10.1137/0909004.
- [Gea93] C J Geankoplis. *Transport processes and unit operations*. Prentice Hall International editions. Prentice-Hall Int., London, 3 edition, 1993.
- [GH70] R Graham and H Haken. Laserlight – first example of a second-order phase transition far away from thermal equilibrium. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 237(1):31–46, 1970. DOI:10.1007/BF01400474.
- [GH96] R M Guo and S T Hwang. Investigation of strip cooling behavior in the run-out section of hot strip mills. *Journal of materials processing & manufacturing science*, 4(4):339–351, 1996.

- [GI04] D Guo and G A Irons. A Study of Steel Scrap Movement. In L Nastac and B Q Li, editors, *Multiphase Phenomena and CFD Modeling and Simulation in Materials Processes*, 2004 TMS Annual Meeting, Charlotte, NC, USA, pages 149–157. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Mar, 14–18 2004.
- [GI08] D Guo and G A Irons. Modelling of steel scrap movement. *Applied Mathematical Modelling*, 32(10):2041–2049, Oct. 2008. doi:10.1016/j.apm.2007.06.037.
- [Gib05] J W Gibbs. *Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik*. Barth, Leipzig, 1905. (translation of the english original from 1902).
- [Gig91] J P Van Gigch. *System design modeling and metamodeling*. Plenum Press, NY and London, 1991.
- [GIG12] S Ge, M Isac, and R I L Guthrie. Progress of Strip Casting Technology for Steel; Historical Developments. *ISIJ International*, 52(12):2109–2122, 2012. doi:10.2355/isijinternational.52.2109.
- [Gil98a] W R Gilks. *Markov chain Monte Carlo in practice*. Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, 1998.
- [Gil98b] E D Gilles. Network Theory for Chemical Processes. *Chemical Engineering & Technology*, 21(2):121–132, Feb. 1998.
- [GJP76] R Günther, R Jeschar, and W Pötke. Hochtemperatur-Verfahrenstechnik Besonderheiten – Teilgebiete – Schwerpunkte. *Chemie Ingenieur Technik*, 48:749–758, Sept. 1976. doi:10.1002/cite.330480905.
- [GK80] W Gebhardt and U Krey. *Phasenübergänge und kritische Phänomene: eine Einführung für Physiker im Hauptstudium*. Vieweg, Braunschweig, 1980.
- [GKK+06] A N Gorban, N K Kazantzis, I G Kevrekidis, H C Öttinger, and C Theodoropoulos. *Model Reduction and Coarse-Graining Approaches for Multiscale Phenomena*. Springer, Berlin, 2006.
- [GL02] F Ghirelli and B Leckner. Transport equation for the local residence time of a fluid. *Chemical Engineering Science*, 59(3):513–523, Feb. 2002. doi:10.1016/j.ces.2003.10.013.
- [GL04] H Gaye and J Lehmann. Modelling and prediction of reactions involving metals, slags and fluxes. In *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, pages 619–624. The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. <http://www.saimm.co.za/Conferences/MoltenSlags2004/619-Gaye.pdf>.
- [Gli11] M E Glicksman. *Principles of Solidification*. Springer, NY, 2011. doi:10.1007/978-1-4419-7344-3.

- [GLLM95] J Gerblinger, W Lohwasser, U Lampe, and H Meixner. High temperature oxygen sensor based on sputtered cerium oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26(1–3):93–96, 1995. doi:10.1016/0925-4005(94)01564-X.
- [GLRW89] H Gaye, J Lehmann, P V Riboud, and J Welfringer. Thermodynamics of Slags: Use of a Slag Model to Describe Metallurgical Reactions. *Mem. Etud. Sci. Rev. Metall.*, 86(4):237–244, Apr 1989.
- [GLS07] W Gropp, E Lusk, and A Skjellum. *MPI - eine Einführung: portable parallele Programmierung mit dem Message-Passing Interface*. Oldenbourg, München, 2007.
- [GM52] E R Gilliland and E A Mason. Gas mixing in beds of fluidized solids. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(1):218–224, Jan. 1952. doi:10.1021/ie50505a060.
- [GMDF70] J J Gautier, Y Morillon, and J Dumont-Fillon. Mathematical study of the continuous casting of steel. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 208(12):1053–1059, Dec. 1970.
- [GO09] L Guzzella and C Onder. *Introduction to modeling and control of internal combustion engine systems*. Springer, 2009.
- [GP84] C W Gear and L R Petzold. ODE Methods for the Solution of Differential/Algebraic Systems. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 21(2):716–728, Aug. 1984. <http://www.jstor.org/stable/2157004>.
- [GP09] C H Gür and J Pan. *Handbook of thermal process modeling of steels*. CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [GPB05] J Goldstein, J C Plat, and C J C Burges. Redundant Bit Vectors for Quickly Searching High-Dimensional Regions. In *Deterministic and Statistical Methods in Machine Learning*, volume 3635 of *Lecture Notes in Computer Science*, pages 137–158. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. doi:10.1007/11559887-9.
- [GR94] C A Gandin and M Rappaz. A coupled finite element-cellular automaton model for the prediction of dendritic grain structures in solidification processes. *Acta Metallurgica et Materialia*, 42(7):2233–2246, July 1994.
- [Gre70] E J Green. On the perils of thermodynamic modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(9):1029–1033, 1970. doi:10.1016/0016-7037(70)90084-0.
- [Gri05] M Griebel. Sparse grids and related approximation schemes for higher dimensional problems. *Foundations of Computational Mathematics*, 13(248):147, 2005. doi:10.1017/S0962492904000182.

- [GRM08] A E Gheribi, J Rogez, and J C Mathieu. Formulation of the integral Gibbs energy of crystalline elements versus temperature and mechanical stress. *Calphad*, 32(2):315–319, June 2008. doi:10.1016/j.calphad.2007.11.005.
- [GRS⁺10] Z Georgeou, C F Redeker, J Schöttler, R H Gronebaum, A Redenius, J Kroos, A Newirkowez, D Rohrberg, J Wendelstorf, K H Spitzer, and R Nyström. Cost-efficient metallurgy for the production of novel ultra high-strength deep-drawable steel grades with high mn contents from 10 to 25 wt. % by using the EAF steelmaking route. final report EUR 24225, European Commision, (ISBN 978-92-79-14599-5), 2010. doi:10.2777/91273.
- [GS54] T H Goodgame and T K Sherwood. The additivity of resistances in mass transfer between phases. *Chemical Engineering Science*, 3(2):37–42, April 1954. doi:10.1016/0009-2509(54)85011-1.
- [GS79] A Grill and K Schwerdtfeger. Finite-Element Analysis of Bulging Produced by Creep in Continuously Cast Steel Slabs. *Ironmaking and Steelmaking*, 6(3):131–135, 1979.
- [GSP12] L Y M Gicquel, G Staffelbach, and T Poinso. Large Eddy Simulations of gaseous flames in gas turbine combustion chambers. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(6):782–817, Dec. 2012. doi:10.1016/j.pecs.2012.04.004.
- [GSTL06] F Ghirelli, Hermansson S, H Thunman, and B Leckner. Reactor residence time analysis with CFD. *Progress in Computational Fluid Dynamics, an International Journal*, 6(4–5):241–247, Aug. 2006.
- [GT04] W F Gale and T C Totemeier, editors. *Smithells metals reference book*. Elsevier/Butterworth-Heinemann, London, 8 edition, 2004.
- [Gug37] E A Guggenheim. Theoretical basis of Raoult’s law. *Trans. Faraday Soc.*, 33:151–159, 1937.
- [Gul13] G H Gulliver. The Quatitative Effect of Rapid Cooling upon the Constitution of Binary Alloys. Part I. *Journal of the Institute of Metals*, 9:120–157, 1913.
- [GUM08] GUM. JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections: Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>, 2008.
- [Guo07] Z X Guo. *Multiscale materials modelling: Fundamentals and applications*, volume 20 of *Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*. Woodhead, 2007.
- [Gus88] J L Gustafson. Reevaluating Amdahl’s law. *Communications of the ACM*, 31(5):532–533, 1988. doi:10.1145/42411.42415.

- [Guy76] A G Guy. *Metallkunde für Ingenieure*. Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, 1976.
- [HA02] M Hillert and J Agren. Effect of surface free energy and surface stress on phase equilibria. *Acta Materialia*, 50(9):2429–2441, May 2002. doi:10.1016/S1359-6454(02)00074-5.
- [HAC74] C W Hirt, A A Amsden, and J L Cook. An Arbitrary Lagrangian-Eulerian Computing Method for all Flow Speeds. *Journal of Computational Physics*, 14(3):227–253, March 1974. doi:10.1016/0021-9991(74)90051-5.
- [Had02] J Hadamard. Sur les problèmes aux dérivées partielles et leur signification physique. *Princeton University Bulletin*, 13:49–52, 1902.
- [Hak80] H Haken. Synergetics. Are Cooperative Phenomena Governed by Universal Principles? *Naturwissenschaften*, 67(3):121–128, 1980. doi:10.1007/BF01073611.
- [Hak83] H Haken. *Synergetics: An introduction: Nonequilibrium Phase Transitions and Self-Organization in Physics, Chemistry, and Biology*. Springer Verlag, New York, 3rd edition, 1983.
- [Hak87] H Haken. *Advanced synergetics: instability hierarchies of self-organizing systems and devices*, volume 20 of *Springer series in synergetics*. Springer, Berlin, 1987.
- [Hak06] H Haken. *Information and Self-Organization*, volume 40. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3 edition, 2006.
- [Ham50] J M Hammersley. The Distribution of Distance in a Hypersphere. *The Annals of Mathematical Statistics*, 21(3):447–452, Sep. 1950. <http://www.jstor.org/stable/2236501>.
- [Han81] E Hanzawa. Classical solutions of the Stefan problem. *Tohoku Mathematical Journal*, 33(3):297–335, 1981. doi:10.2748/tmj/1178229399.
- [Har89] K Harste. *Untersuchungen zur Schrumpfung und zur Entstehung von mechanischen Spannungen während der Erstarrung und nachfolgender Abkühlung zylindrischer Blöcke aus Fe-C-Legierungen*. PhD thesis, TU Clausthal, 1989. Dissertation.
- [Hay94] S Haykin. *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, 1994.
- [HBBS92] K Harste, N Bannenberg, B Bergmann, and K H Spitzer. Optimisation of Casting and Cooling Strategies in CC With the Help of Mathematical Modelling. In *Second International Symposium on Modeling in the Iron and Steel Industry: 10th Process Technology Conference proceedings*, volume 10 of *Process Technology Conference*

- Proceedings*, pages 305–316. Iron and Steel Society, Inc., April 1992. [Toronto Meeting, April 5 - 8, 1992].
- [HBS04] K M Hangos, J Bokor, and G Szederkenyi. *Analysis and Control of Nonlinear Process Systems*. Springer, London, 2004.
- [HC58] H C Hottel and E S Cohen. Radiant heat exchange in a gas-filled enclosure: Allowance for nonuniformity of gas temperature. *AIChE Journal*, 4(1):3–14, March 1958. doi:10.1002/aic.690040103.
- [HC01] K M Hangos and I T Cameron. *Process modelling and model analysis*, volume 4 of *Process systems engineering*. Academic Press, San Diego, 2001.
- [HCA⁺10] C A Hernandez, A H Castillejos, F A Acosta, X Zhou, and B G Thomas. A Novel Steady-state Technique for Measuring the Heat Extracted by Secondary Cooling Sprays. In *AISTECH 2010*, volume II, pages 81–92, 2010.
- [HCB64] J O Hirschfelder, C F Curtiss, and R B Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley, 2nd edition, 1964.
- [HCCC04] M Heyrman, C Chatillon, H Collas, and J L Chemin. Improvements and new capabilities for the multiple Knudsen cell device used in high-temperature mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18(2):163–174, Jan. 2004. doi:10.1002/rcm.1298.
- [HCX11] Y Hu, Y Ci, and Z Xie. Molten steel level measurement in tundish with heat transfer analysis. *ISIJ International*, 51(10):1674–1681, 2011.
- [HDB11] R Hardin, P Du, and C Beckermann. Three-dimensional Simulation of Heat Transfer and Stresses in a Steel Slab Caster. In *METEC, 27.06.2011-01.07.2011*, Proc. STEELSIM 2011, Düsseldorf, 2011.
- [HDH⁺07] B Hallstedt, N Dupin, M Hillert, L Höglund, H L Lukas, J C Schuster, and N Solak. Thermodynamic models for crystalline phases. Composition dependent models for volume, bulk modulus and thermal expansion. *Calphad*, 31(1):28–37, 2007. doi:10.1016/j.calphad.2006.02.008.
- [HDO⁺98] M A Hearst, S T Dumais, E Osman, J Platt, and B Scholkopf. Support Vector Machines. *Intelligent Systems and their Applications, IEEE*, 13(4):18–28, 1998. doi:10.1109/5254.708428.
- [HE80] D Hodouin and M D Everell. A hierarchical procedure for adjustment and material balancing of mineral processes data. *International Journal of Mineral Processing*, 7(2):91–116, Sept. 1980. doi:10.1016/0301-7516(80)90002-2.

- [Hed58] K Hedden. Chemische Reaktionstechnik. Erstes europäisches Symposium über Chemie-Ingenieurwesen vom 7. bis 9. Mai 1957 in Amsterdam. *Chemie Ingenieur Technik*, 30(6):385–393, June 1958. doi:10.1002/cite.330300604.
- [Hei92] W Heidrich. Forschungsmanagement in der Physik XVII. Schulungsunterlagen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1992.
- [HG71] H Haken and R Graham. Synergetik - die Lehre vom Zusammenwirken. *Umschau in Wissenschaft und Technik*, 71(6):191–195, 1971.
- [Hib09] L C Hibbeler. Thermo-Mechanical behavior during steel continuous casting in funnel molds. Master's thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2009.
- [Hil80] M Hillert. Empirical Methods of Predicting and Representing Thermodynamic Properties of Ternary Solution Phases. *Calphad*, 4:1–12, 1980. doi:10.1016/0364-5916(80)90016-4.
- [Hil98] M Hillert. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*. Cambridge Univ. Press, UK, 1998.
- [Hil03] T L Hill. *Thermodynamics of small systems*, volume 1-2. Dover, New York, 2003.
- [Hin30] C N Hinshelwood. General and physical chemistry. *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 27:11–51, 1930.
- [HJ78] M Hillert and M Jarl. A model for alloying in ferromagnetic metals. *Calphad*, 2(3):227–238, 1978. doi:10.1016/0364-5916(78)90011-1.
- [HJS88] K Harste, A Jablonka, and K Schwerdtfeger. Shrinkage and Formation of Mechanical Stresses During Solidification of Round Steel Strands. In *4th International Conference Continuous Casting; Brussels, Belgium; 17-19 May 1988*, volume 2, pages 633–644, P.O. Box 8229, Düsseldorf, 1988. Verlag Stahleisen.
- [HKM⁺09] M Hillert, L Kjellqvist, H Mao, M Selleby, and B Sundman. Parameters in the compound energy formalism for ionic systems. *Calphad*, 33(1):227–232, March 2009. doi:10.1016/j.calphad.2008.05.006.
- [HL08] P Hapiot and C Lagrost. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chemical reviews*, 108(7):2238–2264, 2008.
- [HLM74] B I Halperin, T C Lubensky, and S Ma. First-Order Phase Transitions in Superconductors and Smectic-A Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 32:292–295, 1974. doi:10.1103/PhysRevLett.32.292.

- [HM95] D D Hall and I Mudawar. Experimental and numerical study of quenching complex-shaped metallic alloys with multiple, overlapping sprays. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 38:1201–1216, 1995. doi:10.1016/0017-9310(94)00244-P.
- [HM12] K Hertwig and L Martens. *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. Oldenbourg, München, 2 edition, 2012.
- [HMHK05] D Holland-Moritz, D M Herlach, and K F Kelton. Unterkühlt und dicht gepackt - Warum Metallschmelzen unterhalb der Schmelztemperatur nicht erstarren. *Physik Journal*, 4(4):37–42, 2005.
- [Hoe48] W Hoeffding. A class of statistics with asymptotically normal distribution. *The annals of mathematical statistics*, 19:293–325, 1948. doi:10.1214/aoms/1177730196.
- [Hol00] G A Holzapfel. *Nonlinear Solid Mechanics: A Continuum Approach for Engineering*. Wiley, 2000.
- [Hol05] D S Holder. *Electrical impedance tomography: methods, history and applications*. Series in medical physics and biomedical engineering. Institute of Physics, Bristol, 2005.
- [Hor12] M F Horstemeyer. *Integrated Computational Materials Engineering (ICME) for Metals: Using Multiscale Modeling to Invigorate Engineering Design with Science*. Wiley, 2012.
- [HP83] K Ho and R D Pehlke. Transient Methods for Determination of Metal-Mold Interfacial Heat Transfer. *AFS Transactions*, 91:689–698, 1983.
- [HP84] K Ho and R D Pehlke. Mechanisms of Heat Transfer at a Metal-Mold Interface. *AFS Transactions*, 92:587–598, 1984.
- [HRP05] J Horsky, M Raudensky, and M Pohanka. Experimental Study of Heat Transfer in Hot Rolling and Continuous Casting. *Materials Science Forum*, pages 347–354, 2005.
- [HS63] Z Hashin and S Shtrikman. A Variational Approach to the Theory of the elastic behaviour of Multiphase Materials. *J. Mech. Phys. Solids*, 11:127–140, 1963.
- [HS65] H C Hottel and A F Sarofim. The effect of gas flow patterns on radiative transfer in cylindrical furnaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 8(8):1153–1169, Aug. 1965. doi:10.1016/0017-9310(65)90141-9.
- [HS70] M Hillert and L I Staffansson. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. *Acta Chemica Scandinavica*, 24(10):3618–3626, 1970.

- [HS90] Y B Hahn and H Y Sohn. Mathematical modeling of sulfide flash smelting process: Part I. Model development and verification with laboratory and pilot plant measurements for chalcopyrite concentrate smelting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 21(6):945–958, Dec. 1990. doi:10.1007/BF02670265.
- [HS96] K Harste and K Schwerdtfeger. Thermomechanical properties of iron: viscoplasticity of ferrite and austenite-ferrite mixtures. *Materials Science and technology*, 12:378–384, 1996.
- [HS98] N Huber and M Sommerfeld. Modelling and numerical calculation of dilute-phase pneumatic conveying in pipe systems. *Powder Technology*, 99(1):90–101, Sept. 1998. doi:10.1016/S0032-5910(98)00065-5.
- [HS07] W Härdle and L Simar. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Springer, Berlin, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-72244-1>.
- [HT68] R Hiskes and W A Tiller. Generation of chemical potentials by analysis of phase diagrams, part I. *Materials Science and Engineering*, 2(6):320–330, March 1968. doi:10.1016/0025-5416(68)90051-7.
- [HT69a] R Hiskes and W A Tiller. Generation of chemical potentials by analysis of phase diagrams Part II: Isomorphous systems. *Materials Science and Engineering*, 4(2–3):163–172, May 1969. doi:10.1016/0025-5416(69)90056-1.
- [HT69b] R Hiskes and W A Tiller. Generation of chemical potentials by analysis of phase diagrams part III: Eutectic systems. *Materials Science and Engineering*, 4(2–3):173–184, May 1969. doi:10.1016/0025-5416(69)90057-3.
- [HT98] C Ho and R E Taylor. *Thermal expansion of solids*. ASM International, Materials Park, Ohio, 1998.
- [HTB90] P Hänggi, P Talkner, and M Borkovec. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers. *Rev. Mod. Phys.*, 62(2):251–341, Apr. 1990. doi:10.1103/RevModPhys.62.251.
- [HU90] R Haber and H Unbehauen. Structure identification of nonlinear dynamic systems—A survey on input/output approaches. *Automatica*, 26(4):651–677, July 1990. doi:10.1016/0005-1098(90)90044-I.
- [HV97] H Haken and R Vallee. Synergetics and cybernetics. In G L Trigg, editor, *Encyclopedia of Applied Physics*, volume 20, pages 407–427. VCH Publishers, Weinheim, 1997.
- [HW91] E Hairer and G Wanner. *Solving ordinary differential equations II. Stiff and Differential algebraic problems*, volume 14 of *Springer Series in Computational Mathematics*. Springer Verlag, Berlin, 1991.

- [HWR66] O A Hougen, K M Watson, and R A Ragatz. *Chemical Process Principles: Thermodynamics*, volume 2. Wiley, NY, 1966. (1.ed. 1947).
- [HWR67] O A Hougen, K M Watson, and R A Ragatz. *Chemical Process Principles: Material and energy balances*, volume 1. Wiley, NY, 2 edition, 1967. (1.ed. 1947).
- [ID13] F P Incropera and D P DeWitt. *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley, Singapore, 7 edition, 2013.
- [IG93] T Iida and R I L Guthrie. *The physical properties of liquid metals*. Clarendon Press, 1993.
- [IIW00] O J Ilegbusi, M Iguchi, and W Wahnsiedler. *Mathematical and physical modeling of materials processing operations*. CRC mechanical engineering series. Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, Fla., 2000.
- [Iku84] S Ikuo. Three dimensional analysis of two-phase flow in the steelmaking process. In *The 108th ISIJ Meeting STEELMAKING*, volume 70, page S998, Oct 1984.
- [Ils73] B Ilschner. *Hochtemperatur-Plastizität: Warmfestigkeit und Warmverformbarkeit metallischer und nichtmetallischer Werkstoffe*. Springer, 1973.
- [IO96] M Iwata and J Ogawa. Advanced techniques of residual stress measurement [Part I and II]. *Welding International*, 10:346–355, 1996.
- [IP03] B Igel'nik and N Parikh. Kolmogorov's spline network. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 14(4):725–733, July 2003. doi:10.1109/TNN.2003.813830.
- [Iro05] G A Irons. Developments in electric arc furnace steelmaking. *Iron and Steel Technology*, 2(7):111–123, July 2005.
- [Irv67] W R Irving. Heat transfer in continuous casting moulds. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 205(3):531–540, 1967.
- [Jac75] J D Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley, NY, 2nd edition, 1975.
- [Jac93] J D Jackson. Electrodynamics, Classical. In G L Trigg, editor, *Encyclopedia of Applied Physics*, volume 5, pages 259–294. VCH Publishers, Weinheim, 1993.
- [Jan68] G J Janz. *Molten salts*, volume 2. United States National Bureau of Standards Corporation, Washington, 1968.
- [Jav06] M Javurek. *Strömung von Flüssigstahl und Transport von Einschlüssen in einer Stahl Stranggussanlage*. PhD thesis, Institut für Strömungslehre und Wärmeübertragung, Johannes-Kepler-Universität Linz, Trauner Verlag Linz, 2006.

- [JB88] S T Johansen and F Boysan. Fluid Dynamics in Bubble Stirred Ladles. II. Mathematical Modeling. *Metallurgical Transactions B*, 19B(5):755–764, Oct. 1988.
- [JB91] J Jedlinski and G Borchardt. On the oxidation mechanism of alumina formers. *Oxidation of Metals*, 36(3–4):317–337, 1991. doi:10.1007/BF00662968.
- [JCVL10] D Jou, J Casas-Vázquez, and G Lebon. *Extended irreversible thermodynamics*. Springer, Berlin, 4 edition, 2010.
- [Jea14] E Jeannot. *High-Performance Computing on Complex Environments*, volume 96 of *Wiley Series on Parallel and Distributed Computing*. Wiley, Hoboken, 2014.
- [Jel94] M Jellinghaus. *Stahlerzeugung im Lichtbogenofen*. Stahleisen Verlag mbH, Düsseldorf, 3 edition, 1994.
- [JF91] R Jiang and R J Fruehan. Slag Foaming in Bath Smelting. *Metallurgical Transactions B*, 22:481–489, Aug 1991. doi:10.1007/BF02654286.
- [JF92] T A Johansen and B Foss. Constructing NARMAX models using ARMAX models. *International Journal of Control*, 58(5):1125–1153, 1992. doi:10.1080/00207179308923046.
- [JGLZ08] L Jian, C Gao, L Li, and J Zang. Application of Least Squares Support Vector Machines to Predict the Silicon Content in Blast Furnace Hot Metal. *ISIJ International*, 48(11):1659–1661, 2008. doi:10.2355/isijinternational.48.1659.
- [JM66] R Jeschar and E Millies. Zur Theorie des Schmelzens. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 37(4):283–289, 1966.
- [JM92] H G Jerrard and D B McNeill. *Dictionary of scientific units: including dimensionless numbers and scales*. Chapman & Hall, London, 6 edition, 1992.
- [Joh93] R Johansson. *System modeling and identification*. Prentice Hall information and system sciences series. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993.
- [Jol10] I T Jolliffe. *Principal component analysis*. Springer series in statistics. Springer, New York, 2 edition, 2010.
- [Jon01] D R Jones. A Taxonomy of Global Optimization Methods Based on Response Surfaces. *Journal of Global Optimization*, 21:345–383, 2001.
- [JP03] E Javierre-Perez. Literature study: Numerical methods for solving stefan problems. Technical Report 03-16, DELFT UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2003. Reports of the Department of Applied Mathematical Analysis.

- [JSK92] R Jeschar, E Specht, and C Köhler. Heat Transfer during cooling of heated metallic Objects with evaporating liquids. In B Liscic, H M Tensi, and W Luty, editors, *Theory and technology of quenching: a handbook*, chapter 4, pages 73–92. Springer, Berlin, 1992.
- [JSW01] D Janke, E Schulz, and H J Weddige. *Technologische, wirtschaftliche und umweltrelevante Aspekte der modernen Elektrostahlerzeugung*, volume 311 of *Freiberger Forschungshefte: B*. TU Bergakad., Freiberg, 2001.
- [JTW10] M Javurek, M Thumfart, and R Wincor. Investigations on Flow Pattern and Pressure inside SEN below Stopper Rod. *steel research international*, 81(8):668–674, Aug. 2010. doi:10.1002/srin.201000119.
- [Jun11] I H Jung. A Kinetic Model for the Ruhrstahl Heraeus (RH) Degassing Process. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42(3):477–489, 2011. doi:10.1007/s11663-011-9495-4.
- [JW82] R A Johnson and D W Wichern. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Prentice Hall, NJ, 1982.
- [Kal60a] R E Kalman. A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems. *Transactions of the ASME – Journal of Basic Engineering (Series D)*, 82:35–45, 1960.
- [Kal60b] R E Kalman. Contributions to the Theory of Optimal Control. *Boletin de la Sociedad Matematica Mexicana*, 5:102–119, 1960.
- [Kap04] A Kapilashrami. *Interfacial Phenomena in Two-Phase systems: Emulsions and slag Foaming*. PhD thesis, KTH Stockholm, 2004.
- [Kat67] T Kato. On classical solutions of the two-dimensional non-stationary Euler equation. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 25(3):188–200, 1967. doi:10.1007/BF00251588.
- [Kat97] U R Kattner. The Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria. *JOM*, 49(12):14–19, 12 1997. doi:10.1007/s11837-997-0024-5.
- [Kau77] L Kaufman. Introduction to Calphad. *Calphad*, 1:1, 1977.
- [Kau95] S Kauffman. *Der Öltropfen im Wasser*. R Piper, München, 1995.
- [KB70] L Kaufman and H Bernstein. *Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals*. Academic Press, New York, 1970.
- [KBJG10] S Kjelstrup, D Bedeaux, E Johannessen, and J Gross. *Non-Equilibrium Thermodynamics for Engineers*. World Scientific, 2010.

- [KBL⁺04] J Kron, M Bellet, A Ludwig, B Pustal, J Wendt, and H Fredriksson. Comparison of numerical simulation models for predicting temperature in solidification analysis with reference to air gap formation. *International Journal of Cast Metals Research*, 17(5):295–310, Oct 2004.
- [KC93] W M Kays and M E Crawford. *Convective heat and mass transfer*. McGraw-Hill series in mechanical engineering. McGraw-Hill, NY, 3 edition, 1993.
- [KDB75] J Koryta, J Dvůrák, and V Boháčková. *Lehrbuch der Elektrochemie*. Springer, Wien, 1975.
- [KED⁺99] J Kroos, T Evertz, M Dubke, U Urlau, W Reichelt, W Trakowski, K H Spitzer, K Schwerdtfeger, and R Nyström. The Direct Strip Casting Process. In *Proc. METEC Congress 99, Düsseldorf*, pages 156–163, 1999.
- [KF73] J C Y Koh and A Fortini. Prediction of thermal conductivity and electrical resistivity of porous metallic materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 16(11):2013–2022, Nov. 1973. doi:10.1016/0017-9310(73)90104-X.
- [KF92] W Kurz and D J Fisher. *Fundamentals of solidification*. Transtech, Rockport, MA, 3 edition, 1992.
- [KG92] M Kanouff and R Greif. The unsteady development of a GTA weld pool. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 35(4):967–979, 1992.
- [KHLT10] S Koric, L Hibbeler, R Liu, and B G Thomas. Multiphysics Model of Metal Solidification on the Continuum Level. *Numerical Heat Transfer Part B: Fundamentals*, 58(6):371–392, 2010. doi:10.1080/10407790.2011.540954.
- [KHT09] S Koric, L C Hibbeler, and B G Thomas. Explicit coupled thermo-mechanical finite element model of steel solidification. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 78(1):1–31, April 2009. doi:10.1002/nme.2476.
- [Kir07] M Kirschen. *Energieeffizienz und Emissionen der Lichtbogenöfen in der Stahlindustrie*. Habilitationsschrift, Fakultät für Georesourcen und Materialtechnik, RWTH Aachen. Verlag Stahleisen GmbH, 2007.
- [KJ84] K Koch and D Janke. *Schlacken in der Metallurgie*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1984.
- [KJD⁺04] Y B Kang, I H Jung, S A Deckerov, A D Pelton, and H G Lee. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ System by Critical Evaluation, Modeling and Experiment. *ISIJ International*, 44(6):975–983, June 2004. doi:10.2355/isijinternational.44.975.

- [KK95] B Kleimt and S Köhle. Mathematical Modelling of the Vacuum Circulation Process for Steel Decarburization. In *Process Technology Conference*, volume 14 of *Ladle Processing: Metallurgy and Operations*, pages 123–130, 410 Commonwealth Dr , P.O. Box 411, Warrendale, PA 15086-7512, USA, Nov, 12-15 1995. Orlando, Florida; USA, Iron and Steel Society/AIME.
- [Kle54] P G Klemens. The Lattice Component of the Thermal Conductivity of Metals and Alloys. *Australian Journal of Physics*, 7(1):57–63, 1954. doi:10.1071/PH540057.
- [Kle67] M J Klein. Thermodynamics in Einstein’s Thought. *Science*, 157(3788):509–516, Aug. 1967. doi:10.2307/1721684.
- [Kle09a] A Kleidon. Nonequilibrium thermodynamics and maximum entropy production in the Earth system. *Naturwissenschaften*, 96(6):1–25, June 2009. doi:10.1007/s00114-009-0509-x.
- [Kle09b] J P C Kleijnen. Kriging metamodeling in simulation: A review. *European Journal of Operational Research*, 192(3):707–716, Feb. 2009. doi:10.1016/j.ejor.2007.10.013.
- [KM67] C H Kruger and M Mitchner. Kinetic Theory of Two-temperature Plasmas. *Phys. Fluids*, 10(9):1953–1961, 1967.
- [KM09] K U Klatt and W Marquardt. Perspectives for process systems engineering—Personal views from academia and industry. *Computers & Chemical Engineering*, 33(3):536–550, March 2009. doi:10.1016/j.compchemeng.2008.09.002.
- [KMF⁺06] G M Kontogeorgis, M L Michelsen, G K Folas, S Derawi, N von Solms, and E H Stenby. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(14):4855–4868, 2006. doi:10.1021/ie051305v.
- [KMO⁺04] F Kawabata, K Matsui, T Obinata, T Komori, and M Takemura. Steel plates for bridge use and their application technologies. technical report 2, JFE, Mar. 2004.
- [KMRC01] S Kong, C Marriott, R Reitz, and M Christensen. Modeling and experiments of HCCI engine combustion using detailed chemical kinetics with multidimensional CFD. Technical report, SAE Technical Paper 2001-01-1026, 2001. doi:10.4271/2001-01-1026.
- [KMRL97] G E Klinzing, R D Marcus, F Rizk, and L S Leung. *Pneumatic Conveying of Solids: A Theoretical and Practical Approach*. Springer, 1997.
- [KMSB02] J Konishi, M Militzer, I V Samarasekera, and J K Brimacombe. Modeling the formation of longitudinal facial cracks during

- continuous casting of hypoperitectic steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 33(3):413–423, June 2002. doi:10.1007/s11663-002-0053-y.
- [KO02] H Kamerlingh-Onnes. Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series. *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (Amsterdam)*, 4:125–147, 1902.
- [Kol41] A N Kolmogorov. Dissipation of energy in locally isotropic turbulence. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 32(434):19–21, 1941. [english:Proc. R. Soc. Lond. A (1991) 434, 15].
- [Kol57] A N Kolmogorov. On the representation of continuous functions of many variables by superposition of continuous functions of one variable and addition. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 114(5):953–956, 1957.
- [Kor09] S Koric. *Thermo-Mechanical Model of Solidification Processes: Implementation in Abaqus and Application to Continuous Casting of Steel*. VDM Verlag Dr. Muller Aktiengesellschaft & Co. KG, 2009.
- [Kot06] P Kotowski. Fractal dimension of metallic fracture surface. *International Journal of Fracture*, 141(1-2), Sept. 2006.
- [Koz75] P Kozakevitch. Emulsification in the Metal-Slag System. In W Dahl, editor, *Kinetics of Metallurgical Processes in Steelmaking*, pages 513–534, Düsseldorf, 1975. Institut für Eisenhüttenkunde, Aachen, Verl. Stahleisen.
- [Koz00] E Kozeschnik. A Scheil–Gulliver Model with Back-Diffusion Applied to the Microsegregation of Chromium in Fe-Cr-C Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31(6):1682–1684, June 2000. doi:10.1007/s11661-000-0179-y.
- [KP98] D K Kondepudi and I Prigogine. *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*. John Wiley, 7 1998.
- [KPH07] P Koukkari, R Pajarre, and K Hack. Constrained Gibbs energy minimisation. *International journal of materials research*, 98(10):926–934, 2007. <http://dx.doi.org/10.3139/146.101550>.
- [KPP93] G S Kumar, G Prasad, and R O Pohl. Experimental determinations of the Lorenz number. *Journal of Materials Science*, 28(16):4261–4272, 1993. doi:10.1007/BF01154931.
- [KPWM01] M Kirschen, H Pfeifer, F J Wahlers, and H Mees. Off-gas measurements for mass and energy balances of a stainless steel EAF. In *59th Electric Furnace Conference and 19th Process Technology Conference; Phoenix, AZ; USA; 11-14 Nov. 2001*, pages 737–745, Warrendale, PA, 2001. Iron and Steel Society/AIME 15086-7512, USA.

- [KR96] A Karma and W J Rappel. Phase-field method for computationally efficient modeling of solidification with arbitrary interface kinetics. *Phys. Rev. E*, 53:R3017–R3020, 1996.
- [KR98] A Karma and W J Rappel. Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions. *Phys. Rev. E*, 57(4):4323–4349, 1998.
- [KR05] L Kaufman and P J Rousseeuw. *Finding groups in data: an introduction to cluster analysis*. Wiley series in probability and mathematical statistics. Wiley, Hoboken, NJ, 2005.
- [Kra12] M Kraume. *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*. Springer Vieweg, 2 edition, 2012. doi:10.1007/978-3-642-25149-8.
- [KRE04] S Kjelstrup, A Rosjorde, and J Eivind. Non-equilibrium thermodynamics for industry. In T M Letcher, editor, *Chemical Thermodynamics for Industry*, chapter 1. RSC, Cambridge, 2004.
- [Kri52] D G Krige. A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. *Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa*, 52(6):119–139, March 1952.
- [Kro94] J Krottmaier. *Versuchsplanung Ein integraler Bestandteil der TQM Strategie*. TÜV Rheinland, Köln, 1994.
- [KS03] H Kantz and T Schreiber. *Nonlinear time series analysis*. Cambridge Univ. Press, 2 edition, 2003.
- [KS05] V P Koverda and V N Skokov. The origin of 1/f fluctuations and scale transformations of time series at nonequilibrium phase transitions. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 346(3-4):203–216, 2005.
- [KT49] E Krainer and B Tarmann. Die Erstarrung des Stahles beim Stranggießen. *Stahl und Eisen*, 69:813–819, Nov. 1949.
- [KTAW92] P F Kozlowski, B G Thomas, J A Azzi, and H Wang. Simple Constitutive Equations for Steel at High Temperature. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 23A:903–918, March 1992.
- [Kuo05] K K Kuo. *Principles of combustion*. Wiley, Hoboken, NJ, 2 edition, 2005.
- [Kur08] W Kurz. About initial solidification in continuous casting of steel. *La Metallurgia Italiana*, (7/8):56–64, Aug. 2008.
- [KW97] R Krishna and J A Wesselingh. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 52(6):861–911, March 1997. doi:10.1016/S0009-2509(96)00458-7.

- [KZBH04] U Käántee, R Zevenhoven, R Backman, and M Hupa. Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modelling. *Fuel Processing Technology*, 85(4):293–301, March 2004. doi:10.1016/S0378-3820(03)00203-0.
- [Lan50] L D Landau. Heat conduction in a melting solid. *Quart. Appl. Math.*, 8(1):81–94, 1950.
- [Lan51] H L Langhaar. *Dimensional analysis and theory of models*. John Wiley & Sons, New York, 1951.
- [Lat06] S Latzel. *Automatisierung von Warmband-Kühlstrecken mittels Prozessführung und -beobachtung*. PhD thesis, RWTH Aachen, 2006.
- [LAT08] O Ludwig, M Aloe, and P Thevoz. State of the Art in Modelling of Continuous Casting. In *Proceedings of the 6th European Conference on Continuous Casting*, page (abstract only), Riccione, Italy, 2008. AIM.
- [Lau07] R B Laughlin. *Abschied von der Weltformel: Die Neuerfindung der Physik*. Piper, München, 2007.
- [LBK03] S Leary, A Bhaskar, and A Keane. Optimal orthogonal-array-based latin hypercubes. *Journal of Applied Statistics*, 30(5):585–598, 2003. doi:10.1080/0266476032000053691.
- [LBW74] J E Lait, J K Brimacombe, and F Weinberg. Mathematical Modelling of Heat Flow in the Continuous Casting of Steel. *Ironmaking and Steelmaking*, 1(2):90–97, 1974.
- [LCS08] X Luo, Y Chen, and H Shen. Thermomechanical Behavior in Continuous Bloom Casting with Different Mold Tapers. *Tsinghua Science and Technology*, 13(5):598–604, 2008.
- [LD03] M Larsson and J Dahl. Reduction of the Specific Energy Use in an Integrated Steel Plant-The Effect of an Optimisation Model. *ISIJ International*, 43(10):1664–1673, 2003.
- [LE63] P A Libby and P A Economos. A flame zonemodel for chemical reaction in a laminar boundary layer with application to the injection of hydrogen-oxygen mixtures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 6(2):113–128, Feb. 1963. doi:10.1016/0017-9310(63)90032-2.
- [Leb07] J L Lebowitz. Emergent Phenomena – Entropy and phase transitions in macroscopic systems. *Physik Journal*, 6(8/9):41–46, 2007.
- [Lei56] J G Leidenfrost. *De Aquae Communis Nonnullis Qualitatibus Tractatus*. Duisburgi ad Rhenum, 1756.
- [Lei66] J G Leidenfrost. On the Fixation of Water in Diverse Fire. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 9:1153–1166, 1966. (translated from anno 1756 original).

- [Lev44] K Levenberg. A method for the solution of certain nonlinear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2:164–168, 1944.
- [Lev99] O Levenspiel. *Chemical reaction engineering*. Wiley, Hoboken, NJ, 3 edition, 1999.
- [Lev02] O Levenspiel. Modeling in chemical engineering. *Chemical Engineering Science*, 57:4691–4696, 2002.
- [Lew16] W K Lewis. Laboratory and plant: The principles of counter-current extraction. *Industrial & Engineering Chemistry*, 8(9):825–833, 1916. doi:10.1021/i500009a020.
- [LFS07] H L Lukas, S G Fries, and B Sundman. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge University Press, New York, 2007.
- [LG94] Z Lin and R I L Guthrie. Modeling of Metallurgical Emulsions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25:855–864, Dec. 1994. doi:10.1007/BF02662767.
- [Lie11] J H Lienhard. *A Heat Transfer Textbook*. Dover books on engineering. Dover Publ., Mineola, NY, 4th edition, 2011. <http://web.mit.edu/lienhard/www/ahtt.html>.
- [Liu09] Z K Liu. First-Principles Calculations and CALPHAD Modeling of Thermodynamics. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30(5):517–534, 2009. DOI:10.1007/s11669-009-9570-6.
- [LJ36] H Lambrecht and B Jung. Die Atmosphäre der Fixsterne. *Naturwissenschaften*, 24(37):577–582, 1936. doi:10.1007/BF01474452.
- [Lju99] L Ljung. Model Validation and Model Error Modeling. Control and Communications Group Technical Report, March 1999. <http://www.control.isy.liu.se>.
- [Lju09] L Ljung. *System Identification: Theory for the user*. Prentice Hall, New Jersey, USA, 1987, 2 edition, 2009.
- [LKKV11] H L Lam, J J Klemeš, Z Kravanja, and P S Varbanov. Software tools overview: process integration, modelling and optimisation for energy saving and pollution reduction. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 6(5):696–712, 2011. doi:10.1002/apj.469.
- [LKL⁺05] T Lamp, H Köchner, H Lachmund, Y Pie, D Steyls, J Borlee, and L Sancho. Innovative continuous online determination of steel melt temperature by direct optical measurement in the melt. Final Report EUR 21428 EN, European Commission, EC, Directorate-General for Research Unit G.5-Research Fund for Coal and Steel, CDMA 0/124, B-1049 Brussels, 2005. ISBN 92-894-4320-0.

- [LL09] Y Liao and D Lucas. A literature review of theoretical models for drop and bubble breakup in turbulent dispersions. *Chemical Engineering Science*, 64(15):3389–3406, Aug. 2009. doi:10.1016/j.ces.2009.04.026.
- [LLF89] S Li, K Y Lim, and D G Fisher. A state space formulation for model predictive control. *AIChE Journal*, 35(2):241–249, Feb. 1989. doi:10.1002/aic.690350208.
- [LM89] Cifuentes L and D A J Mottram. 3-dimensional computer predictions of a high pressure discharge lamp. In *Proc. 5th Int. Symp. Sci. Technol. Light Sources, York*, 1989.
- [LMY96] G Lu, N Miura, and N Yamazoe. High-temperature hydrogen sensor based on stabilized zirconia and a metal oxide electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 35(1–3):130–135, Sept. 1996. doi:10.1016/S0925-4005(97)80042-1.
- [LO09] E Laurien and H Oertel. *Numerische Strömungsmechanik*. Vieweg+Teubner, 3 edition, 2009.
- [Lon91] M S Longair. *Theoretische Konzepte der Physik: eine alternative Betrachtung*. Springer, Berlin, 1991.
- [Lor73] L Lorenz. Determination of degrees of heat in absolute measure. *Philosophical Magazine Series 4*, 46(303):62–77, 1873. doi:10.1080/14786447308640899.
- [Lov82] S Lovejoy. Area-Perimeter Relation for Rain and Cloud Areas. *Science*, 216(4542):185–187, April 1982. doi:10.1126/science.216.4542.185.
- [Lov92] J E Lovelock. *Gaia – Die Erde ist ein Lebewesen*. Scherz Verlag, München, 1992.
- [LP00] R B Laughlin and D Pines. The Theory of Everything. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(1):28–31, 2000. doi:10.1073/pnas.97.1.28.
- [LP08] J Li and N Provatas. Kinetics of Scrap Melting in Liquid Steel: Multipiece Scrap Melting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39(2):268–279, April 2008. doi:10.1007/s11663-007-9102-x.
- [LR92] F Löffler and J Raasch. *Grundlagen der mechanischen Verfahrenstechnik*. F. Vieweg & Sohn Verlag mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1992.
- [LR98] R W Lewis and R S Ransing. A correlation to describe interfacial heat transfer during solidification simulation and its use in the optimal feeding design of castings. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29(2):437–448, April 1998. doi:10.1007/s11663-998-0122-y.

- [LRLMS12] P D Lee, P E Ramirez-Lopez, K C Mills, and B Santillana. Review: The 'butterfly effect' in continuous casting. *Ironmaking & Steelmaking*, 39(4):244–253, May 2012. doi:10.1179/0301923312Z.00000000062.
- [LSSF96] R H Leggatt, D J Smith, S D Smith, and F Faure. Development and experimental validation of the deep hole method for residual stress measurement. *Journal of strain analysis for engineering design*, 31(3):177–186, 1996.
- [LT36] L Landau and E Teller. Theory of sound dispersion. *Physik. Z. Sowjetunion*, 10:34, 1936.
- [LT03a] C Li and B G Thomas. Ideal taper prediction for billet casting. In *ISSTech Steelmaking Conference, Indianapolis, IN, USA, April 27-30, 2003*, pages 685–700, Warrendale, PA, 2003. ISS-AIME.
- [LT03b] C Li and B G Thomas. Thermo-mechanical Finite Element Model of Shell Behavior in Continuous Casting of Steel. In D Stefanescu, M Jolly, J Warren, and M Krane, editors, *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes X, San Destin, FL, May 25-30, 2003*, pages 385–392. TMS (The Minerals, Metals and Materials Society, 2003.
- [LV07] J A Lee and M Verleysen. *Nonlinear dimensionality reduction*. Information science & statistics. Springer, Sept. 2007.
- [LW13] A Ludwig and M Wu. Process Simulation for the Metallurgical Industry: New Insights into Invisible Phenomena. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 158(5):184–188, May 2013. doi:10.1007/s00501-013-0135-y.
- [LWH82] H L Lukas, J Weiss, and E T Henig. Strategies for the calculation of phase diagrams. *Calphad*, 6(3):229–251, July-Sept. 1982. doi:10.1016/0364-5916(82)90004-9.
- [LZC⁺07] C Liang, C S Zhao, X P Chen, W H Pu, P Lu, and C L Fan. Flow Characteristics and Shannon Entropy Analysis of Dense-Phase Pneumatic Conveying of Pulverized Coal with Variable Moisture Content at High Pressure. *Chemical Engineering & Technology*, 30(7):926–9931, July 2007. doi:10.1002/ceat.200700049.
- [LZJ⁺12] Q Liu, X Zhang, Z Jiang, Y Sun, B Shi, and N Shen. Analysis of Heat Transfer and Straightening of Continuous Casting Slab Using 3D Finite Element Method. *Advanced Materials Research*, 418–420:1698–1702, 2012. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.418-420.1698.
- [MA05] B Melissari and S A Argyropoulos. Measurement of magnitude and direction of velocity in high-temperature liquid metals. Part II: Experimental measurements. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 36(5):639–649, Okt. 2005.

- [Mac62] D K C MacDonald. *Noise and fluctuations: An introduction*. Wiley, NY, 1962.
- [Mag89] B F Magnussen. Modeling of NO_x and Soot Formation by the Eddy Dissipation Concept. In *First Topic Oriented Technical Meeting Amsterdam, The Netherlands, 17-19 Oct. 1989*. International Flame Research Foundation, 1989.
<http://folk.ntnu.no/ivarse/edc/EDC1989.pdf>.
- [Mag14] E B Magrab. *An Engineer's Guide to Mathematica*. Wiley, 2014.
- [Man82] B B Mandelbrot. *The fractal geometry of nature*. Freeman, San Francisco, 1982.
- [Mar63] D W Marquardt. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2):431–441, Jun. 1963.
<http://www.jstor.org/stable/2098941>.
- [Mar06] H Martin, editor. *VDI-Wärmeatlas*. Springer Verlag, Berlin, 10 edition, 2006. doi:10.1007/978-3-540-32218-4.
- [Mar13] L Martens. *Hydro-mechanisches Spannungsmodell*. PhD thesis, Technische Universität Clausthal, July 2013.
- [Mat32] J Mathar. Ermittlungen von Eigenspannungen durch Messung von Bohrlochverformungen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 6(6):277–281, Dec. 1932.
- [Mat33] C Matano. On the Relation between the Diffusion-Coefficients and Concentrations of Solid Metals (The Nickel-Copper System). *Japanese Journal of Physics*, 8(3):109–113, 1933.
- [Mat95] T Matsumiya. Utilization of advanced scientific computation in developing materials and processes. Technical Report 67, Nippon Steel, Oct. 1995. UDC681.3.002.
- [Mat14] Mathworks. Simulink: Simulation and Model-Based Design. <http://www.mathworks.com/products/simulink>, Feb. 2014.
- [MBS91a] R Mahapatra, J K Brimacombe, and I V Samarasekera. Mold behavior and its influence on quality in the continuous casting of steel slabs: Part II. Mold heat transfer, mold flux behavior, formation of oscillation marks, longitudinal off-corner depressions, and subsurface cracks. *Metallurgical Transactions B*, 22(6):875–888, 1991.
doi:10.1007/BF02651164.
- [MBS⁺91b] R Mahapatra, J K Brimacombe, I V Samarasekera, N Walker, E A Paterson, and J D Young. Mold Behaviour and its influence on quality in continuous casting of steel slabs: Part I. Industrial trials, mold temperature measurements, and mathematical modelling.

- Metallurgical Transactions B*, 82(6):861–874, Dec. 1991.
doi:10.1007/BF02651163.
- [MCG⁺06] C A Mendez, J Cerda, I E Grossmann, I Harjunkoski, and M Fahl. State-of-the-art review of optimization methods for short-term scheduling of batch processes. *Computers & Chemical Engineering*, 30:913–946, 2006.
- [MCH⁺93] I Mills, T Cvitas, K Homann, N Kallay, and K Kuchitsu. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993. (green book).
- [MD69] R B McLellan and W W Dunn. A quasi-chemical treatment of interstitial solid solutions: Its application to carbon austenite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(11):2631–2637, Nov. 1969.
doi:10.1016/0022-3697(69)90271-6.
- [MDK65] E R Morgan, T E Dancy, and M Korchynsky. Improved Steels Through Hot Strip Mill Controlled Cooling. *Journal of Metals*, 17(8):829–831, Aug. 1965.
- [MDK66] E R Morgan, T E Dancy, and M Korchynsky. Improving High Strength Low Alloy Steels Through Controlled Cooling. *Metal Producing Progress*, 89(1):125–130, Jan. 1966.
- [ME10] D Mazumdar and J W Evans. *Modeling of steelmaking processes*. CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [MEG07] R Moreau, S Eckert, and G Gerbeth. *Magnetohydrodynamics: historical evolution and trends*, volume 80 of *Fluid mechanics and its applications*. Springer, NY, 2007.
- [Meh10] Y Z Mehrjerdi. Quality function deployment and its extensions. *International Journal of Quality & Reliability Management*, 27(6):616–640, 2010. doi:10.1108/02656711011054524.
- [Meh11] P Mehraram. Measuring Heat Transfer during Twin Roll Casting of Metals. Master thesis, U Waterloo, Canada, Jan. 2011.
<http://hdl.handle.net/10012/5721>.
- [MF79] M Mitsutsuka and K Fukuda. Mist Spread and Water Distribution Discharged from a Crossflow Air–Water Mist Nozzle. *Tetsu-to-Hagane (J. Iron Steel Inst. Jpn.)*, 65(6):674–680, May 1979.
- [MGB75] Y M Muggianu, M Gambino, and L P Bros. Enthalpies of formation of liquid alloy Bismuth-Gallium-Tin at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial excess functions of mixing. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 72(1):83–88, Jan 1975.

- [MGMH08] M Modigell, A Güthenke, P Monheim, and K Hack. Non-equilibrium modelling for the LD converter. In K Hack, editor, *The SGTE casebook: Thermodynamics at work*, chapter IV.8, pages 425–436. CRC Press, 2 edition, 2008.
- [MHS05] T Matsushita, M Hayashi, and S Seetharaman. Thermochemical and thermophysical property measurements in slag systems. *International Journal of Materials and Product Technology*, 22(4):351–390, 2005.
- [MHTD11] L Maier, M Hartmann, S Tischer, and O Deutschmann. Interaction of heterogeneous and homogeneous kinetics with mass and heat transfer in catalytic reforming of logistic fuels. *Combustion and Flame*, 158(4):796–808, 2011. doi:10.1016/j.combustflame.2010.11.004.
- [Mik01] D C Mikulecky. Network thermodynamics and complexity: a transition to relational systems theory. *Computers & Chemistry*, 25(4):369–391, July 2001. doi:10.1016/S0097-8485(01)00072-9.
- [Mil60] D G Miller. Thermodynamics of Irreversible Processes. The Experimental Verification of the Onsager Reciprocal Relations. *Chemical Reviews*, 60(1):15–37, 1960. doi:10.1021/cr60203a003.
- [Miz67] E A Mizikar. Mathematical heat transfer model for solidification of continuously cast steel slabs. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 239(11):1747–1753, 1967.
- [MJ73] H Müller and R Jeschar. Untersuchung des Wärmeübergangs an einer simulierten Sekundärkühlzone beim Stranggießverfahren. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 44(8):589–594, 8 1973.
- [MKK05] A Mühlbauer, C Kramer, and K Krüger. *Handbook of thermoprocessing technologies: fundamentals - processes, components, safety*. Essen: Vulkan-Verlag, 2005.
- [MLD09] W Mahnke, S H Leitner, and M Damm. *OPC Unified Architecture*. Springer, 2009.
- [MM90] R Mock and H Meixner. A miniaturized high-temperature-pressuresensor for the combustion chamber of a spark ignition engine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 25(1–3):103–106, Oct. 1990. doi:10.1016/0924-4247(90)87015-B.
- [MM03] Y Mitsutake and M Monde. Ultra high critical heat flux during forced flow boiling heat transfer with an impinging jet. *Journal of Heat Transfer (Transactions of the ASME)*, 125(6):1038–1045, 2003.
- [MM08] J Moravka and K Michalek. Cybernetic Anisochronous Model of the RH Process. In Smutný and Škutová, editors, *XXXIII. Seminar ASR '2008 "Instruments and Control"*, Babiuch, VŠB-TUO, Ostrava, 2008.

- [MM09] N McCann and M Maeder. Tutorial: The modelling of chemical processes. *Analytica Chimica Acta*, 647(1):31–39, Aug. 2009. doi:10.1016/j.aca.2009.05.013.
- [MMD75] C K McKenzie, R Minto, and W G Davenport. Interfacial energies in pyrometallurgical processes. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 14(3):191–197, July 1975.
- [MMG02] M Mangold, S Motz, and E D Gilles. A network theory for the structured modelling of chemical processes. *Chemical Engineering Science*, 57(19):4099–4116, Oct. 2002. doi:10.1016/S0009-2509(02)00372-X.
- [MMM77] H Mizukami, K Murakami, and Y Miyashita. Elastic modulus of steels at high temperature. *Tetsu-to-Hagane (Journal of the Iron and Steel Institute of Japan)*, 63(11):S652, 1977.
- [MMT⁺99] E Mastorakos, A Massias, C D Tsakiroglou, D A Goussis, V N Burganos, and A C Payatakes. CFD predictions for cement kilns including flame modelling, heat transfer and clinker chemistry. *Applied Mathematical Modelling*, 23(1):55–76, Jan. 1999. doi:10.1016/S0307-904X(98)10053-7.
- [MMWY10] W Marquardt, J Morbach, A Wiesner, and A Yang. *OntoCAPE: A Re-Usable Ontology for Chemical Process Engineering*. RWTHedition. Springer, Berlin, 2010. doi:10.1007/978-3-642-04655-1.
- [MNF⁺13] E Malfa, P Nyssen, E Filippini, B Dettmer, I Unamuno, A Gustafsson, E Sandberg, and B Kleimt. Cost and Energy Effective Management of EAF with Flexible Charge Material Mix. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte (BHM)*, 158(1):3–12, 2013.
- [Mod13] M F Modest. *Radiative Heat Transfer*. Academic Press, 2013.
- [Mon09] D C Montgomery. *Design and analysis of experiments*. Wiley, Hoboken, NJ, 2009.
- [MOT72] M B Müller, S E Olsen, and J K Tuset. Heat and Mass Transfer in the Ferrosilicon Process. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1(4):145–155, 1972.
- [MS06] L M Martyushev and V D Seleznev. Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology. *Physics Reports*, 426(1):1–45, April 2006.
- [MS07] R D M MacRosty and C L E Swartz. Dynamic Optimization of Electric Arc Furnace Operation. *AIChE Journal*, 53(2):640–653, March 2007. doi:10.1002/aic.11104.
- [MS09] C T Maravelias and C Sung. Integration of production planning and scheduling: Overview, challenges and opportunities. *Computers &*

- Chemical Engineering*, 33:1919–1930, 2009.
doi:10.1016/j.compchemeng.2009.06.007.
- [MSB95] C A Muojekwu, I V Samarasekera, and J K Brimacombe. Heat transfer and microstructure during the early stages of metal solidification. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 26(2):361–382, 1995. doi:10.1007/BF02660979.
- [MSGG08] J A Moulijn, A Stankiewicz, J Grievink, and A Gorak. Process intensification and process systems engineering: a friendly symbiosis. *Comput. Chem. Eng.*, 32(1–2):3–11, 2008.
doi:10.1016/j.compchemeng.2007.05.014.
- [MSW05] M Modigell, M Schumacher, and M Weng. Kopplung von Strömungssimulation und thermochemischer Gleichgewichtsberechnung zur Modellierung reagierender Gas/Partikel-Strömungen in der Hochtemperaturverfahrenstechnik. *Chemie Ingenieur Technik*, 77(8):1046, 2005.
DOI:10.1002/cite.200590349.
- [MSWO07] M Mancini, P Schwöppe, R Weber, and S Orsino. On mathematical modelling of flameless combustion. *Combustion and Flame*, 150(1–2):54–59, 2007. doi:10.1016/j.combustflame.2007.03.007.
- [MT73] M J Maurer and H A Thompson. Non-Fourier Effects at High Heat Flux. *J. Heat Transfer*, 95(2):284, 1973. doi:10.1115/1.3450051.
- [MTL+12] X Miao, K Timmel, D Lucas, Z Ren, S Eckert, and G Gerbeth. Effect of an Electromagnetic Brake on the Turbulent Melt Flow in a Continuous-Casting Mold. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(4):954–972, 2012. doi:10.1007/s11663-012-9672-0.
- [MTMH04] M Modigell, A Traebert, P Monheim, and K Hack. A Modelling Technique for Non-equilibrium Metallurgical Processes Applied to the LD Converter. In T M Letcher, editor, *Chemical thermodynamics for industry*, chapter 2, pages 12–22. RSC, 2004.
- [MTT07] R Moreau, A Thess, and A Tsinober. MHD Turbulence at Low Magnetic Reynolds Number: Present Understanding and Future Needs. In S Molokov, editor, *Magnetohydrodynamics: Historical Evolution and Trends*, volume 80 of *Fluid mechanics and its applications*, pages 231–246. Springer, 2007.
- [Mus07] W Muschik. Why so many schools of thermodynamics? *Forschung im Ingenieurwesen*, 71(3–4):149–161, 2007.
doi:10.1007/s10010-007-0053-9.
- [MWWS02] M Musy, F Winkelmann, E Wurtz, and A Sergent. Automatically generated zonal models for building air flow simulation: principles and applications. *Building and Environment*, 37(8–9):873–881, Aug. 2002. doi:10.1016/S0360-1323(02)00050-1.

- [Mye09] R H Myers. *Response Surface Methodology*. Wiley series in probability and statistics. Wiley, Hoboken, NJ, 3 edition, 2009. (1st ed. 1971).
- [NCJK04] P Nyssen, R Colin, J L Junqué, and S Knoop. Application of a dynamic metallurgical model to the electric arc furnace. *Revue de métallurgie*, 101(4):317–326, April 2004.
- [NCKJ02] P Nyssen, R Colin, S Knoop, and J L Junque. On-line EAF control with a dynamic metallurgical model. In *7th European Electric Steelmaking Conference, Venice, 26./29. May 2002*, volume I, pages 293–304, 2002.
- [NDE86] Y Nishida, W Droste, and S Engler. The air-gap formation process at the casting-mold interface and the heat transfer mechanism through the gap. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 17(4):833–844, 1986.
- [NDS09] S Natschläger, S Dimitrov, and K Stohl. Prozessoptimierung für Elektrolichtbogenöfen. *stahl und eisen*, 129(5):73–79, 2009.
- [Ner18] W Nernst. *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes*. Knapp, Halle/Saale, 1918.
- [Ner26] W Nernst. *The New Heat Theorem: Its Foundation In Theory And Experiment*. Methuen, London, 2 edition, 1926.
- [Nik11] P A Nikrityuk. *Computational thermo-fluid dynamics: in materials science and engineering*. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [NJ00] S L Narasimhan and C Jordache. *Data reconciliation and gross error detection: an intelligent use of process data*. Gulf, Houston, TX, 2000.
- [NLLF85] A Niku-Lari, J Lu, and J F Flavenot. Measurement of residual-stress distribution by the incremental hole-drilling method. *Experimental Mechanics*, 25(2):175–185, June 1985.
- [NM65] J A Nelder and R Mead. A simplex method for function optimization. *Computer Journal*, 7(4):308–313, 1965.
- [NMP+99] P Nyssen, C Marique, C Prum, P Bintner, and L Savini. EAF control using a new metallurgical model. *Revue de Metallurgie*, 96(4):445–457, April 1999.
- [NNR84] G Narsimhan, G Nejfelt, and D Ramkrishna. Breakage functions for droplets in agitated liquid-liquid dispersions. *AIChE Journal*, 30(3):457–468, 1984. doi:10.1002/aic.690300315.
- [Nob75] J J Noble. The zone method: Explicit matrix relations for total exchange areas. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 18(2):261–269, Feb. 1975. doi:10.1016/0017-9310(75)90158-1.
- [NP89] G Nicolis and I Prigogine. *Exploring complexity*. Piper, München, 1989.

- [NSN10] I Nowak, J Smolka, and A J Nowak. An effective 3-D inverse procedure to retrieve cooling conditions in an aluminium alloy continuous casting problem. *Applied Thermal Engineering*, 30(10):1140–1151, July 2010. doi:10.1016/j.applthermaleng.2010.01.029.
- [NT04] W Noll and C Truesdell. *The non-linear field theories of mechanics*. Springer, Berlin, 3 edition, 2004.
- [Nuk34] S Nukiyama. Maximum and minimum values of heat q transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure. *Nihon-Kikai-Gakkai-shi (Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers)*, 37:367–374, 1934. Translation in IJHMT 9 (1966) 1419.
- [OB87] E S Oran and J P Boris. *Numerical Simulation of reactive flow*. Elsevier, New York, 1987.
- [OB98] W L Oberkampf and F G Blottner. Issues in Computational Fluid Dynamics Code Verification and Validation. *AIAA JOURNAL*, 36(5):687–695, May 1998. doi:10.2514/2.456.
- [OBP+11] C Ojeda, J C Baumert, M Picco, J C Thibaut, S Sun, S Waterfall, M Ranger, M Lowry, and P Nyssen. Implementation and on-line use of a dynamic process model at the ArcelorMittal-Dofasco Electric Arc Furnace. In *Proceedings STEELSIM 2011*, number Paper 27, Düsseldorf, June 2011.
- [OD71] G F Oster and C A Desoer. Tellegen’s Theorem and Thermodynamic Inequalities. *Journal of theoretical Biology*, 32(2):219–241, 1971. doi:10.1016/0022-5193(71)90162-7.
- [Ode04] H J Odenthal. *Physikalische und numerische Strömungssimulation kontinuierlicher Gießprozesse der Hochtemperaturtechnik*. Berichte aus dem Institut für Industrieofenbau und Wärmetechnik. GRIPS media, Bad Harzburg, 2004. Habilitationsschrift, RWTH Aachen.
- [Oet73] F Oeters. Review of mathematical modelling for steelmaking and solidification. In *Proceedings of the Conference on 'Mathematical Process Models in Iron- and Steelmaking'*, volume 158, pages 97–102, The Metal Society, London, Feb, 19-21 1973. Iron and Steel Institute, Amsterdam.
- [OF03] S Osher and R P Fedkiw. *Level Set Methods and Dynamic Implicit Surfaces*. Applied mathematical sciences. Springer, NY, 2003.
- [Ogd84] R W Ogden. *Non-linear Elastic Deformations*. Ellis Horwood series in mathematics and its applications. Horwood, Chichester, 1984.
- [OKSE07] H J Odenthal, J Kempken, J Schlüter, and W H Emling. Advantageous numerical simulation of the converter blowing process. *Iron & steel technology*, 4(11):71–89, 2007.

- [OLBS78] U Oels, J Lucke, R Buchholz, and K Schugerl. Influence of gas distributor type and composition of liquid on the behavior of a bubble column bioreactor. *German chemical engineering*, 1:115–129, 1978.
- [Ons31a] L Onsager. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. *Phys. Rev.*, 37(4):405–426, Feb. 1931. doi:10.1103/PhysRev.37.405.
- [Ons31b] L Onsager. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. *Phys. Rev.*, 38(12):2265–2279, Dec. 1931. doi:10.1103/PhysRev.38.2265.
- [OP58] P Oppenheim and H Putnam. Unity of Science as a Working Hypothesis. In H Feigl, M Scriven, and G Maxwell, editors, *Minnesota Studies in the Philosophy of Science*, volume II, pages 3–36. University of Minnesota Press, Minneapolis, MN, 1958.
- [OS09] K Oguchi and T Suzuki. Accuracy and Computational Efficiency of Phase-field Models. *ISIJ International*, 49(10):1536–1541, 2009. doi:10.2355/isijinternational.49.1536.
- [Ost71] G F Oster. Topological representations of thermodynamic systems—I. Basic concepts. *Journal of the Franklin Institute*, 292(1):1–17, July 1971. doi:10.1016/0016-0032(71)90037-8.
- [OTFS10] H J Odenthal, U Thiedemann, U Falkenreck, and J Schlueter. Simulation of Fluid Flow and Oscillation of the Argon Oxygen Decarburization (AOD) Process. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(2):396–413, April 2010. doi:10.1007/s11663-009-9335-y.
- [OTH04] W L Oberkamp, T G Trucano, and C Hirsch. Verification, validation, and predictive capability in computational engineering and physics. *Applied Mechanics Reviews*, 57(5):345–384, Dec. 2004. doi:10.1115/1.1767847.
- [OW12] T Ottmann and P Widmayer. *Algorithmen und Datenstrukturen*. Springer, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 5 edition, 2012.
- [OYH04] H Ohtani, M Yamano, and M Hasebe. Thermodynamic analysis of the Fe-Al-C ternary system by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach. *ISIJ international*, 44(10):1738–1747, 2004. doi:10.2355/isijinternational.44.1738.
- [OYY03] K Omata, H Yoshimura, and S Yamamoto. Leading High Performance Steel Plates with Advanced Manufacturing Technologies. *NKK Technical Review*, (88):1–73, 2003.
- [Pan88] C C Pantelides. The Consistent Initialization of Differential-Algebraic Systems. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 9(2):213–231, 1988. doi:10.1137/0909014.
- [Pat80] S V Patankar. *Numerical heat transfer and fluid flow*. Hemisphere Publishing, Taylor and Francis, 1980.

- [Pay58] H M Paynter. Generalizing the concepts of power transport and energy ports for system engineering. In *1958 ASME Annual Meeting, New York, NY*, number 58-A-296 in ASME paper, 1958.
- [Pay61] H M Paynter. *Analysis and design of engineering systems*. MIT Press, Cambridge, Mass., USA, 1961.
- [PBKG08] V S K Prasad, K Balasubramaniam, E Kannan, and K L Geisinger. Viscosity measurements of melts at high temperatures using ultrasonic guided waves. *Journal of Materials Processing Technology*, 207(1–3):315–320, Oct. 2008. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.06.049.
- [PC00] A D Pelton and P Chartrand. On the choice of geometric thermodynamic models. *Journal of Phase Equilibria*, 21(2):141–147, 2000. doi:10.1361/105497100770340192.
- [PCH06] F Pascon, S Cescotto, and A M Habraken. A 2.5D finite element model for bending and straightening in continuous casting of steel slabs. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 68(1):125–149, Oct. 2006. DOI:10.1002/nme.1715.
- [PCOS10] E B Paz, M Ceccarelli, J E Otero, and J L M Sanz. *A Brief Illustrated History of Machines and Mechanisms*, volume 10 of *History of Mechanism and Machine Science*. Springer, Berlin, 2010. doi:10.1007/978-90-481-2512-8.
- [Peh63] R D Pehlke. A thermochemical model for computer prediction of cupola performance. *Transactions of AFS*, 71:580–587, 1963. <http://hdl.handle.net/2027.42/7040>.
- [Pei81] H Peisl. Wasserstoff in Metallen. *Physikalische Blätter*, 37(7):209–213, 1981.
- [Pel04] A Pelton. Thermodynamic Databases for Slags, Salts and Fluxes. In *Proc. VII International Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts, South African Inst. Mining and Metallurgy, Johannesburg*, volume 7, pages 607–614, 2004.
- [Per02] J Perkins. Education in process systems engineering: past, present and future. *Computers & Chemical Engineering*, 26(2):283–293, Feb. 2002. doi:10.1016/S0098-1354(01)00746-3.
- [Pet82] L Petzold. Differential/Algebraic Equations are not ODE's. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 3(3):367–384, 1982. doi:10.1137/0903023.
- [PF90] O Penrose and P C Fife. Thermodynamically consistent models of phase field type for the kinetics of phase transitions. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 43(1):44–62, May 1990. doi:10.1016/0167-2789(90)90015-H.

- [PFS10] A Peschel, H Freund, and K Sundmacher. Methodology for the Design of Optimal Chemical Reactors Based on the Concept of Elementary Process Functions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(21):10535–10548, 2010. doi:10.1021/ie100476q.
- [PG99] R H Perry and D Green, editors. *Perry's Chemical Engineers' Handbook on CD-ROM*. McGraw-Hill, NY, 6th edition, 1999.
- [PGMS93] V Petrov, V Gaspar, J Masere, and K Showwalter. Controlling chaos in the Belousov – Zhabotinsky reaction. *Nature*, 361:240–243, Jan. 1993. doi:10.1038/361240a0.
- [PH06a] L Puigjaner and G Heyen, editors. *CAPE: computer aided process and product engineering*, volume 1. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [PH06b] L Puigjaner and G Heyen, editors. *CAPE: computer aided process and product engineering*, volume 2. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [PH07] F Pascon and A M Habraken. Finite element study of the effect of some local defects on the risk of transverse cracking in continuous casting of steel slabs. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 196(21–24):2285–2299, April 2007.
- [PHMP07] S Petersen, K Hack, P Monheim, and U Pickartz. SimuSage: the component library for rapid process modeling and its applications. *International journal of materials research*, 98(10):946–953, 2007.
- [PKLJ99] M Peter, K Koch, J Lamut, and M Juhart. Schäumverhalten von Schlacken des Elektrolichtbogenofenprozesses. *Stahl und Eisen*, 119(10):71–79, Oct 1999.
- [PLTS02] J K Park, C Li, B G Thomas, and I V Samarasekera. Analysis of thermomechanical behaviour in billet casting with different mould corner radii. *Ironmaking & Steelmaking*, 29(5):359–375, 2002.
- [Plu79] W Pluschkell. Present State and Development Problems of the Electrochemical Oxygen Measuring Technique. *Stahl und Eisen*, 99(8):398–404, Apr 1979.
- [Plu90] W Pluschkell. Metallurgische Reaktionskinetik zur Einstellung niedrigster Gehalte an C, P, S und N im Stahl. *Stahl und Eisen*, 110(5):61–70, 5 1990.
- [Poh14] M Pohl. Hydrogen in Metals: A Systematic Overview. *Practical Metallography*, 51(4):291–305, 2014. doi:10.3139/147.110295.
- [Pop00] S B Pope. *Turbulent flows*. Cambridge Univ. Press, 2000.
- [Pow65] R W Powell. Correlation of metallic thermal and electrical conductivities for both solid and liquid phases. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 8(7):1033–1045, July 1965. doi:10.1016/0017-9310(65)90086-4.

- [PP94] P Profos and T Pfeifer. *Handbuch der industriellen Meßtechnik*. Oldenbourg, München, 6 edition, 1994.
- [PPOR07] B E Poling, J M Prausnitz, J P O’Connell, and R C Reid. *The properties of gases and liquids*. McGraw Hill, NY, 5 edition, 2007.
- [PPR06] J Peter, K D Peaslee, and D G C Robertson. Simulations of a new continuous steelmaking process. In *AISTech 2006, May 1-4, 2006, Cleveland Convention Center, Cleveland, Ohio, USA*, pages 445–469. AIST, 2006. <http://hdl.handle.net/10355/30278>.
- [Pra04] L Prandtl. Über Flüssigkeitsbewegung bei sehr kleiner Reibung. In *Verhandlungen des dritten internationalen Mathematiker-Kongresses*, pages 484–491, Heidelberg, 1904.
- [Pra12] L Prandtl. *Prandtl - Führer durch die Strömungslehre: Grundlagen und Phänomene*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 13 edition, 2012.
- [Pre82] B Predel. *Heterogene Gleichgewichte: Grundlagen und Anwendungen*. Steinkopff, Darmstadt, 1982.
- [Pre10] H A Preisig. Constructing and maintaining proper process models. *Computers & Chemical Engineering*, 34(9):1543–1555, Sept. 2010. doi:10.1016/j.compchemeng.2010.02.023.
- [Pri67] I Prigogine. *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*. Interscience Publ., NY, 3 edition, 1967.
- [PRL⁺11] J C Pandey, M Raj, S N Lenka, P Suresh, and K Balasubramaniam. Measurement of viscosity and melting characteristics of mould powder slags by ultrasonics. *Ironmaking & Steelmaking*, 38(1):74–79, Jan. 2011. doi:10.1179/174328109X445750.
- [PS72] S V Patankar and D B Spalding. A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in the three-dimensional parabolic flows. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 15:1787–1806, 1972.
- [PS03] O Pesteanu and K Schwerdtfeger. Contribution to the Large Eddy Simulation of Flows in Electromagnetic Stirrers for Continuous Casting. *ISIJ International (Japan)*, 43(10):1556–1561, 2003.
- [PS04] F Puschmann and E Specht. Atomized Spray Quenching as an Alternative Quenching Method for Defined Adjustment of Heat Transfer. *steel research int.*, 75:283–288, 2004.
- [PSBW00] C A M Pinheiro, I V Samarasekera, J K Brimacombe, and B N Walker. Mould heat transfer and continuously cast billet quality with mould flux lubrication Part 1 Mould heat transfer. *Ironmaking & Steelmaking*, 27(1):37–54, 2000. doi:10.1179/030192300677363.
- [PT82] N C Patel and A S Teja. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, 37(3):463–473, 1982. doi:10.1016/0009-2509(82)80099-7.

- [PYL⁺96] A J Peyton, Z Z Yu, G Lyon, S Al-Zeibak, J Ferreira, J Velez, F Linhares, A R Borges, H L Xiong, N H Saunders, and M S Beck. An overview of electromagnetic inductance tomography: description of three different systems. *Measurement Science and Technology*, 7(3):261, 1996. doi:10.1088/0957-0233/7/3/006.
- [PZ99] L Petzold and W Zhu. Model reduction for chemical kinetics: An optimization approach. *AIChE Journal*, 45(2):869–886, April 1999. doi:10.1002/aic.690450418.
- [QL99] S J Qin and W Li. Detection, identification, and reconstruction of faulty sensors with maximized sensitivity. *AIChE Journal*, 45(9):1963–1976, Sept. 1999. doi:10.1002/aic.690450913.
- [RA99] H Rabitz and Ö F Ali. General foundations of high-dimensional model representations. *Journal of Mathematical Chemistry*, 25(2–3):197–233, June 1999. doi:10.1023/A:1019188517934.
- [Raa02] D Raabe. Cellular Automata In Materials Science With Particular Reference To Recrystallization Simulation. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 32:53–76, 2002. doi:10.1146/annurev.matsci.32.090601.152855.
- [Ram95] C Ramshaw, editor. *1st International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry*, volume 18, Cranfield, 1995. BHR Group conference series publication.
- [Ram00] D Ramkrishna. *Population balances: theory and applications to particulate systems in engineering*. Acad. Press, NY, 2000.
- [RBD03] M Rappaz, M Bellet, and M Deville. *Numerical modeling in materials science and engineering*, volume 32 of *Springer Series in Computational Mathematics*. Springer, 2003.
- [RC89] C D Rogers and C L Cramer. Advanced Process Control for Electric Arc Furnaces. Center for Metals Production, Carnegie Mellon Research Institute, 1989. <http://infohouse.p2ric.org/ref/25/24370.pdf>.
- [RDO84] D G C Robertson, B Deo, and S Ohguchi. Multicomponent mixed-transport-control theory for kinetics of coupled slag/metal and slag/metal/gas reactions: application to desulphurization of molten steel. *Iron and Steelmaking*, 11(1):41–55, 1984.
- [Rei87] U Reiners. *Wärmeübertrag durch Spritzwasserkühlung heißer Oberflächen im Bereich der stabilen Filmverdampfung*. PhD thesis, Technische Universität Clausthal, 2 1987.
- [Rey83] O Reynolds. An Experimental Investigation of the Circumstances Which Determine Whether the Motion of Water Shall Be Direct or Sinuous, and of the Law of Resistance in Parallel Channels. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 174:84–99, Mar. 1883. doi:10.1098/rstl.1883.0029.

- [RG27] L F Richardson and J A Gaunt. The deferred approach to the limit. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 226:299–361, 1927. <http://www.jstor.org/stable/91171>.
- [RHCC07] J O Ramsay, G Hooker, D Campbell, and J Cao. Parameter estimation for differential equations: a generalized smoothing approach. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology)*, 69(5):741–796, Nov. 2007. doi:10.1111/j.1467-9868.2007.00610.x.
- [RHG85] W M Rohsenow, J P Hartnett, and E N Ganic. *Handbook of heat transfer applications*. McGraw-Hill, NY, 2 edition, 1985.
- [Ric22] L F Richardson. *Weather Prediction of Numerical Method*. Cambridge Univ. Press, 1922.
- [Rie79] K Van't Riet. Review of Measuring Methods and Results in Nonviscous Gas-Liquid Mass Transfer in Stirred Vessels. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18(3):357–364, 1979. doi:10.1021/i260071a001.
- [RJ48] F D Richardson and J H E Jeffes. The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making from 0 C to 2400 C. *The Journal of the Iron and Steel Institute*, 160:261, 1948.
- [RJS⁺85] U Reiners, R Jeschar, R Scholz, D Zebrowski, and W Reichert. A measuring method for quick determination of local heat transfer coefficients in spray water cooling within the range of stable film boiling. *steel research*, 56(5):239–246, 1985.
- [RJS89] U Reiners, R Jeschar, and R Scholz. Heat Transfer During Continuous Casting Cooling Because of Spray Water. *steel research*, 60(10):442–450, 1989.
- [RK48] O Redlich and A T Kister. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industrial & engineering chemistry*, 40(2):345–348, 1948. doi:10.1021/ie50458a036.
- [RLLM10] P E Ramirez-Lopez, P D Lee, and K C Mills. Explicit Modelling of Slag Infiltration and Shell Formation during Mould Oscillation in Continuous Casting. *ISIJ International*, 50(3):425–434, 2010. doi:10.2355/isijinternational.50.425.
- [RLMS10] P E Ramirez-Lopez, P D Lee, K C Mills, and B Santillana. A New Approach for Modelling Slag Infiltration and Solidification in a Continuous Casting Mould. *ISIJ International*, 50(12):1797–1804, 2010. doi:10.2355/isijinternational.50.1797.
- [RLMS12] P E Ramirez-Lopez, K C Mills, P D Lee, and B Santillana. A Unified Mechanism for the Formation of Oscillation Marks. *Metallurgical and*

- Materials Transactions B*, 43(1):109–122, 2012.
doi:10.1007/s11663-011-9583-5.
- [RLSJ⁺12] P E Ramirez-Lopez, U Sjöström, T Jonsson, P D Lee, K C Mills, M Petäjäjärvi, and J Pirinen. Industrial application of a numerical model to simulate lubrication, mould oscillation, solidification and defect formation during continuous casting. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 33:12013, 2012.
doi:10.1088/1757-899X/33/1/012013.
- [RO00] W K Rhim and K Ohsaka. Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator: density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity. *Journal of Crystal Growth*, 208(1–4):313–321, Jan. 2000.
- [Roa97] P J Roache. Quantification of uncertainty in computational fluid dynamics. *Annual review of fluid mechanics*, 29:123–160, 1997.
doi:10.1146/annurev.fluid.29.1.123.
- [Rob02] J D Robson. Optimizing the homogenization of zirconium containing commercial aluminium alloys using a novel process model. *Materials Science and Engineering*, A338(1–2):219–229, Dec. 2002.
doi:10.1016/S0921-5093(02)00061-8.
- [Rog83] B Rogberg. Testing and Application of a Computer Program for Simulating the Solidification Process of a Continuously Cast Strand. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 12(1):13–21, 1983.
- [RP93] E Ricci and A Passerone. Review: Surface tension and its relations with adsorption, vapourization and surface reactivity of liquid metals. *Materials Science and Engineering: A*, 161(1):31–40, March 1993.
doi:10.1016/0921-5093(93)90472-Q.
- [Rüp07] F Rüppel. *Untersuchungen zum Wärmeübertragungsverhalten von Gießölen beim Stranggießen an einer Versuchsanlage im Labormaßstab*. PhD thesis, Clausthal, Techn. Univ., Diss., 2007.
- [RR95] R D Reitz and C J Rutland. Development and testing of diesel engine CFD models. *Progress in Energy and Combustion Science*, 21(2):173–196, 1995. doi:10.1016/0360-1285(95)00003-Z.
- [RS00] S T Roweis and L K Saul. Nonlinear Dimensionality Reduction by Locally Linear Embedding. *Science*, 290(5500):2323–2326, Dec. 2000.
doi:10.1126/science.290.5500.2323.
- [RSB93] Y Ramamurthi, P B Sistu, and B W Bequette. Control-relevant dynamic data reconciliation and parameter estimation. *Computers & Chemical Engineering*, 17(1):41–59, Jan. 1993.
doi:10.1016/0098-1354(93)80004-7.

- [RTPB11] M Rowan, B G Thomas, R Pierer, and C Bernhard. Measuring Mechanical Behavior of Steel During Solidification: Modeling the SSCC Test. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42(4):837–851, August 2011. doi:10.1007/s11663-010-9470-5.
- [Ruz08] M C Ruzicka. On dimensionless numbers. *Chemical Engineering Research and Design*, 86(8):835–868, Aug. 2008. doi:10.1016/j.cherd.2008.03.007.
- [RWR42] A Roth, M Welsch, and H Röhrig. Über die Eigenspannungen in Stranggußblöcken aus einer eutektischen Al-Si-Legierung. *Aluminium*, 24(6/7):206–209, 1942.
- [Saa09] A S Saada. *Elasticity: theory and applications*. Ross Pub., Fort Lauderdale, Fla., 2009.
- [Sah93] M Sahimi. Flow phenomena in rocks: from continuum models to fractals, percolation, cellular automata, and simulated annealing. *Rev. Mod. Phys.*, 65(4):1393–1537, 1993.
- [SAH⁺01] B Sundman, I Ansara, M Hillert, G Inden, H L Lukas, and K C H Kumar. Contributions to the thermodynamic modelling of solutions. *Zeitschrift für Metallkunde*, 92(6):526–532, 2001.
- [Sau06] D Saulov. On the multicomponent polynomial solution models. *Calphad*, 30(4):405–414, Dec. 2006. doi:10.1016/j.calphad.2006.07.005.
- [Sav62] J Savage. A theory of heat transfer and air gap formation in continuous casting molds. *Journal of the Iron and Steel Institute*, pages 41–47, Jan. 1962.
- [Sax90] H Saxen. Blast Furnace On-Line Simulation Model. *Metallurgical Transactions B*, 21(5):913–923, Oct 1990. doi:10.1007/BF02657817.
- [SB74] S N Singh and K E Blazek. Heat Transfer and Skin Formation in a Continuous-Casting Mold as a Function of Steel C Content. *Journal of metals*, 26(10):17–23, Oct. 1974.
- [SB99] T A B Snijders and R J Bosker. *Multilevel analysis: An introduction to basic and advanced modeling*. Sage Publ., London, 1999.
- [SBE⁺10] G J Schmitz, B Böttger, J Eiken, M Apel, A Viardin, A Carré, and G Laschet. Phase-field based simulation of microstructure evolution in technical alloy grades. *International Journal of Advances in Engineering Sciences and Applied Mathematics*, 2(4):126–139, Dec. 2010. doi:10.1007/s12572-011-0026-y.
- [SC08] I Steinwart and A Christmann. *Support Vector Machines*. Information Science and Statistics. Springer, 2008.

- [Sch42] E Scheil. Bemerkungen zur Schichtkristallbildung. *Zeitschrift für Metallkunde*, 34:70–72, 1942.
- [Sch53] R W Schrage. *A theoretical study of interphase mass transfer*. PhD thesis, Columbia University, 1953.
- [Sch72] F Schlögl. Chemical Reaction Models for Non-Equilibrium Phase Transitions. *Zeitschrift für Physik*, 253:147–161, 1972.
- [Sch95] H G Schuster. *Deterministic Chaos*. Wiley-VCH, 3 edition, 1995. doi:10.1002/3527604804.fmatter.
- [Sch98] K Schwerdtfeger. Benefits, Challenges and Limits in New Routes for Hot Strip Production. *ISIJ International (Japan)*, 38(8):852–861, 1998.
- [Sch08] H G Schuster, editor. *Reviews of nonlinear dynamics and complexity*, volume 1. Wiley-VCH, 2008.
- [SD96] D C Stouffer and L T Dame. *Inelastic deformation of metals: models, mechanical properties and metallurgy*. Wiley, NY, 1996.
- [SDT13] P Sagaut, S Deck, and M Terracol. *Multiscale and Multiresolution Approaches In Turbulence*. Imperial College Press, Singapore, 2013.
- [SEB88] J Szekely, J W Evans, and J K Brimacombe. *The mathematical and physical modeling of primary metals processing operations*. Wiley, New York, 1988.
- [Sel90] A M Selvam. Deterministic chaos, fractals, and quantumlike mechanics in atmospheric flows. *Canadian Journal of Physics*, 68(9):831–841, 1990. doi:10.1139/p90-121.
- [Sey10] R Seydel. *Practical bifurcation and stability analysis*, volume 5 of *Interdisciplinary applied mathematics*. Springer, NY, 3 edition, 2010.
- [SF95] S H Strogatz and R F Fox. Nonlinear Dynamics and Chaos: With Applications to Physics, Biology, Chemistry and Engineering. *Physics Today*, 48(3):93–94, March 1995. doi:10.1063/1.2807947.
- [SF10] R Schmid-Fetzer. Thermochemie der Werkstoffe. Vorlesungsunterlagen, TU-Clausthal, Institut für Metallurgie, 2010.
- [SFAC⁺07] R Schmid-Fetzer, D Andersson, P Y Chevalier, L Eleno, O Fabrichnaya, U R Kattner, B Sundman, C Wang, A Watson, L Zabdyr, and M Zinkevich. Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 31:38–52, 2007.

- [SFB⁺05] H Schmidt, E R Fotsing, G Borchardt, R Chassagnon, S Chevalier, and M Bruns. Crystallization kinetics of amorphous SiC films: Influence of substrate. *Applied Surface Science*, 252(5):1460–1470, Dec. 2005. doi:10.1016/j.apsusc.2005.02.116.
- [SFF⁺05] C A Santos, E L Fortaleza, C R F Ferreira, J A Spim, and A Garcia. A solidification heat transfer model and a neural network based algorithm applied to the continuous casting of steel billets and blooms. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 13(7):1071, Oct. 2005. doi:10.1088/0965-0393/13/7/005.
- [SFG01] R Schmid-Fetzer and J Gröbner. Focused development of magnesium alloys using the Calphad approach. *Advanced engineering materials*, 3(12):947–961, 2001.
- [SFL⁺04] R Saraswat, A B Fox, P D Lee, K C Mills, and B Deo. The factors affecting powder consumption of mould fluxes. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33(2):85–91, 2004. doi:10.1111/j.1600-0692.2004.00671.x.
- [SG97] H Schlichting and K Gersten. *Grenzschicht-Theorie*. Springer, Berlin, 9 edition, 1997.
- [SGT99] SGTE. *Thermodynamic Properties of Inorganic Materials*, volume 19B of *Landolt-Börnstein Group IV: Physical Chemistry*. Springer, Berlin, 1999.
- [SH87] J Szekely and L B Hales, editors. *Mathematical modelling of materials processing operations*. The Metallurgical Society, Inc., Warrendale, Pa., 1987.
- [Sha48] C E Shannon. A mathematical theory of communication. *The Bell System Technical Journal*, 27:379–423, 1948. doi:10.1145/584091.584093.
- [She92] J E Shepherd. Compressible flows. In G L Trigg, editor, *Encyclopedia of Applied Physics*, volume 4, pages 43–69. VCH Publishers, Weinheim, 1 edition, 1992.
- [SHW⁺92] K H Spitzer, K Harste, B Weber, P Monheim, and K Schwerdtfeger. Mathematical model for thermal tracking and on-line control in continuous casting. *ISIJ International*, 32(7):848–856, 1992.
- [Sid10] A Sidi. Survey of numerical stability issues in convergence acceleration. *Applied Numerical Mathematics*, 60(12):1395–1410, Dec. 2010.
- [Sim87] G Simon. Vorlesung Thermodynamik. TU-Braunschweig, Institut für Theoretische Physik, 1987.
- [Sjö06] J Sjöblom. *Emulsions and emulsion stability*. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 2 edition, 2006.

- [SJ11] I Sohn and S M Jung. Effect of Metal Additions to the Reduction of Iron Oxide Composite Pellets with Hydrogen at Moderate Temperatures. *steel research international*, 82(12):1345–1354, Dec. 2011. doi:10.1002/srin.201100144.
- [SJES76] Szekely, J, J W Evans, and H Y Sohn. *Gas-solid reactions*. Academic Press, New York, 1976.
- [SK04] H R Schwarz and N Köckler. *Numerische Mathematik*. Teubner, Stuttgart, 5 edition, 2004.
- [SKSM05] K Sundmacher, A Kienle, and A Seidel-Morgenstern. *Integrated Chemical Processes*. Wiley-VCH, 2005.
- [SL13] K Schwister and V Leven. *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Lehr- und Übungsbuch*. Hanser, München, 2013.
- [SLR⁺97] N Sano, W K Lu, P V Riboud, Y A Chang, S L Chen, A D Pelton, W K Lu, M C Flemings, R I L Guthrie, G R Belton, B G Thomas, J K Brimacombe, T A Engh, J M Steiler, R J Fruehan, and K Schwerdtfeger. *Advanced physical chemistry for process metallurgy*. Academic Press, San Diego, Calif., June 1997.
- [SM82] W R Smith and R W Missen. *Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms*. Wiley, New York, 1982.
- [SM00] A I Stankiewicz and J A Moulijn. Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chemical engineering progress*, 96(1):22–34, 2000.
- [SM11] H Scheu and W Marquardt. Sensitivity-based coordination in distributed model predictive control. *Journal of Process Control*, 21(5):715–728, June 2011.
- [SMD05] Y Su, K C Mills, and A Dinsdale. A model to calculate surface tension of commercial alloys. *Journal of Materials Science*, 40(9–10):2185–2190, May 2005. doi:10.1007/s10853-005-1930-y.
- [SMLM07] R Saraswat, D M Maijer, P D Lee, and K C Mills. The Effect of Mould Flux Properties on Thermo-mechanical Behaviour during Billet Continuous Casting. *ISIJ International*, 47(1):95–104, 2007. doi:10.2355/isijinternational.47.95.
- [SMS88] J Szargut, D R Morris, and F R Steward. *Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes*. Hemisphere Publ. Corp., New York, 1988.
- [SMS92] P Seyffarth, P B Meyer, and A Scharff. *Großer Atlas Schweiss-ZTU-Schaubilder*, volume 110 of *Fachbuchreihe Schweissttechnik*. DVS-Verlag, Düsseldorf, 1992.

- [SMSW09] N Schaffel, M Mancini, A Szlek, and R Weber. Mathematical Modeling of MILD Combustion of Pulverized Coal. *Combustion and Flame*, 156(9):1771–1784, Sept. 2009.
- [SNR90] E Schütt, T Nietsch, and A Rogowski. *Prozessmodelle: Bilanzgleichungen in der Verfahrenstechnik und Energietechnik*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1990.
- [Soh90] H Y Sohn. The coming of age of process engineering in extractive metallurgy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 22(6):737–754, 1990. doi:10.1007/BF02651151.
- [Som12] P Sommer. StahlWissen – NaviMat: Die Datenbank zur Wärmebehandlung der Stähle. <http://www.werkstofftechnik.com>, 2012.
- [Sou86] P D Southwick, editor. *Accelerated cooling of steel: proceedings of a symposium held in Pittsburgh, Pennsylvania, August 19 - 21, 1985*. Warrendale, Pa, Aug. 1986. Metallurgical Soc.
- [SP54] J Savage and W H Pritchard. The problem of rupture of the billet in the continuous casting of steel. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 178:269–277, 1954.
- [Spa72] H A Spang. A Dynamic Model of a Cement Kiln. *Automatica*, 8(3):309–323, May 1972. doi:10.1016/0005-1098(72)90050-7.
- [SPG11] K S Stadler, J Poland, and E Gallestey. Model predictive control of a rotary cement kiln. *Control Engineering Practice*, 19(1):1–9, Jan. 2011. doi:10.1016/j.conengprac.2010.08.004.
- [Spi01] K H Spitzer. *Mathematische Modelle zur Optimierung und Entwicklung metallurgischer Prozesse*. Habilitationsschrift. Papierflieger, Clausthal Zellerfeld, 2001.
- [Spr96] D A Sprecher. A Numerical Implementation of Kolmogorov’s Superpositions. *Neural Networks*, 9(5):765–772, July 1996. doi:10.1016/0893-6080(95)00081-X.
- [Spr97] D A Sprecher. A Numerical Implementation of Kolmogorov’s Superpositions II. *Neural Networks*, 10(3):447–457, April 1997. doi:10.1016/S0893-6080(96)00073-1.
- [SQ05] T M Squires and S R Quake. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews of Modern Physics*, 77(3):977–1026, July 2005.
- [SR02] H Schmitz and K U Riemann. Analysis of the cathodic region of atmospheric pressure discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35:1727–1735, 2002.

- [SRA⁺08] A Saltelli, M Ratto, T Andres, F Campolongo, J Cariboni, D Gatelli, M Saisana, and S Tarantola. *Global Sensitivity Analysis. The Primer*. Wiley, 2008.
- [Sre91] K R Sreenivasan. Fractals and Multifractals in Fluid Turbulence. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 23:539–604, Jan. 1991. doi:10.1146/annurev.fl.23.010191.002543.
- [SS08] B Sundman and P Shi. Thermo-Calc Software System (Thermodynamik Framework and Data). Thermo-Calc Software AB, Stockholm, Sweden, May 2008.
- [SS09] S Sarkar and R P Selvam. Direct Numerical Simulation of Heat Transfer in Spray Cooling Through 3D Multiphase Flow Modeling Using Parallel Computing. *J. Heat Transfer*, 131(12):121007, Dec. 2009.
- [SSG03] C A Santos, J A Spim, and A Garcia. Mathematical modeling and optimization strategies (genetic algorithm and knowledge base) applied to the continuous casting of steel. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 16:511–527, 2003.
- [ST06] J Sengupta and B G Thomas. Visualizing Hook and Oscillation Mark Formation in Continuously Cast Ultra-Low Carbon Steel Slabs. *JOM*, 12 2006. <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0612/Sengupta/Sengupta-0612.html>.
- [Ste90] J Stefan. Über die Theorie der Eisbildung. *Monatshefte für Mathematik und Physik*, 1(1):1–6, 1890. doi:10.1007/BF01692459.
- [Ste00] I Steinbach. *Ein Multi-Phasen-Feld Modell für facettiertes Kristallwachstum*. PhD thesis, RWTH Aachen, Dec. 2000. Dissertation.
- [Ste09] D M Stefanescu. *Science & engineering of casting solidification*. Springer, New York, 2 edition, 2009.
- [Sti90] J Stichlmair. *Kennzahlen und Ähnlichkeitsgesetze im Ingenieurwesen*. Altos-Verlag, Essen, 1990.
- [Su46] G J Su. Modified Law of Corresponding States for Real Gases. *Industrial & Engineering Chemistry*, 38(8):803–806, Aug. 1946. doi:10.1021/ie50440a018.
- [Sun65] W Sundermeyer. Salzschnmelzen und ihre Verwendung als Reaktionsmedien. *Angewandte Chemie*, 77(6):241–258, März 1965. doi:10.1002/ange.19650770603.
- [Sus97] M Susuki. Statistical Mechanics, Quantum. In G L Trigg, editor, *Encyclopedia of Applied Physics*, volume 19, pages 517–540. VCH Publishers, Weinheim, 1997.

- [SV10] K Schneider and O V Vasilyev. Wavelet Methods in Computational Fluid Dynamics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 42:473–503, 2010. doi:10.1146/annurev-fluid-121108-145637.
- [SW06] K H Spitzer and J Wendelstorf. A process model for EAF steelmaking. In *AISTech 2006, May 1-4, 2006, Cleveland Convention Center, Cleveland, Ohio, USA*, volume 2 of *Iron & Steel Technology Conference Proceedings*, pages 435–443. AIST, 2006.
- [SWM05] K H Spitzer, J Wendelstorf, and T Matschullat. Model based control of metallurgical processes. VdEH Joint meeting of the Electric Steelmaking Subcommittees, 29 to 30 September 2005, Osnabrück, Germany, 2005.
- [SY72] J Szekeley and R T Yadoya. The physical and mathematical modeling of the flow field in the mold region in continuous casting systems: Part I. model studies with aqueous systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3(10):2673–2680, Oct. 1972. doi:10.1007/BF02644243.
- [SYA⁺10] E Scheepers, Y Yang, A Adema, R Boom, and M A Reuter. Process Modeling and Optimization of a Submerged Arc Furnace for Phosphorus Production. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41B(5):990–1005, October 2010.
- [TA77] A N Tikhonov and V Y Arsenin. *Solutions of ill posed problems*. Wiley, New York, 1977.
- [Tak91] Y Takeda. Development of an ultrasound velocity profile monitor. *Nuclear Engineering and Design*, 126(2):277–284, April 1991. doi:10.1016/0029-5493(91)90117-Z.
- [Tay97] J R Taylor. *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. University Science Books, NY, 1997.
- [Tay07] S Taylor. *Optimizing applications for multi-core processors: using the Intel integrated performance primitives*. Intel Press, Hillsboro, Oregon, USA, 2 edition, 2007.
- [Tay11] R P Taylor. The Art and Science of Foam Bubbles. *Nonlinear Dynamics, Psychology, and Life Sciences*, 15(1):129–136, 2011.
- [TB84] E Takeuchi and J K Brimacombe. The formation of oscillation marks in the continuous casting of steel slabs. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 15(3):493–509, Sept. 1984.
- [TB97] B G Thomas and J K Brimacombe. Process Modeling. In N Sano, W K Lu, P V Riboud, Maeda, and M, editors, *Advanced physical chemistry for process metallurgy*, chapter 8, pages 253–279. Academic Press, San Diego, Calif., 1997.

- [TBB⁺05] N Triolet, M Bobadilla, M Bellet, L Avedian, and P Mabelly. A thermomechanical modelling of continuous casting to master steel slabs internal soundness and surface quality. *Revue de métallurgie*, 102(5):343–353, May 2005. doi:10.1051/metal:2005129.
- [TBE⁺01] G Tryggvason, B Bunner, A Esmaeeli, D Juric, N Al-Rawahi, W Tauber, J Hanc, S Nase, and Y J Janc. A Front-Tracking Method for the Computations of MultiphaseFlow. *Journal of Computational Physics*, 169(2):708–759, 2001. doi:10.1006/jcph.2001.6726.
- [TCCM10] N Tardif, A Combescure, M Coret, and P Matheron. Stable crack propagation in steel at 1173 K: Experimental investigation and simulation using 3D cohesive elements in large-displacements. *Engineering Fracture Mechanics*, 77(5):776–792, March 2010.
- [TEG11] K Timmel, S Eckert, and G Gerbeth. Experimental Investigation of the Flow in a Continuous-Casting Mold under the Influence of a Transverse, Direct Current Magnetic Field. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42(1):68–80, February 2011. doi:10.1007/s11663-010-9458-1.
- [TGPO11] C Tekoglu, L J Gibson, T Pardoën, and P R Onck. Size effects in foams: Experiments and modeling. *Progress in Materials Science*, 56(2):109–138, Feb. 2011. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.06.001.
- [Tho91] B G Thomas. Mathematical Modeling of the Continuous Slab Casting Mold: a State of the Art Review. In *74th Steelmaking Conference Proceedings; 14-17 Apr. 1991*, volume 74, pages 105–118, Washington, D.C ; USA, 1991.
- [Tho02] B G Thomas. Modeling Of The Continuous Casting Of Steel – Past, Present and Future. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 33(6):795–812, Dez 2002. doi:10.1007/s11663-002-0063-9.
- [Tho09] B G Thomas. Industry Implementation of Mathematical Models: Examples in Steel Processing; Howe Memorial Lecture, 2009. In *AISTech 2009 Steelmaking Conference Proc. (St. Louis, MO, May 4-7, 2009)*, volume 1, Warrendale, PA, 2009. Assoc. Iron Steel Tech.
- [Tin96] T C T Ting. *Anisotropic elasticity: theory and applications*, volume 45 of *Oxford engineering science series*. Oxford Univ. Press, 1996.
- [TJM04] B G Thomas, M S Jenkins, and R B Mahapatra. Investigation of strand surface defects using mould instrumentation and modelling. *Ironmaking & Steelmaking*, 31(6):485–494, Dec. 2004. doi:10.1179/030192304225019261.
- [TJN99] Andersson M A T, P G Joesson, and M M Nzotta. Application of the Sulphide Capacity Concept on High-basicity Ladle Slags Used in Bearing-Steel Production. *ISIJ International*, 39(11):1140–1149, 1999.

- [TKH81] H Tomono, W Kurz, and W Heinemann. The liquid steel meniscus in molds and its relevance to the surface quality of castings. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 12(2):409–411, 6 1981.
- [TM58] H L Toor and J M Marchello. Film-penetration model for mass and heat transfer. *AIChE Journal*, 4(1):97–101, March 1958. doi:10.1002/aic.690040118.
- [TMMH99] A Traebert, M Modigell, P Monheim, and K Hack. Development of a modelling technique for non-equilibrium metallurgical processes. *Scandinavian Journal of Metallurgy (Denmark)*, 28(6):285–290, Dec 1999.
- [TMS90] B G Thomas, A Moitra, and W R Storkman. Optimizing Taper in Continuous Slab Casting Molds Using Mathematical Models. In *Proceedings, 6th International Iron and Steel Congress, Nagoya, Japan*, pages 348–355, Tokyo, 1990. Iron & Steel Inst. Japan.
- [TMZ95] B G Thomas, A Moitra, and H Zhu. Coupled thermo-mechanical model of solidifying steel shell applied to depression defects in continuous-cast slabs. In *Modeling of Casting, Welding, and Advanced Solidification Processes VII, London, England, September 10-15, 1995*, pages 241–248, 1995.
- [TO03] B G Thomas and C Ojeda. Ideal taper prediction for slab casting. In *ISSTech Steelmaking Conference, Indianapolis, IN, USA, April 27-30, 2003*, pages 295–308, Warrendale, PA, 2003. ISS-AIME.
- [Tom79] H Tomono. *Elements of oscillation mark formation and their effect on transverse fine cracks in continuous casting of steel*. PhD thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland, 1979. Thèse no. 330.
- [Tra01] A Traebert. *Methodik zur Modellierung von Hochtemperaturprozessen*. PhD thesis, TU Aachen, 2001.
- [Tru63] C Truesdell. Remarks on hypo-elasticity. *Journal of research of the National Bureau of Standards - B. Mathematics and Mathematical Physics*, 67B(3):141–143, 1963.
- [Tsa05] R S Tsay. *Analysis of Financial Time Series*. Wiley, 2005.
- [Tsu07] Y Tsuji. Multi-scale modeling of dense phase gas-particle flow. *Chemical Engineering Science*, 62(12):3410–3418, July 2007. doi:10.1016/j.ces.2006.12.090.
- [TSZ11] G Tryggvason, R Scardovelli, and S Zaleski. *Direct Numerical Simulations of Gas-Liquid Multiphase Flows*. Cambridge University Press, 2011.

- [TT08] A Thompson and B N Taylor. Guide for the use of the international system of units (si). NIST special publication, / National Institute of Standards and Technology, US Department of Commerce, Nov. 2008. <http://physics.nist.gov/cuu/pdf/sp811.pdf>.
- [TTLA10] G Tryggvason, S Thomas, J Lu, and B Aboulhasanzadeh. Multiscale issues in DNS of multiphase flows. *Acta Mathematica Scientia*, 30B(2):551–562, 2010.
- [TTW94] P A Turner, C N Tomé, and C H Woo. Self-consistent modelling of nonlinear visco-elastic polycrystals: An approximate scheme. *Philosophical Magazine A*, 70(4):689–711, 1994. doi:10.1080/01418619408242256.
- [Tuf93] E R Tufte. *The visual display of quantitative information*. Graphics Press, Connecticut, 13 edition, 1993.
- [Tuf95] E R Tufte. *Envisioning Information*. Graphics Press, Connecticut, 5 edition, 1995.
- [Tur83] E T Turkdogan. *Physicochemical Properties of molten salts and glasses*. The Metals Soc., London, 1983.
- [TVK06] A Thess, E V Votyakov, and Y Kolesnikov. Lorentz Force Velocimetry. *Phys. Rev. Lett.*, 96:164501, April 2006. doi:10.1103/PhysRevLett.96.164501.
- [TWB09] R Tauler, B Walczak, and S D Brown. *Statistics, experimental design, optimization*, volume 1 of *Comprehensive chemometrics: chemical and biochemical data analysis*. Elsevier, Amsterdam, 1 edition, 2009.
- [TWL⁺02] W Timm, K Weinzierl, A Leipertz, H Zieger, and G Zouhar. Modelling of heat transfer in hot strip mill runout table cooling. *steel research*, 73:97–104, 2002.
- [TYM⁺14] B G Thomas, Q Yuan, S Mahmood, R Liu, and R Chaudhary. Transport and Entrapment of Particles in Steel Continuous Casting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 45(1):22–35, Feb. 2014. doi:10.1007/s11663-013-9916-7.
- [TYZV06] B G Thomas, Q Yuan, B Zhao, and S Pratap Vanka. Transient Fluid-Flow Phenomena in the Continuous Steel-Slab Casting Mold and Defect Formation. *JOM*, 2006. <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0612/Thomas/Thomas-0612.html>.
- [TZ01] B G Thomas and L Zhang. Mathematical Modeling of Fluid Flow in Continuous Casting. *ISIJ International*, 41(10):1181–1193, 2001. doi:10.2355/isijinternational.41.1181.

- [UKM95] J Unger, A Kröner, and W Marquardt. Structural analysis of differential-algebraic equation systems – theory and applications. *Computers & Chemical Engineering*, 19(8):867–882, Aug 1995. doi:10.1016/0098-1354(94)00094-5.
- [UMG⁺11] K Uebel, D Messig, B F W Gschaider, C Hasse, and B Meyer. Modeling high viscosity slag flows in entrained flow gasifiers using a Volume of Fluid (VOF) approach. In *6th OpenFOAM® Workshop, PSU, Pennsylvania, USA, 13th – 16th of June 2011*, 2011.
- [USS51] USSteel. Atlas of Isothermal Transformation Diagrams. United States Steel Company, Pittsburgh, 1951.
- [Val90] J O Valderrama. A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Nonpolar Fluids and Their Mixtures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23(1):87–91, 1990. doi:10.1252/jcej.23.87.
- [Vas92] A Vaschy. Sur les lois de similitude en physique. *Annales Télégraphiques*, 19:25–28, 1892.
- [VDE95] Stahlinstitut VDEh, editor. *Schlackenatlas (Slag Atlas)*. Stahleisen, Düsseldorf, 2nd edition, 1995.
- [Ven09] V Venkatasubramanian. Drowning in Data: Informatics and Modeling Challenges in a Data-Rich Networked World. *AIChE Journal*, 55(1):2–8, Jan. 2009. doi:10.1002/aic.11756.
- [Ver58] P Vernotte. Les Paradoes De La Theorie Continue De Lequation De La Chaleur. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, 246(22):3154–3155, 1958.
- [vGS09] T van Gerven and A I Stankiewicz. Structure, Energy, Synergy, Times. The Fundamentals of Process Intensification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(5):2465–2474, 2009. doi:10.1021/ie801501y.
- [vH84] J H van't Hoff. *Études de dynamique chimique*, pages 114–118. Frederik Muller & Co., 1884.
- [Vig66] A Vignes. Diffusion in Binary Solutions. Variation of Diffusion Coefficient with Composition. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2):189–199, 1966. doi:10.1021/i160018a007.
- [Vis07] R Viscorova. *Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Spritzwasserkühlung unter Berücksichtigung des Einflusses der Verzunderung*. PhD thesis, Technische Universität Clausthal, 1 2007. <http://d-nb.info/984878939/34>.
- [vM28] R v Mises. Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 8(3):161–185, Juni 1928.

- [Vol96] V R Voller. An overview of numerical methods for solving phase change problems. In W Minkowycz, editor, *Advances In Numerical Heat Transfer*, volume 1, chapter 9, pages 341–380. Taylor and Francis, 1996.
- [vOP02] H G van Oss and A C Padovani. Cement Manufacture and the Environment: Part I: Chemistry and Technology. *Journal of Industrial Ecology*, 6(1):89–105, Jan. 2002. doi:10.1162/108819802320971650.
- [VRGN05] P Vachhani, R Rengaswamy, V Gangwal, and S Narasimhan. Recursive estimation in constrained nonlinear dynamical systems. *AIChE Journal*, 51(3):946–959, March 2005. doi:10.1002/aic.10355.
- [VRYK03] V Venkatasubramanian, R Rengaswamy, K Yin, and S N Kavuri. A review of process fault detection and diagnosis: Part I: Quantitative model-based methods. *Computers & Chemical Engineering*, 27(3):293–311, March 2003. doi:10.1016/S0098-1354(02)00160-6.
- [VSSW06a] R Viscorova, R Scholz, K H Spitzer, and J Wendelstorf. Measurements of spray water cooling heat transfer coefficients under oxide scale formation conditions. In *AISTech 2006, May 1-4, Cleveland Convention Center, Cleveland, Ohio, USA*, volume II, pages 519–528. AIST, 2006.
- [VSSW06b] R Viscorova, R Scholz, K H Spitzer, and J Wendelstorf. Spray water cooling heat transfer under oxide scale formation conditions. In B Sundén and C A Brebbia, editors, *Advanced Computational Methods in Heat Transfer IX*, volume 53 of *WIT Transactions on Engineering Sciences*, pages 163–172, Ashurst Lodge, Ashurst, Southampton, UK, 2006. WIT Press. doi:10.2495/HT060161.
- [VST90] V R Voller, C R Swaminathan, and B G Thomas. Fixed grid techniques for phase change problems: A review. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 30(4):875–898, Sept. 1990. doi:10.1002/nme.1620300419.
- [VvE72] G Vogt and H vom Ende. Comparison of the Influence of Straight and Curved Mould Continuous-Casting Machines on Product Quality. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 210(12):889–894, Dec. 1972.
- [vW39] C F v Weizsäcker. Der zweite Hauptsatz und der Unterschied von Vergangenheit und Zukunft. *Annalen der Physik*, 428(3–4):275–283, 1939. doi:10.1002/andp.19394280309.
- [VW72] G Vogt and K Wünnenberg. Die Verteilung der Wärmestromdichte in Stranggußkokillen. *Kleppzig-Fachberichte*, 80(10):491–494, Oct. 1972.
- [Wal74] M Walbeck. *Zur numerischen Berechnung der Energieumsetzungen und Temperaturen von Stahl im Lichtbogen*. PhD thesis, RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen, März 1974. Berichte der KFA Jülich (Jül 1102 RG).

- [Wal82] P Walzel. Auslegung von Einstoff-Druckdüsen. *Chemie Ingenieur Technik*, 54(4):313–328, 1982.
- [War62] R G Ward. *An Introduction to the physical chemistry of iron- & steel-making*. Arnold, London, 1962.
- [Wat84] G S Watson. Smoothing and Interpolation by Kriging and with Splines. *Mathematical Geology*, 16(6):601–615, 1984.
- [WB63] J H Weiner and B A Boley. Elasto-Plastic Thermal Stresses in A Solidifying Body. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 11(3):145–154, May-June 1963.
- [WB96] C Y Wang and C Beckermann. Equiaxed Dendritic Solidification with Convection: Part I. Multiscale/Multiphase Modeling. *Metallurgical and materials transactions A*, 27(9):2754–2764, Sept 1996. doi:10.1007/BF02652369.
- [WCG10] M Wang, B Y Caob, and Z Y Guo. General heat conduction equations based on the thermomass theory. *Frontiers in Heat and Mass Transfer*, 1:13004, 2010. doi:10.5098/hmt.v1.1.3004.
- [Web08] R Weber. *Combustion fundamentals with elements of chemical thermodynamics*. Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 2008.
- [Web12] R Weber. *Lecture Notes in Heat Transfer. Part II: Radiative Heat Transfer*. International Studies in Science and engineering. Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 2012.
- [WEC86] S Wilmotte, M Economopoulos, and H Capouet. Mulpic: a Novel Process of Accelerated Cooling for Plates. *Revue de métallurgie, Cahiers d'informations techniques*, 83(6):471–479, June 1986.
- [Wei08] H Weingärtner. Zum Verständnis ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene: Fakten, Probleme und Kontroversen. *Angewandte Chemie*, 120(4):664–682, Jan. 2008. doi:10.1002/ange.200604951.
- [Wel84] A F Wells. *Structural inorganic chemistry*. Oxford science publications. Clarendon Press, Oxford, 5 edition, 1984.
- [Wen00] J Wendelstorf. *Ab initio modelling of thermal plasma gas discharges*. PhD thesis, TU Braunschweig, Dec. 2000. <http://d-nb.info/961148527>.
- [Wen07] J Wendelstorf. Metallurgical Process Modelling. In A Ludwig, editor, *SteelSim 2007, September 12-14, Graz/Seggau, Austria*, pages 433–438, 2007. <http://www.prozessmetallurgie.de/main/publications/pdf/jw9582.pdf>.

- [Wen08] J Wendelstorf. Analysis of the EAF operation by process modelling. *Archives of Metallurgy and Materials (Poland)*, 53(2):385–390, 2008. (9th European Electric Steelmaking Conference, May 19-21 2008, Krakow).
- [Wen11] J Wendelstorf. Sensitivity Analysis of a Thermo Mechanical Process Model for Shell Formation in Continuous Casting. In *STEELSIM 2011, METEC InSteelCon, 27.06.-01.07.2011*, Düsseldorf, June 2011. Stahl-Institut VDEh. (Paper 93).
- [Wes57] A A Westenberg. Present status of information on transport properties applicable to combustion research. *Combustion and Flame*, 1(3):346–359, 1957. doi:10.1016/0010-2180(57)90021-4.
- [Wes03] M R Westerweele. *Five Steps for Building Consistent Dynamic Process Models and their Implementation in the Computer Tool Modeller*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2003.
- [WEX⁺07] E Weinan, B Engquist, L Xiantao, W Ren, and E Vanden-Eijnden. The Heterogeneous Multiscale Method: A Review. *Communications in Computational Physics*, 2(3):367–450, June 2007.
- [WF53] G H Wiedemann and R Franz. *Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle*, volume LXXXIX of *Annalen der Physik und Chemie*. Akad. Verlagsges., Leipzig, 1853. [aus Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, 222 (1927)].
- [WG05] J Wellmitz and M Gluschke. *Leitlinie zur Methodvalidierung*. Umweltbundesamt, Berlin, Jan. 2005. <http://www.umweltbundesamt.de>.
- [WH62] K M Watson and O A Hougen. *Chemical Process Principles: Kinetics and Catalysis*, volume 3. Wiley, NY, 1962. (1st print 1947).
- [Whi23] W G Whitman. The Two-Film Theory of Gas Absorption. *Chemical and Metallurgical Engineering*, 29(4):146–148, July 1923.
- [WHK⁺04] M Weller, R Herzog, M Kilo, G Borchardt, S Weber, and S Scherrer. Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments. *Solid State Ionics*, 175(1–4):409–413, Nov. 2004. doi:10.1016/j.ssi.2003.12.044.
- [WHM11] L Würth, R Hannemann, and W Marquardt. A two-layer architecture for economically optimal process control and operation. *Journal of Process Control*, 21(3):311–321, March 2011.
- [Wie63] N Wiener. *Kybernetik: Regelung und Nachrichtenübertragung im Lebewesen und in der Maschine*. Econ classics. ECON Verlag, Düsseldorf, 1963. (1992 reprint).
- [Wil43] S S Wilks. *Mathematical statistics*. Wiley, NY, 1943. (Orig. 1943).

- [Wil61] T J Williams. *Systems engineering for the process industries*. McGraw-Hill, New York, 1961.
- [Wil83] K G Wilson. The renormalization group and critical phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, 55(3):583–600, 1983. doi:10.1103/RevModPhys.55.583.
- [Wir86] N Wirth. *Algorithmen und Datenstrukturen mit Modula-2*. Leitfäden und Monographien der Informatik. Teubner, Stuttgart, 4 edition, 1986.
- [Wit85] H Witting. *Mathematische Statistik: Parametrische Verfahren bei festem Stichprobenumfang*, volume 1. Teubner, Stuttgart, 1985.
- [Wit95] H Witting. *Mathematische Statistik: Asymptotische Statistik: parametrische Modelle und nicht-parametrische Funktionale*, volume 2. Teubner, Stuttgart, 1995.
- [WKT12] X Wang, Y Kolesnikov, and A Thess. Numerical calibration of a Lorentz force flowmeter. *Measurement Science and Technology*, 23(4):45005, 2012. doi:10.1088/0957-0233/23/4/045005.
- [WM95] J M Weiss and J Y Murthy. Computation Of Reacting Flow Fields Using Unstructured Adaptive Meshes. In *33rd Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, January 9-12, 1995*, number 95-0870, Reno, NV, 1995. AIAA.
- [WMD05] J Warnatz, U Maas, and R W Dibble. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Springer, Berlin, 4 edition, 2005.
- [WME85] S Wilmotte, J Marot, and M Economopoulos. Plates for Pipes Manufactured by the MUPIC Process. In *Third International Conference on Steel Rolling: Technology of Pipe and Tube and Their Application; Tokyo; Japan; 2-6 Sept. 1985.*, pages 537–544, 1985.
- [WMS03] K Walden, P E Masloch, and J Sittard. Steel production using DRI/HBI. *MPT International*, 26(3):54–62, 2003.
- [Wün78] K Wünnenberg. Strangausbauchung zwischen Stützrollen beim Stranggießen von Brammen. *Stahl und Eisen*, 98(6):254–259, 1978.
- [Wol88] S Wolfram. *Mathematica: A System for Doing Mathematics by Computer*. Addison Wesley, 1 edition, 1988.
- [Wol02] S Wolfram. *A new kind of science*. Wolfram Media, Champaign, Ill., 2002.
- [WP54] P B Weisz and C D Prater. Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. *Advances in Catalysis*, 6:143–196, 1954. doi:10.1016/S0360-0564(08)60390-9.

- [WP67] V R Watson and E B Pegot. Numerical calculations for characteristics of a gas flowing axially through a constricted arc. Technical report, NASA Technical Note, 1967.
- [WPBV95] R Weber, A A F Peters, P P Breithaupt, and B M Visser. Mathematical Modeling of Swirling Flames of Pulverized Coal: What Can Combustion Engineers Expect From Modeling? *Journal of fluids engineering*, 117(2):289, 1995. doi:10.1115/1.2817143.
- [WR63] D Wolf and W Resnik. Residence Time Distribution in Real Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 2(4):287–293, 1963. doi:10.1021/i160008a008.
- [WS00] Y S Wei and R J Sadus. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE Journal*, 46(1):169–196, Jan. 2000. doi:10.1002/aic.690460119.
- [WSW88] H Wezorke, A Steiff, and P M Weinspach. Zum Einfluss von Großblasen in Blasensäulenreaktoren. *Chemie Ingenieur Technik*, 60(11):918–919, Nov. 1988. doi:0.1002/cite.330601131.
- [WSW08a] J Wendelstorf, K H Spitzer, and R Wendelstorf. Spray water cooling heat transfer at high temperatures and liquid mass fluxes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(19-20):4902–4910, Sept. 2008. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.01.032.
- [WSW08b] R Wendelstorf, K H Spitzer, and J Wendelstorf. Effect of oxide layers on spray water cooling heat transfer at high surface temperatures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(19-20):4892–4901, Sept. 2008. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.01.033.
- [WSW09] J Wendelstorf, K H Spitzer, and R Wendelstorf. Spray Cooling Heat Transfer and Calculation of Water Impact Density for Cooling of Steel Sheet Materials by Inverse Process Modelling. *Steel Research International*, 80(9):639–644, 2009. doi:10.2374/SRI09SP054.
- [WTC05] Q Wu, M J Thomson, and A Chanda. Tunable Diode Laser Measurements of CO, H₂O, and Temperature near 1.56 μm for Steelmaking Furnace Pollution Control and Energy Efficiency. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 36:53, Feb. 2005. doi:10.1007/s11663-005-0005-4.
- [WW07] J W Woolley and K A Woodbury. The interfacial Heat Transfer Coefficient of Metal Castings – A Literature Review. *Transactions of the American Foundry Society*, 115:29–46, 2007.
- [WW09] J Wendelstorf and R Wendelstorf. Inverse modelling as a tool for the optimization of steel production processes. In A Ludwig, editor, *SteelSim 2009, September 8-10, Leoben, Austria*, pages 213–219, 2009.

- [WYO⁺98] Y M Won, T Yeo, K H Oh, J Park, J Choi, and C H Yim. Analysis of Mold Wear during Continuous Casting of Slab. *ISIJ International*, 38(1):53–62, 1998. doi:10.2355/isijinternational.38.53.
- [WYYG09] X D Wang, M Yao, H B Yin, and L G Guo. Combination of inverse problem and neural network for thermal behaviour calculation of mould process based on temperature measurements in plant trial. *Ironmaking & Steelmaking*, 36(2):149–156, 2009. doi:10.1179/030192307X231874.
- [XS86] H Xie and D J Sanderson. Fractal effects of crack propagation on dynamic stress intensity factors and crack velocities. *International Journal of Fracture*, 74(1):29–42, 1986.
- [YF96] M Yao and D C Fang. On line measuring method for mould friction in continuous casting. *Ironmaking and Steelmaking*, 23(6):522–527, 1996.
- [YL04] B Yu and W Liu. Fractal analysis of permeabilities for porous media. *AIChE Journal*, 50(1):46–57, Jan. 2004. doi:10.1002/aic.10004.
- [YMW07] P Yuan, Z Z Mao, and F L Wang. Endpoint Prediction of EAF Based on Multiple Support Vector Machines. *International Journal of Iron and Steel Research (China)*, 14(2):20–24, 29, 2007.
- [YNY⁺91] A Yamanaka, K Nakajima, K Yasumoto, H Kawashima, and K Nakai. Measurement of critical strain for solidification cracking. In V M Rappaz, editor, *Modeling of casting, welding and advanced solidification processes*, volume V, pages 279–284, Warrendale, Pa., 1991. Engineering Foundation, TMS.
- [YYWF06] H B Yin, M Yao, J C Wang, and D C Fang. Analysis of variability and non-uniformity of mould heat extraction for round billet continuous casting in plant trials. *Ironmaking & Steelmaking*, 33(4):299–305, Aug. 2006. doi:10.1179/174328106X101466.
- [Zad73] L A Zadeh. Outline of a New Approach to the Analysis of Complex Systems and Decision Processes. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, SMC-3(1):28–44, Jan. 1973. doi:10.1109/TSMC.1973.5408575.
- [ZC06] J Zeiner and R Clasen. Fabrication of microstructures by means of electrophoretic deposition (EPD). *Key Engineering Materials*, 314:57–62, July 2006.
- [Zeh07] H D Zeh. *The Physical Basis of the Direction of Time*. The frontiers collection. Springer, 5 edition, 2007. doi:10.1007/978-3-540-68001-7.
- [Zen57] F A Zenz. Calculate fluidization rates. *Petrol Refiner*, 36(8):147–155, 1957.

- [Zie63] H Ziegler. Some extremum principles in irreversible thermodynamics with applications to continuum mechanics. In I N Sneddon and R Hill, editors, *Progress in solid mechanics*, volume IV of *Series in Physics*, chapter II, pages 91–198. North-Holland, Amsterdam, 1963.
- [ZJY12] Y Zhao, C Jiang, and A Yang. Towards computer-aided multiscale modelling: An overarching methodology and support of conceptual modelling. *Computers and Chemical Engineering*, 36:10–21, 2012.
- [ZLG⁺08] J Zeng, X Liu, C Gao, S Luo, and L Jian. Wiener Model Identification of Blast Furnace Ironmaking Process. *ISIJ International*, 48(12):1734–1738, 2008.
- [Zlo02] M Zlokarnik. *Scale-up in Chemical Engineering*. Wiley VCH, 2002. doi:10.1002/3527600566.
- [ZLW09] Y Zheng, S Li, and X Wang. Distributed model predictive control for plant-wide hot-rolled strip laminar cooling process. *Journal of Process Control*, 19(9):1427–1437, Oct. 2009. doi:10.1016/j.jprocont.2009.04.012.
- [ZP03] L Zhang and W Pluschkell. Nucleation and growth kinetics of inclusion during liquid steel deoxidation. *Ironmaking and Steelmaking*, 30(2):106–110, April 2003.
- [ZPK07] B P Zeigler, H Praehofer, and T G Kim. *Theory of modeling and simulation: integrating discrete event and continuous complex dynamic systems*. Acad. Press, Amsterdam, 2 edition, 2007.
- [ZT84] O C Zienkiewicz and R L Taylor. *Method der finiten Elemente*, volume 2. Carl Hanser Verlag, München, 1984.
- [Zur89] W H Zurek. Thermodynamic cost of computation, algorithmic complexity and the information metric. *Nature*, 341:119–124, Sept. 1989. doi:10.1038/341119a0.

Index

- II-Theorem, 179
- Ähnlichkeitsstrukturanalyse, 59
- Ähnlichkeitstheorie, 21, 179
- Äquifinalität, 24

- Abkühlrate, 74
- Ablaufplanung, 20
- Abstich, 194
- Abtastrate, 22
- Abtastung, 55
- accelerated cooling, 72, 78
- Adiabatischer Prozess, 109, 110
- Aerodynamik, 146
- Affinität, 112
- Aggregatzustand, 104
- Aktivierungsenergie, 184
- Aktivität, 110
- Aktivität, Bezugszustand, 120
- ALE, 148
- Amdahl'sches Gesetz, 8
- Anergie, 106
- Anlagenauslegung, 26
- Anlagenentwicklung, 11
- Anpassungsparameter, 35
- Anregungsmethoden, 44
- Antwortflächenmethode, 59
- AOD, 207
- Attraktor, 163
- Aufgabenstellung, betriebliche, 76
- Aufgabenstellung, physikalische, 74
- Aufschmelzrate, 196
- Ausgangsgröße, 23
- Ausreißer, 57
- Ausschlusskriterien, 67
- Automatisierungspyramide, 12
- AWP, 240

- Bahnkurve, 148
- Banalität, 52

- banality, 52
- Basizität, 121
- BAT, 171
- Batchbetrieb, 20
- Benetzungswinkel, 129
- Benutzerschnittstelle, 25
- Bestimmtheitsmaß, 44
- Betriebsdaten, 11, 56
- Betriebsdatenanalyse, 26
- bias, 57
- Bifurkation, 38, 163, 164
- Bilanzraum, 240
- Bildungsenthalpie, 118
- billet, 229
- black box, 7, 17, 35
- Blasenschwarm, 98
- bottom up, 15
- Boudouard-Reaktion, 130
- Bramme, 229

- CAPE, 176
- cargo cult model, 36
- Carnot-Prozess, 109
- case, 20
- Cauchy-Green-Tensor, 149
- cellular automata, 162
- CFD, 203, 205
- Chaos, 163
- Chargenprozess, 20, 194
- ChemApp, 206
- Chemometrie, 183
- Clapeyron Gleichung, 116
- Clausius-Clapeyron Gleichung, 116
- cluster, 60
- Clusteranalyse, 60
- CO₂ Emission, 174
- component, 99
- constituent, 100
- CSTR, 194

- curse of dimensionality, 29
- DAE, 35, 240, 241
- data reconciliation, 56
- Datenabgleich, 56
- Datenanalyse, 56
- Datengetriebene Modelle, 35
- Datenreduktion, 8
- Definitionsphase, 17
- Dehnrate, 160
- Dehnungstensor, 150
- DESS, 19
- DEVS, 19
- Dielektrizitätskonstante, 155
- Dielektrizitätstensor, 155
- Differentialgleichungen, 241
- Differentiell Algebraische Gleichungssysteme, 241
- Diffusion, 140
- Dimension, fraktale, 164
- Dimensionalität, 31
- Dimensionsanalyse, 179
- Dimensionskatastrophe, 29
- Dissipation, viskose, 151
- DNS, 152, 205
- DOE, 4, 26
- DPS, 203, 240
- Drehrohrofen, 173, 207
- DRI, 263
- driving force, 109, 113
- Druck, hydrostatischer, 150
- Druckmessung, 197
- DTSS, 19
- Dufour-Effekt, 142
- Durchbruch, 213
- Durchflussmessung, 196

- EAF, 253
- Edukt, 111
- Effizienz, absolute, 173
- Effizienz, relative, 171
- Eingangsgröße, 22
- Einheitstensor, 149
- Einsatzfeld, 25
- Eisen-Kohlenstoff Diagramm, 131
- Elastizitätstheorie, 153
- Elektrisches Feld, 155
- Elektrodynamik, 155

- Elektromotorische Kraft, 157
- Elementerhaltung, 147
- Emergenz, 4, 162, 166
- EMF, 157
- EMK, 157
- Empirische Modelle, 34
- Emulgierung, 182
- Emulsion, 94, 97
- Endotherm, 113
- Energie, freie, 103
- Energiebedarf, 174
- Energiebilanz, 151
- Energieerhaltung, 106, 112, 151
- Energieverbrauch, 173
- Enthalpie, 108
- Entropie, 105
- Entropieproduktion, 138
- Erhaltungsgleichungen, 152
- Ersatzmodelle, 58
- Erstarrung, 96
- Euler'sche Gleichung, 151
- Euler-Bild, 73, 146, 148
- executive summary, 68
- Exergie, 106
- Exotherm, 113
- Expansionskoeffizient, thermischer, 121
- Extrapolation, 52
- Extremalprinzipien, 142

- Förderung, pneumatische, 182
- Förderzustand, 182
- Füllstandsmessung, 197
- Fall, 20
- Falsifikation, 42
- Feedback, 177
- FEM, 35
- Festkörpermechanik, 146
- Filmtheorie, 188
- Fließbild, 199
- Fließkriterium, 160
- Fluidmechanik, 146
- Fluss, thermodynamischer, 112, 139
- Fraktal, 164
- Freie Energie, 108
- Freiheitsgrad, 105, 110
- front tracking, 153
- Fulguration, 166
- Fundamentalgleichung, 147

- Gas, 110
 Gasanalyse, 197
 Genauigkeit, 38
 Gesamtmethodik, 13
 Geschwindigkeitsgradiententensor, 148
 Gibbs'sche Phasenregel, 105
 Gibbs-Duhem Beziehung, 104
 Gibbs-Helmholtz Beziehung, 114
 Gibbsenergie, 102, 104
 Gibbsenergie von Mischphasen, 118
 Gibbsenergie, integrale, 116
 Gießpulver, 215, 232
 Gießschlacke, 224
 Gießtemperatur, 230
 Gleichgewicht, heterogenes, 115
 Gleichgewicht, thermodynamisches, 108
 Grüneisenkoeffizient, 160
 Granularität, 240
 Green-Lagrange-Tensor, 149
 Grenzschicht-Theorie, 180
 grey box, 7, 34
 gross error, 57
 Grundfunktionen, 173
 Grundoperationen, 64, 171

 Häufigkeitsfaktor, 184
 Hauptachsentransformation, 59
 Hauptkomponentenanalyse, 59
 Hauptsatz, 0., 106
 Hauptsatz, 1., 106
 Hauptsatz, 2., 107
 Hauptsatz, 3., 107
 HBI, 263
 HDMR, 31
 Heißriss, 222
 Henry'sches Gesetz, 117
 Heuristik, 33
 Hinreaktion, 185
 Hochofen, 173
 Hochtechnologie, 5
 Hochtemperaturverfahrenstechnik, 1
 Hooke'sches Gesetz, 153
 hot tearing, 222
 HTC, 73
 HTCRC, 1
 Hydrodynamik, 146

 IHCP, 64

 IHTC, 225
 Impedanztomographie, 196
 Implementierung, 66
 Impulserhaltung, 147
 Induktionstomographie, 196
 Inkompatibilitätsprinzip, 4
 Inkompressibilität, 147
 Inkompressibilitätsbedingung, 160
 Innere Energie, 108
 Intermittenz, 164
 Interpolation, 52
 Interstitielle Phase, 118
 Inverse Modellierung, 64
 Ionische Flüssigkeit, 157
 Isenthalper Prozess, 109
 Isentropenexponent, 103
 Isentroper Prozess, 109
 Isobarer Prozess, 109
 Isochorer Prozess, 109
 Isomorphismus, 177
 Isothermer Prozess, 109
 Iterative Kopplung, 242

 Jevons' Paradoxon, 8

 Kühlstrecke, 72
 Kühltechnik, 72
 Kalibrierung, 42
 Kausalität, 43
 Kennzahl, 20, 179
 Kinetik, 139
 Kinetik, chemische, 183
 Klinker, 173
 Knüppelstrang, 229
 Kokille, 198, 212
 Kolloid, 94
 Komplexität, 4, 8, 162
 Komponente, 99, 101
 Kompressibilität, isotherme, 121, 127, 160
 Kompressionsmodul, 153
 Konode, 131
 Konstituent, 100
 Kontaktwinkel, 129
 Kontingenenz, 43
 Kontinuumsmechanik, 146
 Kontrollparameter, 162
 Korrelation, 43
 Korrelation, Wärmeübergang, 188

Index

- Korrelationskoeffizient, 44
- Korrespondierende Zustände, 111
- Kostenfunktion, 65
- Kovarianz, 44
- Kraft, thermodynamische, 139
- Kreisprozess, thermodynamischer, 109
- Kreuzvalidierung, 43
- kriging, 60
- kritischer Punkt, 110
- Kybernetik, 177

- Lösung, ideale, 117
- Lösungswärme, 117
- Ladungsdichte, 155
- Lagrange-Bild, 73, 146, 148
- Lamé-Konstanten, 153
- LDA, 195
- Legendre-Transformation, 102
- Leitebene, 12
- Leitlinien, 68
- LES, 205
- level set method, 153
- LFV, 196
- Lichtbogen, 207
- Linearisierung, 39
- Lorenz-Zahl, 197
- LPS, 240
- LTG, LTE, 1, 139
- lumped parameter systems, 240

- Magnetfeld, 155
- Magnetisierung, 155
- Makrokinetik, 139, 186
- Marangoni Konvektion, 129, 154
- Massenanteil, 103
- Massenerhaltung, 147
- Massenwirkungsgesetz, 113
- Materialgedächtnis, 146
- Materialgeschichte, 146
- Materialgesetze, 158
- Maxwell Beziehungen, 102
- Maxwell'sche Gleichungen, 155
- MDS, 31
- Mechanistische Modelle, 34
- Mehrebenenanalyse, 61
- Mehrphasenströmung, 152, 181
- Mehrskalennmodell, 242
- MEPP, 142

- Merkmalsensitivität, 39
- MES, 66
- Messabweichungen, 47
- Messfehler, 47, 57
- Messgenauigkeit, 38
- Messkampagnen, 44
- Messung, 49
- Messung, indirekte, 27
- Messunsicherheit, 49
- Metamodell, 3, 15, 19
- Mikrofluidik, 154
- Mikrokinetik, 139, 186
- Mikrozustand, 105
- Mischung, 94
- Mischung, ideal, 110
- Mischungsenthalpie, 117
- Mittelwert, 49
- MMI, 56
- Modell, 2
- Modell, physikalisches, 204
- Modell, singuläres, 51
- Modellausgang, 17
- Modellcharakterisierung, 54
- Modelldefinition, 17
- Modelleingang, 17
- Modellidentifikation, 35
- Modellierziel, 25
- Modellkalibrierung, 42
- Modellkardinalität, 24
- Modellkategorie, 33
- Modellkomplexität, 9
- Modellparameter, 17, 22
- Modellstrukturbestimmung, 42
- Modellvalidierung, 50
- Molenbruch, 103
- Molvolumen, 128
- MPC, 28, 263
- multi scale model, 242
- multi-level analysis, 61
- multi-physics, 243

- Navier-Stokes-Gleichung, 150
- NDDR, 57
- Nernst-Gleichung, 133, 157
- Neuronales Netz, 61
- NLDR, 31
- Normalspannung, 149
- Nullpunkt, absoluter, 107

- Oberflächenspannung, 128
 Ohm'sches Gesetz, 155
 online-Modell, 27
 Onsager-Symmetrie, 139
 Ontologie, 7
 OpenFOAM, 203, 206
 operations research, 13
 Optimierung, 63, 65
 outlier, 57

 Paradigma, 4
 Parameteridentifikation, 42
 Parameterschätzung, 42
 Parameterzahl, 35
 Parametrierung, 42
 Pareto-Optimum, 63
 partition function, 105
 PCA, 59
 PDE, 35
 Peltier-Effekt, 142
 Penetrationstheorie, 188
 PFD, 199
 PFR, 194
 Pfropfenströmung, 191, 194
 Phase, Stöchiometrisch, 118
 Phase, thermodynamische, 104
 Phasenübergang, 143
 Phasendiagramm, 129, 131
 Phasengrenzfläche, 188
 Phasenraum, 163
 Phasenregel, 105
 Physikalisches Modell, 204
 PI, 171
 PIV, 195
 Plastizität, 160
 Pneumatische Förderung, 182
 Poissonzahl, 153
 Polarisierung, 155
 Polytroper Prozess, 109
 Populationsverteilung, 247
 Poyntingvektor, 156
 predictability, 52
 Principal Component Analysis, 59
 Probenentnahme, 198
 Produkt, 111
 Prozess, 2
 Prozess, irreversibler, 109
 Prozess, reversibler, 109

 Prozess, thermodynamischer, 109
 Prozesseffizienz, 173
 Prozesseffizienz, relative, 171
 Prozessintensivierung, 171
 Prozessklasse, 21
 Prozessmodell, 2, 17
 Prozessoptimierung, 26, 63
 Prozessroute, 65
 Prozesssimulation, 2
 Prozesstechnik, 191
 Prozessvisualisierung, 25
 PSE, 171, 176
 PSTR, 194
 PTD, 201

 QFD, 56
 Qualität, 56
 Qualitätssicherung, 56
 quenching, 78

 Rückreaktion, 185
 Rührkessel-Reaktor, 194
 Randwinkel, 129
 range, 49
 RANS, 205
 Raoult'sches Gesetz, 117
 Rauschen, 41
 Reaktion, chemische, 111
 Reaktionen, Erhaltungsgleichung, 147
 Reaktionsenthalpie, 113
 Reaktionsentropie, 113
 Reaktionsgeschwindigkeit, 112
 Reaktionsgleichgewicht, 185
 Reaktionsinvarianten, 185
 Reaktionskinetik, 139, 190
 Reaktionslaufzahl, 111
 Reaktionsmechanismus, 183
 Reaktionsmodell, 183
 Reaktionsordnung, 183
 Reaktionsquotienten, 113
 Reaktionsrate, 185
 Reaktionswärme, 114
 Reaktor, 194
 Reaktortheorie, 191
 Rechengenauigkeit, 94
 Rechengeschwindigkeit, 8
 Referenzzustand, 123
 Regelungstechnik, 195

Index

- Regressionsanalyse, 43
- Regularisierung, 64
- Relevanz, 10
- response surface methodology, 59
- Ressourcenbedarf, 8
- Reynolds-Zahl, 151
- Rheologie, 158
- Risikomanagement, 11
- Robustheit, 55
- Roheisen, 173
- Rohrströmung, 188
- Rotationsratentensor, 148
- RSM, 59
- RTD, 192
- RWP, 240

- Salzschmelze, 121
- sampling, 22, 24, 55
- Sankey-Diagramm, 199
- SATP, 123
- SCADA, 66
- Schüttung, 94, 182
- Schallgeschwindigkeit, 160
- Schaum, 98
- scheduling, 20
- Scherspannung, 149
- Schieber, 198
- Schlacke, 94, 121
- Schmidt-Zahl, 188
- Schnittstelle, 17, 21
- Schockwellen, 143
- Schubspannung, 149
- Seebeck-Effekt, 142
- Selbstähnlichkeit, 164
- Selbstorganisation, 4, 162, 166
- SEN, 198, 216
- Sensitivität, lokale, 229
- Sensitivitätsanalyse, 38, 229
- Sensitivitätsanalyse, globale, 40
- Sensitivitätsanalyse, lokale, 39
- SER, 123
- Sherwoodzahl, 188
- SIMILAR Methode, 178
- Simulationsaufwand, 8
- Simulationssystem, 25
- Singuläres Modell, 51
- site, 100
- Skalen, 4, 242

- Skaleninvarianz, 164
- Skalierung (Anlage), 26
- Skalierung (Prozess), 26
- slab, 229
- SOC, 166
- solution, 120
- Soret-Effekt, 142
- Spannungsdeviator, 150, 160
- Spannungskoeffizient, 128
- Spannungstensor, 149
- Spannweite, 49
- Spektroskopie, 197
- splines, 60
- Stöchiometrie, 111
- Stöchiometrische Phase, 118
- Stabilität, 55
- Stabilitätsdiagramm, 133
- Standardzustand, 123
- state space, 18
- Staub, 94
- Steifigkeit, 40
- Steuerungsebene, 11
- Stichprobenerhebung, 55
- Stichprobenvarianz, 49
- Stoffübergang, 187
- Stoffübergangskoeffizient, 188
- Stoffgesetze, 158
- Stokes'sche Gleichung, 151
- Stopfen, 198
- STP, 123
- Strömungsgeschwindigkeit, Messung, 196
- Strömungslehre, 146
- Strömungsmechanik, numerische, 205
- Strahlungstransport, 152
- sublattice, 100
- support vector machines, 60
- SVM, 60
- Symmetriebrechung, 4
- Synergetik, 20, 162
- System, geschlossenes, 102
- System, isoliertes, 102
- System, komplexes, 162
- System, offenes, 102
- System, thermodynamisches, 101
- Systemidentifikation, 58
- Systemtheorie, 19, 20, 177
- Systemverfahrenstechnik, 171, 173, 176

- Taguchi, 22
 Tangentenkonstruktion, 115
 tap-to-tap time, 262
 taper, 221
 Tauchrohr, 198, 216
 TDLAS, 197
 Technologietransfer, 25
 Teilchenzahl, 101
 Temperatur, inverse, 103
 Temperaturmessung, 196
 Thermodynamik, 99
 Thixotropie, 159
 top down, 15
 Transferfunktion, 242
 Transitivität, 106
 Triebkraft, thermodynamische, 109, 112
 Turbulenz, 152, 205

 UDV, 196
 Umsatzvariable, 111

 Validierbarkeit, 50
 Validierung, 46
 Varianz, 44
 Vektorpotential, 156
 Verbrennungsprozess, 97
 Verfahrenstechnik, 11, 191
 Vergleichsspannung, 150
 Verifikation, 46
 Versuchsplanung, 26
 Verteilungskoeffizient, 121
 Vertrauensintervall, 44
 Verweilzeit, 192
 Verweilzeitverteilung, 192
 Verzerrungstensor, 149
 Verzweigungspunkt, 38
 Virialkoeffizient, 111
 Virialkoeffizienten, 121
 Visualisierung, 27, 199
 VOF, 153
 Volumenexpansionskoeffizient, 128
 Vorhersagefähigkeit, 52

 Wägung, 196
 Wärmeübergang, 187, 188
 Wärmeübergangskoeffizient, 73
 Wärmedehnung, 158
 Wärmekapazität, 126
 Wassermodell, 204

 Wechselwirkungsparameter, 119
 Weltformel, 92
 white box, 7, 34
 Wirkungsgrad, 109
 Wirth'sches Gesetz, 8
 Wissenschaftliches Arbeiten, 67
 workflow, 245

 young's modulus, 153

 Zeitdimension, 18
 Zeitkomplexität, 8
 Zeittakt, 22
 Zellulare Automaten, 162
 Zement, 173
 Zenz-Darstellung, 182
 Zerteilungsgrad, 183
 Zielkonflikt, 4
 Zonenklasse, 240
 Zonenmodell, 239
 ZPF, 131
 Zustandsdaten, 9
 Zustandsgleichung, 110
 Zustandsgröße, extensive, 102
 Zustandsgröße, intensive, 102
 Zustandsgröße, thermodynamische, 101
 Zustandsgrößen, 23
 Zustandssumme, 105
 Zuverlässigkeit, 55
 Zwischenüberhitzung, 262
 Zwischengitterplätze, 118