

Simulation und Analyse des Kalkbrennens in Normalen-, GGR- und Koksschachtöfen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)**

vorgelegt von

M.Sc. Bassem Hallak

geb. am 29.03.1978 in Yabroud, Syrien

genehmigt durch

die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Eckehard Specht

Institut für Strömungstechnik und Thermodynamik
Otto-von Guericke Universität Magdeburg

Prof. Dr.-Ing. Viktor Scherer

Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik
Ruhr-Universität Bochum

Dr.-Ing. Thomas Schwertmann

Process Engineering
Lhoist Germany, Rheinkalk GmbH

Promotionskolloquium am: 06.12.2019

Schriftliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Magdeburg den 25.08.2019

Bassem Hallak

Zusammenfassung

Das Kalkbrennen in Schachttöfen ist ein sehr komplexer Prozess, da eine Vielzahl von Parametern maßgebend ist. Diese Parameter sind die Betriebsbedingungen, die Ofengeometrie und Art der Steine. Auf Grund der Vielzahl der Parameter ist eine Optimierung des Prozesses

oder die Auslegung eines Ofens auf rein empirischem Wege sehr schwierig. Zum einen reagiert der Ofen sehr träge, so dass sich Parameteränderungen erst nach Tagen bemerkbar machen. Zum anderen sind kontinuierliche Messungen in der absinkenden Steinschüttung schwer möglich. Die Messung von axialen Temperaturverläufen ist nur bedingt aussagefähig, da einerseits Ni-Cr-Ni-Thermoelemente (Typ K) oberhalb 1300 °C versagen. Demgegenüber sind Messungen oberhalb dieses Temperaturniveaus mit Pt-Rh-Thermoelementen (Typ S) zu kostenintensiv. Außerdem können aufgrund der Bewegungen des Festbettes mit Staubbildung auch Thermoelemente während der Messungen beschädigt werden. In diesem Fall sind Simulationen ein alternativer Weg, um die Profile der Temperaturen und die Kalkbrennen wiederzugeben. Da die Öfen je nach Bauart unterschiedlich betrieben werden, muss für jeden Ofentyp ein passendes Simulationsmodell entwickelt werden.

Daher wird in dieser Arbeit für jeden der drei Ofenbauarten Normalschachtofen, GGR-Ofen und mischgefeuerten Koksschachtofen ein mathematisches Modell entwickelt, mit dem der gesamte Prozess im Ofen simuliert werden kann. Die Modelle bestehen im Wesentlichen aus einem System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen, die auf Energie- und Massenbilanzen beruhen, gekoppelt mit einem diskreten Reaktionsmodell basierend auf dem Kern-Schale-Modell. Mit den berechneten axialen Verläufen der Partikel- und Gastemperaturen sowie der Zersetzung werden auch die Wandverluste und der Druckverlust ermittelt. Des Weiteren ist eine Verbrennungsrechnung auf Basis von Molbilanzen im Prozessmodell implementiert, so dass die Zusammensetzung des Abgases ermittelt wird.

Zuerst wird der Lückengrad in monodispersen bzw. polydispersen Schüttungen mit einem engen Korngrößenband experimentell ermittelt. Die Kenntnis des Lückengrades innerhalb eines Schüttbettes ist für eine tiefgründige Analyse der Fluidodynamik in diesem Bett unerlässlich. Er beeinflusst den Wärme- und Stoffaustausch, die Verweilzeit und insbesondere den Druckverlust. Weiterhin hat der Lückengrad Einfluss auf die Abgastemperatur und somit auf den Energieverbrauch in den Schachttöfen. Der Einfluss der Partikelform, der Bewegung des Schüttguts und der Schüttbetthöhe auf den Lückengrad wurden untersucht.

Ein Simulationsmodell wird für den Normalschachtofen mit polydispersen bzw. monodispersen Schüttungen vorgestellt, mit dem der Einfluss der Parameter auf den gesamten Prozess im Ofen diskutiert werden kann.

GGR-Öfen bestehen aus zwei Schächten und werden periodisch betrieben. Die Modellierung des Prozesses in den GGR-Öfen ist auf Grund der zeitlichen Änderung der Temperaturen in den beiden Schächten sehr kompliziert. Daher wird ein Zwei-Schächte-Modell entwickelt, welches die mittleren Temperaturen im Ofen sowohl bei monodispersen als auch polydispersen Schüttungen simuliert.

Um ein ähnliches Simulationsprogramm für den mischgefeuerten Koksschachtofen zu entwickeln, muss zuerst das Verbrennungsverhalten von stückigen Koksen und Anthraziten unter Schachtofenbedingungen untersucht werden. Das Abbrandverhalten der Koks- und Anthrazite übt einen starken Einfluss auf den Ofenprozess aus. Die Brenneigenschaften hängen von Zusammensetzung, Aschegehalt, Dichte, Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung ab. Daher ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit eine Messmethode zu entwickeln, mit der das Abbrandverhalten von stückigen Koksen und Anthraziten unter Schachtofenbedingungen analysiert werden kann. Dazu wurden Experimente mit verschiedenen Koks- und Anthrazitpartikeln unter verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt. Die daraus resultierenden Erkenntnisse fließen direkt in das Simulationsprogramm des mischgefeuerten Koksschachtofens ein. Mit dem entwickelten Simulationsmodell für den mischgefeuerten Koksschachtofen kann man sowohl monodisperse als auch polydisperse Schüttungen aus Koks und Kalkstein bei unter- und überstöchiometrischer Fahrweise simulieren.

Die Entwicklung eines stabilen Lösungsalgorithmus war sehr langwierig und aufwändig, da die Lage der Zersetzungszone bei jeder Parameteränderung wieder neu ermittelt werden musste. Mit den entwickelten Programmen werden die axialen Verläufe von der Kern- und Oberflächentemperatur der Steine, von der Gastemperatur und von der Kalksteinzersetzung berechnet. Auf deren Basis werden der spezifische Energieverbrauch, der Rest-CO₂-Gehalt, die Austragstemperatur der Steine, die Abgaszusammensetzung (trocken und feucht), die Abgastemperatur, der Druckverlust und die Wandverluste berechnet. Somit kann der Einfluss aller eingangs aufgeführten Parameter simuliert werden. Die wirtschaftlichen Vorteile des Programms sind sowohl die Optimierung des Brennprozesses hinsichtlich Energieverbrauch und Produktqualität bei Veränderung des Durchsatzes, der Brennstoffart, der Brennstoffzusammensetzung und der Steinart als auch die Schulung von Personal.

Abstract

The process of lime burning in shaft kilns is very complex due to a large number of influencing parameters. These parameters include the operating conditions, the geometry of the kiln and the type of stones to be treated. A large number of parameters make optimization of the process or designing the kiln empirically tremendously challenging. On the one hand, the kilns respond slowly to variations in parameters in that dimension that it takes days before any noticeable change could be observed. On the other hand, the continuous measurements in the moving bed of stones are difficult. The measurement of the axial temperature profile is also of limited practical use due to the following considerations: First, the Ni-Cr-Ni thermocouples (Type K) fail at the temperature above 1300 C. Though the measurements above this temperature are possible using Pt-Rh thermocouples (Type S) but it renders the process costly. Second, the movement of the solid bed along with the formation of dust could cause damages to the thermocouples. Thus the simulations could be an alternative to measurements to provide with the profiles of temperature and therefore insight the combustion process of lime. Since the kilns are operated differently depending upon their design, a suitable simulation must be devised for each type of the kiln.

A mathematical model has been developed in this work for each of the three types of the shaft kilns i.e. normal shaft kiln, PFR kiln, and mixed-fired shaft kiln which can simulate the entire process inside the kiln. Each model consists of a system of ordinary differential equations based on mass and energy balances coupled with a discrete reaction model based on the core-shell model. These models could calculate the axial profiles of particle and gas temperature, decomposition, wall heat losses, and pressure losses. Moreover, the combustion calculation based on mole balance is implemented in the process model so that the composition of the exhaust gas could be determined.

First of all, the void fraction of monodisperse and polydisperse beds of stones were determined experimentally. The knowledge of the void fraction of the packed bed is essential for a profound analysis of fluid dynamics in this bed. It influences the heat and mass transfer, the residence time, and in particular the pressure drop. Moreover, the void fraction has an influence on the exhaust gas temperature and thus on the energy consumption in the shaft kilns. In this work, the void fraction was thoroughly studied considering the effect of the particle shape, the flow of bulk materials, and the height of the packed bed. A simulation model has been presented for the normal shaft

kiln with polydisperse or monodisperse packed bed, with which the influence of the parameters on the entire process in the kiln could be followed.

PFR kilns consist of two shafts and are operated periodically. The modeling of the process in these kilns is very complicated due to the temporal change of the temperatures in the two shafts. Therefore, a two-shaft model has been developed, which simulates the average temperatures in the kiln with polydisperse or monodisperse packed bed.

In order to develop a similar simulation model for mixed feed shaft kilns, the combustion behavior of the lumpy coke and anthracite must be investigated first under the shaft kiln conditions. The burning behavior of the cokes and anthracites exerts a strong influence on the kiln process. The burning properties depend on the composition, ash content, density, particle size, and particle size distribution. Therefore, another goal of this work is the development of a measuring method that can analyze the burning behavior of lumpy cokes and anthracites under shaft kiln conditions. For that, experiments were carried out with different coke and anthracite particles in different gas atmospheres. The resulting findings can be incorporated directly into the simulation program of the mixed feed shaft kiln. With the developed simulation model for the mixed feed shaft kiln with both, monodisperse and polydisperse beds of coke and limestone could be simulated under sub-stoichiometric, stoichiometric, and super-stoichiometric conditions.

The development of the stable solution algorithm has been very challenging and time-consuming as the position of the decomposition zone has to be determined every time a parameter was changed. With the developed program, the axial profiles are calculated of the shell and core of stones, the gas temperature, and the decomposition of lime. By using this information, the specific energy consumption, the residual CO₂ content, the discharge temperature of the stones, the exhaust gas composition (dry and wet), the exhaust gas temperature, the pressure drop, and wall heat losses can be determined. This program could prove economically very beneficial as it can optimize the combustion process in terms of product quality and energy consumption with the variation in throughput, fuel type, fuel composition and type of stone. Moreover, this program could be used to train the personnel.

Inhaltsverzeichnis

Schriftliche Erklärung	III
Zusammenfassung	V
Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	IX
Symbolverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
1.1 Kalkproduktion und Kalkqualität	1
1.2 Schachtofen Prozess	6
1.3 Problemstellung	10
2 Prozesse in Kalkschachtofen	13
2.1 Kalksteinzersetzungsmodell unter Schachtofenbedingungen	13
2.2 Einflussgrößen des Kalksteines und Kalkes auf den Zersetzungsprozess	15
2.2.1 Wärmeleitfähigkeit des Kalksteins und des Kalkes	15
2.2.2 Reaktionskoeffizient der CO ₂ -Abspaltung	17
2.2.3 Porendiffusionskoeffizient	18
2.2.4 Spezifische Wärmekapazität	19
2.2.5 Emissionsgrad des Kalkes	21
2.3 Einflussgrößen der Betriebsparameter auf den Zersetzungsprozess	21
2.4 Konvektive Wärme- und Stoffübertragung	22
2.5 Wärmeübertragung durch Strahlung zwischen den Partikeln	23
2.6 Wärmeübertragung zwischen der Schüttung und der Ofenwand bzw. den Lanzen	25
2.7 Wandverluste	26
2.8 Druckverlust	26
2.9 Lückengrad	27

3	Lückengrad im Schüttbett der Schachtöfen	29
3.1	Einleitung	29
3.2	Lückengrad in der Literatur	31
3.3	Einfluss der Partikelform auf den Lückengrad	34
3.3.1	Beschreibung der experimentellen Ermittlung des Lückengrades	34
3.3.2	Lückengrad der Schüttbetten aus Glaskugeln	37
3.3.3	Lückengrad der Schüttbetten aus zerkleinerten Steinen mit scharfen Kanten	38
3.3.4	Lückengrad der Schüttbetten aus Klinkerperlen, Kies und einer Mischung aus verschiedenen Steinen	40
3.3.5	Lückengrad der Schüttbetten	41
3.4	Einfluss der Bewegung des Schüttbettes auf den Lückengrad	42
3.5	Einfluss der Höhe des Schüttbettes auf den Lückengrad	46
4	Simulation der Kalksteinkalziniierung in Normal-Schachtöfen	49
4.1	Einleitung und Literaturübersicht	49
4.2	Mathematisches Modell	51
4.2.1	Voraussetzungen	51
4.2.2	Energiebilanz	51
4.2.3	Massenbilanz	54
4.2.4	Verbrennungsverhalten (Verbrennungskurve)	55
4.2.5	Lösungsverfahren, Beschreibung der Berechnungsmethode	56
4.3	Simulationsergebnisse	62
4.3.1	Eingabeparameter für die Simulation	62
4.3.2	Temperaturprofile und Umwandlungsgrade	63
4.3.3	Druckverlust	69
4.3.4	Wandverlust	70
4.3.5	Energieverbrauch	70
4.3.6	Temperaturprofile und Umwandlungsgrad in einer Monodispersen-Schüttung	71
4.4	Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung	73
4.4.1	Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung bei	

gleichbleibenden Sauter-Durchmesser	73
4.4.2 Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung	75
4.5 Einfluss der Betriebsparameter	78
4.5.1 Einfluss der Steingröße	78
4.5.2 Einfluss der Brennstoffzufuhr	82
4.5.3 Einfluss des Durchsatzes des Kalksteins	84
4.5.3.1 Einfluss des Durchsatzes bei gleich bleibender Energiezufuhr ..	84
4.5.3.2 Einfluss des Durchsatzes bei gleichbleibendem spezifischen Energieverbrauch	87
4.5.4 Einfluss der Höhe des Schüttbettes	89
4.6 Einfluss des Lückengrades	91
4.7 Einfluss der Kalksteinart (Wärmeleitfähigkeit des Kalkes)	92
4.8 Einfluss der Art des Brenngases	93
5 Simulation der Kalksteinkalzination in GGR-Schachtöfen	95
5.1 Einleitung und Literaturübersicht	95
5.2 Mathematisches Modell	96
5.2.1 Voraussetzungen	96
5.2.2 Zonen des GGR-Schachtofens	98
5.2.3 Energiebilanz in den Zonen über der Lanzenmündung (GZ1 und GZ4)	99
5.2.4 Energiebilanz in der Zone zwischen der Lanzenmündung und dem Überströmkanal (GZ2 und GZ4)	102
5.2.5 Energiebilanz in der Kühlzone	104
5.2.6 Massenbilanz	104
5.2.7 Lösungsverfahren, Beschreibung der Berechnungsmethode	105
5.3 Simulationsergebnisse	110
5.3.1 Eingabeparameter für die Simulation	110
5.3.2 Temperaturprofile und Umwandlungsgrade	111
5.3.3 Druckverlust	118
5.3.4 Wandverlust	119
5.3.5 Energieverbrauch	120

5.3.6	Validierung der Ergebnisse	120
5.3.7	Temperaturprofile und Umwandlungsgrad in einer Monodispersen-Schüttun	121
5.4	Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung	123
5.4.1	Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung bei gleichbleibenden Sauter-Durchmesser	123
5.4.2	Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung	126
5.5	Einfluss der Betriebsparameter	129
5.5.1	Einfluss der Steingröße	130
5.5.2	Einfluss der Brennstoffzufuhr	133
5.5.3	Einfluss des Durchsatzes des Kalksteins	135
5.5.3.1	Einfluss des Durchsatzes bei gleich bleibender Energiezufuhr ..	135
5.5.3.2	Einfluss des Durchsatzes bei gleichbleibendem spezifischen Energieverbrauch	138
5.6	Einfluss des Lückengrades	140
5.7	Einfluss der Kalksteinart (Wärmeleitfähigkeit des Kalkes)	141
5.8	Einfluss der Art des Brenngases	142
5.9	Einfluss der Länge der Vorwärmzone (GZ1)	143
6	Zünd- und Abbrandverhalten stückiger Kokse und Anthrazite unter Schachtofenbedingungen	145
6.1	Einleitung	145
6.2	Literaturübersicht	147
6.2.1	Abbrandverhalten	147
6.2.2	Verbrennungsmodelle	151
6.2.3	Reaktionskoeffizienten	154
6.2.4	Reaktionsfläche	156
6.3	Experimentelle Untersuchung und Versuchsaufbau	158
6.4	Ergebnisse mit Luft	159
6.4.1	Versuchsdurchführung mit Luft	159
6.4.2	Einfluss der Umgebungstemperatur auf das Abbrandverhalten	165
6.4.3	Einfluss der Geschwindigkeit des vorbeiströmenden Gases auf das	

	Abbrandverhalten	166
6.4.4	Einfluss des Partikeldurchmessers auf das Abbrandverhalten	167
6.4.5	Einfluss der Sauerstoffkonzentration im zugeführten Gas auf das Abbrandverhalten	168
6.4.6	Einfluss der Herkunft des Kokes auf das Abbrandverhalten	170
6.5	Ergebnisse mit Kohlendioxid	171
6.5.1	Versuchsdurchführung mit Kohlendioxid	171
6.5.2	Einfluss des Partikeldurchmessers auf das Abbrandverhalten	175
6.5.3	Einfluss der Herkunft des Kokes auf das Abbrandverhalten	176
6.6	Abbrand-Modelle des Kokes unter Schachtofenbedingungen	177
6.6.1	Modellierung der Verbrennung des Kokes mit der Luft (Kern-Schale-Modell)	178
6.6.2	Modellierung der Reaktion des Kokes mit Kohlendioxid	180
6.7	Bestimmung des scheinbaren Reaktionskoeffizienten	182
6.7.1	Scheinbare Reaktionskoeffizienten der Boudouard-Reaktion	182
6.7.2	Scheinbare Reaktionskoeffizienten der Oxidation	184
6.8	Validierung der Abbrand-Modelle	186
6.8.1	Validierung des Oxidation-Modells	186
6.8.2	Validierung des Boudouard-Reaktion-Modells des Kokes	188
6.9	Einfluss der Kinetik und der Diffusion auf das Abbrandverhalten	188
6.10	Einfluss der Ascheschicht auf das Abbrandverhalten des Kokes	190
6.10.1	Experimentelle Untersuchung	190
6.10.2	Form und Porosität der Ascheschicht und Aschegehalt	194
6.10.3	Anwendungsfall	195
6.10.4	Diffusionskontrollierter Abbrand	195
6.10.5	Verbrennungsverhalten unter Einbeziehung der Kinetik	196
6.10.6	Entfernung der Ascheschicht im mischgefeuerten Schachtofen ...	198
7	Simulation der Kalksteinkalzination in mischgefeuerten Kalkschachtofen	201
7.1	Einleitung und Literaturübersicht	201
7.2	Mathematisches Modell	205

7.2.1	Voraussetzungen	206
7.2.2	Energiebilanz	206
7.2.3	Massenbilanz	208
7.2.4	Verbrennungsverhalten bzw. Verbrennungskurve bei der stöchiometrischen und überstöchiometrischen Fahrweise des Schachtofens	209
7.2.5	Verbrennungsverhalten bzw. Verbrennungskurve bei der unterstöchiometrischen Fahrweise	210
7.2.6	Lösungsverfahren, Beschreibung der Berechnungsmethode	211
7.3	Simulationsergebnisse	215
7.3.1	Eingabeparameter für die Simulation	215
7.3.2	Temperaturprofile und Umwandlungsgrade	217
7.3.3	Temperaturprofile und Umwandlungsgrad in einer Monodispersenschüttung	226
7.4	Einfluss der Luftzufuhr	229
7.4.1	Überstöchiometrischen Fahrweise des Koksschachtofens	229
7.4.2	Unterstöchiometrischen Fahrweise des	233
7.5	Einfluss der Erhöhung der Energiezufuhr bei gleichbleibender Luftzahl ..	240
7.6	Einfluss der Herkunft des Kokses	243
	Literaturverzeichnis	245
	Publikationen	253

Symbolverzeichnis

a	Temperaturleitkoeffizient	$[m^2/s]$
A_F	Querschnittsfläche des Ofens	$[m^2]$
A	Fläche	$[m^2]$
A	Spezifische Oberfläche einer Partikelklasse	$[m^2/m^3]$
c_p	spezifische Wärmekapazität	$[J/(kg \cdot s)]$
d	Partikeldurchmesser	$[m]$
D_p	Porendiffusionskoeffizient	$[m^2/s]$
E	Aktivierungsenergie	$[kJ/mol]$
\dot{H}	Enthalpiestrom	$[W]$
h_u	Heizwert	$[J/kg]$
Δh_{CO_2}	Reaktionsenthalpie des CO_2	$[J/kg]$
k	Reaktionskoeffizient der CO_2 -Abspaltung	$[m/s]$
K	Reaktionskoeffizient	$[m/s]$
L	Länge des Ofens	$[m]$
L	stöchiometrischer Luftbedarf	$[kg_a/kg_f]$
\dot{m}	Massenstromdichte	$[kg/s/m^2]$
\dot{M}	Massenstrom	$[kg/s]$
\tilde{M}	Molmasse	$[kg/kmol]$
O	Spezifische Oberfläche	$[m^2/m^3]$
P	Druck	$[Pa]$
P	Druck	$[Pa]$
ΔP	Druckverlust	$[Pa]$
\dot{q}	Wärmestromdichte	$[W/m^2]$
\dot{Q}	Wärmestrom	$[W]$
r	Radius	$[m]$
R	Spezielle Gaskonstante	$[kJ/(kg \cdot K)]$
R	Allgemeine Gaskonstante	$[kJ/(kmol \cdot K)]$

$R_{CO_2,l}$	Rest-CO ₂ im Kalk	[kJ/(kmol.K)]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
V	Volumen	[m ³]
X	Umwandlungsgrad	[-]
X	Massenanteil	[-]
\tilde{x}	Volumenkonzentration	[-]
Y_{CO_2}	Massenanteil des Kohlendioxids im Kalkstein	[-]
Y	Massenanteil	[-]
w	Geschwindigkeit	[m/s]

Griechische Symbole

α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/(m ² .K)]
β	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
ε	Emissionsgrad	[-]
λ	Luftzahl	[-]
λ	Wärmeleitkoeffizient	[W/(m.K)]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
ν	Viskosität	[m ² /s]
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	[W/(m ² .K ⁴)]
τ	Umwegfaktor	[-]
φ	Sichtfaktor	[-]
ψ	Porosität	[-]
Ψ	Lückengrad	[-]

Indizes

a	Luft (air)
a	Außen
ash	Asche
B	Brennstoff
Bou	Boudouard

C	Kohlenstoff
CaO	Kalziumoxid
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
i	Innen
g	Gas
l	Lanze
l	Kalk (lime)
N ₂	Stickstoff
Ox	Oxidation
O ₂	Sauerstoff
re	Reagiert
s	Solid (Kalkstein)
sw	Oberfläche des Solides
t	Total
w	Wand

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Kalkproduktion und Kalkqualität

Kalk ist ein wichtiger Rohstoff in verschiedenen Branchen. Er wird in verschiedenen Formen in vielfältigen Einsatzgebieten verwendet. Die weltweite Produktion von Kalk wuchs stetig von knapp 60 Millionen Tonnen im Jahr 1960 auf 350 Millionen Tonnen im Jahr 2016. In der Tabelle 1-1 ist die weltweite Kalkproduktion der größten Hersteller von 2006 bis 2016 zu sehen [1].

Tabelle 1-1: Schätzungen der Weltproduktion von gebranntem Kalk und Kalkhydrat, einschließlich gebranntem Dolomit [1].

Land	2006		2010		2012		2016	
	Mt/y	%	Mt/y	%	Mt/y	%	Mt/y	%
China	160	59,0	190	61,1	220	63,2	230	65,7
USA	21	7,7	18,3	5,9	18,8	5,4	17	4,9
Indien	-	-	14	4,5	15	4,3	16	4,6
Russland	8,2	3,0	8	2,6	8,2	2,4	11	3,1
Brazilien	6,9	2,5	7,7	2,5	8,3	2,4	8,3	2,4
Japan <small>quicklime only</small>	8,9	3,3	7,2	2,3	8,2	2,4	7,3	2,1
Deutschland	7,0	2,6	6,85	2,2	6,67	1,9	6,4	1,8
Italien	4,8	1,8	6	1,9	6,2	1,8	3,5	1,0
Anderen Länder	54,2	20,0	52,95	17,0	56,6	16,3	50,5	14,4
Total	271	100	311	100	348	100	350	100

China ist mit einem Anteil von mehr als 60% der Weltproduktion von Kalk der Spitzenproduzent. Im Jahr 2016 ist die Weltproduktion im Vergleich zum Jahr 2006 um ca. 30 % gestiegen. Im Gegensatz dazu ist die deutsche Produktion in demselben Zeitraum um ca. 9% gesunken.

Kalk wird in der Regel in Schachtföfen oder Drehrohrföfen hergestellt. Im Ofenprozess wird der Rohstoff Kalkstein auf Temperaturen oberhalb 900 °C erwärmt. Dabei wird das Kohlendioxid aus den Karbonaten abgespalten ($\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

Kalkstein besteht im Wesentlichen aus Kalziumkarbonat, Magnesiumkarbonat und inerten Bestandteilen (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3), die, solange der Prozess unter der Sintertemperatur betrieben wird, nicht reagieren.

Die Qualität des Produktes Kalk ist der Hauptaspekt des Prozesses. Je nach Verwendungszweck werden unterschiedliche Kalkqualitäten gefordert. Die wichtigsten Qualitätsdaten des Kalkes sind die Reaktivität und der Rest-CO₂.

Der Rest-CO₂-Wert ist ein Wert zur Bestimmung des Umsatzes von Karbonaten in Oxiden. Er soll in der Regel unter 2,5 Gew.-% des Kalkes gehalten werden.

Die Reaktivität des Kalkes ist das wichtigste Kriterium für sein Anwendungsgebiet. Kalke werden bezüglich ihrer Reaktivität in drei Klassen unterschieden:

- Weich gebrannter Kalk bzw. Kalke mit hoher Reaktivität: Diese haben in bestimmten Branchen wie beispielsweise in der Stahlindustrie und bei der Rauchgasentschwefelung ihre Anwendung.
- Mittel gebrannter Kalk bzw. Kalke mit mittlerer Reaktivität: Diese werden als Beispiel in der Papier-, Lebensmittel- und Pharmazeutischen Industrie eingesetzt.
- Hart gebrannter Kalk bzw. Kalke mit geringer Reaktivität: Diese haben ihre Anwendungen in einigen anderen Zweigen der Industrie wie Bauindustrie.

Die Reaktivität des Kalkes wird über die Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung der exothermen Reaktion des Kalkes bzw. des Kalziumoxids zu Kalziumhydroxid bei Kontakt mit Wasser ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 65,19 \text{ kJ}$) ermittelt. Dafür werden 150 g Kalkpulver der Korngröße von 0-3 mm in 600 ml destilliertes Wasser gelöscht. Die Temperatur des Wassers beträgt 20 °C [2]. Aufgrund der Hydratisierungsreaktion von Kalk steigt die Temperatur des Wasser-Kalk-Gemisches. Aus der gemessenen Temperaturkurve wird der Zeitpunkt t_{60} , bei dem die Temperatur des Gemisches 60 °C erreicht (Siehe DIN EN 459-2 2002), ausgelesen. Wenn t_{60} kürzer als zwei Minuten ist, hat der Kalk eine hohe Reaktivität und ist somit weich verbrannt. Hingegen ist der Kalk hart verbrannt, wenn t_{60} länger als sechs Minuten ist. In Abbildung 1-1 sind Messungen für drei verschiedene Kalke dargestellt [3]. Die Entwicklung der Temperatur mit der Zeit zeigt deutliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. in der Reaktivität. Aus dem Index t_{60} werden die drei Kalke als Weich-, Mittel- oder Hartbrand unterschieden.

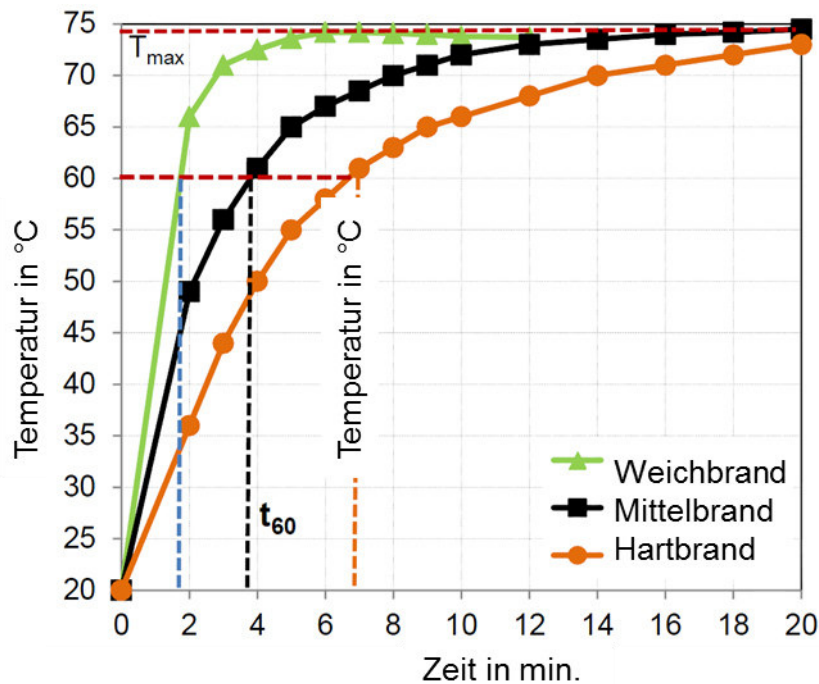


Abbildung 1-1: Messung der Reaktivität des Kalkes (Modifiziert von T. Schwertmann 2007 [3]).

Die Reaktivität des Kalkes ist von der Prozesstemperatur, -zeit und Kalksteineigenschaft abhängig. Abbildung 1-2 zeigt SEM (Scanning Electron Microscopy) -Analysen von Kalksteinproben, die in einem Laborofen unter konstanten Temperaturen von 1050 °C, 1450 °C und 1850 °C für 2 Stunden verarbeitet wurden [4]. Die SEM-Analysen zeigen den Einfluss der Prozesstemperatur auf die Kristallstruktur- und Poren-Systeme. Die bei 1050 °C gebrannte Probe zeigt Partikel mit einer sehr porösen Struktur. Diese ist für weich gebrannten, hochreaktiven Kalk typisch. Die bei 1850 °C gebrannte Probe zeigt die Morphologie von hartgebranntem, wenig reaktivem Kalk. Dabei ist eine niedrigere Porosität und spezifische Oberfläche erkennbar.

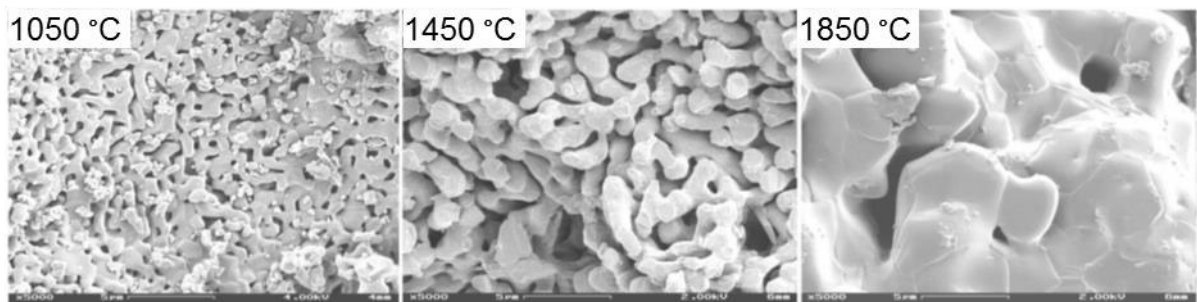


Abbildung 1-2: Messung SEM-Analysen von Kalkproben, die bei 1050 °C, 1450 °C und 1850 °C gebrannt wurden [4]).

Abbildung 1-3 zeigt die Reaktivität (Löschkurve nach EN 459-2) dieser Kalkproben abhängig von der Brenntemperatur [4]. Es ist zu erkennen, dass t_{60} der Probe unter der Brenntemperatur von 1050 °C kürzer als eine Minute ist. Hingegen beträgt diese ca. 12 Minuten für die Probe unter der Brenntemperatur von 1850 °C.

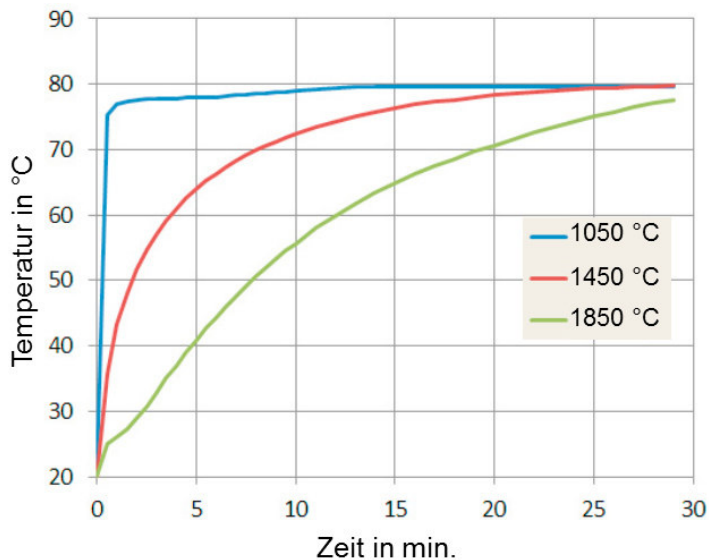


Abbildung 1-3: Reaktivität von Kalk in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [4]).

Verlängert man die Brennzeit reduziert sich die spezifische Oberfläche des Kalkes weiter und somit seine Reaktivität. Turkdogan et al. studierten den Einfluss der Temperatur und Zeit auf die Porenoberfläche. Einige ihrer Versuche dauerten bis 240 Stunden wie die Abbildung 1-4 zeigt [5]. Die Messungen zeigen, dass die Porenoberfläche und das Porenvolumen mit zunehmender Kalzinierungstemperatur und -zeit abnehmen. Es ist aber erkennbar, dass die Temperatur einen deutlich größeren Einfluss hat als die Zeit, besonders wenn man in Betracht zieht, dass die Prozesszeit in den Kalkschachtöfen in der Regel nur zwischen 10 und 30 Stunden beträgt.

Kalkstein ist ein Naturprodukt und weist daher je nach Herkunft und Genese stark unterschiedliche Brenneigenschaften auf. Lehmann et al. studierten das Brennverhalten verschiedener Kalksteine unter reiner CO₂-Atmosphäre [6]. Sie untersuchten die Zersetzungszeit und -temperatur sowie den Einfluss der Brenntemperatur und -zeit unter anderem auf die Rohdichte und Reaktivität des Kalkes. In der Abbildung 1-5 ist zu erkennen, dass die Rohdichte des Kalkes und ihre Änderung mit der Temperatur und somit die Änderung der Reaktivität sehr stark von

der Kalksteinsorte abhängt. Die Brenntemperatur hat allerdings bei allen untersuchten Kalksorten einen signifikanten Einfluss.

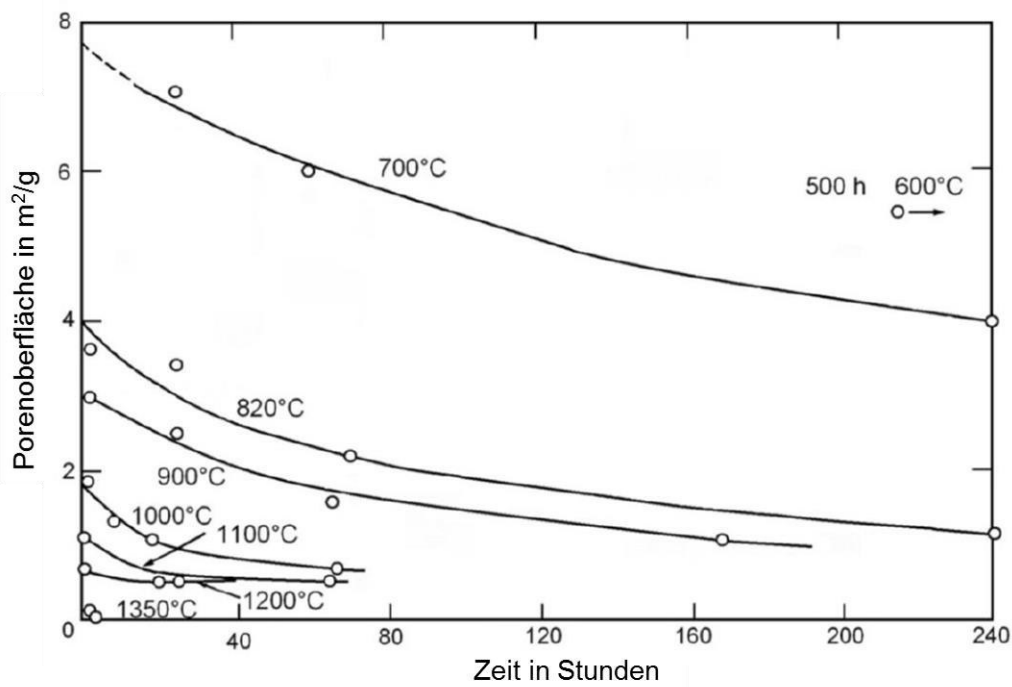


Abbildung 1-4: Auswirkungen der Wärmebehandlungszeit und -temperatur auf die Porenoberfläche von gebranntem Kalk [5].

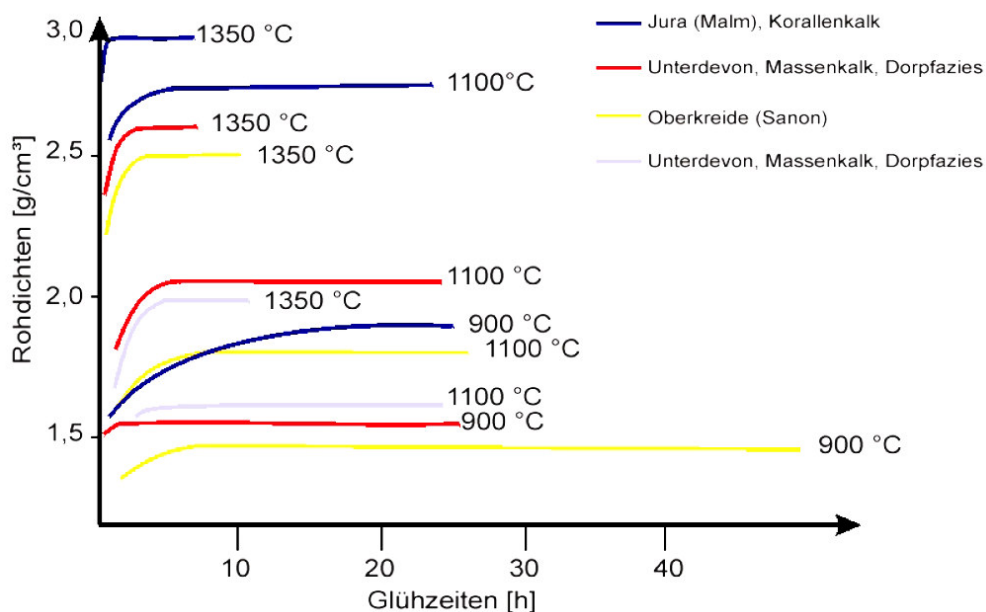


Abbildung 1-5: Entwicklung der Rohdichte verschiedener Kalkproben [6].

Daher ist es sehr wichtig, die Temperaturen in den Kalkschachtöfen zu kennen. Dadurch kann die angeforderte Qualität des Kalkes gewährleistet werden.

1.2 Schachtofen Prozess

Verschiedene Bauarten von Schachtofen werden zur Herstellung von Kalk eingesetzt. Dazu zählen der Einschachtofen (Normalschachtofen), der GGR-Ofen, der Koksschachtofen (Mischgefeuerter Schachtofen) und der Ringschachtofen. Diese Öfen unterscheiden sich unter anderem in der Dimension, dem Durchsatz, dem Energieverbrauch und den Temperaturprofilen entlang des Ofens. Dadurch entstehen Unterschiede in der Qualität bzw. Reaktivität des produzierten Kalkes. In der Tabelle 1-2 sind Anhaltswerte von Koksschachtofen zusammengestellt [7].

Tabelle 1-2: Typische Daten von Kalkschachtofen (Beim GGR-Ofen für einen Schacht) [7].

Charakteristiken		Normal-schacht	Mixed-Feed	Ringspalt	GGR
Durchsatz, t/h		150–300	100–200	200–600	200–800
Innendurchmesser, m		2,0–3,0	2,5–6	3,0–4,5	2,5–3,5*
Querschnittsfläche, m ²		3–7	6–30	20–23	6–10*
Schüttbetthöhe, m		10–15	15–20	15–25	15–20
Spezifischer Durchsatz, t/d/m ²		40–45	10–25	15–30	20–30*
Solidgeschwindigkeit, m/h		1,8–2,0	0,5–1,0	0,6–0,7	0,6–1,4
Spezifische Luftmenge, m ³ _{STP} /m ² /s		0,6–0,7	0,1–0,12	0,6–0,8	0,8–1,1
min. Partikelgröße, mm		30	20	30	20
max. Partikelgröße, mm		150	200	250	160
Druckverlust, mbar		200–250	10–30	200–400	300–400
Brennstoff		Erdgas/ Schwachgas Braunkohle	Anthrazite, Koks	Erdgas/ Schwachgas Kohle/Öl	Erdgas/ Schwachgas Braunkohle, Petkoks
Spez. Energie- verbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,8–4,8	3,9–4,5	3,8–4,1	3,3–4,0
	kcal/kg _{Kalk}	910–1.150	930–1.080	910–980	790–950
max. Soliddtemperatur, °C		1.400–1.500	1.100–1.300	1.100–1.200	1.100–1.200
max. Gastempertur, °C		1.500–1.600	1.300–1.400	1.200–1.300	1.200–1.300
Kalk	Typ	Hartbrand	hart/mittel	mittel/weich	Weichbrand
	Reaktivität	niedrig	niedrig/mittel	mittelweich/ hoch	hoch

Der Kalkschachtofen besteht aus einem oder mehreren senkrechten Schächten, die mit Feuerfestmaterial, einem sogenannten Verschleißfutter und einem mehrlagigen Dauerfutter, versehen sind. Das Verschleißfutter hat die Aufgabe, gegen Erosion aufgrund der Feststoffbewegungen, weitgehend gegen chemische Reaktion widerstandsfähig und temperaturbeständig zu sein. Während des Betriebes sollte das

Verschleißfutter so weit wie möglich gasdicht sein, damit auch alle Gase im Ofen am Brennprozess teilnehmen können. Das Dauerfutter hingegen hat die Aufgabe der Wärmedämmung, damit die Wärme im Ofen gehalten werden kann. Bei der Auswahl der Feuerfestmaterialien ist darauf zu achten, dass die Anwendungstemperaturen des Feuerfestmaterials nicht überschritten werden, um Zerstörungen der Materialien zu vermeiden. Die Schachtöfen sind in ihrem oberen Teil mit einem Chargiersystem versehen, mit dem Kalkstein zugeführt wird. Bei den Koksschachtöfen werden Kalkstein und stückiger Festbrennstoff von oben zugeführt, so dass im Ofenquerschnitt eine homogene Brennstoffverteilung erreicht wird. Am unteren Ende des Ofens haben die Kalkschachtöfen ein Austragssystem. Mit ihm wird über dem Querschnitt gleichmäßig der Kalk ausgetragen.

Verfahrenstechnisch lassen sich die Schachtöfen prinzipiell in drei Zonen einteilen. Das sind die Vorwärm-, die Brenn- und die Kühlzone. In den Abbildungen 1-6 und 1-7 sind schematische Darstellungen des Normalen-, GGR- und Koksschachtofens zu sehen. Auf dem Weg nach unten werden die Kalksteine vom entgegenströmenden Gas erwärmt und getrocknet. Die Kalksteinfeuchte ist in der Regel nur Oberflächenwasser und kann Werte bis zu 3 Gew. -% erreichen. In einigen Sonderfällen, wenn der Kalkstein porös ist, kann der Kalkstein auch höhere Feuchtwerte haben. Die Steine werden weiterhin erwärmt, bis die Oberfläche die Gleichgewichtstemperatur erreicht hat. Diese hängt von der CO₂-Konzentration im Gas ab. Die Gleichgewichtstemperatur liegt im Bereich von 820 °C bis 870 °C, da der CO₂-Gehalt je nach Ofentyp, Art des Brennstoffs, eingestellter Luftzahl und CO₂-Gehalt des Kalksteins variieren kann. Nach dieser sogenannten Vorwärmzone schließt sich die Reaktionszone an. In dieser Zone wird der Kalkstein zersetzt und der Brennstoff verbrannt. Das Kalkbrennen erfolgt prinzipiell in zwei Stufen. In der ersten Stufe findet die sogenannte Entsäuerung statt. Bei Betrachtung eines Kalksteinpartikels bewegt sich die Kalzinationsfront von der Oberfläche zum Partikelinneren, was als topochemische Reaktion bezeichnet wird. Bei gleichbleibendem Volumen verliert das Partikel an Gewicht. Somit ändert sich die Dichte. Wenn genügend Prozesswärme dem Partikel weiterhin zugeführt wird, startet der Prozess des Hartbrennens. Das Kalkpartikel beginnt zu schrumpfen und größere Calciumkristalle bilden sich. Dieser Vorgang wird als Sintern bezeichnet. Die Folge davon ist, dass sich die innere Oberfläche aufgrund des Kristallwachstums verringert und die Reaktivität des Kalkes abnimmt. In diesem Fall hält das Partikel das Gewicht

und das Volumen verringert sich. Damit verbunden ist eine weitere Dichteänderung. In der Kühlzone wird dem Ofen Kalkkühlluft zugeführt, um zunächst aus technischen Gründen den anfallenden Kalk zu kühlen, damit die Transportbänder nicht beschädigt werden.

Das Zufuhrsystem von Luft und Brennstoff ist vom Schachtofentyp abhängig. Beim Normalen-Schachtofen werden am unteren Ende der Reaktionszone Brennstoff und ein Teil der Verbrennungsluft durch zwei übereinander angeordnete Lanzenreihen zugeführt. Der zweite Teil der zugeführten Luft wird als Kalkkühlluft von unten injiziert. Die Kalkkühlluft ist gleichzeitig auch Verbrennungsluft, da diese in die Brennzone strömt. Die Lanzen ragen etwas in den Ofen hinein. Dadurch wird das einströmende Gas mit der Kühlluft intensiv vermischt und es können sich über dem Querschnitt möglichst homogene Temperaturen einstellen. Beim GGR-Schachtofen, der aus zwei Schächten besteht, wird die Verbrennungsluft (Oberwind genannt) von oben in den Brennschacht injiziert. Der Brennstoff wird durch Lanzen, die vertikal im Ofen befestigt sind, bis zum Ende der Vorwärmzone transportiert. Erst nach seinem Austritt aus den Lanzen vermischt er sich mit der vorgewärmten Verbrennungsluft und fängt an zu verbrennen. Die Kühlluft wird am unteren Ende des Ofens zugeführt und strömt nach oben bis zum Überstomkanal. In diesem vermischt sich die Kühlluft mit den heißen Gasen aus der Reaktionszone. Das Gasgemisch strömt dann nach oben in den Vorwärm-schacht. Beim GGR-Schachtofen nimmt die Kühlluft nicht am Verbrennungsprozess teil. Hingegen wird beim Koksschachtofen die gesamte zugeführte Luft von unten injiziert. Die Kühlluft ist gleichzeitig die Verbrennungsluft. Der stückige Festbrennstoff wird von oben mit den Kalksteinen aufgegeben. Das bedeutet, dass die stückigen Festbrennstoffe im Gegenstrom verbrannt werden. Stückige Brennstoffe können Koks oder Anthrazit sein, wobei der Koks durch den Verkokungsprozess bereits entgast ist und kaum flüchtige Bestandteile mehr enthält. Anthrazit ist Steinkohle, die im Vergleich zum Koks höhere Anteile an flüchtigen Bestandteilen enthält. In den flüchtigen Bestandteilen sind auch brennbare Gase enthalten.

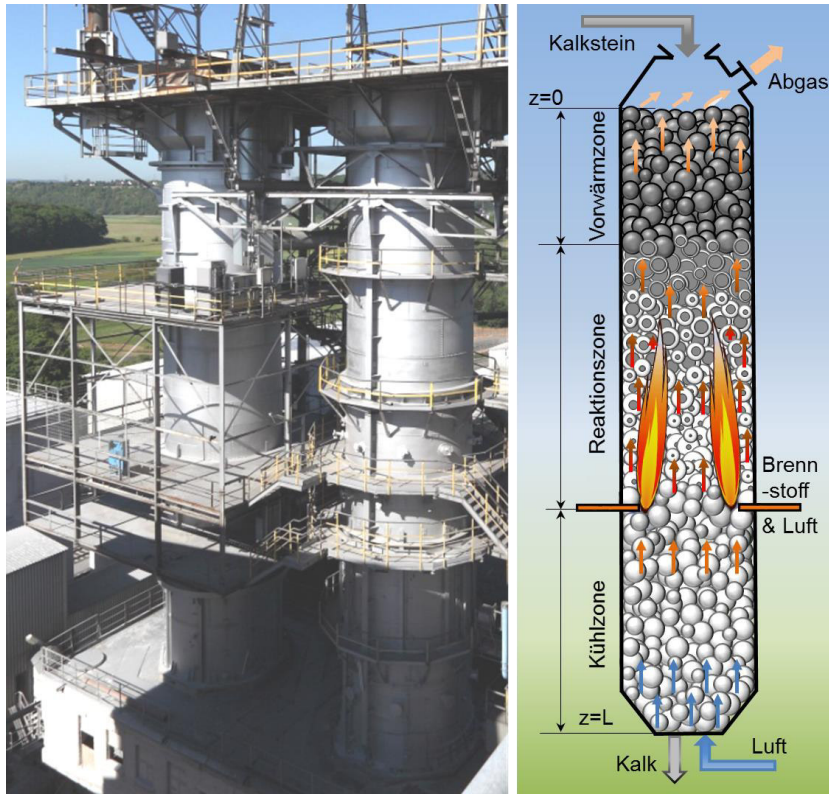


Abbildung 1-6: Schematische Darstellung des Normalen-Schachtofens

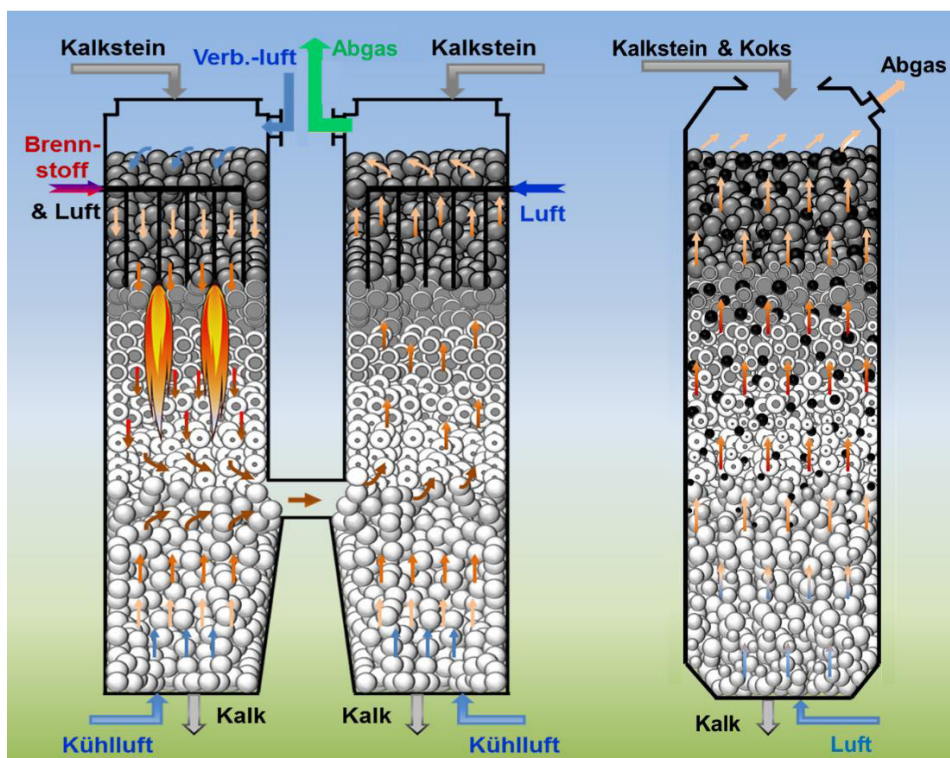


Abbildung 1-7: Schematische Darstellung des GGR-Schachtofens (Links) und des Koksschachtofens (Rechts)

1.3 Problemstellung:

Das Kalkbrennen in Schachtofen ist ein sehr komplexer Prozess, da eine Vielzahl von Parametern maßgebend sind. Diese Parameter sind:

- die Betriebsbedingungen (Durchsatz, Brennstoffmenge, Luftmenge, Art und Zusammensetzung des Brennstoffs, Korngrößenverteilung des Kalksteines und des Brennstoffes, Flammenlänge, Außentemperatur, Windgeschwindigkeit),
- die Ofengeometrie (Durchmesser, Schüttbetthöhe, Länge der Kühlzone beim Normal- bzw. GGR-Schachtofen, Länge der Vorwärmzone beim GGR-Schachtofen, Dicke der Wandschichten),
- Art der Steine (Mittlere Größen, Calcitanteil, Magnesitanteil, Wärmeleitfähigkeit, Reaktionsfähigkeit, Dichte, Porendiffusion, Feuchtigkeit).

Auf Grund der Vielzahl der Parameter ist eine Optimierung des Prozesses oder die Auslegung eines Ofens auf rein empirischem Weg sehr schwierig. Zum einen reagiert der Ofen sehr träge, so dass sich Parameteränderungen erst nach Tagen bemerkbar machen. Zum anderen sind kontinuierliche Messungen in der absinkenden Steinschüttung schwer möglich. Die Messung von axialen Temperaturverläufen ist nur bedingt aussagefähig, da einerseits Ni-Cr-Ni-Thermoelemente (Typ K) oberhalb 1300°C versagen. Demgegenüber sind Messungen oberhalb dieses Temperaturniveaus mit Pt-Rh-Thermoelementen (Typ S) zu kostenintensiv. Andererseits können aufgrund der Bewegungen des Festbettes mit Staubbildung auch Thermoelemente während der Messungen beschädigt werden.

Eine Alternative dafür sind Simulationen, um die Profile der Temperaturen und des Kalkbrennen wiederzugeben. Die axialen Temperaturprofile der Steine und des Gases sind bisher nicht bekannt. Daher kann die Qualität des Kalkes nicht vorhergesagt werden. Insbesondere ist unbekannt, wie die Steingrößenverteilung die Qualität und den Energieverbrauch beeinflusst. Der Druckverlust und die Wärmeverluste durch der Wand können bisher nicht berechnet werden, da der Temperaturverlauf und somit Gasgeschwindigkeit und -dichte nicht bekannt sind.

Jeder Kalkstein reagiert je nach Herkunft und Schicht in der Lagerstätte unterschiedlich. Die dazu passenden Betriebsbedingungen können nicht vorhergesagt werden.

Der Einfluss bei einer Änderung der Brennstoffzusammensetzung ist nicht bekannt. Der Durchsatz kann sich zeitlich bedingt ändern. Die Anpassung des Brennstoffverbrauches zur Einhaltung der Qualität und Optimierung des Energieverbrauches kann nicht vorhergesagt werden.

Zur Modellierung werden viele Stoffeigenschaften benötigt. Die Stoffeigenschaften von Kalkstein und Kalk (Wärmeleitfähigkeit, Porendiffusion, Gleichgewichtsdruck, Reaktionsenthalpie, Reaktionskoeffizient, Emissionsgrad) sind mehrfach untersucht worden (Gouri, Silva). Der Lückengrad, den eine Kalksteinschüttung bildet, ist noch nicht genau genug bekannt (im Gegensatz zu Schüttungen aus Kugeln). Insbesondere ist nicht bekannt, wie Schüttgewicht, Bewegung und Form den Lückengrad beeinflussen.

Zur Modellierung des mischgefeuerten Koksschachtofens ist das Abbrandverhalten der stückigen Koks und Anthrazite noch nicht genau genug bekannt. Insbesondere der Einfluss der Ascheschicht, der Dichte und der Reaktion mit Kohlendioxid ist nicht hinreichend bekannt. Die Verbrennung von Kohlen in Feuerungen sind bereits seit Jahrzehnten Gegenstand vieler Untersuchungen. Hierbei sind die Partikel in der Regel staubförmig und werden im Gleichstrom unter Sauerstoffüberschuss verbrannt. Die Boudouard-Reaktion spielt eine untergeordnete Rolle. Im Schachtofen sind die Partikel stückig und werden im Gegenstrom leicht unterstöchiometrisch oder nahezu stöchiometrisch verbrennt. Hier spielt die Boudouard-Reaktion eine entscheidende Rolle.

Die Öfen werden je nach Bauart unterschiedlich betrieben, so dass für jeden Ofentyp ein passendes Simulationsmodell entwickelt werden muss. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit für jeden der drei Ofenbauarten ein mathematisches Modell entwickelt, mit dem der gesamte Prozess im Ofen simuliert werden kann. Die Modelle bestehen im Wesentlichen aus einem System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen, die auf Energie- und Massenbilanzen beruhen, gekoppelt mit einem diskreten Reaktionsmodell basierend auf dem Kern-Schale-Modell. Mit den berechneten axialen Verläufen der Partikel- und Gastemperaturen sowie der Zersetzung werden auch die Wandverluste und der Druckverlust ermittelt. Des Weiteren ist eine Verbrennungsrechnung auf Basis von Molbilanzen im Prozessmodell implementiert, so dass die Zusammensetzung des Abgases ermittelt wird.

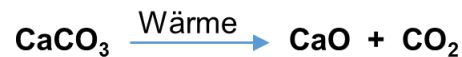
Die Entwicklung eines stabilen Lösungsalgorithmus war sehr langwierig und aufwändig, da die Lage der Zersetzungszone bei jeder Parameteränderung wieder neu ermittelt werden muss. Mit den entwickelten Programmen werden die axialen Verläufe der Kern- und Oberflächentemperatur der Steine, der Gastemperatur und der Kalksteinzersetzung berechnet. Auf deren Basis werden der spezifische Energieverbrauch, der Rest-CO₂-Gehalt, die Austragstemperatur der Steine, die Abgaszusammensetzung (trocken und feucht), die Abgastemperatur, der Druckverlust und die Wandverluste berechnet. Weiterhin werden durch die Simulationsergebnisse einige Probleme des Ofens wie beispielsweise zusätzliche Wärmeverluste durch undichtes Feuerfestmaterial sichtbar. Der Einfluss aller zu Beginn aufgeführten Parameter kann simuliert werden. Die Ergebnisse werden als Darstellungen und Einzelwerte in Excel ausgegeben. Das Programm ist intuitiv aufgebaut, so dass es schnell in Firmen eingesetzt werden kann. Die wirtschaftlichen Vorteile des Programms sind sowohl die Optimierung des Brennprozesses hinsichtlich Energieverbrauch und Produktqualität bei Veränderung des Durchsatzes, der Brennstoffart, der Brennstoffzusammensetzung und der Steinart, als auch die Schulung von Personal.

Kapitel 2

Prozesse in Kalkschachtöfen

2.1 Kalksteinzersetzungsmodell unter Schachtofenbedingungen

Kalkstein wird durch Zufuhr von Wärme in gebrannten Kalk und Kohlendioxid zersetzt.



Bei dieser endothermen Reaktion handelt es sich um einen topochemischen Prozess, das heißt, es bildet sich eine von außen nach innen wandernde Reaktionsfront aus. Die Berechnung der chemischen Umwandlung kann durch das Kern-Schale-Modell beschrieben werden [8,9].

In der Abbildung 2-1 ist das Zersetzungsmodell des kugelförmigen Kalksteinpartikels dargestellt. Die Zersetzungskinetik der Kalksteine hängt einerseits vom Wärme- und Stoffübergang (α und β), der durch den Ofenprozess bestimmt wird, andererseits von den drei Stoffwerten Wärmeleitung durch die poröse Kalkschicht (λ), Porendiffusionskoeffizient (D_p) und Reaktionskoeffizient der CO_2 -Abspaltung (k) ab.

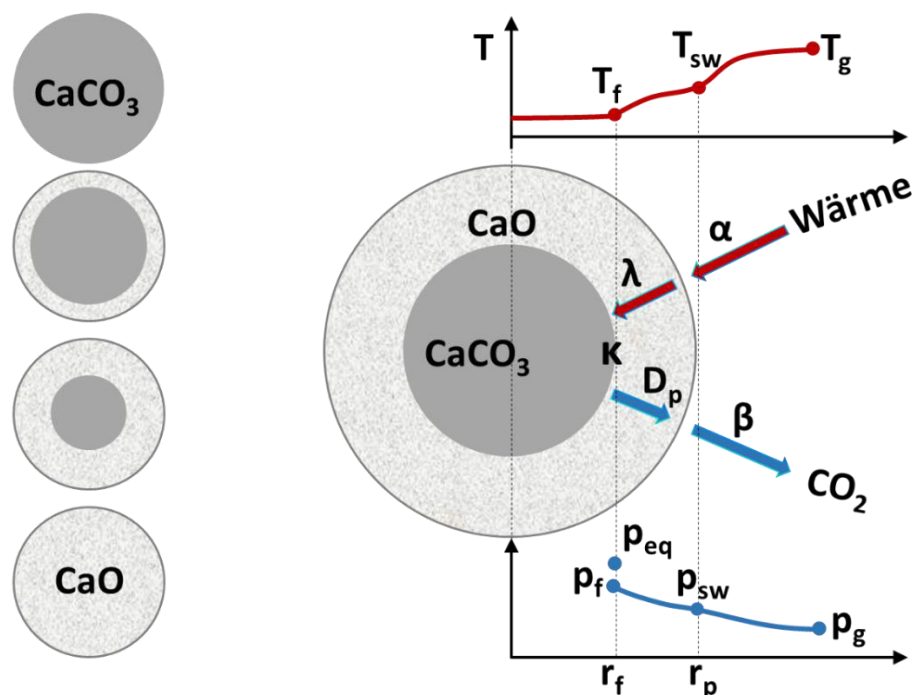


Abbildung 2-1: Zersetzungsmodell des Kalksteinpartikels.

Für den Wärmetransport von der Umgebung zur Reaktionsfront (durch Konvektion und Leitung) gilt

$$\dot{q} = \frac{\lambda}{r_f^2 \cdot \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_p} + \frac{\lambda}{\alpha \cdot r_p^2} \right)} \cdot (T_g - T_f). \quad (2-1)$$

In der Gleichung bedeuten \dot{q} die Wärmestromdichte vom Gas bis zur Partikeloberfläche durch Konvektion und Strahlung bzw. von der Partikeloberfläche bis zur Reaktionsfront durch Leitung, λ die Wärmeleitfähigkeit der Kalkschicht, T_g die Gastemperatur, T_f die Fronttemperatur, α der Wärmeübergangskoeffizient, r_p der Partikelradius und r_f der Radius des noch nicht zersetzten Kalksteinkerns.

Der Stofftransport von der Reaktionsfront zur Umgebung (durch Diffusion und Konvektion) wird berechnet durch

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = \frac{D_p}{r_f^2 \cdot \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_p} + \frac{D_p}{\beta \cdot r_p^2} \right)} \cdot \frac{1}{R_{\text{CO}_2}} \cdot \left(\frac{p_f}{T_f} - \frac{p_g}{T_g} \right). \quad (2-2)$$

In der Gleichung bedeuten \dot{m}_{CO_2} der Massenstrom des Kohlendioxids, β der Stoffübergangskoeffizient, D_p der Porendiffusionskoeffizient in der Kalkschicht, R_{CO_2} die Gaskonstante des Kohlendioxids, p_g und p_f die Partialdrücke des Kohlendioxids im Gas und an der Reaktionsfront.

Für die chemische Zersetzungsreaktion an der Front gilt

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = \frac{k}{R_{\text{CO}_2} \cdot T_f} \cdot (p_{\text{eq}} - p_f). \quad (2-3)$$

k ist der Reaktionskoeffizient der CO_2 -Abspaltung und p_{eq} ist der Gleichgewichtspartialdruck, der angenähert wird durch

$$p_{\text{eq}} = p_{\text{max}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_R}{R \cdot T_f}\right). \quad (2-4)$$

In der Gleichung sind ΔH_R die molare Reaktionsenthalpie, R die Allgemeine Gaskonstante und p_{max} der Frequenzfaktor.

Die Reaktion kann nur stattfinden, wenn eine Gleichgewichtsabweichung $(p_{\text{eq}} - p_f)$ des Drucks vorliegt. Diese ist erfüllt, wenn p_{eq} größer ist als p_f .

Wärme- und Stofftransport sind verbunden durch die Energiebilanz

$$\dot{q} = \Delta H_R \cdot \dot{m}_{\text{CO}_2} \quad (2-5)$$

Der Umwandlungsgrad des Kalksteines X ist definiert als das Verhältnis der Gesamtmasse des umgesetzten CO_2 zur Masse des CO_2 -Gehalts im Kalkstein

$$X = \frac{M_{\text{CO}_2(\text{R})}}{M_{\text{CO}_2(\text{Input})}} = 1 - \left(\frac{r_f}{r_p} \right)^3 \quad (2-6)$$

Der CO_2 -Gehalt im Kalkstein wird aus der Gesamtmasse des Kalksteins $M_{s(\text{Input})}$ und dem CO_2 -Anteil im Kalkstein Y_{CO_2} berechnet

$$M_{\text{CO}_2(\text{Input})} = M_{s(\text{Input})} \cdot Y_{\text{CO}_2} \quad (2-7)$$

Der CO_2 -Anteil Y_{CO_2} wird aus der chemischen Zusammensetzung ermittelt.

Der CO_2 -Gehalt im Stein sinkt durch die Zersetzung. Als Zusammenhang zwischen dem Rest- CO_2 -Gehalt im Kalkstein und dem Umwandlungsgrad des Kalksteins gilt

$$R_{\text{CO}_2, \text{l}} = \frac{M_{\text{CO}_2(\text{Input})} - M_{\text{CO}_2(\text{R})}}{M_{s(\text{Input})} - M_{\text{CO}_2(\text{R})}} = \frac{Y_{\text{CO}_2} \cdot (1 - X)}{1 - Y_{\text{CO}_2} \cdot X} \quad (2-8)$$

2.2 Einflussgrößen des Kalksteines und Kalkes auf den Zersetzungsprozess

Aus der Industrie ist bekannt, dass die Betriebsparameter des Ofens an jeden Standort angepasst werden müssen, um eine bestimmte Qualität des Kalkes gewährleisten zu können. Kalksteine von verschiedener Herkunft liefern unter denselben Ofenbedingungen völlig unterschiedliche Qualitäten. Aus dem Zersetzungsmodell des Kalksteines ist deutlich erkennbar, dass die drei Stoffwerte Wärmeleitung durch die poröse Kalkschicht, Porendiffusionskoeffizient und Reaktionskoeffizient der CO_2 -Abspaltung eine Rolle spielen. Weiterhin sind die spezifische Wärmekapazität und der Emissionsgrad von Bedeutung.

2.2.1 Wärmeleitfähigkeit des Kalksteins und des Kalkes

Die Wärmeleitfähigkeit von Kalkstein ist nur von wenigen Forschern untersucht worden. Silva [10] hat mehrere Experimente mit einem Laser-Flashgerät von NETZSCH (Modell: LFA 427) durchgeführt. Aus den experimentellen Daten, der

spezifischen Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit, wurde die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Abbildung 2-2 zeigt die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Kalksteine im Temperaturbereich bis 600 °C. Es ist zu erkennen, dass alle Steine nahezu dieselbe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Abbildung 2-3 zeigt die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Kalke im Temperaturbereich bis 1200 °C. Aus den Kurven kann abgeleitet werden, dass die Kalkleitfähigkeit vom Ursprung des Kalkes und auch von der Temperatur abhängig ist. Kalk besitzt eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit als Kalkstein. Im Temperaturbereich von 800 °C bis 1200°C variiert die Wärmeleitfähigkeit des Kalkes je nach Herkunft zwischen 0,7 W/m/K und 1,0 W/m/K. Diese Werte sind deutlich höher als die 0,52 W/m/K von Turkdogan [11] im gleichen Temperaturbereich. Sandaka [12] hat die Wärmeleitfähigkeit von 16 verschiedenen Kalken bei unterschiedlichen Temperaturen und Atmosphären bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit variiert zwischen 0,35 W/m/K und 0,8 W/m/K in Abhängigkeit der Kalksteinherkunft. HaiDo [13] hat drei verschiedene Kalksteine bei einer Ofentemperatur von 1000 °C untersucht und eine Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 0,7 W/m/K bis 0,74 W/m/K ermittelt.

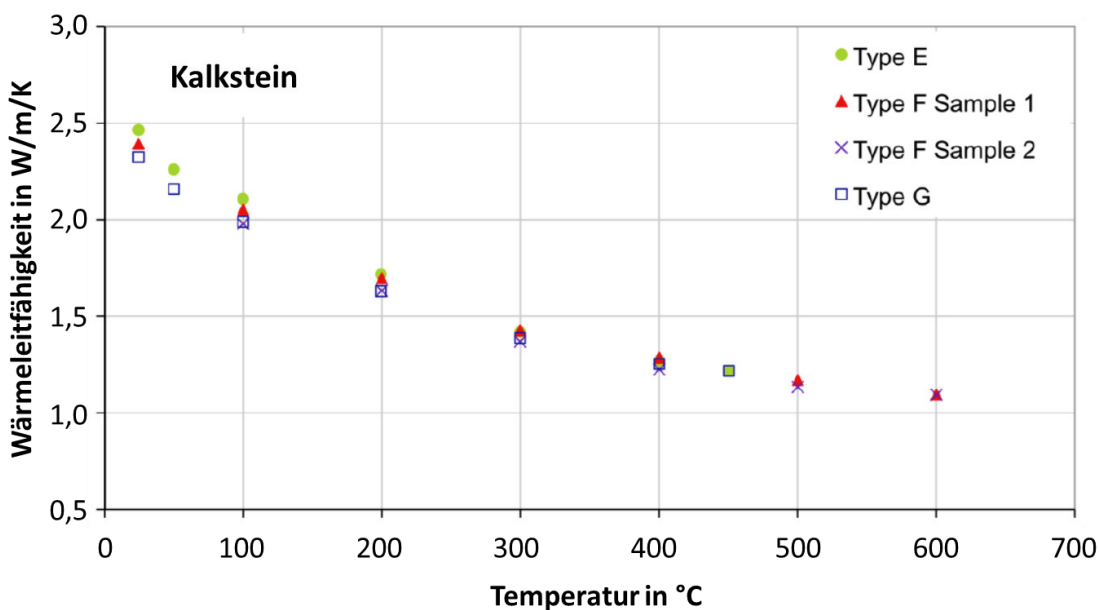


Abbildung 2-2: Variation der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur für verschiedene Kalksteine [10].

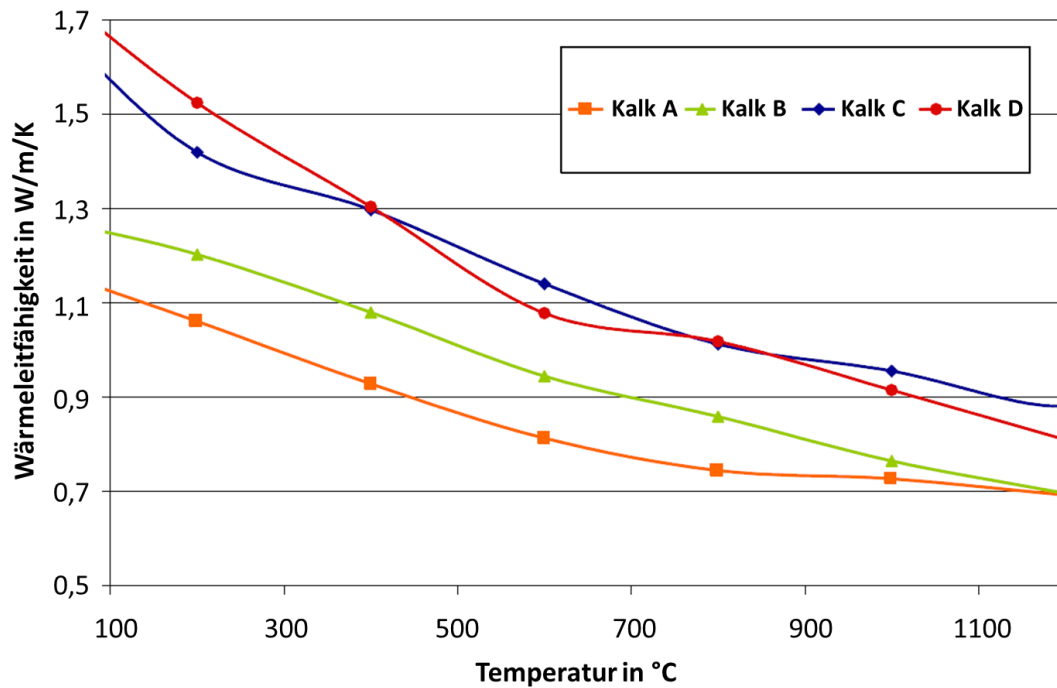


Abbildung 2-3: Variation der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur für verschiedene Kalke [10].

2.2.2 Reaktionskoeffizient der CO₂-Abspaltung

Der Reaktionskoeffizient der CO₂-Abspaltung ist bei niedrigeren Temperaturen wie beispielsweise im GGR-Ofen von Bedeutung. Cheng et al. [14] haben die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für Kalksteine unterschiedlicher Herkunft verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Reaktionskoeffizient je nach Herkunft variiert und seine Werte im Bereich von 0,002 m/s bis 0,01 m/s liegen. Somit kann der Durchschnittswert als 0,006 m/s angenommen werden. Die Abbildung 2-4 zeigt, dass der angenommene Durchschnittswert für den größten Teil der Kalksteine gilt.

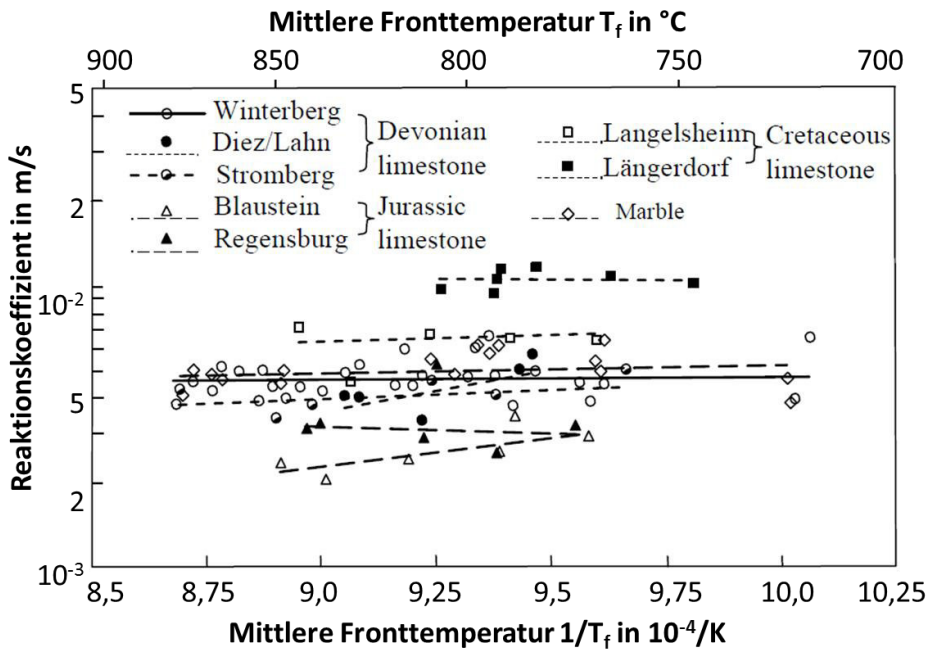


Abbildung 2-4: Reaktionskoeffizienten für Kalksteine unterschiedlicher Herkunft [14].

2.2.3 Porendiffusionskoeffizient

Die Werte der effektiven Porendiffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur sind von Specht [15] in Abbildung 2-5 zusammengefasst. Die Werte aus verschiedenen Quellen sind verstreut und weichen je nach Herkunft erheblich voneinander ab. Sie zeigen aber die gleiche Temperaturabhängigkeit. Diese Abhängigkeit wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$D_p = D_{p,0} \cdot \exp\left(-\frac{160000}{R \cdot T}\right). \quad (2-9)$$

Die starke Temperaturabhängigkeit ist in dem auftretenden Stefanstrom begründet [12]. Als Mittelwert wird $D_{p,0}=630 \text{ m}^2/\text{s}$ eingesetzt [15]. Dieser ergibt einen Wert von $D_p=1,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. HaiDo [13] erhält für seine drei Kalksteinsorten Porendiffusionskoeffizienten von $1,28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $1,63 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ und $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

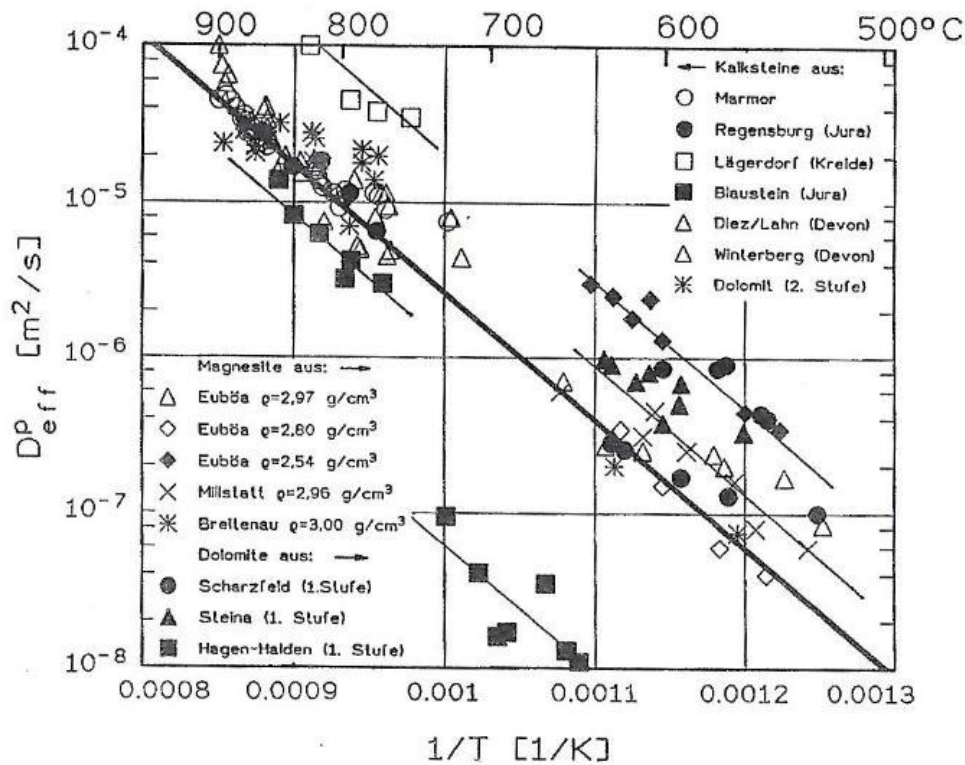


Abbildung 2-5: Porendiffusionskoeffizienten verschiedener Kalksteine [15].

2.2.4 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität beeinflusst die Änderung der Temperatur im Ofen. Silva et al. [16] untersuchten die Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von Kalk und Kalkstein von der Temperatur. Die spezifischen Wärmekapazitäten vier verschiedener Arten von Kalkstein sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 2-5 dargestellt. Die spezifische Wärmekapazität erhöht sich mit der Temperatur. Die Abweichung zwischen den vier verschiedenen Arten von Kalkstein beträgt nur etwa $\pm 0,05$ kJ/kg/K. In der Abbildung ist weiterhin eine schwarze durchgezogene Linie erkennbar. Diese zeigt die in den Handbüchern der Materialeigenschaften von Landolt und Börnstein [17] angegebenen Werte.

Die spezifische Wärmekapazität kann im Bereich $T > 293$ K angenähert werden durch:

$$c_p = c_{p,0} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \tag{2-10}$$

Dabei betragen $T_0 = 473$ K, $c_{p0} = 1,0$ kJ/kg/K und $n = 0,3$.

Daraus folgt die Berechnung der mittleren spezifischen Wärmekapazität mit

$$\bar{c}_p = \frac{1}{T - T_0} \cdot \int_{T_0}^T c_p \cdot dT = \frac{c_{p,0}}{n+1} \cdot \frac{(T/T_0)^{n+1} - 1}{(T/T_0) - 1} \quad (2-11)$$

Diese wird als eine schwarz gestrichelte Linie in Abbildung 2-5 dargestellt.

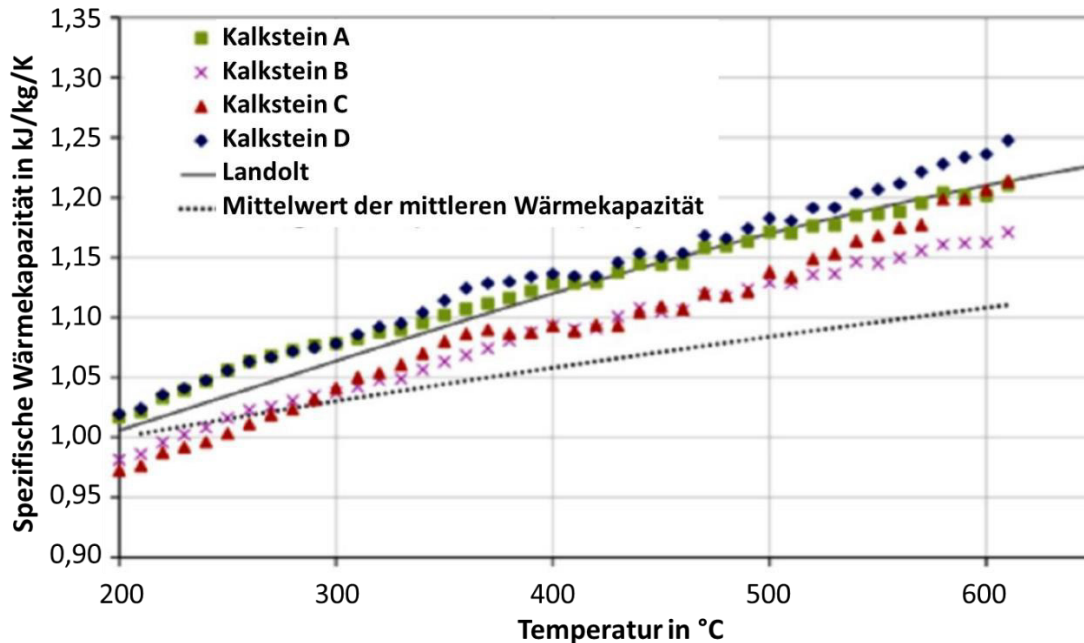


Abbildung 2-5: Durchschnittswerte der tatsächlichen spezifischen Wärmekapazität von Kalksteinen unterschiedlicher Herkunft in Abhängigkeit von der Temperatur [16]

Durchschnittswerte der gemessenen spezifischen Wärmekapazitäten von Kalk unterschiedlicher Herkunft sind in Abbildung 2-6 dargestellt. Es ist erkennbar, dass die spezifische Wärmekapazität des Kalks von der Temperatur nahezu unabhängig ist und von Kalk zu Kalk variiert. Sie liegt im Bereich von 0,8 kJ/kg/K bis 1,0 kJ/kg/K. Somit kann der Durchschnittswert mit 0,9 kJ/kg/K angenommen werden. Der Wert gilt für den größten Teil der Kalke.

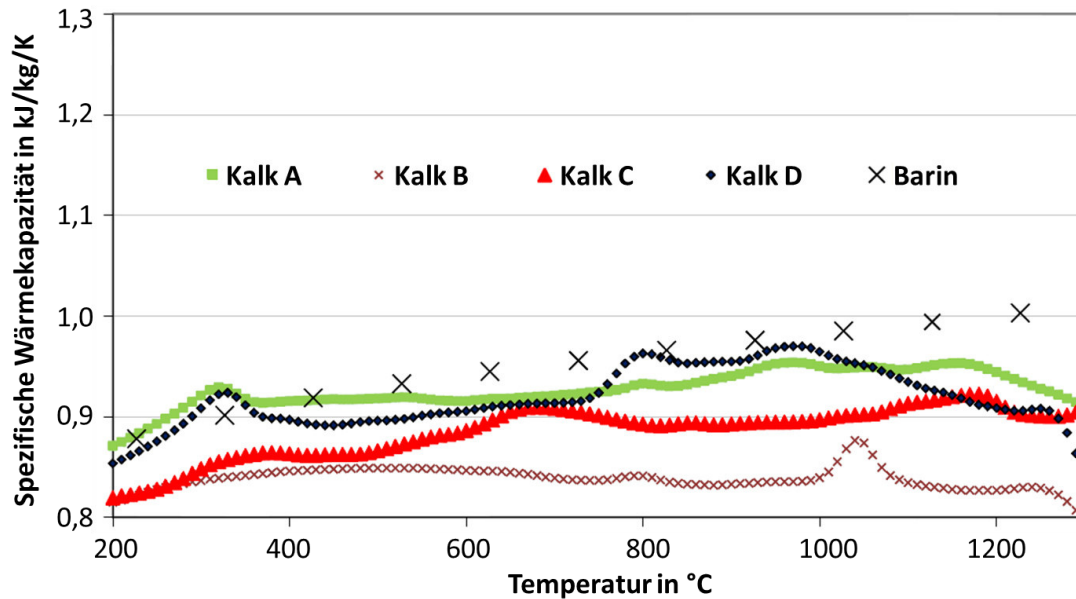


Abbildung 2-6: Durchschnittswerte der tatsächlichen spezifischen Wärmekapazität von Kalk unterschiedlicher Herkunft in Abhängigkeit von der Temperatur [16].

2.2.5 Emissionsgrad des Kalkes

Der Emissionsgrad von Kalk und Kalkstein wird von sehr wenigen Forschern ermittelt. Hild K. und Mitt K. [18] haben einen Kalkemissionsgrad von 0,23 bei 900 °C gemessen. Hills [19] hat den Wert 0,27 bei 832 °C zur Berechnung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten verwendet. Sandaka [12] präsentiert in seiner Arbeit gemessene Werte des Emissionsgrades drei verschiedener Kalke in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese wurden von Bauer [20] ermittelt. Im Temperaturbereich von 800 °C bis 1000 °C ist der Emissionsgrad nahezu konstant. Die verschiedenen Kalke ergeben unterschiedliche Emissionsgrade von 0,35, 0,4 und 0,6.

2.3 Einflussgrößen der Betriebsparameter auf den Zersetzungsprozess

Durch Anpassen der Betriebsparameter wird der Energiefluss und somit der Zersetzungsprozess im Ofen beeinflusst. Durch Änderung der zugeführten Luft-, Brennstoff-, Kalksteinmengen und der Partikelgrößenverteilung wird Einfluss auf die konvektive Wärme- und Stoffübertragung sowie die übertragene Wärme, Strahlung

und Leitung, den Wärmeverlust durch die Ofenwand, den Lückengrad und den Druckverlust genommen. Weiterhin übt die Änderung des Durchsatzes einen direkten Einfluss auf die Verweilzeit im Ofen aus. Diese wird durch die Geschwindigkeit des Schüttbettes beschrieben:

$$w_s = \frac{\dot{V}_s}{1-\psi} \cdot \frac{1}{A} \quad (2-12)$$

In der Gleichung sind ψ der Lückengrad des Schüttbettes, \dot{V}_s der Volumenstrom des Soliden und A die innere Querschnittfläche des Ofens.

2.4 Konvektive Wärme- und Stoffübertragung

Der konvektive Wärmeübergang für jeweilige Partikeldurchmesser wird mit der Nusseltfunktion von Jeschar [21] berechnet

$$Nu_i = 2 + 1,12 \cdot Re_i^{0,5} \cdot Pr^{0,33} \cdot \left(\frac{1-\psi}{\psi} \right)^{0,5} + 0,0058 \cdot Re_i \cdot Pr^{0,4} \quad (2-13)$$

Die Kennzahlen sind wie folgt definiert

$$Nu_i = \frac{\alpha_i \cdot d_i}{\lambda_g} \quad (2-14)$$

die Reynoldszahl

$$Re_i = \frac{w \cdot d_i}{v_g \cdot \psi} \quad (2-15)$$

und die Prandtlzahl

$$Pr = \frac{v_g \cdot \rho_g \cdot c_{p,g}}{\lambda_g} \quad (2-16)$$

Als Geschwindigkeit w wird die Leerrohrgeschwindigkeit verwendet. Diese ist der auf den Querschnitt bezogene Volumenstrom.

Der Volumenstrom sowie die Gasstoffwerte Dichte ρ_g , spezifische Wärmekapazität $c_{p,g}$, Wärmeleitfähigkeit λ_g und Viskosität v_g ändern sich mit der Temperatur und der Zusammensetzung des Gases. Der Grund dafür ist die Zersetzungs- und Verbrennungsreaktion sowie die Luftzahl.

Es wird hier nicht weiter auf die Berechnung der Stoffwerte in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung eingegangen, sondern auf Specht [7] verwiesen.

In der Vorwärm- und Kühlzone wird die instationäre Wärmeleitung in den Steinen mit dem Transientenfaktor χ berücksichtigt

$$\frac{1}{\alpha_{i,ges}} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{d_i/2}{\chi \cdot \lambda_s}, \quad (2-17)$$

wobei für Kugeln $\chi=5$ gilt und λ_s die Wärmeleitfähigkeit der Steine ist.

Für den Stoffübergang gilt aufgrund der Analogie

$$Sh_i = 2 + 1,12 \cdot Re_i^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \cdot \left(\frac{1-\Psi}{\Psi} \right)^{0,5} + 0,0058 \cdot Re_i \cdot Sc^{0,4} \quad (2-18)$$

Die Kennzahlen sind wie folgt definiert

$$Sh_i = \frac{\beta_i \cdot d_i}{D_g} \quad (2-19)$$

und die Schmidtzahl

$$Sc = \frac{v_g}{D_g}. \quad (2-20)$$

2.5 Wärmeübertragung durch Strahlung zwischen den Partikeln

In den Einpartikel-Simulationsmodellen wie bei HaiDo [13] wird angenommen, dass alle Partikel im Querschnitt des Ofens die gleiche Temperatur haben. Somit wird keine Wärme zwischen den Partikeln durch Strahlung in einer Ebene ausgetauscht. Die Strahlung in der vertikalen Richtung wurde vernachlässigt.

In einer dispersen Schüttung haben die Partikel je nach ihrem Durchmesser unterschiedliche Temperaturen, da die konvektive Wärmestromdichte und die Zersetzungsrate von der Partikelgröße abhängig sind. Die genaue Berechnung der Strahlung in einer Schüttung ist sehr kompliziert. Aus diesem Grund wurde ein vereinfachtes Modell zur Berechnung der Strahlung zwischen den Partikeln vorgestellt. Der Strahlungsaustausch zwischen zwei Flächen wird als Basis angenommen. Der übertragene Wärmestrom von der Fläche 1 auf die Fläche 2 wird wie folgt berechnet

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} = \varepsilon_{12} \cdot A_1 \cdot \sigma \cdot (T_1^4 - T_2^4). \quad (2-21)$$

In der Gleichung sind ε_{12} das effektive Strahlungsaustauschgrad, A die Fläche, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Der effektive Strahlungsaustauschgrad wird wie folgt berechnet

$$\varepsilon_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} - 1 + \frac{1}{\varphi_{12}} + \frac{A_1}{A_2} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)}. \quad (2-22)$$

In der Gleichung sind ε der Emissionsgrad und φ_{12} der Sichtfaktor.

Die Schwierigkeit der Berechnung des Strahlungsaustauschs liegt daran, die Sichtfaktoren zu bestimmen. Da die Partikel im Schüttbett nicht gleichmäßig verteilt sind, ist es sehr kompliziert die Verteilung der Oberflächen der verschiedenen Partikelklassen um einen Partikel zu bestimmen.

Da jeder Partikel in dem Schüttbett von Partikeln umgeben ist, hat der Sichtfaktor zwischen jedem Partikel und dem Schüttbett einen Wert von 1. Daher wird vereinfacht angenommen, dass der Sichtfaktor vom Anteil der spezifischen Oberflächen der Steinklassen abhängt.

Die spezifische Oberfläche einer Partikelklasse im Schüttbett beträgt

$$A_i = X_i \cdot O_i \cdot (1 - \psi). \quad (2-23)$$

In der Gleichung sind X die Massenanteile der Steinklassen und O die spezifische Oberfläche der Steine in m^2/m^3 (bei Kugeln $6/d$). Die spezifische Oberfläche aller Partikel im Schüttbett beträgt

$$A_p = \sum X_i \cdot O_i \cdot (1 - \psi). \quad (2-24)$$

Der Sichtfaktor zwischen den Oberflächen zweier Partikelklassen wird wie folgt angenommen

$$\varphi_{jk} = \frac{A_k}{A_p} = \frac{X_k \cdot O_k \cdot (1 - \psi)}{A_p}. \quad (2-25)$$

Somit wird der effektive Strahlungsaustauschgrad im Schüttbett wie folgt berechnet

$$\varepsilon_{jk} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon} - 1 + \frac{\sum X_i \cdot O_i}{X_k \cdot O_k} + \frac{X_j \cdot O_j}{X_k \cdot O_k} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)}. \quad (2-26)$$

Der übertragene Wärmestrom von der Oberflächen der Partikelklasse j auf die Oberflächen der Partikelklasse k wird wie folgt berechnet

$$\dot{Q}_{j \rightarrow k} = \varepsilon_{jk} \cdot A_j \cdot \sigma \cdot (T_j^4 - T_k^4). \quad (2-27)$$

2.6 Wärmeübertragung zwischen der Schüttung und der Ofenwand bzw. den Lanzen

Die Wärmeübertragung zwischen den Partikeln und der Wand sowie zwischen den Partikeln und den Lanzen im GGR-Ofen wird nach Schlünder [22] berechnet. Der Wärmeübergangskoeffizient durch Strahlung zwischen den Partikeln und der Wand wird wie folgt berechnet

$$\alpha_{\text{rad}} = 4 \cdot C_{\text{w,bed}} \cdot T^3 \quad (2-28)$$

mit

$$C_{\text{w,bed}} = \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_p} + \frac{1}{\varepsilon_w} - 1} \quad (2-29)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient durch Leitung wird wie folgt berechnet

$$\alpha_{\text{wp}} = \frac{4 \cdot \lambda_g}{d} \cdot \left[\left(1 + \frac{2 \cdot (1 + \delta)}{d} \right) \cdot \ln \left(1 + \frac{d}{2 \cdot (1 + \delta)} \right) - 1 \right] \quad (2-30)$$

In der Gleichung sind λ_g die Wärmeleitfähigkeit des Gases und δ die Oberflächenrauigkeit der Partikel. Diese muss abgeschätzt werden.

l ist die modifizierte freie Weglänge der Gasmoleküle:

$$l = 2 \cdot \frac{2 - \gamma}{\gamma} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}{\tilde{M}}} \cdot \frac{\lambda_g}{p \cdot (2 \cdot c_{p,g} - R / \tilde{M})} \quad (2-31)$$

p ist der Druck und γ ist der Akkommodationskoeffizient.

Zur Berechnung des Akkommodationskoeffizienten wird vom VDI-Wärmeatlas folgende Gleichung [23] empfohlen

$$\lg \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) = 0,6 - \frac{1000/T + 1}{C} \quad (2-32)$$

Die Größe C hängt von der Molmasse des Gases ab und beträgt für Luft $C=2,8$.

Der gesamte Wärmeübergangskoeffizient zwischen der Schüttung und der Ofenwand bzw. den Lanzen beträgt

$$\alpha_{\text{ws}} = \varphi \cdot \alpha_{\text{wp}} + \alpha_{\text{rad}} \quad (2-33)$$

In der Gleichung ist φ der Flächenbedeckungsgrad mit einem Wert von $\varphi \approx 0,8$.

2.7 Wandverluste

Der örtliche Verlustwärmestrom durch die Ofenwand wird wie folgt berechnet

$$\frac{d\dot{Q}_w}{dz} = 2 \cdot \pi \cdot \frac{T_{g(z)} - T_\infty}{\frac{1}{\alpha_\infty \cdot r_M} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{\lambda_j} \cdot \ln \frac{r_{a,j}}{r_{i,j}} + \frac{1}{\alpha_i \cdot r_M}} \quad (2-34)$$

In dieser Gleichung sind λ_j die Wärmeleitfähigkeiten der Wandschichten, r_i und r_a die Radien der inneren bzw. äußeren Wandschicht j , r_m der äußere Radius des Ofens, α_i der innere Wärmeübergangskoeffizient, α_∞ der Wärmeübergangskoeffizient zwischen der äußeren Ofenwand und der Umgebung und T_∞ die Umgebungstemperatur. Der äußere Wärmeübergangskoeffizient setzt sich aus freier und erzwungener Konvektion (Wind) und Strahlung zusammen.

2.8 Druckverlust

Der Druckverlust ergibt sich aus dem Reibungs- und dem Trägheitswiderstand der Strömung entlang der Schüttbetthöhe. Es existieren verschiedene Gleichungen, mit denen der Druckverlust eines Schüttbettes bestimmt werden kann. Unter anderem sind die Gleichungen von Ergun [24], Brauer [25] und Carman [26] von verschiedenen Forschern überprüft und mit Versuchsergebnissen verglichen [27-29] worden.

Die berechneten Druckverluste durch die Gleichungen von Brauer und Carman sind um ca. 10 % kleiner als die von Ergun. In dieser Dissertation wird die Ergun-Gleichung verwendet, um den Druckverlust zu bestimmen. Die Ergun-Gleichung wird wie folgt beschrieben:

$$\Delta P = \int_{z=0}^L 150 \cdot \frac{(1-\psi)^2}{\psi^3} \cdot \frac{\rho \cdot v \cdot w}{\bar{d}_p^2} \cdot dz + \int_{z=0}^L 1.75 \cdot \frac{1-\psi}{\psi^3} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{\bar{d}_p} \cdot dz \quad (2-34)$$

In der Gleichung sind w die Gasgeschwindigkeit im leeren Schacht, v die kinematische Viskosität und ρ die Dichte des Gases. Alle diese Parameter sind in Abhängigkeit der Gastemperatur entlang der Schüttbetthöhe zu berechnen. Unter Schachtofenbedingungen sind die Trägheitswiderstände (zweiter Term dieser

Gleichung) dominant. Weiterhin ist \bar{d}_p der Sauter-Durchmesser der Partikel. Dieser wird wie folgt berechnet

$$\bar{d}_p = \left[\sum_{i=1}^n \frac{V_i}{V} \cdot \frac{1}{d_i} \right]^{-1} \quad (2-35)$$

In der Gleichung sind V die gesamte Masse bzw. Volumen aller Partikel und V_i die gesamte Masse bzw. Volumen der Partikelklasse i .

2.9 Lückengrad

Der Lückengrad ist ein wichtiger Parameter im Schachtofen. Er beeinflusst den Wärme- und Stoffaustausch, die Verweilzeit und insbesondere den Druckverlust.

Es gibt allerdings wenige Berichte über den Lückengrad im Schachtofen bzw. im bewegten Schüttbett mit realen Steinen.

Aus diesem Grund wird der Lückengrad im Rahmen dieser Arbeit genauer betrachtet. Weiterhin werden im nächsten Kapitel durch Experimente die Einflussgrößen ermittelt.

Kapitel 3

Lückengrad im Schüttbett der Schachtöfen

3.1 Einleitung

Schachtöfen sind im Grunde Schüttbettreaktoren. Schüttbetten sind typischerweise Säulen, die mit einem geeigneten Packungsmaterial gefüllt sind. Dieses ermöglicht einen Fluidfluss von einem Ende zum anderen. Die Kenntnis des Lückengrades innerhalb eines Schüttbettes ist für eine strenge Analyse der Fluidodynamik in diesem Bett unerlässlich. Er beeinflusst den Wärme- und Stoffaustausch, die Verweilzeit und insbesondere den Druckverlust. Weiterhin hat der Lückengrad Einfluss auf die Abgastemperatur und somit auf den Energieverbrauch in den Schachtöfen.

Schüttbettreaktoren werden üblicherweise in der chemischen Industrie verwendet. Sie finden Anwendung bei der Absorption, der Destillation, dem Stripping, der Trennung und bei katalytischen Reaktionen [30]. Schüttbetten werden gebildet, indem lose Schüttgutelemente mit gleichbleibender Form und Größe abgelagert werden. Diese stellen die Eigenschaften der Oberfläche und des Lückengrades bereit, die für vorhersagbare Massentransfervorgänge notwendig sind [31, 32]. Die Schüttbetten sind in vielen Prozessen fest und ihr Material bleibt unverändert.

In Schachtöfen, Kupolöfen und Hochöfen reagiert oder schmilzt das Material des Schüttbetts [33]. Das Schüttbett bewegt sich von oben nach unten. In Schachtöfen für die Kalzination von Kalkstein, Dolomit und Magnesit werden Steine mit Größen zwischen 30 mm und 140 mm eingefüllt. In der Regel ist aber das Verhältnis zwischen den größten und den kleinsten Steinen pro Schachtofen bei ca. 2. Abbildung 3-1 zeigt eine mögliche Partikelgrößenverteilung des Kalksteins im GGR-Ofen. Der Steindurchmesser ist zwischen 60 mm und 130 mm. 70 % der Kalksteine haben allerdings einen Durchmesser zwischen 80 mm und 110 mm.

Die Abbildung 3-2 zeigt ein Foto mit Kalksteinen im Steinlager direkt vor dem Ofen. Auf dem Foto sind Steine mit verschiedenen Formen, wie zum Beispiel scharfkantige, fischige, gerundete und nahezu kugelförmige Steine zu erkennen.

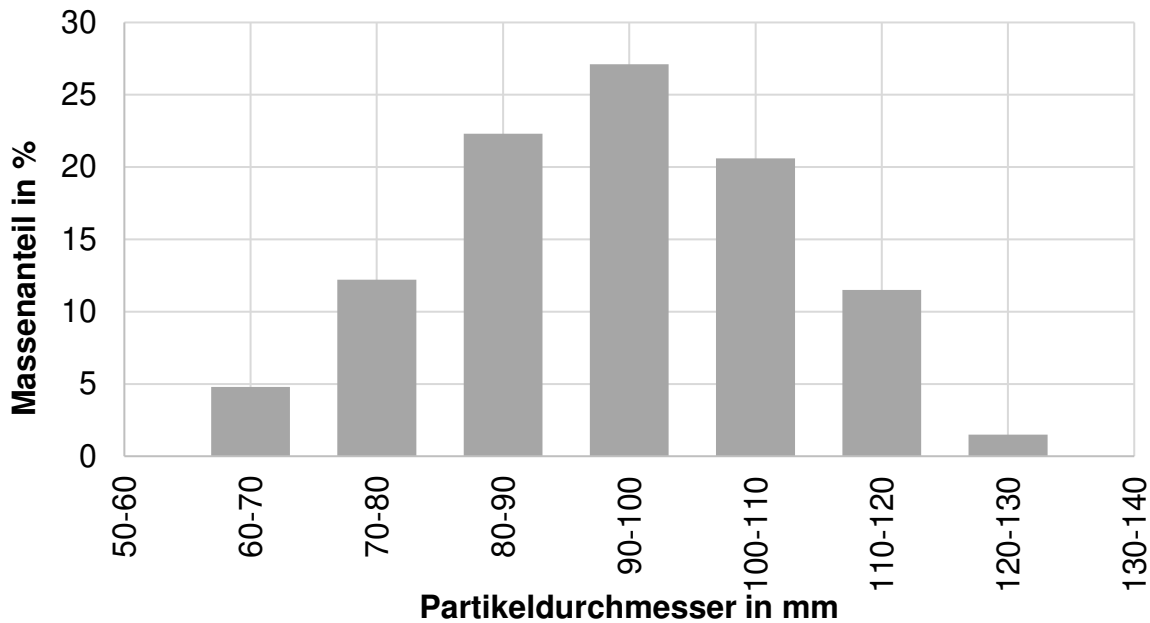


Abbildung 3-1: Mögliche Partikelgrößenverteilung des Kalksteins im GGR- Ofen.



Abbildung 3-2: Foto der Kalksteine im Steinlager direkt vor dem Ofen.

In Hochöfen besteht das Schüttbett hauptsächlich aus Schichten von Koks, Eisenerzpellets, Eisenerzsinter und Kalksteinen. Das Verhältnis zwischen den größten und den kleinsten Steinen pro Schicht beträgt hierbei wieder ca. 2.

In Schachtöfen zum Sintern von Aluminiumoxid werden Pellets, die nahezu kugelförmig sind, mit Größen zwischen 15 mm und 30 mm eingesetzt.

Daher wird in dieser Arbeit der Einfluss der Breite der Steinband vernachlässigt und werden monodisperse bzw. polydisperse Schüttungen mit einem engen Steinband untersucht.

Weiterhin konzentriert sich diese Studie auf den Einfluss

- 1- der Partikelform
- 2- der Bewegung des Schüttguts
- 3- der Schüttbetthöhe

auf den Lückengrad. Dafür wurden Steine unterschiedlicher Form in drei verschiedenen Versuchskonzepten untersucht.

3.2 Lückengrad in der Literatur

Lückengrad Ψ des Schüttbettes wird wie folgt definiert

$$\psi = \frac{\text{Schüttbettvolumen} - \text{Partikelvolumen}}{\text{Schüttbettvolumen}} \quad (3-1)$$

Unregelmäßig geformte Partikel haben immer eine Größenverteilung. Ihr Einfluss ist in Abbildung 3-3 dargestellt. Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit des Lückengrades einer zweifach dispergierten Kugelpackung vom Volumenanteil der feinen Kugeln mit dem Durchmesser Verhältnis d_c/d_f der groben und feinen Kugeln als Parameter [34].

Eine Monodispersion eines zufällig gepackten Kugelbettes hat einen Lückengrad von etwa 0,4. Dieser Wert tritt immer für $d_c/d_f=1$ (monodispers) auf. Wenn das Durchmesser Verhältnis zunimmt, nehmen die kleinen Kugeln in dem Spalt zwischen den groben Kugeln Platz und der Lückengrad nimmt ab. Wenn das Durchmesser Verhältnis kleiner als zwei ist, hat der Volumenanteil einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Lückengrad.

Eine empirische Gleichung zur Bestimmung des tatsächlichen Lückengrades eines Schüttbettes mit einer zufälligen Packung von Kugeln unterschiedlicher Größe (polydispers) wird von Tsotsas [35] vorgestellt

$$\psi = \psi_{\text{mono}} \cdot (1 - 0,259 \cdot \zeta + 0,017 \cdot \zeta^2 - 0,0112 \cdot \zeta^3) \quad (3-2)$$

mit

$$\zeta = \left[\frac{\sum (V_i / d_i^2)}{(\sum V_i / d_i)^2} - 1 \right]^{0,5} \quad (3-3)$$

In der Gleichung sind ψ_{mono} der Lückengrad des monodispersen Schüttbettes, V_i der Volumenanteil der Korngröße i und d_i der zugehörige Durchmesser.

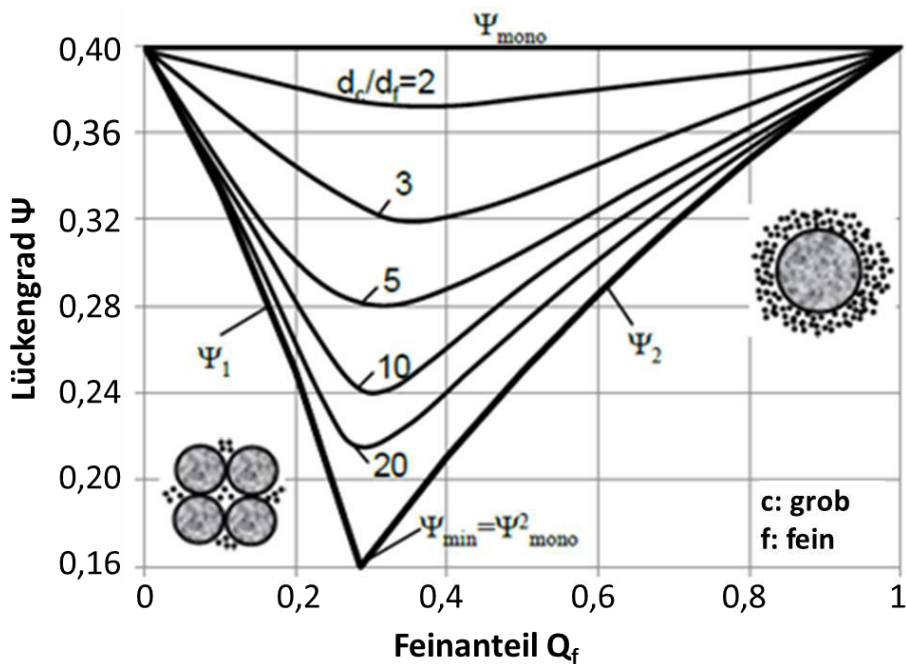


Abbildung 3-3: Lückengrad einer Zweikornschtüttung, Furnas [34].

Der lokale Lückengrad eines Schüttbettes erreicht den Wert eins an der Wand [36]. Daher muss der Durchmesser des gepackten Bettes D viel größer als der Teilchendurchmesser d sein, damit der Wandeinfluss vernachlässigt werden kann. Abbildung 3-4 zeigt den gemessenen Lückengrad eines gepackten Bettes in Abhängigkeit vom Verhältnis D/d [37]. Es ist erkennbar, dass das Verhältnis größer als 10 sein muss, damit der Wandeinfluss vernachlässigt werden kann.

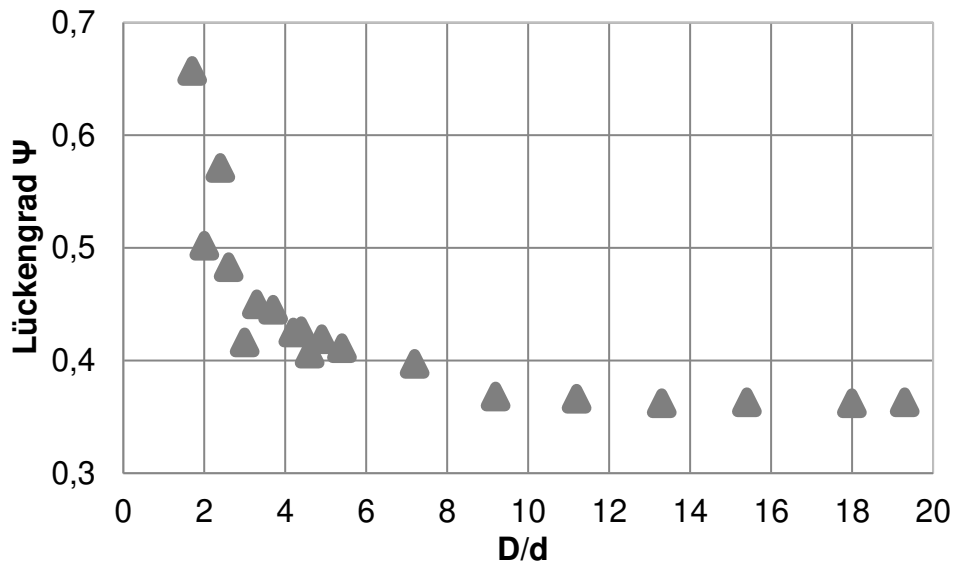


Abbildung 3-4: Lückengrad in Abhängigkeit vom Verhältnis von Schüttbettdurchmesser zu Partikeldurchmesser D/d [37].

Es existieren vier zufällige Packungsarten für Kugeln. Dazu gehören das sehr lose Schüttbett mit einem Lückengrad von $\psi_{\text{mean}} = 0,44$ [38], das lose Schüttbett mit $\psi_{\text{mean}} = 0,40 - 0,41$ [39], das gegossene Schüttbett mit $\psi_{\text{mean}} = 0,39$ [40] und das dichte Schüttbett mit $\psi_{\text{mean}} = 0,36 - 0,38$ [39].

Die verschiedenen Packungsarten können durch Schütteln oder Bewegen des Schüttbettes erreicht werden.

In der Literatur gibt es wenige Informationen über den Einfluss der Partikelform der Steine auf den Lückengrad. In einer früheren Studie von Allen et al. [41, 42, 43] werden erste Informationen zum Einfluss der Partikelform gegeben. Allen et al. untersuchten den Einfluss der Partikelform auf den Druckverlust im Schüttbett. Der Lückengrad wurde daher experimentell ermittelt.

In der Tabelle 3-1 sind die Ergebnisse der Experimente zusammengefasst. Kugeln haben einen Lückengrad zwischen 0,36 und 0,40. Sandbedeckte Kugeln haben 10% höhere Werte. Zerkleinerte Gesteinspartikel haben einen Wert zwischen 0,42 und 0,47. Diese Werte sind signifikant höher als diejenigen von Kugeln. Die Form der zerkleinerten Gesteinspartikel ist der Form der Kalksteine am ähnlichsten. Die größeren Gesteinspartikel haben einen geringeren Wert als die kleinen Gesteinspartikel bei Allen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Form der Partikel eindeutig einen Einfluss hat. Daher wird in dieser Studie der Einfluss genauer untersucht.

Tabelle 3-1: Lückengrad verschiedener Materialien (Allen et al.)

Partikelbeschreibung	\bar{d} [mm]	Lückengrad ψ
Kugel (Glasmurmeln)	15,8	0,36; 0,38; 0,39; 0,4
Sandbedeckte Kugeln	16,2	0,43-0,44
Würfel (Holz)	16,2	0,37; 0,43
Zerkleinerter Rock-Hornfels 13 mm	7,8	0,44; 0,45; 0,46; 0,47
Zerkleinerter Rock-Hornfels 26 mm	24,4	0,42

3.3 Einfluss der Partikelform auf den Lückengrad

Die Form der im Schachtofen verwendeten Kalksteine hängt vor allem von den Aufbereitungsverfahren im Steinbruch und den Zerkleinerungsverfahren ab. Die Steine könnten, wie Abbildung 3-2 zeigt, scharfkantig, fischig, gerundet oder nahezu kugelförmig sein. Die Breite des Steinbandes wird in der Regel durch zwei Siebe festgelegt. Das Verhältnis zwischen dem Durchmesser der beiden Siebe beträgt ca. 2.

3.3.1 Beschreibung der experimentellen Ermittlung des Lückengrades

Zur Herstellung des Schüttbettes wurde ein Stahlbehälter mit einem Innendurchmesser von $D=265$ mm und einer Höhe von $H=300$ mm verwendet. Das Volumen V_b betrug 16550 cm³. Der Behälter wurde mit den Partikeln gefüllt. Das Gesamtpartikelvolumen V_p wurde durch Messen der Gesamtmasse M_p der Partikel bestimmt. Nach Gl. (3-1) kann der Lückengrad berechnet werden

$$\psi = \frac{V_b - V_p}{V_b} = \frac{V_b - \frac{M_p}{\rho_p}}{V_b} \quad (3-4)$$

Die Dichte ρ_p der Teilchen wurde im Labor mit einer Genauigkeit von $\pm 0,003$ g/cm³ gemessen. In Tabelle 3-2 ist die Dichte aller verwendeten Materialien zusammengefasst. Es wurden verschiedene Steine untersucht. Dazu zählten Steine mit scharfen Kanten, weiße Steine mit gerundeten Ecken, eine Mischung aus verschiedenen Steinen (scharfkantige, gerundete und fischige Steine), nahezu kugelförmige Klinkerperlen, Glaskugeln und Kalksteine.

Die Glaskugeln dienen als Referenz. Die verwendeten Steine wurden so gesiebt, dass das Verhältnis zwischen den größten und den kleinsten Steinen ca. 2 beträgt. Das Verhältnis zwischen dem Innendurchmesser des Stahlbehälters und dem Partikeldurchmesser D/d ist deutlich über 10.

Tabelle 3-2: Dichte und Durchmesser der verwendeten Materialien.

Material	Durchmesser d [mm]	Dichte [g/cm ³]
Kalkstein	8~16	2,74
Zerkleinerte Steine mit scharfen Kanten	16~22	2,95
	10~16	2,89
Weißer Steine mit gerundeten Ecken	8~16	2,80
Mischung aus verschiedenen Steinen	8~16	2,56
Nahezu kugelförmige Klinkerperlen	5~10	2,52
	2~5	2,38
Glaskugeln	2; 3; 4; 5	2,56

Abbildung 3-5 zeigt ein Foto der mit Glaskugeln, zerkleinerte Steine und Kalksteinen gefüllten Testsäulen. In Abbildung 3-6 sind Fotos der verwendeten Materialien dargestellt.

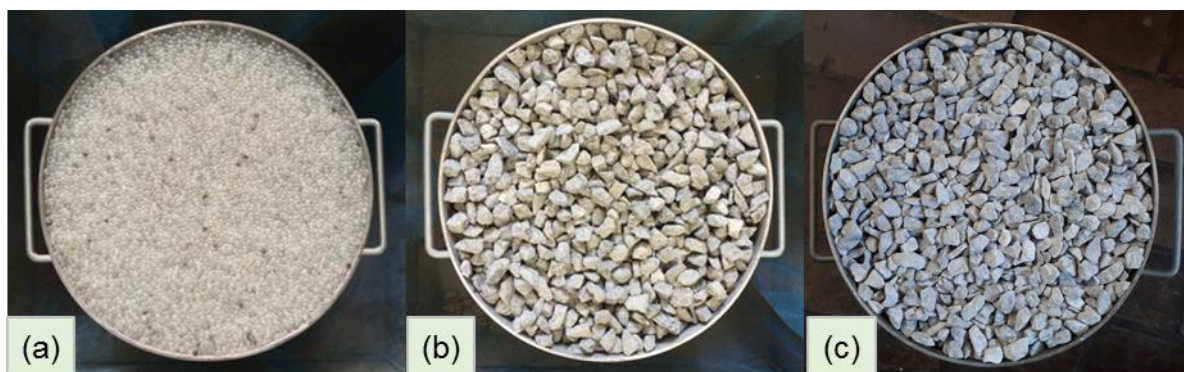


Abbildung 3-5: Foto der mit (a) Glaskugeln, (b) Zerkleinerte Steine und (c) Kalksteinen gefüllten Testsäulen.

Der Lückengrad wurde für zwei Fälle bestimmt. Im ersten Fall wurde die Säule langsam und ruhig eingefüllt. Beim zweiten Fall wurde die Säule während des Einfüllens stark geschüttelt. Daher wurden zwei Griffe in der Nähe der Oberkante der Säule platziert, wie auf den Fotos zu sehen ist.

Der Lückengrad einer definierten bestimmten Partikelprobe wird viermal gemessen und der Durchschnittswert dieser vier Werte wird als der Endwert angenommen.



Abbildung 3-6: Fotos der verwendeten Materialien.

3.3.2 Lückengrad der Schüttbetten aus Glaskugeln

Wie bereits erwähnt, gibt es in der Literatur weniger Informationen über den Lückengrad in Schüttbetten aus Steine als die von Kugeln. Um die Ergebnisse der Untersuchung zu überprüfen, wurden zuerst Versuche mit Glaskugeln durchgeführt. In Tabelle 3-3 sind die Messergebnisse für die 4 mm Glaskugeln für die normale Packung und die geschüttelte Packung zusammengefasst. Jeder Test wurde vier Mal durchgeführt. Die Abweichung zwischen dem ermittelten Leeranteil beträgt nur ca. 0,002 mit ca. 0,5%. Der Lückengrad des losen Schüttbettes beträgt 0,394. Nach dem Schütteln verringerte sich die Höhe des Bettes um etwa 5%. Dies führt zu einem Lückengrad (gemäß Gleichung 1) von nur 0,362, was etwa 9% niedriger ist. Im Folgenden werden nur der Durchschnittswert der vier Wiederholungen und die maximale Abweichung dargestellt.

Tabelle 3-3: Lückengrad der Glaskugeln mit einem Durchmesser von 4 mm.

		Gesamt- masse $M_{p,T}$	Gesamt- volumen $V_{p,T}$	Lückengrad ψ	Mittlerer Lückengrad $\bar{\psi}$
		[g]	[cm ³]	-	-
Ohne Schütteln	I	25690	10035	0,392	0,394±0,002
	II	25587	9995	0,395	
	III	25520	9969	0,396	
	IV	25637	10015	0,393	
Mit Schütteln	I	26933	10521	0,363	0,362±0,001
	II	26960	10531	0,362	
	III	26912	10513	0,363	
	IV	26982	10540	0,362	

In Tabelle 3-4 sind alle Ergebnisse für die Glaskugeln zusammengefasst. Sie enthält eine monodisperse Packung von 4 mm und 2 mm Kugeln, zwei doppelt dispergierte Packungen von 2 mm und 4 mm Kugeln und zwei poly-disperse Packungen von Kugeln zwischen 2 mm und 5 mm. Die Massenanteile sind angegeben. Zunächst werden die Lückengrade ohne Schütteln diskutiert. Die monodispersen Packungen haben einen Wert von ca. 0,394. Dieser Wert ist sehr nah an dem häufig genannten Lückengrad von 0,4 in losen Kugelpackung. Wenn nur 11% der 2 mm Partikel zum 4

mm Partikel hinzugefügt werden, sinkt der Lückengrad auf 0,391. Wenn die zweifach dispergierte Packung 50% jeder Größe aufweist, wird der Lückengrad mit 0,388 kleiner. In der polydispersen Packung nimmt der Lückengrad weiter auf 0,384 ab. Das bedeutet, dass der Lückengrad der polydispersierten Packung 2,5% niedriger ist als der der monodispersierten Packung. Dies stimmt mit den theoretischen Ergebnissen von Abbildung 1 überein, die vorhersagt, dass der Lückengrad einer bi- und polydispersen Packung nur geringfügig abnimmt, wenn das Verhältnis der Durchmesser kleiner als zwei ist. Nach dem Schütteln der Kugelpackung nimmt die Höhe und damit ihr Volumen um etwa 5,5% ab. Dies führt zu einer Verringerung des Lückengrades von etwa 9,7%. Dabei zeigt sich, dass das Schütteln den Lückengrad viel stärker beeinflusst als die Höhe der Packung.

Tabelle 3-4: Lückengrad der Glaskugeln.

Durchmesser d [mm]	Massenanteil [%]	Lückengrad $\bar{\Psi}$		Einfluss des Schüttelns auf	
		Ohne Schütteln	Mit Schütteln	Volumen des Schüttbettes S_v [%]	Lückengrad S_Ψ [%]
4	100	0,394±0,002	0,362±0,001	5,3	8,8
2	100	0,393±0,002	0,362±0,002	5,1	8,6
2 4	11 89	0,391±0,001	0,358±0,002	5,4	9,2
2 4	50 50	0,388±0,001	0,355±0,001	5,4	9,3
2 3 4 5	25 25 25 25	0,384±0,001	0,352±0,002	5,2	9,1
2 3 4 5	27 40 21 12	0,385±0,001	0,351±0,002	5,5	9,7

3.3.3 Lückengrad der Schüttbetten aus zerkleinerten Steinen mit scharfen Kanten

Um eine monodisperse Schüttung aus den zerkleinerten Steinen mit scharfen Kanten zu bilden, wurden diese zuerst in vier engen Klassen gesiebt. Dazu zählen die Klassen 10 mm -13 mm, 13 mm -16 mm, 16 mm -19 mm und 19 mm -22 mm.

Jede der vier Klassen wurde separat untersucht. In Tabelle 3-5 sind die Messergebnisse für die monodispersen Schüttungen für die normale und geschüttelte Packung zusammengefasst. Es wurden weiter jeweils vier Messungen durchgeführt. Der Lückengrad der losen monodispersen Packung liegt über 0,47. Die kleineren Partikel haben einen Wert von 0,482 und die größeren Partikel einen Wert von 0,496. Diese Werte liegen deutlich über den bekannten Werten für Kugeln und auch über den Werten von Allen et al. [42, 43, 44]. Nach dem Schütteln verringerte sich die Höhe und die Dichte des Schüttbettes stieg. Dies führt zu einem Lückengrad von nur noch ca. 0,41, was etwa 20 % niedriger ist als der von dem losen Schüttbett.

Tabelle 3-5: Lückengrad der monodispersen Schüttung aus den zerkleinerten Steinen mit scharfen Kanten.

Durchmesser d [mm]	Lückengrad $\bar{\Psi}$		Einfluss des Schüttelns auf	
	Ohne Schütteln	Mit Schütteln	Volumen des Schüttbettes S_v [%]	Lückengrad S_Ψ [%]
10-13	0,482±0,002	0,410±0,003	13,9	17,6
13-16	0,481±0,003	0,405±0,001	14,6	18,8
16-19	0,495±0,001	0,414±0,004	16,0	19,6
19-22	0,496±0,005	0,406±0,002	17,9	22,2

Der Kalkstein, der für den Schachtofen vorbereitet wird, hat in der Regel einen großen Anteil an scharfkantige Steine. Deswegen wurden weitere bi-disperse und poly-disperse Packungen aus den zerkleinerten Steinen mit scharfen Kanten untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3-6 zusammengefasst. Zuerst wird der Hohlraumanteil ohne Schütteln diskutiert. Die bi-dispersen Packungen 1 und 2 haben weiterhin ein enges Kornband und nahezu denselben Lückengrad wie von den monodispersen Packungen. Die bi-dispersen Packungen 3 bis 5 haben ein breiteres Kornband. Das Größenverhältnis zwischen den größten und den kleinsten Teilchen beträgt etwa zwei. Der Lückengrad sinkt. Das Kornband der poly-dispersen Packungen 6 und 7 hat dieselbe Kornbandbreite, weisen aber einen höheren Lückengrad als die bi-dispersen Packungen auf. Nach dem Schütteln sinkt der Lückengrad aller Packungen auf ca. 0,4. Ausnahme hierbei ist Packung 2.

Das Schütteln verringert den Lückengrad des Schüttbettes um 17 % bis 20 %.

Tabelle 3-6: Lückengrad der Schüttung aus den zerkleinerten Steinen mit scharfen Kanten.





	d [mm]	Massenanteil [%]	Lückengrad $\bar{\Psi}$		Einfluss des Schüttelns auf	
			Ohne Schütteln	Mit Schütteln	Volumen des Schüttbettes S_v [%]	Lückengrad S_ψ [%]
1	10-13	50	0,479±0,001	0,394±0,004	16,3	21,6
	13-16	50				
2	16-19	50	0,494±0,003	0,422±0,004	14,2	17,1
	19-22	50				
3	10-13	50	0,464±0,003	0,392±0,002	13,4	18,4
	19-22	50				
4	10-13	20	0,476±0,004	0,401±0,001	14,3	18,7
	19-22	80				
5	10-13	80	0,466±0,001	0,393±0,001	13,7	18,6
	19-22	20				
6	10-13	25	0,482±0,001	0,409±0,005	14,1	17,8
	13-16	25				
	16-19	25				
	19-22	25				

3.3.4 Lückengrad der Schüttbetten aus Klinkerperlen, Kies und einer Mischung aus verschiedenen Steinen

Der Kalkstein, der für den Schachtofen vorbereitet wird, hat neben den scharfkantigen Steinen auch andere Steinformen. Einige Steine haben eine etwas gerundete Form, andere sind fischig. Deswegen wurden weitere Packungen aus verschiedenen Steinen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-7 zusammengefasst. Die kleinen Klinkerperlen haben einen Wert von 0,410 und größere Klinkerperlen einen Wert von 0,419. Hier ist der Trend ähnlich wie bei den scharfkantigen Steinen erkennbar. Kleine Teilchen weisen einen geringfügig geringeren Lückengrad als größere Teilchen auf.

Der Kies hat einen etwas höheren Wert von 0,422. Ein loses Schüttbett aus einer Mischung verschiedener Steine mit einem Anteil fischiger flacher Steine hat einem Wert von 0,44. Diese sind deutlich niedriger als die Lückengrade der scharfkantigen Steine. Nach dem Schütteln sinkt der Lückengrad aller Packungen deutlich. Das Schütteln verringert den Lückengrad des Schüttbettes um 15 % bis 20 %.

Tabelle 3-7: Lückengrad der Schüttung aus verschiedenen Materialien

Partikel	d [mm]	Lückengrad $\bar{\Psi}$		Einfluss des Schüttelns auf	
		Ohne Schütteln	Mit Schütteln	Volumen des Schüttbettes S_v [%]	Lückengrad S_ψ [%]
	2-5	0,410±0,001	0,341±0,003	11,7	20,2
	5-10	0,419±0,005	0,363±0,003	9,6	15,4
	8-16	0,422±0,005	0,357±0,001	11,2	18,2
	8-16	0,440±0,003	0,370±0,002	12,5	18,9

3.3.5 Lückengrad der Schüttbetten aus Kalkstein

Zerkleinerte Kalksteine aus der Kalkindustrie wurden verwendet. Die Kalksteine haben einen Durchmesser zwischen 6 mm und 12 mm. Diese Steine werden normalerweise im Drehofen zersetzt. Um eine monodisperse Schüttung aus den zerkleinerten Steinen zu bilden, wurden diese zuerst in zwei engen Klassen, 6 mm-9 mm und 10 mm-12 mm, gesiebt. Jede der zwei Klassen wurde separat untersucht. In Tabelle 3-8 sind die Messergebnisse für die normale und geschüttelte Packung zusammengefasst.

Der Lückengrad der losen monodispersen Packung liegt bei 0,46. Dieser Wert liegt unter den Werten für Steine mit scharfen Kanten und über den Werten der anderen Steine. Nach dem Schütteln verringerte sich die Höhe und die Dichte des Schüttbettes stieg. Dies führt zu einem Lückengrad von nur noch ca. 0,38. Damit liegt der Wert etwa 19 % niedriger als der von dem losen Schüttbett.

Aus den zerkleinerten Kalksteinen wurden weitere bi-disperse Packungen untersucht. Die losen bi-dispersen Packungen 1 bis 3 besitzen einen Lückengrad von ca. 0,45. Nach dem Schütteln sinkt der Lückengrad aller Packungen auf ca. 0,38. Das Schütteln verringert den Lückengrad des Schüttbettes um 19 %.

Tabelle 3-8: Lückengrad der Schüttung aus Kalkstein.

	d [mm]	Massen- anteil [%]	Lückengrad $\bar{\Psi}$		Einfluss des Schüttelns auf	
			Ohne Schütteln	Mit Schütteln	Volumen des Schütt- bettes S_v [%]	Lückengrad S_ψ [%]
1	8-12	100	0,461±0,004	0,386±0,004	13,9	19,4
2	12-16	100	0,465±0,005	0,388±0,003	14,4	19,8
3	8-12	50	0,454±0,003	0,382±0,003	13,2	18,8
	12-16	50				
4	8-12	20	0,452±0,004	0,381±0,004	13	18,6
	12-16	80				
5	8-12	80	0,453±0,002	0,378±0,003	13,7	19,8
	12-16	20				

3.4 Einfluss der Bewegung des Schüttbettes auf den Lückengrad

Zur Herstellung des Schüttbettes wurde in diesem Schritt eine zylindrische Säule mit einem durch einen Kegel verengten Boden verwendet. Abbildung 3-7 zeigt die Versuchssäule. Der Zylinder hat eine Höhe H_1 von 45 cm und einen inneren Durchmesser von 12,3 cm. Der Kegel hat einen inneren oberen Durchmesser von 12,3 cm und einen inneren unteren Durchmesser von 4,8 cm. Die Säule hat eine Gesamthöhe H_2 von 56 cm. Das Volumen der Säule mit $V_b=5925,5 \text{ cm}^3$ wird aus der Geometrie berechnet. Um den Partikelfluss in der Säule zu kontrollieren, wurde eine Holzbasis mit einem Hebel und einem Stopper entworfen. Der Hebel wird nach unten bewegt, um den Partikelfluss durch die Säule zu ermöglichen, bzw. nach oben bewegt, um den Partikelfluss zu stoppen. Wie im vorherigen Abschnitt wird das Gesamtpartikelvolumen V_p durch Messen der Gesamtmasse M_p der Partikel bestimmt. Der Lückengrad kann nach Gl. (3-4) berechnet werden.

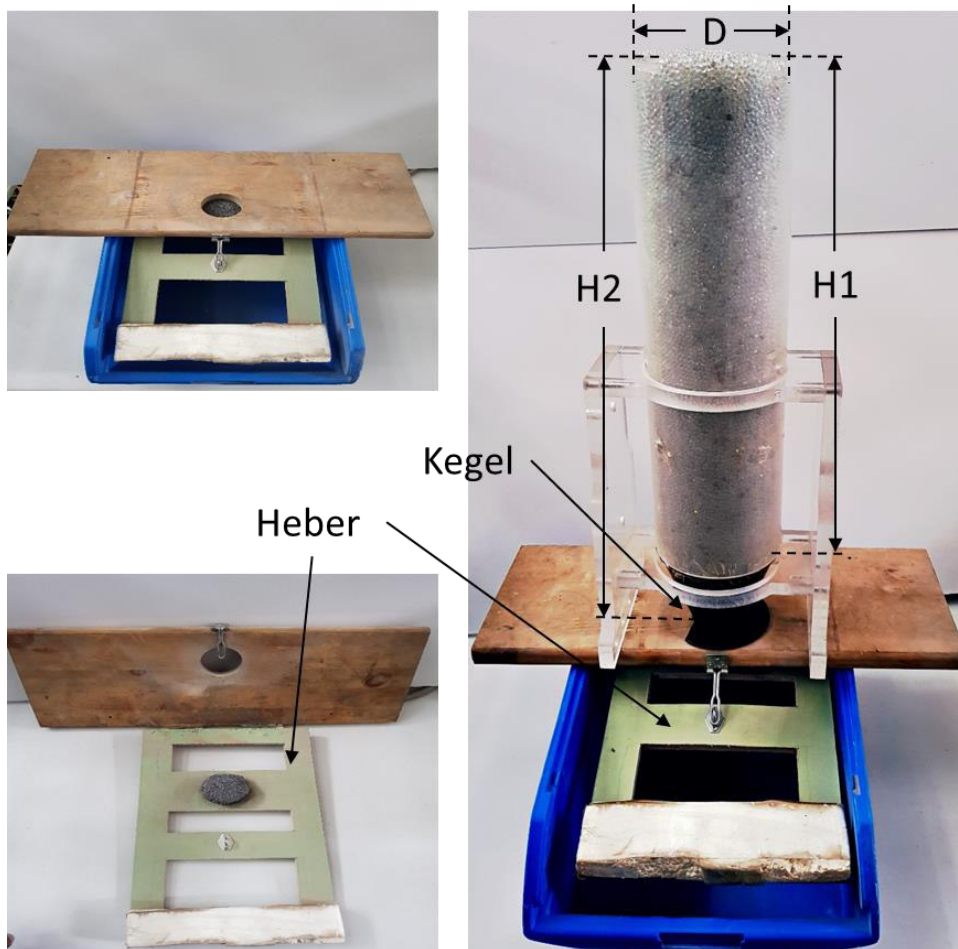


Abbildung 3-7: Darstellung der Versuchssäule.








Für diese Experimente wurden dieselben Materialien wie aus dem vorherigen Abschnitt verwendet. Aufgrund des kleineren Durchmessers der Säule wurden die Steine nochmal gesiebt. Alle Steine, die größer als 12 mm sind, wurden entfernt, um das Verhältnis zwischen dem Innendurchmesser der Säule und dem Partikeldurchmesser D/d größer als 10 zu erreichen.

Der Lückengrad wurde für zwei Fälle bestimmt. Im ersten Fall wurde die Säule langsam und ruhig gefüllt. Im zweiten Fall wurde die Säule während des Einfüllens stark geschüttelt. Für jede der zwei Fälle wurde der Lückengrad viermal berechnet. Der erste Lückengrad Ψ_1 ist der Lückengrad der gefüllten Säule. Danach wird der Hebel immer wieder für kurze Zeit geöffnet, um die Bewegung der Steine nach unten zu ermöglichen. Der zweite ermittelte Lückengrad Ψ_2 ist der Lückengrad der zu 75 % gefüllten Säule. Der Dritte Ψ_3 ist der Lückengrad der nur noch zu 50 % gefüllten Säule. Danach wird die Säule wieder gefüllt. Der Hebel wird immer wieder für kurze Zeit geöffnet und die Säule ständig aufgefüllt. Dies wurde so lange wiederholt, bis alle

ursprünglichen Steine in der Säule ersetzt waren. Der vierte ermittelte Lückengrad Ψ_4 ist der Lückengrad der am Ende des Versuches gefüllten Säule. Jeder Versuch wurde viermal wiederholt. Der Durchschnittswert der vier ermittelten Lückengrade wird als der Endwert angenommen.

Zunächst werden die Lückengrade ohne Schütteln diskutiert. Diese sind in der Tabelle 3-9 zusammengefasst. Der Lückengrad am Anfang der Messung Ψ_1 ist etwas höher als der gemessene Wert im vorherigen Abschnitt. Der kleinere Durchmesser der Säule könnte der Grund dafür sein. Die Werte von Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 und Ψ_4 sind nahezu gleich. Die Bewegung in der Säule hat kaum Einfluss auf den Lückengrad der losen Schüttung.

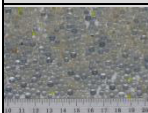






Tabelle 3-9: Lückengrad der losen Schüttung aus verschiedenen Materialien

Partikel	d [mm]	Lückengrad $\bar{\Psi}$			
		Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4
	4	0,403±0,003	0,401±0,003	0,401±0,003	0,401±0,003
	2-5	0,428±0,002	0,414±0,003	0,416±0,004	0,417±0,003
	5-10	0,429±0,005	0,421±0,003	0,420±0,004	0,422±0,004
	8-12	0,436±0,003	0,433±0,003	0,435±0,003	0,430±0,003
	8-12	0,452±0,003	0,450±0,004	0,448±0,003	0,449±0,003
	10-12	0,505±0,005	0,496±0,004	0,489±0,003	0,492±0,002
	8-12	0,466±0,003	0,462±0,004	0,462±0,003	0,460±0,003

Die Lückengrade der am Anfang geschüttelten Schüttung sind in der Tabelle 3-10 zusammengefasst. Der Lückengrad am Anfang der Messung Ψ_1 ist hier auch etwas höher als der gemessene Wert im vorherigen Abschnitt. Allerdings ist hier ein deutlicher Einfluss der Bewegung in der Säule zu erkennen. Der Lückengrad Ψ_2 ist bei allen Materialien höher als Ψ_1 . Ψ_2 der Glaskugeln ist mit 0,381 um 4 % höher als Ψ_1 .

Ψ_2 der Steine mit scharfen Kanten ist mit 0,436 um 6 % höher als Ψ_1 . Weiterhin sind die Werte von Ψ_3 höher als die Werte von Ψ_2 . Der Lückengrad Ψ_4 ist nahezu identisch mit dem Lückengrad Ψ_4 aus der Tabelle 3-9. Die Bewegung in der Säule lockert die dichte Schüttung. Der Lückengrad am Ende der Messung ist nahezu gleich dem Lückengrad der losen Schüttung.

Tabelle 3-10: Lückengrad der dichten Schüttung aus verschiedenen Materialien.

Partikel	d [mm]	Lückengrad $\bar{\Psi}$			
		Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4
	4	0,367±0,002	0,381±0,003	0,386±0,003	0,403±0,003
	2-5	0,364±0,003	0,383±0,004	0,398±0,004	0,416±0,003
	5-10	0,379±0,005	0,402±0,003	0,416±0,004	0,421±0,004
	8-12	0,372±0,003	0,409±0,005	0,429±0,003	0,436±0,003
	8-12	0,387±0,003	0,405±0,003	0,422±0,003	0,442±0,004
	10-12	0,412±0,005	0,436±0,005	0,445±0,003	0,490±0,002
	8-12	0,394±0,003	0,412±0,003	0,428±0,003	0,460±0,004

3.5 Einfluss der Höhe des Schüttbettes auf den Lückengrad

Zur Herstellung des Schüttbettes wurde in diesem Schritt die zylindrische Säule aus dem letzten Abschnitt verwendet. Um den Einfluss der Höhe des Schüttbettes zu untersuchen, wurden verschiedene Gewichte mit Hilfe eines Krans über das Schüttbett gelegt. Der Versuch wurde mit 15 kg, 35 kg und 55 kg durchgeführt. Das Gewicht bewegt sich mit dem Schüttbett. Wenn ca. 10 cm von dem Schüttbett ausgetragen wurden, wird der Hebel geschlossen und das Gewicht entfernt. Anschließend wird die Säule aufgefüllt, das Gewicht ersetzt und der Hebel wieder geöffnet. Dieser Vorgang wird bis zu 10-mal wiederholt. In der Abbildung 3-8 sind die Versuchsschritte dargestellt.

Die berechneten Lückengrade sind in der Tabelle 3-11 zusammengefasst. Die Bewegung der Glaskugel war gleichmäßig. Es ist zu erkennen, dass sich der Lückengrad verringerte, nachdem ein schwereres Gewicht auf das Schüttbett aufgebracht wurde. Der Einfluss des Gewichtes ist desto größer je schwerer das Gewicht ist. So verringert sich der Lückengrad von 0,4 (Ohne Gewicht) auf 0,397 unter einem Gewicht von 35 kg und auf 0,384 unter 50 kg. Der Lückengrad verringert sich um 5 % unter 50 kg Gewicht.



Abbildung 3-8: Darstellung der Versuchsschritte.

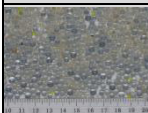



Bei den Klinkerperlen ist es ähnlich wie bei den Glaskugeln. Der Einfluss ist allerdings etwas schwächer. Der Lückengrad verringert sich um 2 % unter 50 kg Gewicht von 0,44 (Ohne Gewicht) auf 0,43.

Bei den zerkleinerten Steinen ist ersichtlich, dass die Anwendung leichterer Gewichte auf die Säule sehr kleinen Einfluss auf den Lückengrad hatte. Unter Verwendung von mehr Gewicht (35 kg) verringerte sich der Lückengrad um ca. 4% von 0,502 auf 0,481. Erhöht man das Gewicht auf 55 kg, steigt der Lückengrad auf 0,494. Es wurde beobachtet, dass die Säulenwand zerkratzt wurde und die Bewegung der Steine

ungleichmäßig. Eine Gewichtszunahme hatte mehr Einfluss auf die Seitenwände als auf die Abwärtsbewegung der Partikel.

Bei den Kalksteinen ist das Verhalten ähnlich wie bei den zerkleinerten Steinen.

Tabelle 3-11: Lückengrad der Schüttung aus verschiedenen Materialien.

Partikel	d [mm]	Lückengrad $\bar{\Psi}$			
		Ohne Gewichte	15 kg	35 kg	55 kg
	4	0,402±0,003	0,397±0,004	0,389±0,003	0,384±0,003
	5-10	0,442±0,005	0,440±0,003	0,438±0,004	0,432±0,004
	10-12	0,502±0,005	0,496±0,003	0,481±0,004	0,494±0,003
	8-12	0,466±0,003	0,462±0,004	0,450±0,004	0,457±0,004

Kapitel 4

Simulation der Kalksteinkalzinierung in Normal-Schachtöfen

4.1 Einleitung und Literaturübersicht

Viele Studien wurden durchgeführt, um das Kalkbrennen in Schachtöfen zu untersuchen. In den meisten Fällen wurden jedoch die Studien hauptsächlich auf die globalen Energie- und Massenbilanzen der Öfen [44-50] bezogen. Bedeutende Studien, die sich mit den Temperatur- und Kalzinierungsprofilen in den Normal-Schachtöfen beschäftigen, sind relativ selten. Senegacnik et al. [51,52] haben experimentell die Temperaturprofile untersucht und numerische Lösungen zur Berechnung des Kalkbrennungsgrades in einem Ringschachtöfen entwickelt. Der Einfluss des konvektiven Wärmeübertragungskoeffizienten auf den Kalkbrennungsgrad wurde untersucht. Bluhm-Drenhaus et al. [53] entwickelten ein dreidimensionales Modell, um den Wärme- und Stoffaustausch im Zusammenhang mit der chemischen Umwandlung von festem Material in einem vertikalen normalen Pilotschachtöfen mit einer Schüttbetthöhe von 2 m zu beschreiben. Das Ziel der Forschung war die Untersuchung der Zersetzungsrate und des Druckabfalls unter Verwendung der CFD-DEM-Simulation mit Kern-Schale-Modell. Sie modellierten den Transport von Masse, Impuls und Energie in der Gasphase durch numerische Strömungsmechanik (CFD) und die Umwandlungsreaktionen im festen Material durch diskrete Elemente-Methode (DEM). Der Einfluss der Partikelgröße auf den Kalzinierungsprozess wurde untersucht. Zhiguo [54] simulierte den 3-D-Fluss in industriellen Schachtöfen unter Verwendung eines kommerziellen CFD-Codes FLUENT 6.2, um die Temperaturverteilung und radiale Gasmischung in der Brennerzone eines normalen Kalkschachtöfens zu untersuchen. Verschiedene Faktoren wurden berücksichtigt. Dazu zählen die Lanzentiefe, der Brennerdurchmesser, die Vorwärmung der Verbrennungsluft und die Brenneranordnung. Er zeigte, dass die Erhöhung der Lanzentiefe hilfreich sein kann, um die Überhitzung der feuerfesten Wand zu vermeiden. Die Lanzentiefe hat jedoch nur einen geringen Einfluss auf die radiale Gesamttemperaturverteilung. Das

Vermischen des Verbrennungsgases mit der Kühlluft kann durch Verringerung des Brennerdurchmessers oder durch Vorwärmen der Verbrennungsluft verbessert werden. Bastian Krause et al. [55] untersuchten gekoppelte dreidimensionale DEM-CFD-Simulation von Kalkschächten. Dabei wurden die Kalzinierung, die Partikelbewegung und das Gasphasenströmungsfeld betrachtet. Ziel der Studie war es, die radiale Temperaturverteilung in der Kalzinierungszone mittels DEM-CFD-Simulation zu untersuchen. Der untersuchte Normal-Schachtofen hat eine Höhe von 9,5 m und einen Durchmesser von 1,5 m. Die Analyse des Ergebnisses aus der Simulation zeigte, dass ein starkes radiales Temperaturprofil existiert.

Bes [56] hat den Normal-Schachtofen in einem stationären Zustand unter Verwendung des Systems von Differentialgleichungen modelliert. Verschiedene Faktoren, wie der Wärme- und Stoffaustausch und die chemischen Reaktionen, wurden berücksichtigt. Der Einfluss der Verwendung verschiedener Arten von Brennstoff wurde untersucht. Hai Do und Specht [57] entwickelten ein numerisches Modell für normale Kalkschächte mit einer Monodispersen-Schüttung, das den Wärme- und Stoffübergang berücksichtigt, um die Temperaturprofile von dem Gas und dem Stein und das Umwandlungsprofil des Steins zu berechnen. Der Einfluss verschiedener Parameter wurde diskutiert.

In den Schächten werden allerdings Steine mit verschiedenen Größen verwendet. Die Partikelgrößenverteilung übt einen großen Einfluss auf den Ofenprozess aus. Ein geeignetes Modell zur Beschreibung des Kalkbrennens in der Polydispersen-Schüttung des Normal-Schachtofens ist nach heutigen Erkenntnissen noch nicht veröffentlicht. Daher wird nachfolgend ein mathematisches Modell zur Simulation der Kalzinierung des Kalkes in der Polydispersen-Schüttung des Normalen-Schachtofens vorgestellt.

4.2 Mathematisches Modell

Es wird ein mathematisches Modell zur Beschreibung und Simulation des Kalzinierungsprozesses von Polydispersen-Schüttungen in Normal-Schachtöfen vorgestellt. Das Modell besteht im Wesentlichen aus einem System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen, die auf Energie- und Massenbilanzen beruhen, gekoppelt mit diskreten Reaktionsmodellen basierend auf dem Kern-Schale-Modell.

4.2.1 Voraussetzungen

Für die Modellierung wird angenommen, dass der Brennstoff mit der Sekundärluft nur in einer Ebene zugeführt wird und sich nach der Eindüsung gleichmäßig im Querschnitt verteilt. Weiterhin wird angenommen, dass der Ofen gleichmäßig durchströmt wird.

Dementsprechend stellt sich im Ofenquerschnitt eine gleiche Temperatur des Gases ein. Die tatsächliche Verteilung des Brennstoffes im Querschnitt ist noch nicht bekannt und wird derzeit in einem AiF-Forschungsvorhaben untersucht. Der Prozess im Ofen wird als stationär betrachtet. Die Kalksteinpartikel werden vereinfacht als kugelförmig angenommen.

4.2.2 Energiebilanz

Die axialen Verläufe der Temperatur des Gases und des Solides ergeben sich aus der differentiellen Energiebilanz für ein Längenelement dz . In der Abbildung 4-1 ist ein derartiges Längenelement schematisch dargestellt.

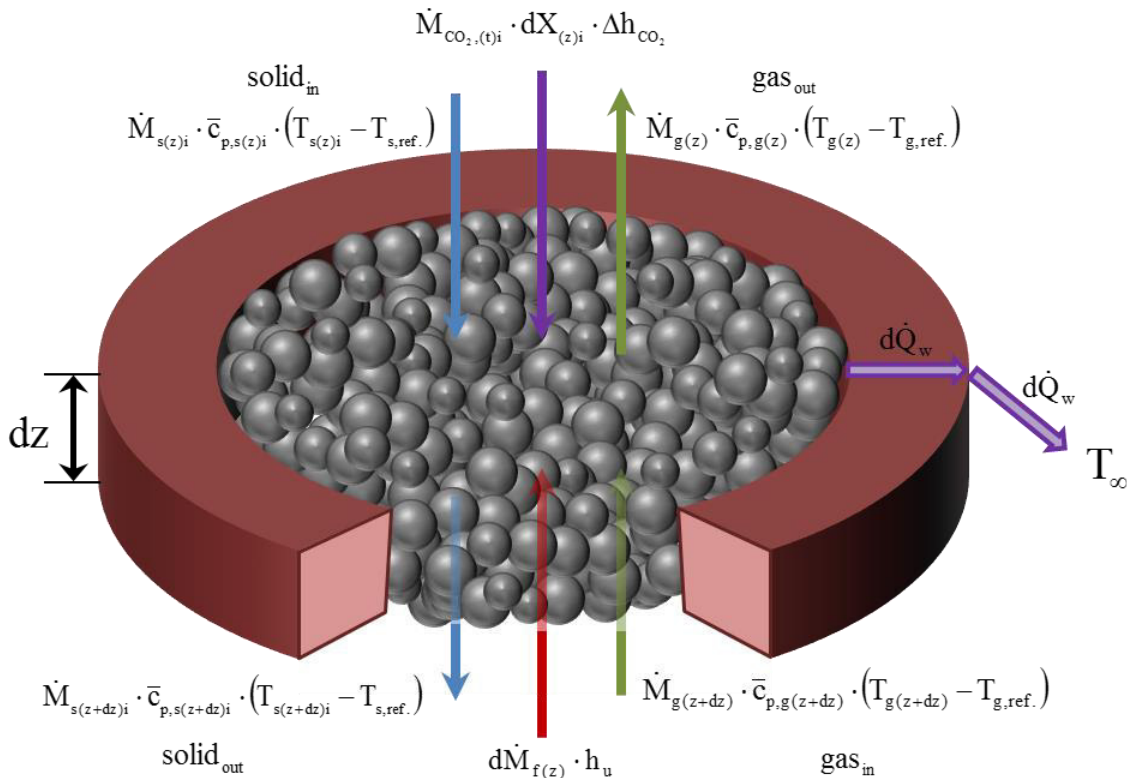


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung eines Längenelements dz im Normal-Schachofen.

Als differenzielle Energiebilanz gilt für das Gas:

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{g(z)} \cdot c_{p,g(z)} \cdot T_{g(z)}] = \frac{d\dot{M}_{f(z)} \cdot h_u}{dz} - \sum \{ \alpha_{(z)i} \cdot A_F \cdot A_i \cdot [T_{g(z)} - T_{sw(z)i}] \} + \frac{d\dot{Q}_{w(z)}}{dz} \quad (4-1)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes des Gases ist gleich der durch die Verbrennung des Brennstoffs erzeugten Wärme, der vom Gas an das Solid übertragenen Wärme und der örtlichen Wandverluste. In der Gleichung sind \dot{M}_g der Massenstrom, $c_{p,g}$ die spezifische Wärmekapazität des Gases, T_g die Gastemperatur, \dot{M}_f der Brennstoffmassenstrom, h_u der Heizwert des Brennstoffes, α_i der Wärmeübergangskoeffizient der Partikelklasse i , A_F die innere Querschnittsfläche des Ofens, A_i die spezifische Oberfläche der Partikelklasse i in m^2/m^3 (Gleichung 2-23),

$T_{sw,i}$ die Oberflächentemperatur der Partikelklasse i und \dot{Q}_w der örtliche Verlustwärmestrom durch die Ofenwand. In der Vorwärm- und Kühlzone ist die Verbrennungswärme ($d\dot{M}_{f(z)} \cdot h_u$) entsprechend null.

Der axiale Verlauf der Temperatur der Partikelklasse i ergibt sich aus der differenziellen Energiebilanz für ein Längenelement dz

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{s(z)i} \cdot c_{p,s(z)i} \cdot T_{s(z)i}] = \alpha_{(z)i} \cdot A_F \cdot A_i \cdot [T_{g(z)} - T_{sw(z)i}] + \sum [\varepsilon_{ik} \cdot A_i \cdot \sigma \cdot (T_{sw(z)i}^4 - T_{sw(z)k}^4)] - \dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot \frac{dX_{(z)i}}{dz} \cdot \Delta h_{CO_2} \quad (4-2)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes des Solids ist gleich der vom Gas an das Solid übertragenen Wärme und der für die Zersetzung benötigten Enthalpie. In der Gleichung sind \dot{M}_{si} der Massenstrom der Partikelklasse i , $c_{p,si}$ die spezifische Wärmekapazität, T_{si} die mittlere Temperatur und T_{swi}, T_{swk} die Oberflächentemperaturen der Partikel, ε_{ik} der effektive Strahlungsaustauschgrad, $\dot{M}_{CO_2,(t)i}$ der gesamte CO_2 -Massenstrom in der Partikelklasse i am Ofenkopf, $dX_{(z)i}$ die lokale Änderung des Zersetzungsgrades des Kalksteins und Δh_{CO_2} die spezifische Zersetzungsenthalpie. In der Vorwärm- und Kühlzone findet keine Zersetzung statt und der Term ($\dot{M}_{CO_2,t} \cdot dX_{(z)} \cdot \Delta h_{CO_2}$) ist entsprechend null.

Die Berechnung der lokalen Änderung des Zersetzungsgrades des Kalksteins $dX_{(z)}$ stellt die Kopplung zwischen den Differenzialgleichungen und dem basierend auf dem Kern-Schale-Modell diskreten Reaktionsmodell, das im Kapitel 2 beschrieben wurde, dar.

$$\frac{d}{dz} X_{(z)i} = \frac{1}{w_s} \cdot \frac{\dot{M}_{CO_2}}{\frac{\pi \cdot d_i^3}{6} \cdot \rho_{s0} \cdot Y_{CO_2}} = \frac{(1-\psi) \cdot A_F}{\dot{M}_{s0}} \cdot \frac{6}{\pi \cdot d_i^3} \cdot \frac{\dot{M}_{CO_2}}{Y_{CO_2}} \quad (4-3)$$

In der Gleichung 4- 3 sind w_s die Geschwindigkeit des Schüttbettes, ρ_{s0} die Dichte des trockenen Kalksteins, d_i der Durchmesser der Partikelklasse i, \dot{M}_{s0} der Massenstrom des trockenen Kalksteins am Ofenkopf, Y_{CO_2} der Massenanteil an Kohlendioxid im trockenen Kalkstein und \dot{M}_{CO_2} der lokale Massenstrom des Kohlendioxids durch die Zersetzung. Die Berechnung des lokalen Massenstromes des Kohlendioxids wurde in Kapitel 2 erläutert.

4.2.3 Massenbilanz

Der Massenstrom des Gases setzt sich aus dem Brennstoff, der Verbrennungsluft und dem erzeugten Kohlendioxid zusammen:

$$\dot{M}_{g(z)} = \dot{M}_f + \dot{M}_a + \sum \dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot X_{(z)i} = (1 + \lambda \cdot L) \cdot \dot{M}_f + \sum \dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot X_{(z)i} \quad (4-4)$$

mit

$$\dot{M}_{CO_2,(t)i} = \dot{M}_{s0i} \cdot Y_{CO_2} = Y_i \cdot \dot{M}_{s0} \cdot Y_{CO_2} \quad (4-5)$$

In der Gleichungen sind \dot{M}_a der Massenstrom der Luft, $X_{(z)}$ der lokale Zersetzungsgrad des Kalksteins, L der stöchiometrische Luftbedarf, λ die Luftzahl, \dot{M}_{s0i} der Massenstrom der Partikelklasse i am Ofenkopf und Y_i der Massenanteil der Partikelklasse i. In der Kühlzone besteht der Massenstrom des Gases lediglich aus der Kühlluft. Der Massenstrom des Solids verringert sich infolge der Zersetzung gemäß:

$$\dot{M}_{s(z)i} = \dot{M}_{s0i} \cdot (1 - X_{(z)i} \cdot Y_{CO_2}) \quad (4-6)$$

Die Massenströme des Gases und des Solides sind in der Vorwärm- und Kühlzone konstant.

Aufgrund der Zersetzung ändert sich der Massenanteil an Kohlendioxid im Stein je nach Durchmesser. Der Massenanteil an Kohlendioxid in der Partikelklasse i entlang des Schachtofens wird wie folgt berechnet

$$Y_{\text{CO}_2(z)i} = \frac{Y_{\text{CO}_2} \cdot (1 - X_{(z)i})}{1 - X_{(z)i} \cdot Y_{\text{CO}_2}} \quad (4-7)$$

Der Massenanteil an Kohlendioxid im Austrag ist der sogenannte Rest-CO₂-Gehalt.

4.2.4 Verbrennungsverhalten (Verbrennungskurve)

Die Kinetik des Verbrennungsverhaltens und der Flammenlänge in Schachttöfen sind unbekannt und hängen vermutlich von vielen Parametern, wie beispielweise der Art des Brennstoffs, der Eindüsung (Lanzen, Brennern), der Luftzufuhr und der Art des Ofens und der Partikelgröße ab. Die genaue Berechnung der durch die Verbrennung

erzeugten Wärme, $(\frac{d\dot{M}_{f(z)}}{dz} \cdot h_u)$ in der Gleichung 4-1, ist daher sehr kompliziert und

aufwändig. Im Simulationsprogramm wird dieser Term in einer vereinfachten Art und Weise berechnet. Die Änderung des Brennstoffmassenstroms ist entsprechend einem gegebenen Verbrennungsgrad X_f vorgegeben, wie die Gleichungen 4-8 und 4-9 zeigen.

$$\frac{d\dot{M}_{f(z)}}{dz} = \dot{M}_f \cdot \frac{dX_{f(z)}}{dz} \quad (4-8)$$

mit

$$X_{f(z)} = 1 - \exp(-a \cdot (z_b - z)^b) \quad (4-9)$$

In der Gleichung 4-9 sind z_b die Ebene der Brenner, b eine Konstante größer null und a eine Konstante, die wie folgt

$$a = \frac{-\ln(1 - 0,999)}{L_f^b} \quad (4-10)$$

berechnet wird. Hier ist L_f die Flammenlänge.

Die Gleichung 4-9 gibt einen Verbrennungsgrad vor, dessen Wert null an der Brennebene ($X_{f(z=z_b)} = 0$) ist und nahezu 1 am Ende der Flamme ($X_{f(z=z_b-L_f)} = 0,999$). Die Konstante b bestimmt den Gradienten des Verbrennungsgrades. In Abbildung 4-2 wird der Einfluss der Konstante b verdeutlicht.

Die Verbrennung neben den Brennern ist sehr intensiv durch die in den Lanzen zugeführte Verbrennungsluft. Daher nimmt b in der Simulation einen Wert von 1 an. Die Vermischung der Kühlluft mit dem Brenngase im Querschnitt ist nicht so gut. Die Flammenlänge in der Simulation wird auf $L_f = 5,5$ m geschätzt.

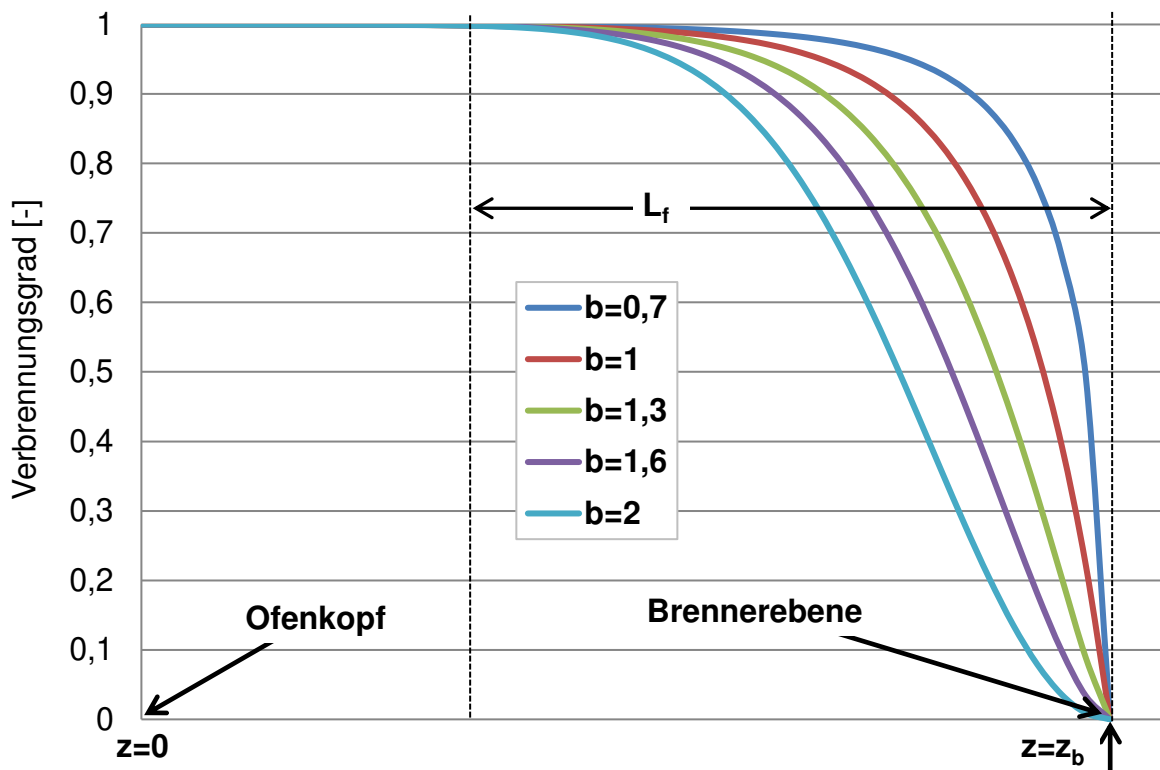


Abbildung 4-2: Einfluss der Konstante b auf den Verbrennungsgrad.

4.2.5 Lösungsverfahren, Beschreibung der Berechnungsmethode

Das Modell besteht im Wesentlichen aus einem System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen, die auf Energie- und Massenbilanzen beruhen, gekoppelt mit einem diskreten Reaktionsmodell basierend auf dem Kern-Schale-Modell. Durch die Lösung dieser Gleichungen erhält man die Temperaturprofile des Gases und der mittleren Solidtemperatur und den Umwandlungsgrad des Kalksteines. Die notwendigen Parameter für die Lösung sind in der Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Aufgrund des Sprungs im Volumenstrom des Gases an der Brennerebene muss der Ofen für die Entwicklung von numerischen Verfahren zur Lösung der Differenzialgleichungen in zwei Zonen geteilt werden. Die Teilung ist in Abbildung 4-3 dargestellt.

Die Zone 1 ist der Bereich über der Brennebene. Die Vorwärm- und die Reaktionszone werden für die weiteren Berechnungen zu Zone 1 zusammengefasst. Die Kühlzone unter der Brennebene bildet Zone 2.

Tabelle 4-1: Eingabeparameter für die Simulation

Ofenparameter	Betriebsparameter	Materialeigenschaften
Innendurchmesser	Massenstrom des Kalksteins	Dichte
Länge der Kühlzone	Wassergehalt der Steine	Spezifische Wärmekapazität
Höhe des Schüttbettes	Zusammensetzung des Kalksteins	Wärmeleitfähigkeit
Feuerfestmaterial	Partikeldurchmesser	Porendiffusionskoeffizient
	Lückengrad	Reaktionskoeffizient
	Brennstoffart	Emissionsgrad
	Volumenstrom des Brennstoffes bzw. Brennerleistung	
	Volumenstrom der Verbrennungsluft	Eintrittstemperaturen
	Volumenstrom der Kühlluft	

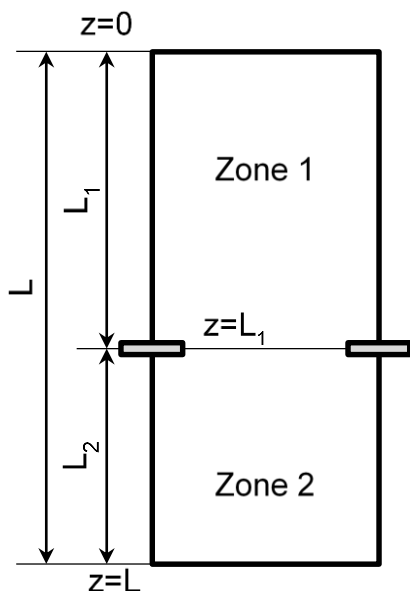


Abbildung 4-3: Teilung des Ofens

In der Berechnung wird die Oberkante des Schüttbettes als $z=0$ festgelegt. Die Höhe der Zone 2 wird mit L_2 bezeichnet und ist festgelegt durch die Ofenkonstruktion. Die Höhe des gesamten Schüttbettes wird mit L bezeichnet und ist ein variabler Betriebsparameter. Damit ergibt sich die Höhe der Zone 1 mit $L_1 = L - L_2$.

In der Zone 1 laufen verschiedene Prozesse gleichzeitig ab. Dazu zählen die Verbrennung des Brennstoffes, die Zersetzung des Kalksteines, die Wärmeübertragung zwischen dem Gas und den Steinen und der Wärmeverlust durch die Wand.

Der Einfluss der Prozesse auf die Temperaturen und den Umwandlungsgrad wird durch die Differenzialgleichungen 4-1 bis 4-3 beschrieben. Die Randwerte für die Lösung dieser Gleichungen in der Zone 1 sind gegeben als:

$$T_{s,i}(z = 0) = T_{s,in} \quad (4-10)$$

$$T_g(z = L_1) = T_{g,mix} \quad (4-11)$$

$$X_i(z = 0) = 0 \quad (4-12)$$

Für die Berechnung der Mischtemperatur $T_{g,mix}$ wird einerseits die vorgegebene Temperatur des zugeführten Brennstoffes und der zugeführten Verbrennungsluft an der Stelle $z=L_1$ und andererseits die Kühllufttemperatur an der gleichen Stelle $z=L_1$, die nach der Berechnung der Kühlzone bekannt ist, benötigt.

Es wurde angenommen, dass die Zersetzung der Steine und die Verbrennung des Brennstoffes nur in der Zone 1 stattfindet. Somit reduzieren sich die Prozesse in der Kühlzone auf die Wärmeübertragung von den Steinen zum Gas, den Strahlungsaustausch zwischen den Partikeln und den Wärmeverlust durch die Wand. Für die Berechnung dieser Zone werden daher nur die Differenzialgleichungen 4-1 und 4-2 benötigt.

Die Randwerte für die Lösung dieser Gleichungen in der Zone 2 sind gegeben als:

$$T_g(z = L) = T_{a,in} \quad (4-13)$$

$$T_{s,i}(z = L_1) = T_{s,(b)i} \quad (4-14)$$

Die Temperatur der zugeführten Kühlluft an der Stelle $z=L$ ist bekannt. Die Temperaturen der Steine $T_{s,(b)i}$ an der Stelle $z=L_1$ sind nach der Berechnung der Zone 1 bekannt. Das bedeutet, die Lösung der Zone 1 ist notwendig für die Lösung der Zone 2 und umgekehrt. Die Berechnung der Differenzialgleichungen in den zwei Zonen ist dadurch gekoppelt.

In der Abbildung 4-4 ist die Berechnungsmethode über dem gesamten Ofen dargestellt. In der Abbildung 4-5 ist die Berechnungsmethode des Unterprogramms in der Zone 1 verdeutlicht. Für die erste Iteration wird in der Zone 1 die Mischtemperatur einer früheren Berechnung verwendet. Nach der Berechnung der Zone 1 kann die Berechnung der Zone 2 durchgeführt werden. Danach wird die Mischtemperatur neu berechnet und die Energiebilanz des gesamten Ofens überprüft. Wenn die zugeführten mit den abgeführten Energien nicht übereinstimmen, wird die neu berechnete Mischtemperatur als Startwert der nächsten Iteration verwendet. Ist die Energiebilanz genau genug (Fehler unter 0,2 %), wird die Iteration beendet und die Lösung für weitere Berechnungen in das Programm übernommen. Dazu zählen der Druckverlust,

die Zusammensetzung des Abgases und die bei feuchten Steinen verringerte Abgastemperatur.

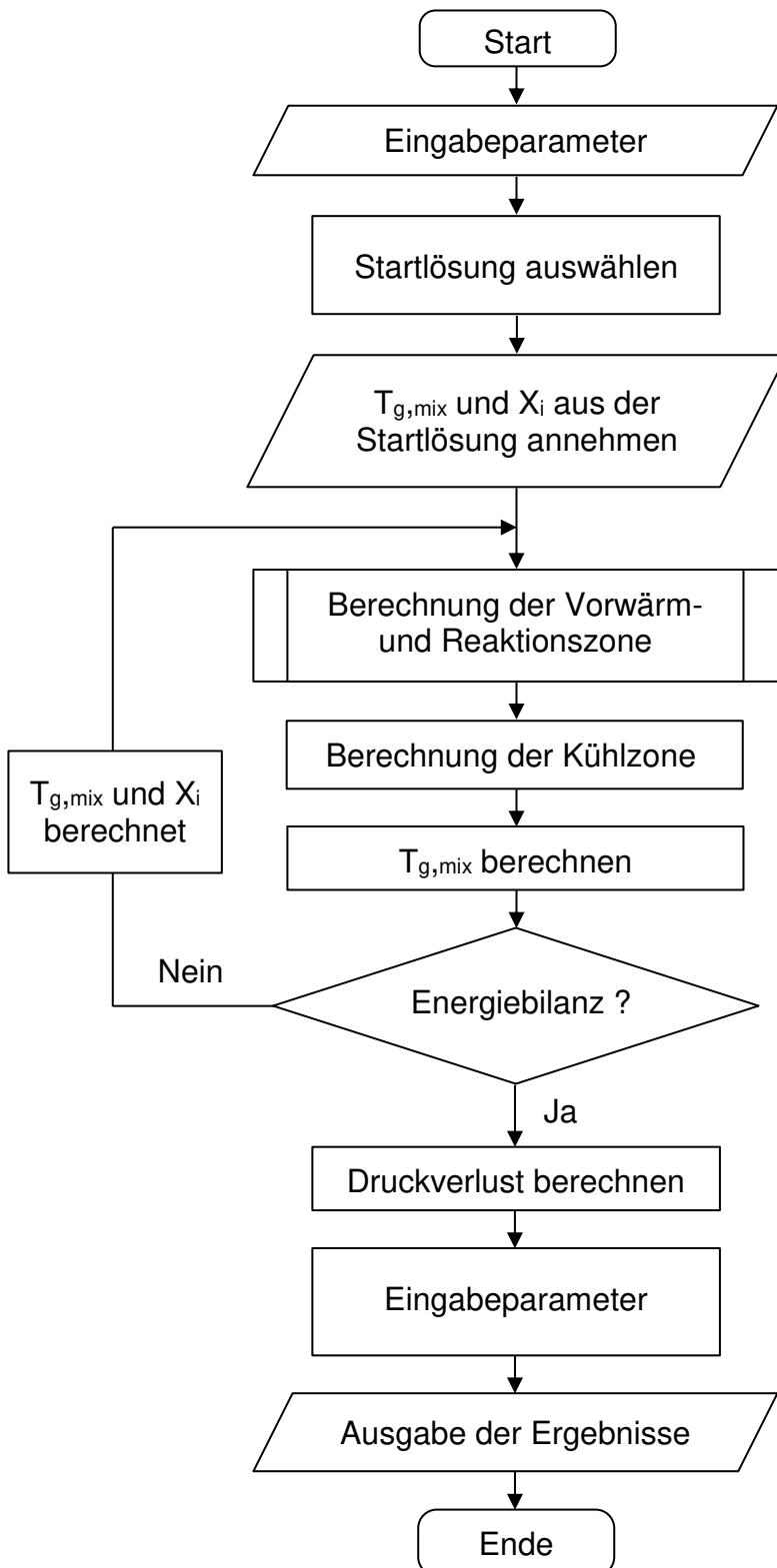


Abbildung 4-4: Beschreibung der Berechnungsmethode des Normal- Schachtofens.

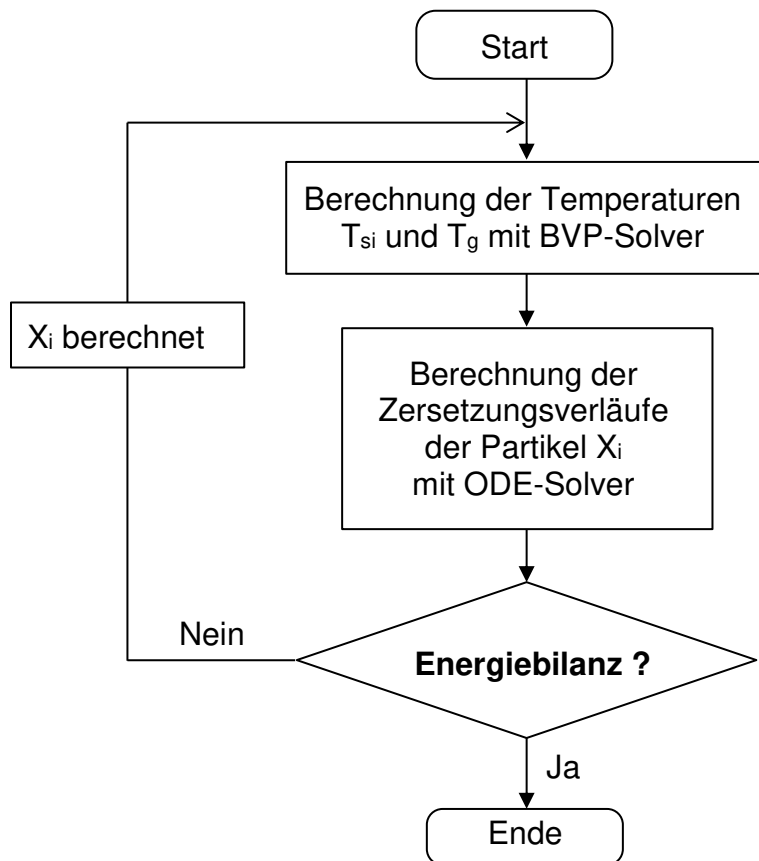


Abbildung 4-5: Beschreibung der Berechnungsmethode in der Zone 1.

Die Auswahl einer geeigneten Startlösung ist für die Stabilität des Simulationsprogramms von Vorteil. Deswegen werden die Eingangsparameter und Simulationsergebnisse aller Berechnungen gespeichert. Vor dem Beginn einer neuen Simulation werden die neuen Eingangsparameter mit allen gespeicherten verglichen. Die Lösung mit den ähnlichsten Parametern wird als geeignete Startlösung ausgewählt.

4.3 Simulationsergebnisse

4.3.1 Eingabeparameter für die Simulation

Zur Analyse des Brennprozesses von Kalkstein in Normal-Schachtöfen wurde ein Referenzofen mit einem inneren Durchmesser von 2,5 m und einer gesamten Schüttbetthöhe von 13 m verwendet. Die Kühlzone beträgt davon 6 m. Die angenommenen Werte für die Simulation sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Der Ofendurchsatz des Kalksteins beträgt 372 t/d. Es wird angenommen, dass der Kalkstein trocken ist. Es sei angemerkt, dass die Feuchte des Kalksteins keinen Einfluss auf den Prozess im Ofen hat, sondern lediglich zu einer niedrigeren Abgastemperatur am oberen Ende des Ofens führt. Der Kalkstein besteht aus 95 Gew.-% Kalziumkarbonat (CaCO_3) und 5 Gew.-% Inerte. Der CO_2 -Anteil (Gewichtsverlust) beträgt somit 41,8 Gew.-%. Die Verteilung der Partikelgröße wird in fünf Klassen von 45 mm bis 85 mm unterteilt. In der Tabelle 4-3 sind die Partikelklassen und die zugehörigen Durchmesser, Massenanteile und Massenströme des Kalksteines zusammengefasst. Der Sauter-Durchmesser dieses Schüttbettes beträgt 65 mm. Der mittlere Lückengrad des Schüttbettes beträgt 0,43. Weiterhin liegt der Wärmeleitkoeffizient des Kalkes bei $0,6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ und der Emissionsgrad bei 0,4.

Der zugeführte Brennstoff ist Erdgas mit einem Heizwert von $37,4 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$. Der Volumenstrom des Brennstoffs beträgt $942 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Die Leistung der Brenner ist somit 9,78 MW. Weiterhin wird eine Luftzahl von 1,3 angenommen. Diese ergibt einen Volumenstrom der Luft von $12150 \text{ Nm}^3/\text{h}$. In der Kühlzone wird das mittlere Wärmekapazitätsstromverhältnis des Kalks zur Luft gleich eins angenommen. Dieses Kapazitätsstromverhältnis gibt den Mindestwert für die Kühlluft wieder. Der Volumenstrom der Kühlluft beträgt $5900 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Die restliche zur Verbrennung benötigte Luft wird mit dem Brennstoff eingedüst. Dadurch erhält man eine gleichmäßigere Verteilung des Brennstoffs im Querschnitt.

Tabelle 4-2: Angenommene Werte für die Simulation.

Ofen- abmessung	Schüttbetthöhe	13	m
	Länge der Vorwärm- und Reaktionszone	8	m
	Länge der Kühlzone	5	m
	Innerer Durchmesser des Ofens	2,5	m
Verbrennungs- parameter	Brennstoffart	Erdgas H	-
	Volumenstrom des Brennstoffes	942	m ³ _{STP} /h
	Heizwert des Brennstoffes	37,4	MJ/m ³ _{STP}
Betriebs- parameter	Massenstrom des Kalksteines (Trocken)	372	t/d
	Volumenstrom der Verbrennungsluft	6250	m ³ _{STP} /h
	Volumenstrom der Kühlluft	5900	m ³ _{STP} /h
	Eintrittstemperatur des Kalksteines	10	°C
	Eintrittstemperatur der Luft	30	°C
Parameter der Steine	CO ₂ -Anteil im Kalkstein (Y _{CO₂})	0,418	-
	Lückengrad im Schüttbett	0,43	-
	Wärmeleitkoeffizient des Kalkes	0,6	W/(m·K)
	Emissionsgrad des Kalkes	0,4	-

Tabelle 4-3: Angenommene Partikelgrößenverteilung.

Partikelklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	45	55	65	75	85
Massenanteil	%	12	18	22	25	23
Durchsatz des Kalksteines	t/d	44,6	67	81,8	93	85,6

4.3.2 Temperaturprofile und Umwandlungsgrade

Abbildung 4-6 zeigt die berechneten Temperaturprofile des Gases und der Oberflächen der Partikel in vertikaler Richtung des Ofens. In der Abbildung 4-7 sind die axialen Profile der Kerntemperatur des Steins für jede Klasse und die Gastemperatur gezeigt. Die zugehörigen Zersetzungsverläufe sind in Abbildung 4-8 dargestellt. Zum besseren Verständnis stellt die horizontale Achse die vertikale Richtung dar. Die Koordinate 0 m ist die Oberseite des Schüttbettes. In Tabelle 4-4

sind charakteristische Werte der fünf Steinklassen aufgeführt. In der Tabelle 4-5 sind charakteristische Werte des Prozesses zusammengefasst.

Der Kalkstein wird von oben in den Ofen mit der Umgebungstemperatur von 10 °C geleitet. Die Steine werden in der Vorwärmzone erwärmt. Die kleineren Partikel heizen sich schneller auf als die größeren Partikel und erreichen somit die Zersetzungstemperatur (hier ca. 830 °C) nach ca. 2,7 m. In der Kühlzone kühlen sich die kleineren Partikel schneller ab als die größeren Partikel. Dies tritt auf, weil der konvektive Wärmeübergangskoeffizient mit dem Durchmesser mit der Potenz 0,5 abnimmt. Während der Zersetzung sind jedoch die Oberflächentemperaturen der Steine nahezu gleich. Das liegt daran, dass zwischen den Steinen ein sehr hoher Wärmeaustausch durch Strahlung stattfindet. Auf Grund der sehr hohen Temperaturen ist die Strahlung trotz relativ geringem Emissionsgrad des Kalkes (0,4) extrem hoch. Die kleinen Steine erhalten vom Gas erheblich mehr Wärme durch Konvektion als die großen Steine. Sie strahlen die Wärme jedoch sofort wieder an die größeren Steine ab. Große Steine zersetzen sich also in einer Polydispersen-Schüttung schneller als in einer Monodispersen-Schüttung. Aufgrund der Zersetzung wird die Masse der Steine auf dem Weg nach unten sinken und die Masse des Gases auf dem Weg nach oben steigen. In Abbildung 4-9 ist die Änderung der Massenströme der Steine und des Gases entlang des Normal-Schachtofens dargestellt.

Kurz vor Ende der Zersetzung werden die höchsten Temperaturen erreicht. Der Kalk tritt mit einer Temperatur von etwa 800 °C bis 900 °C in die Kühlzone ein und wird abgekühlt. Aufgrund des Kapazitätsstromverhältnisses von eins ist der Temperaturverlauf annähernd linear. Die geringe Abweichung vom linearen Verlauf ist in der Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte und damit des Wärmeübergangskoeffizienten begründet. Die Austragtemperatur ist je nach Partikelgröße zwischen 67 °C bei den 45 mm Partikeln und 127 °C und bei den 85 mm Partikeln.

Bei 8 m werden der Brennstoff und die sekundäre Verbrennungsluft eingedüst. Es wird eine perfekte Vermischung im Querschnitt angenommen. Die Mischtemperatur der kalten Sekundärluft und der warmen Kühlluft liegt bei 400 °C. Die Mischtemperatur ist kälter als die Steintemperatur. Das Gas wird auf dem Weg nach oben sowohl durch die Verbrennung als auch durch die Wärmeübertragung durch die Steine schnell

erwärmt. Der Kalk kühlt sich somit bereits vor Eintritt in die eigentliche Kühlzone ab. Die Gastemperatur liegt nicht wesentlich höher als die Oberflächentemperaturen, da der konvektive Wärmeübergang in Schüttungen relativ groß ist. Die maximale Gastemperatur liegt mit 1790 °C ca. 100 °C über den maximalen Oberflächentemperaturen der Steine. Wenn die Gastemperatur die Oberflächentemperatur der Steine überschritten hat, wird Wärme vom Gas zur endothermen Zersetzungsreaktion übertragen. Die Gastemperatur sinkt und das Gas verlässt das Schüttbett mit einer Temperatur von 358 °C . Die Zusammensetzung des Abgases ist in Tabelle 4-6 aufgeführt.

Die Kerntemperaturen der verschiedenen Klassen unterscheiden sich im Gegensatz zu den Oberflächentemperaturen erheblich voneinander. Gleichzeitig besteht eine sehr hohe Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern der Steine. Dies kann unterschiedliche Reaktivitäten der Steinklassen zur Folge haben. Die kleinste Klasse mit 45 mm erreicht die Zersetzungstemperatur zuerst und zwar nach $2,7\text{ m}$ und wird nach etwa $6,3\text{ m}$ zuerst zersetzt. Die Kerntemperatur steigt dann bis zur Oberflächentemperatur. Nach $6,7\text{ m}$ wird die 55 mm Klasse zersetzt. Die Kerntemperatur steigt dann wieder steil an. Entsprechend verhält sich die 65 mm Klasse. Hier ist die Gastemperatur noch im Anstieg begriffen und deutlich niedriger als der Maximalwert. Folglich erreicht die Kerntemperatur der 65 mm Klasse nicht so hohe Werte wie die kleineren Klassen. Die 75 und 80 mm Steine werden nicht mehr vollständig zersetzt und weisen einen Rest- CO_2 -Gehalt von $0,93\%$ und $4,72\%$ auf. Der Kern dieser Steine weist deutlich geringere Temperaturen auf als der der anderen Steine. Der Kalkaustrag ist vom Durchsatz des Kalksteines und dem Rest- CO_2 -Gehalt abhängig. Die Kalkaustragstemperatur ist umso niedriger, je kleiner die Steine sind. Dieses Ergebnis ist in dem höheren konvektiven Wärmeübergang begründet.

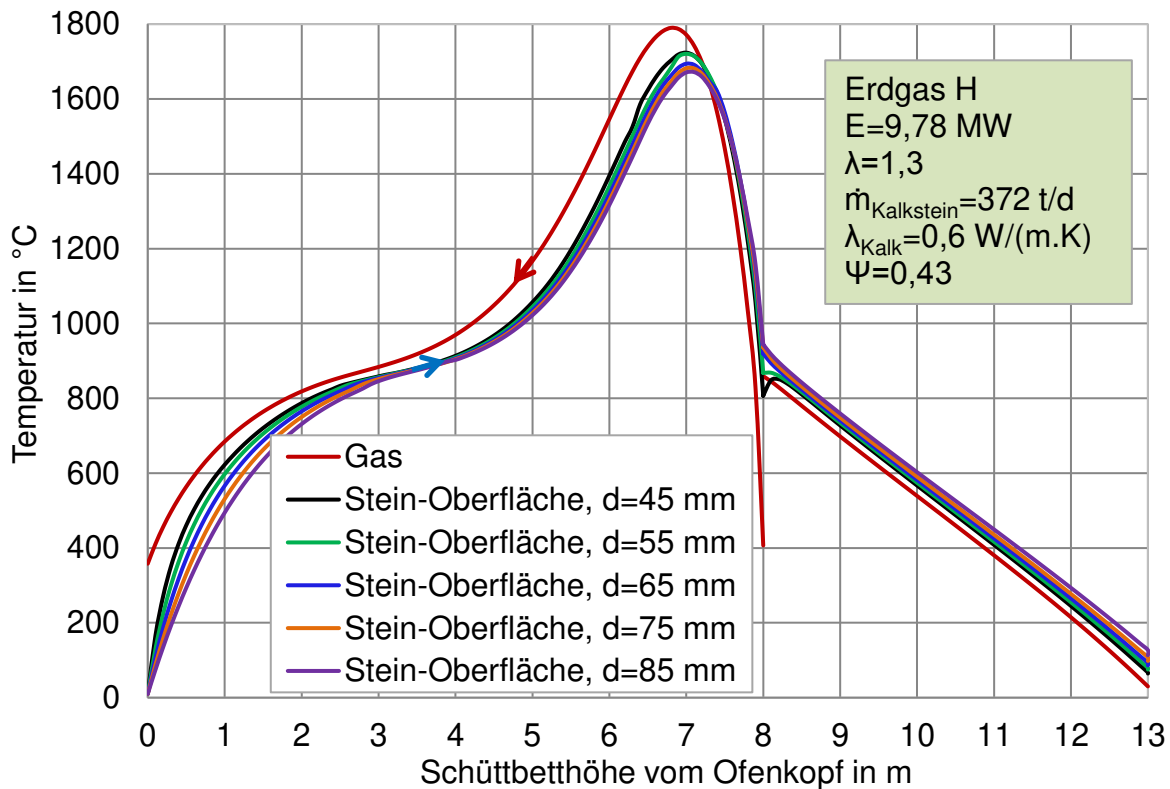


Abbildung 4-6: Temperaturprofile des Gases und der Oberflächen der Partikel.

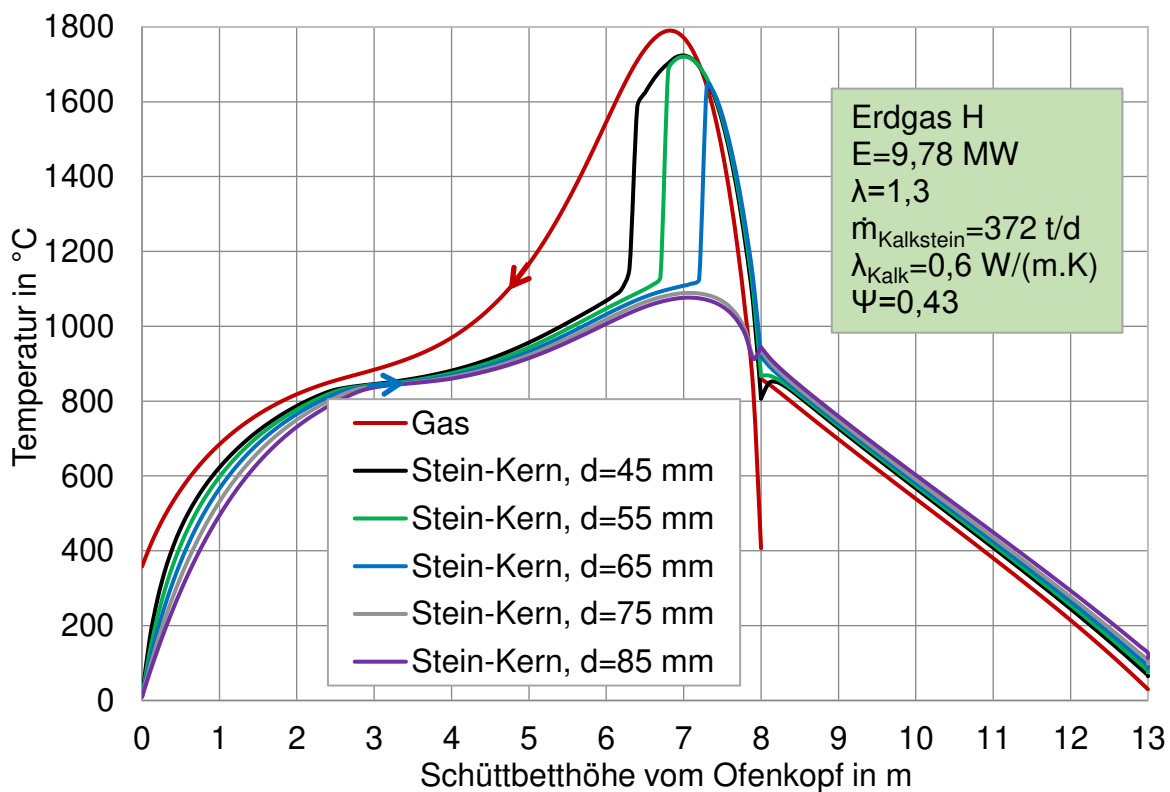


Abbildung 4-7: Temperaturprofile des Gases und der Kerne der Partikel.

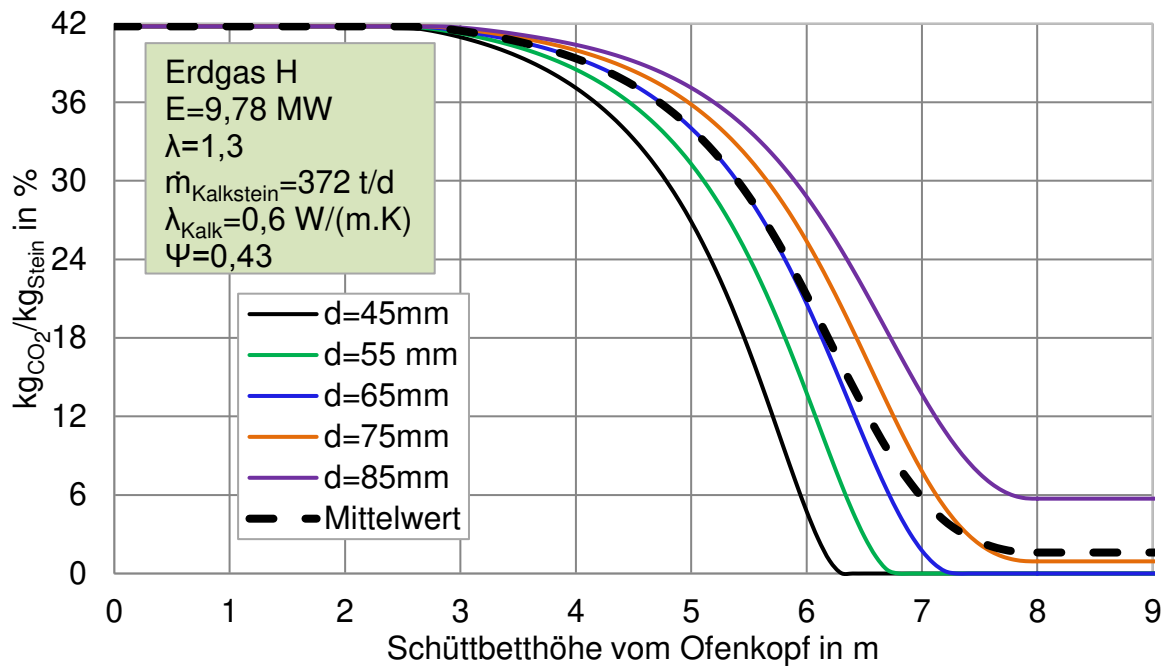


Abbildung 4-8: CO₂-Gehalt in den Steinen.

In Tabelle 4-5 sind charakteristische Werte des Prozesses zusammengefasst. Der Rest-CO₂-Gehalt des gesamten Austrages beträgt 1,6 %. Der Kalkdurchsatz liegt bei 220 t/g. Das Gas erreicht eine maximale Temperatur von 1790 °C und verlässt den Schachtofen mit einer Temperatur von 358 °C.

Auf die anderen Werte, wie den spezifischen Energieverbrauch und den Druckverlust, wird in den nächsten Abschnitten eingegangen.

Tabelle 4-4: Charakteristische Werte der fünf Steinklassen.

Steinklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	45	55	65	75	85
Massenanteil	%	12	18	22	25	23
Durchsatz des Kalksteines	t/d	41	61,6	75,2	85,5	78,7
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,00	0,00	0,00	0,93	5,72
Zersetzungsgrad	%	100	100	100	98,7	91,6
Durchsatz des Kalkes	t/d	26,0	39,0	47,6	54,6	52,8
Austragtemperatur	°C	67	80	93	107	127
Max. Kerntemperatur	°C	1724	1721	1646	1089	1076
Max. Oberflächentemperatur	°C	1724	1721	1694	1682	1672

Tabelle 4-5: Charakteristische Werte des Prozesses.

Partikeldurchmesser	mm	45-85
Leistung der Brenner	MW	9,78
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372
Schüttbetthöhe	m	13
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6
Zersetzungsgrad	%	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	220
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,84
	MJ/kg _{CaO}	4,37
Abgastemperatur	°C	358
Maximale Gastemperatur	°C	1790
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8
Druckverlust	mbar	99

Tabelle 4-6: Zusammensetzung des feuchten und trocknen Abgases.

Abgaskomponente	Feucht	Trocken
CO ₂	25,9	29,4
H ₂ O	11,8	0,0
O ₂	3,6	4,1
N ₂	58,7	66,6

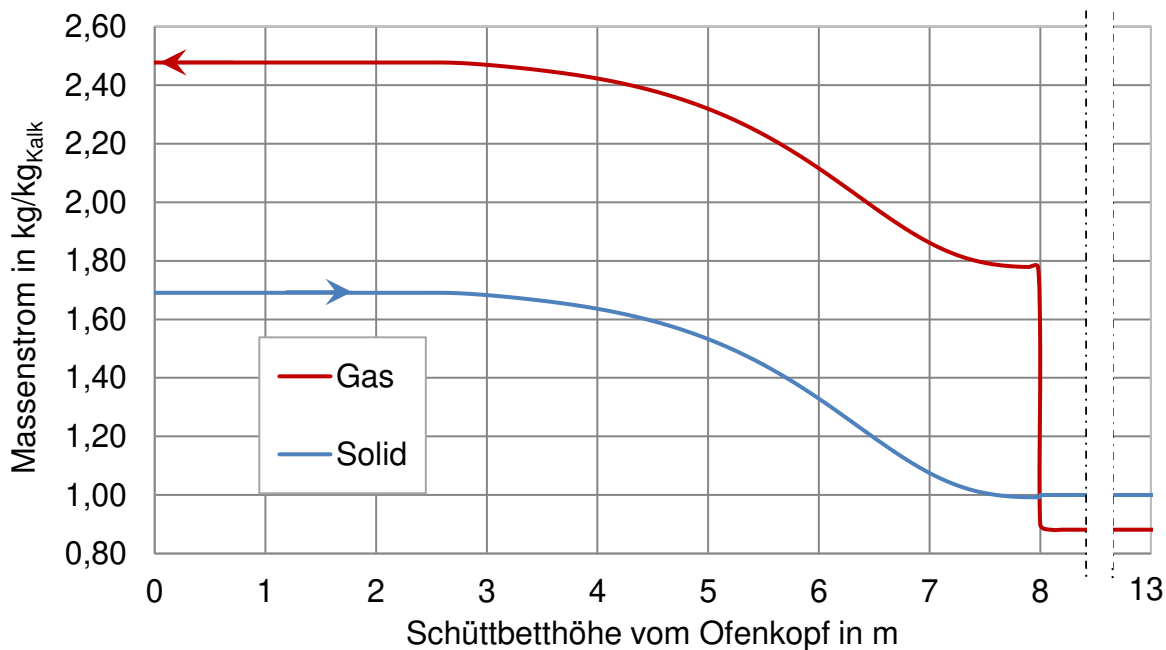


Abbildung 4-9: Änderung der Massenströme des Solides und des Gases entlang des Normal-Schachtofens.

4.3.3 Druckverlust

Der Druckverlust ergibt sich aus dem Reibungs- und dem Trägheitswiderstand der Strömung und wird entlang der Schüttbetthöhe mit der Ergun-Gleichung ermittelt. Die Berechnung wird in Kapitel 2 erläutert.

In der Abbildung 4-10 sind die Profile des lokalen Druckverlustes und des summierten Druckverlustes entlang des Schüttbettes dargestellt. Es ist erkennbar, dass der Druckverlust in der Kühlzone aufgrund der niedrigen Temperaturen und der Gasströmung (nur Kühlluft) relativ klein ist. In den Brenn- und Vorwärmzonen ist der Druckverlust sehr viel höher. Das hat zwei Gründe. Zum einen ist der Gasstrom aufgrund der Zuführung des Brennstoffes und der Sekundärluft an der Brennerebene und des CO₂-Stroms aus der Zersetzung wesentlich höher und zum anderen ist die Gastemperatur auch höher. Die Zuführung des Brennstoffes und der Sekundärluft an der Brennerebene führt zu einem Sprung im lokalen Druckverlust und zu einer Erhöhung des Gradienten des Druckverlustes.

Der ermittelte Druckverlust im simulierten Schüttbett beträgt 99 mbar.

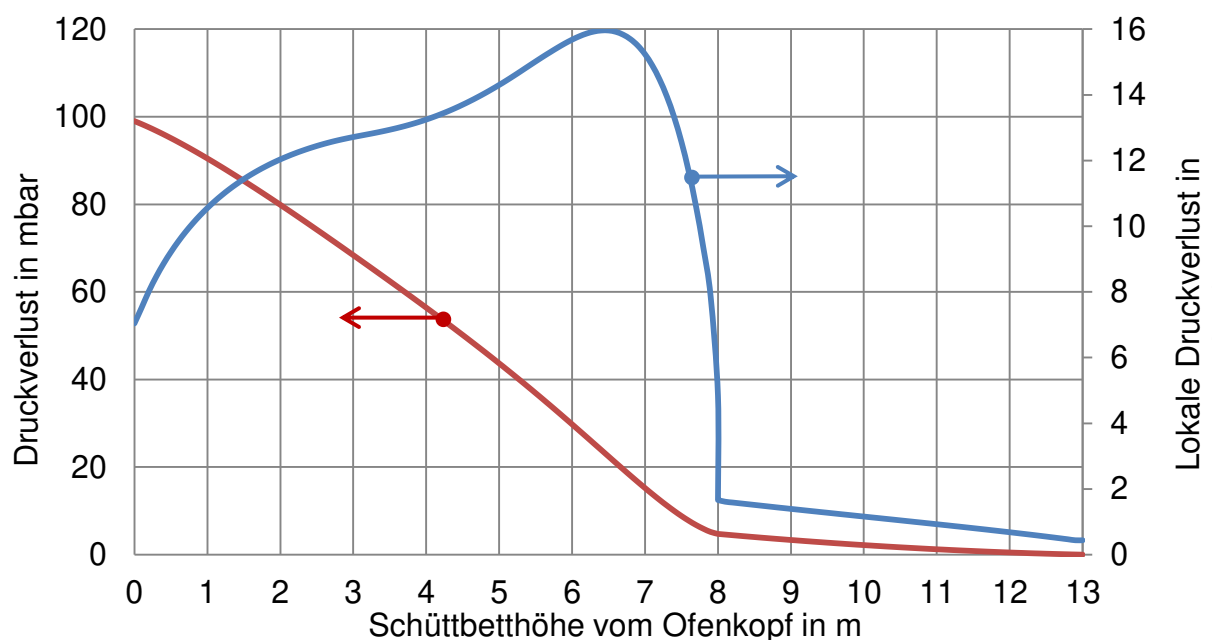


Abbildung 4-10: Lokaler und summierter Druckverlust entlang des Normal-Schachtofens.

4.3.4 Wandverlust

Für die Simulation wurden zwei Schichten mit Dicken von 250 mm ($\lambda = 4,5 \text{ W/m/K}$) und 250 mm ($\lambda = 0,5 \text{ W/m/K}$), leichter Wind, wolkenloser Himmel und $10 \text{ }^\circ\text{C}$ Außentemperatur angenommen. Der Wärmeverlust durch die Wand beträgt demnach nur 1,8 % des Primärenergieeintrags. Es wurde allerdings nicht berücksichtigt, dass durch Risse im Verschleißfutter heiße Gase zwischen den beiden Schichten ungenutzt nach oben strömen können, was einen erheblicheren Wärmeverlust ausmachen kann.

4.3.5 Energieverbrauch

Die Steine verlassen den Ofen mit Temperaturen zwischen $64 \text{ }^\circ\text{C}$ und $113 \text{ }^\circ\text{C}$, wohingegen das Abgas mit $358 \text{ }^\circ\text{C}$ austritt. Sind die Steine feucht, so wird ein Teil der Abgasenthalpie zur Trocknung aufgewendet. Die Abgastemperatur nimmt folglich ab und die Wasserdampfkonzentration im feuchten Abgas steigt an. Die Zusammensetzung des trockenen Abgases bleibt jedoch gleich. Die Feuchtigkeit der Steine kann im Programm verändert werden.

Für den spezifischen Energieverbrauch werden zwei verschiedene Werte betrachtet. Der erste Wert ist der Energieverbrauch bezogen auf das ofenfallende Produkt. Diese Definition wird in der Praxis meistens verwendet. Das ofenfallende Produkt beträgt hier 220 t/d, wodurch sich ein Wert von $3,84 \text{ MJ/kg}_{\text{Kalk}}$ ergibt. Dieser spezifische Energieverbrauch ist abhängig von der Menge der inerten Bestandteile und des Rest- CO_2 -Gehaltes. Je höher beide Werte sind, desto geringer ist der spezifische Energieverbrauch trotz gleicher Menge an ofenfallendem Produkt. Dieser spezifische Energieverbrauch eignet sich nicht zum Vergleich der Prozesse verschiedener Öfen oder verschiedener Kalksteinarten miteinander. Zu solchen Vergleichen ist der Energieverbrauch bezogen auf den CaO -Anteil besser geeignet. Dieser ist das gewünschte Produkt. Der Wert beträgt hier $4,37 \text{ MJ/kg}_{\text{CaO}}$ und ist somit höher. Für weiterführende Erläuterungen zur Definition des spezifischen Energieverbrauchs wird auf [58] und [59] verwiesen.

4.3.6 Temperaturprofile und Umwandlungsgrad in einer Monodispersen-Schüttung

Zur Analyse des Einflusses der Partikelgrößenverteilung auf den Brennprozess von Kalkstein in Normal-Schachtofen wird der Prozess in demselben Schachtofen mit einer Monodispersen-Schüttung nochmal berechnet. Alle Eingabeparameter wurden schon in der Tabelle 4-2 aufgeführt. Der Durchmesser der Partikel ist mit 65 mm gleich dem Sauter-Durchmesser der Partikelgrößenverteilung in der Tabelle 4-3. Die Abbildung 4-11 zeigt die berechneten Temperaturprofile des Gases, der Partikeloberfläche, des Partikelkerns und der Mitteltemperatur des Partikels in vertikaler Richtung des Ofens. Der Verlauf der Kurven entlang des Ofens ist ähnlich wie bei der Partikelgrößenverteilung. Die maximalen Temperaturen in der Monodispersen-Schüttung sind allerdings deutlich niedriger. In Tabelle 4-7 sind die charakteristischen Werte des Prozesses für die Monodispersen und Polydispersen-Schüttung aufgeführt. Der Rest-CO₂-Gehalt des gesamten Austrages sinkt auf 0,8 %. Die maximalen Gas- und Oberflächentemperaturen der Steine liegen ca. 160 °C unter den maximalen Temperaturen in der Polydispersen-Schüttung. Die großen Steine in der Schüttung sind schwieriger zu zersetzen und besitzen eine kleinere spezifische Oberfläche. Diese Steine verursachen den höheren Rest-CO₂-Gehalt im Austrag und erhöhen die Temperaturen in der Nähe der Brennebene.

Um den Prozess im Normal-Schachtofen, insbesondere die maximalen Temperaturen und den Rest-CO₂-Gehalt, präzise simulieren zu können, muss die Partikelgrößenverteilung der Steine berücksichtigt werden. Daher wird der Einfluss der Parameter mit einer Polydispersen-Schüttung sowie der Einfluss der Änderung der Partikelgrößenverteilung auf den Prozess im Normalen-Schachtofen diskutiert.

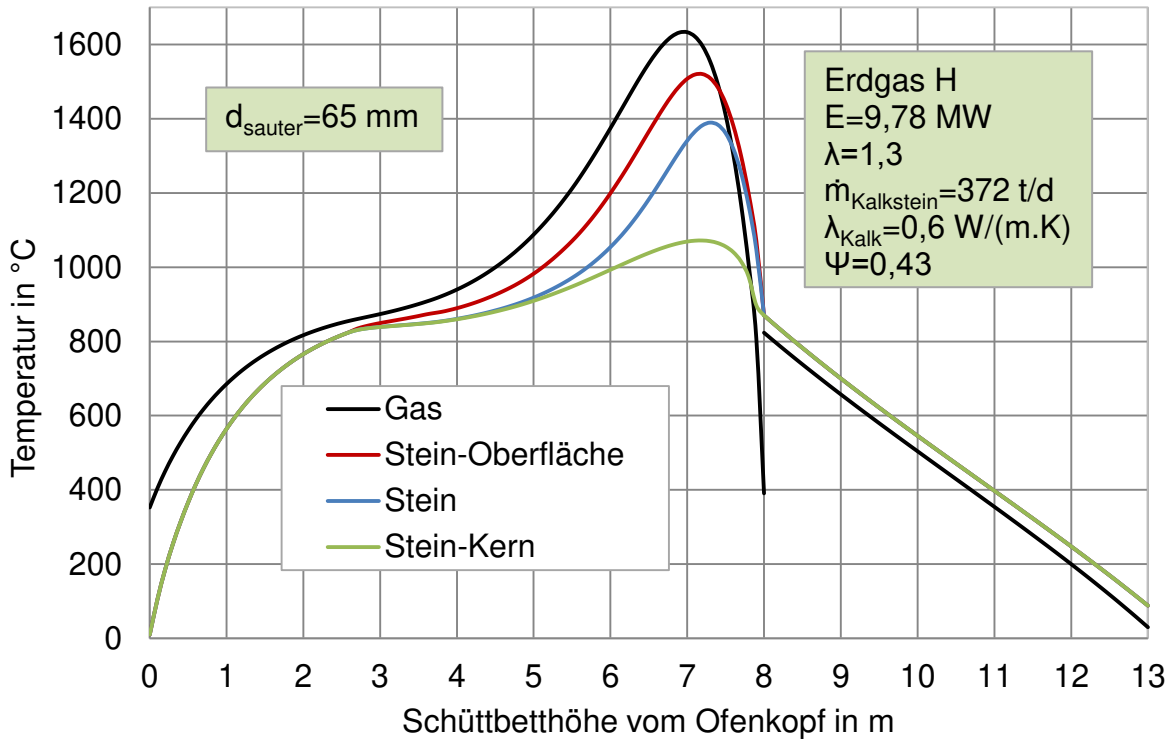


Abbildung 4-11: Temperaturprofile im Normal-Schachtofen mit einer Monodispersen-Schüttung

Tabelle 4-7: Simulationsergebnisse der Monodispersen und der Polydispersen-Schüttung

Partikeldurchmesser	mm	45-85	65
Leistung der Brenner	MW	9,78	
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372	
Schüttbetthöhe	m	13	
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	0,8
Zersetzungsgrad	%	97,9	98,8
Kalkdurchsatz	t/d	220	218
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,84	3,87
	MJ/kg _{CaO}	4,37	4,32
Abgastemperatur	°C	358	355
Maximale Gastemperatur	°C	1790	1633
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8	1,7
Druckverlust	mbar	99	97

4.4 Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung

Aus unterschiedlichen Gründen ändern die Öfen-Betreiber immer wieder die Breite des Steinbandes. Die Breite des Steinbandes wird in der Regel durch zwei Siebe festgelegt. Die Partikelgrößenverteilung dazwischen könnte sehr unterschiedlich sein. Die Massenanteile der verschiedenen Steinklassen gleich zu halten, ist sehr aufwändig. Dies verlangt die Steine in verschiedenen Steinklassen zu sieben. Jede Steinklasse wird einzeln gewogen, um danach diese zusammenzumischen. Um den Einfluss der Breite zu verdeutlichen, werden weitere Fraktionen mit jeweils fünf Partikelklassen mit verschiedenen Breiten simuliert.

4.4.1 Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung bei gleichbleibenden Sauter-Durchmesser

Als nächstes wird der Fall betrachtet, in dem das Kornband von beiden Seiten verengt bzw. erweitert wird. In der Tabelle 4-8 sind die Partikelklassen und ihre Massenanteile zusammengefasst. Die erste Partikelgrößenverteilung (PGV1) ist die vorherige Referenzverteilung mit einer Breite zwischen 45 mm und 85 mm. Die Zweite (PGV2) ist von 55 mm bis 75 mm mit einem Inkrement von 5 mm. Die Dritte (PGV3) ist von 35 mm bis 95 mm mit einem Inkrement von 15 mm. Die Massenanteile der verschiedenen Klassen sind so eingestellt, dass der mittlere Sauter-Durchmesser des Bettes 65 mm beträgt.

Tabelle 4-8: Partikelklassen und ihren Massenanteile

			1	2	3	4	5	\bar{d}_p
Partikeldurchmesser	mm		45	55	65	75	85	65
Massenanteil	PGV1	%	12	18	22	25	23	
Partikeldurchmesser	mm		55	60	65	70	75	65
Massenanteil	PGV2	%	12	18	22	25	23	
Partikeldurchmesser	mm		35	50	65	80	95	65
Massenanteil	PGV3	%	8	11	36	30	15	

Die charakteristischen mittleren Prozessdaten von den drei Partikelgrößenverteilungen sind in der Tabelle 4-9 aufgeführt. Die Maximaltemperaturen im Ofen bei der engeren Fraktion (PGV2) betragen ca. 100 K

weniger als die bei PGV1. Der gesamte Rest-CO₂-Gehalt sinkt auf 1 %. Je enger die Fraktion ist, desto mehr nähert sich diese an eine Monodispersen-Schüttung. Die Temperaturen und der Rest-CO₂-Gehalt sinken bei gleichbleibender Energiezufuhr. Bei breiteren Fraktionen steigen hingegen die Temperaturen und der Rest-CO₂-Gehalt. In der Tabelle 4-10 sind charakteristische Werte der fünf Steinklassen der breiteren Verteilung PGV3 zusammengefasst. In der Abbildung 4-12 sind die axialen Profile der Kerntemperatur des Steins für jede Klasse und die Gastemperatur der breiteren Verteilung PGV3 dargestellt. Die kleinste Klasse mit 35 mm erreicht die Zersetzungstemperatur zuerst und zwar nach 2,3 m und wird nach etwa 5,6 m zuerst zersetzt. Die Kerntemperatur schießt dann nach oben bis zur Oberflächentemperatur. Erst nach 2,9 m erreicht die 95 mm Klasse die Zersetzungstemperatur. Die 80 mm und 95 mm Steine werden nicht mehr vollständig zersetzt und weisen einen Rest-CO₂-Gehalt von 1,75 % und 9,14 % auf.

Tabelle 4-9: charakteristischen Daten von PGV1-PGV3

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV2	PGV3
Partikeldurchmesser	mm	45-85	55-75	35-95
Leistung der Brenner	MW	9,78		
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372		
Schüttbetthöhe	m	13		
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	1,0	2,0
Zersetzungsgrad	%	97,9	98,5	97,12
Kalkdurchsatz	t/d	220	218,8	221
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,84	3,86	3,83
	MJ/kg _{CaO}	4,37	4,33	4,40
Abgastemperatur	°C	358	356	364
Maximale Gastemperatur	°C	1790	1688	1813
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8	1,7	1,80
Druckverlust	mbar	99	98	99

Tabelle 4-10: Charakteristische Werte der fünf Steinklassen der PGV3.

Steinklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	35	50	65	80	95
Massenanteil	%	8	11	36	30	15
Durchsatz des Kalksteines	t/d	29,8	40,9	133,9	111,6	55,8
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,00	0,00	0,00	1,75	9,14
Zersetzungsgrad	%	100,0	100,0	100,0	97,5	86,0
Durchsatz des Kalkes	t/d	17,3	23,8	77,9	66,1	35,7
Austragtemperatur	°C	64	75	86	98	113
Max. Kerntemperatur	°C	1751	1745	1709	1089	1072
Max. Oberflächentemperatur	°C	1751	1745	1719	1704	1690

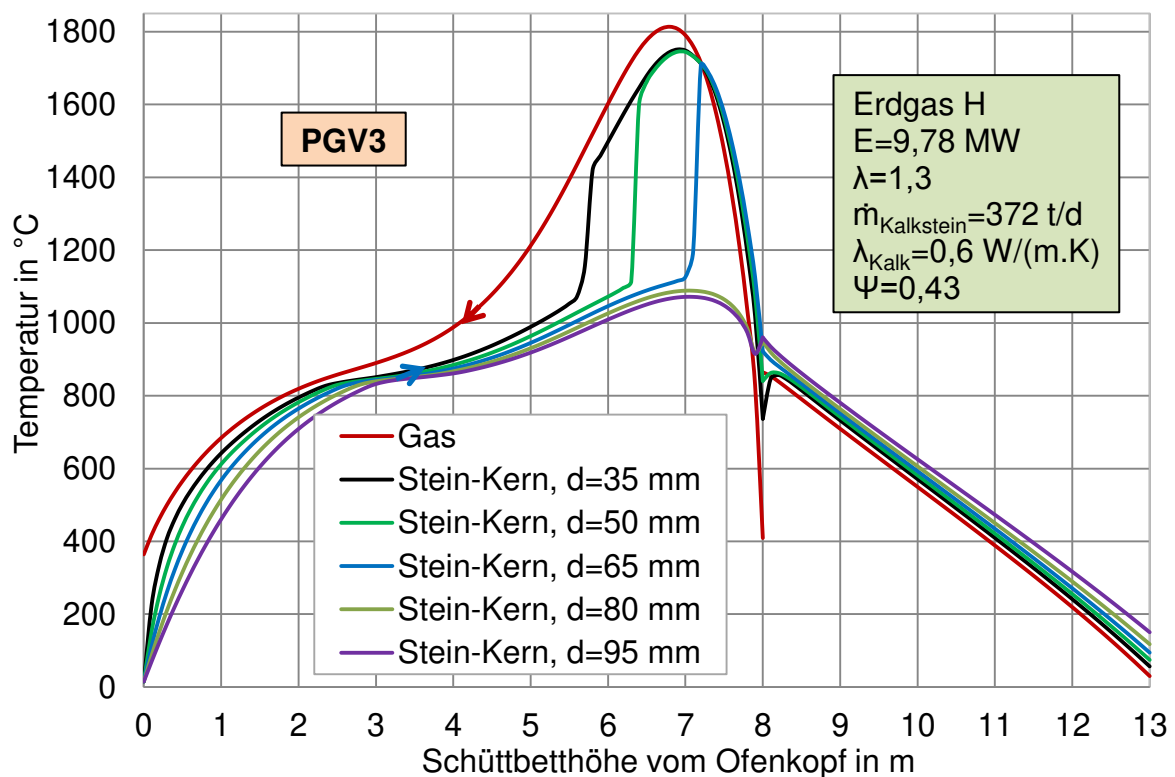


Abbildung 4-12: Temperaturprofile des Gases und der Kerne der Partikel bei PGV3.

4.4.2 Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung

Im Folgenden wird der Fall betrachtet, in dem das Kornband von einer Seite verengt wird. In der Tabelle 4-11 sind die Partikelklassen und ihre Massenanteile zusammengefasst. Bei der Partikelgrößenverteilung PGV4 werden die 85 mm Partikel der Verteilung PGV1 entfernt. Der Sauter-Durchmesser sinkt auf 60,7 mm. Bei der Partikelgrößenverteilung PGV5 werden die 45 mm Partikel entfernt. Der Sauter-

Durchmesser steigt auf 69,4 mm. Die Massenanteile beider Verteilungen wurden prozentual angepasst.

Tabelle 4-11: Partikelklassen und ihren Massenanteile.

		1	2	3	4	5	\bar{d}_p
Partikeldurchmesser	mm	45	55	65	75	85	65
Massenanteil	PGV1 %	12	18	22	25	23	
Partikeldurchmesser	mm	45	55	65	75	-	60,7
Massenanteil	PGV4 %	16	23	29	32	-	
Partikeldurchmesser	mm	-	55	65	75	85	69,4
Massenanteil	PGV5 %	-	20	25	29	26	

Die charakteristischen mittleren Prozessdaten von den Partikelgrößenverteilungen sind in der Tabelle 4-12 aufgeführt. Die Maximaltemperaturen im Ofen bei der Fraktion PGV4 sind nur ca. 20 K höher als die bei PGV1. Hingegen sinkt der gesamte Rest-CO₂-Gehalt deutlich auf 0,5 %. Die Abgastemperatur sinkt auf 351 °C. Der Druckverlust steigt auf 106 mbar. Bei der gröberen Fraktion PGV5 sinken die Maximaltemperaturen um ca. 60 K und der Druckverlust. Die Abgastemperaturen und der Rest-CO₂-Gehalt steigen hingegen.

Tabelle 4-12: Charakteristische Daten von PGV1, PGV4 und PGV5.

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV4	PGV5
Partikeldurchmesser	mm	45-85	45-75	55-85
Leistung der Brenner	MW	9,78		
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372		
Schüttbetthöhe	m	13		
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	0,5	2,35
Zersetungsgrad	%	97,9	99,3	96,6
Kalkdurchsatz	t/d	220	217,6	221,7
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,84	3,88	3,81
	MJ/kg _{CaO}	4,37	4,30	4,42
Abgastemperatur	°C	358	351	369
Maximale Gastemperatur	°C	1790	1811	1735
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8	1,73	1,78
Druckverlust	mbar	99	106	92

In der Tabelle 4-13 sind charakteristische Werte der vier Steinklassen der gröberen Verteilung PGV5 zusammengefasst. In der Abbildung 4-13 sind die zugehörigen Zersetzungsverläufe für jede Partikelklasse der Verteilung PGV5 dargestellt. Die kleinste Klasse mit 55 mm erreicht die Zersetzungstemperatur zuerst und zwar nach 2,5 m und wird nach etwa 6,9 m zuerst zersetzt. Da die Fraktion enger ist, erreicht die 85 mm Klasse die Zersetzungstemperatur nur 30 cm später bei 2,8 m. Die 75 mm und 85 mm Steine werden nicht mehr vollständig zersetzt und weisen einen Rest-CO₂-Gehalt von 1,69 % und 6,85 % auf. Die Austragtemperatur beträgt je nach Partikelgröße zwischen 83 °C bei den 55 mm Partikeln und 135 °C und bei den 85 mm Partikeln.

Tabelle 4-13: Charakteristische Werte der vier Steinklassen der PGV5.

Steinklasse		1	2	3	4
Partikeldurchmesser	mm	55	65	75	85
Massenanteil	%	20	25	29	26
Durchsatz des Kalksteines	t/d	29,8	40,9	133,9	111,6
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,00	0,00	1,69	6,85
Zersetzungsgrad	%	100,0	100,0	97,6	89,8
Durchsatz des Kalkes	t/d	43,3	54,1	63,9	60,4
Austragtemperatur	°C	83	97	113	135
Max. Kerntemperatur	°C	1654	1559	1080	1068

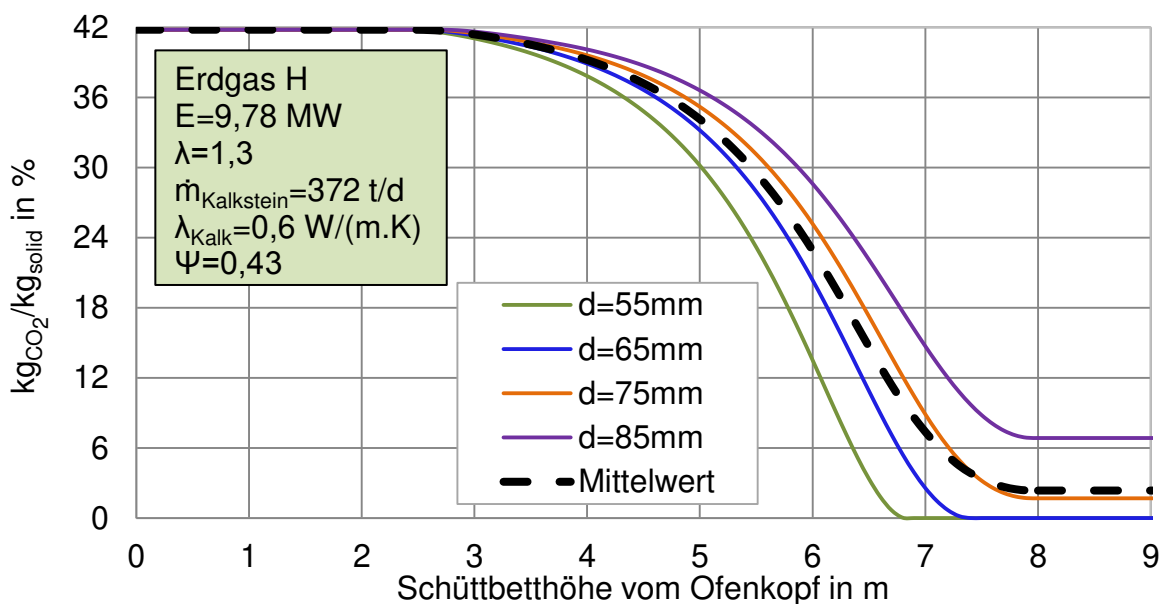


Abbildung 4-13: CO₂-Gehalt in den Steinen.

4.5 Einfluss der Betriebsparameter

Viele Parameter haben Einfluss auf den Zersetzungsprozess in Schachttöfen. In der Praxis wird der Ofenprozess normalerweise durch einige gemessene Parameter wie beispielsweise die Abgastemperatur und den Druckverlust kontrolliert. Die Öfen-Betreiber versuchen durch Änderung der Betriebsparameter die Änderung der gemessenen Parameter entgegen zu wirken. Damit soll die Qualität des Kalkes gewährleistet werden. Die Qualität des Kalkes wird allerdings erst einige Stunden später untersucht. So ändern die Ofenmeister die Energiezufuhr und/ oder den Durchsatz des Kalksteines. Weiterhin kann die Schüttbetthöhe angepasst werden. Die richtige Änderung bzw. Einstellung der Betriebsparameter erfordert Wissen über die Eigenschaften des Kalksteins und des Kalkes, der Partikelgrößenverteilung und ihren Einfluss auf den Prozess.

Um den Einfluss der Energiezufuhr, des Durchsatzes des Kalksteines und der Schüttbetthöhe auf den Prozess zu verdeutlichen, wird zuerst eine gröbere Fraktion (PGV6) für den Ofenprozess vorbereitet. Die Durchmesser aller Partikelklassen in der Partikelgrößenverteilung PGV1 werden um 20 mm nach oben verschoben. Die Massenanteile bleiben erhalten. Auf Basis der ermittelten Simulationsergebnisse soll nachfolgend geprüft werden, wie bei der Umstellung der Kalksteingröße der Prozess geregelt werden muss, um eine gleichbleibende Produktqualität zu gewährleisten. Hierfür soll für die gröbere Fraktion ein identischer Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % erreicht werden. Die Änderung der Temperaturen im Ofen wird diskutiert.

4.5.1 Einfluss der Steingröße

Zunächst wird der Einfluss der Steingröße betrachtet. In Abbildung 4-14 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Steine und die Gastemperaturen der Fraktionen PGV1 und PGV6 dargestellt. In Abbildung 4-15 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe aufgetragen. Die charakteristischen Simulationsergebnisse sind in Tabelle 4-14 zusammengestellt. Die Steine werden im Ofeneinlassbereich mit Umgebungstemperatur zugeführt. Die 45 mm Steine der Fraktion PGV1 erwärmen sich in den ersten zwei Metern schneller als die 65 mm Steine der Fraktion PGV6, da der Wärmeübergang umso höher ist, je kleiner der Partikeldurchmesser ist. Danach steigt jedoch die Temperatur der gröberen Fraktion

PGV6 Steine stärker an, da die Gastemperatur deutlich höher ist. Entsprechend beginnt die Zersetzung der Fraktion PGV6 etwas früher. Die Zersetzung endet, wenn die Gastemperatur unter die Oberflächentemperatur der Steine sinkt. Die spezifische Oberfläche der Steine und der Wärmeübergang der gröberen Fraktion sind kleiner. Die Steine geben weniger Energie an das Gas ab. Die maximalen Temperaturen der Fraktion PGV6 sind deswegen niedriger und ihre Abgastemperatur ist höher. Die Austragstemperatur der PGV6 fällt ebenfalls höher aus, weil einerseits die Eintrittstemperatur der Steine in der Kühlzone höher ist und andererseits die Masse der Steine in der Kühlzone höher ist, da die Steine mit 6,78 % einen deutlich höheren Rest-CO₂-Gehalt aufwiesen.

Der Energieverbrauch des ofenfallenden Produktes ist bei der PGV6 geringer, da auf Grund des höheren Rest-CO₂-Gehaltes mehr Masse ausgetragen wird. Wird dagegen der Energieverbrauch auf den CaO-Anteil bezogen, weisen diese den höheren Wert auf, da hier dieser Anteil entsprechend niedriger ist. Wie bereits erläutert, ist die Abgastemperatur bei den großen Steinen höher. Die Austragstemperatur der Steine fällt ebenfalls höher aus.

Die Kühlluftmenge bleibt hingegen konstant. Die maximalen Gas- und Steinoberflächentemperaturen der gröberen Steine sind ca. 90 K niedriger. Hingegen ist der Gastemperatur der gröberen Steine 4,4 Meter unter dem Steinspiegel ca. 135 K höher. Bei den kleinen Steinen ist der Druckverlust höher, da dieser reziprok von der Steingröße abhängt.

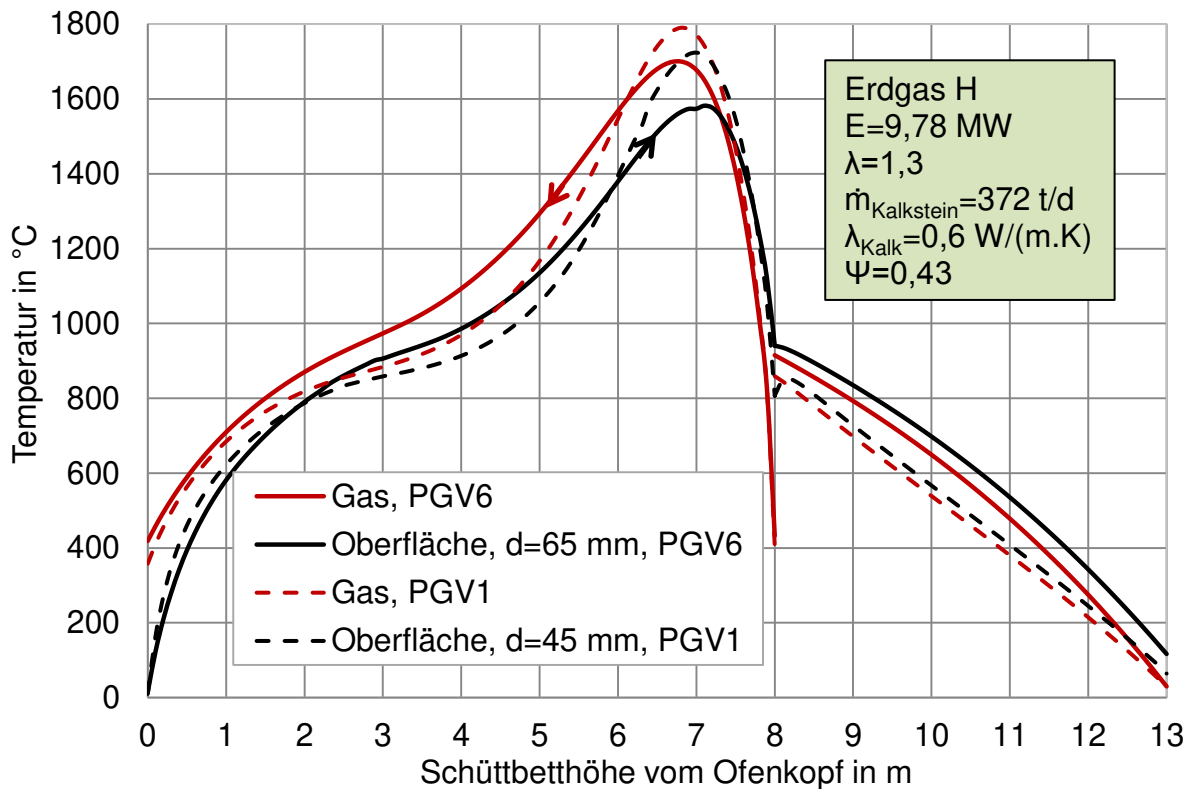


Abbildung 4-14: Einfluss der Steingröße auf die Gas- und Oberflächentemperatur.

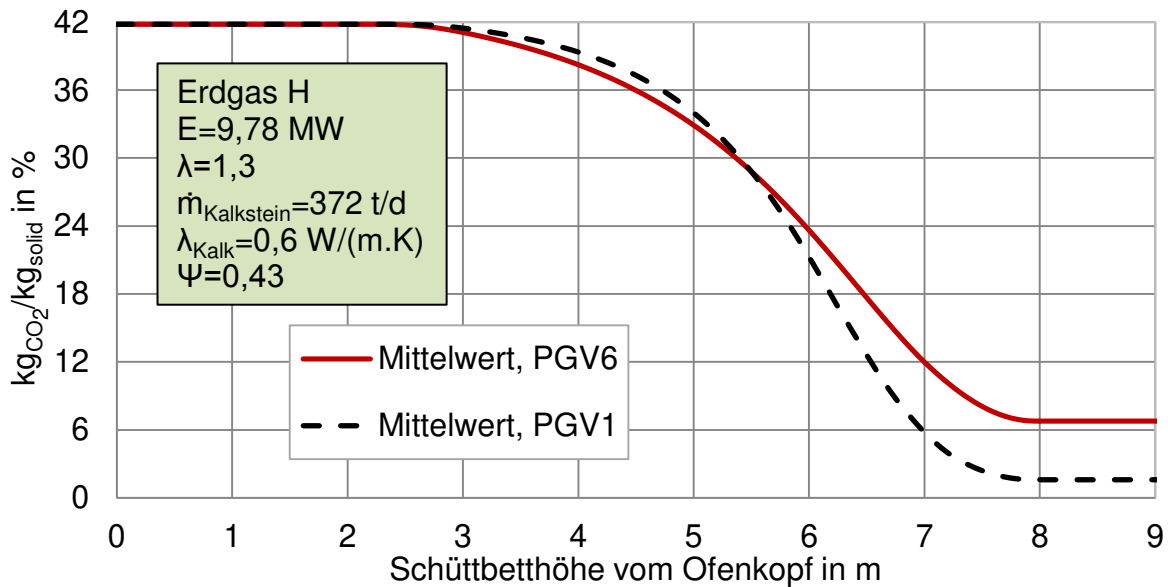


Abbildung 4-15: Einfluss der Steingröße auf den CO₂-Gehalt.

Tabelle 4-14: Einfluss der Steingröße.

Fraktion	mm	PGV1	PGV6
Partikeldurchmesser	mm	45-85	65-105
Leistung der Brenner	MW	9,78	
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372	
Schüttbetthöhe	m	13	
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	6,78
Zersetzungsgrad	%	97,9	89,9
Kalkdurchsatz	t/d	220	232,3
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,84	3,64
	MJ/kg _{CaO}	4,37	4,75
Abgastemperatur	°C	358	419
Maximale Gastemperatur	°C	1790	1700
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8	1,89
Druckverlust	mbar	99	75

In der Tabelle 4-15 sind charakteristische Werte der fünf Steinklassen der größeren Verteilung PGV6 aufgeführt. Nur die kleinste Klasse mit 55 mm wird vollständig zersetzt. Die 105 mm Steine weisen einen Rest-CO₂-Gehalt von 13,95 % auf. Der Kalkaustrag ist vom Durchsatz des Kalksteines und dem Rest-CO₂-Gehalt abhängig. Die Kalkaustragstemperatur der 105 mm Steine ist mit 217 °C ca. 100 K wärmer als die der 65 mm Steine.

Tabelle 4-15: Charakteristische Werte der fünf Steinklassen der PGV6.

Steinklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	65	75	85	90	105
Massenanteil	%	12	18	22	25	23
Durchsatz des Kalksteines	t/d	44,6	67,0	81,8	93,0	85,6
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,00	0,16	0,09	9,27	13,95
Zersetzungsgrad	%	100,0	99,8	93,9	85,8	77,4
Durchsatz des Kalkes	t/d	25,98	39,03	49,71	59,66	57,87
Austragtemperatur	°C	117	135	159	187	217
Max. Kerntemperatur	°C	1582	1081	1067	1057	1047
Max. Oberflächentemperatur	°C	1582	1565	1553	1544	1536

4.5.2 Einfluss der Brennstoffzufuhr

Als erster Parameter wird die Energiezufuhr erhöht, um den Rest-CO₂-Gehalt der gröberen Fraktion PGV6 auf den gewünschten Wert von 1,6 % herabzusenken. In Abbildung 4-16 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Steine der Fraktionen PGV1 und PGV6 dargestellt. In Abbildung 4-17 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. In beiden Bildern sind strichpunktartig die Verläufe der Fraktion PGV1 mit aufgeführt. Mit zunehmender Brennstoffzufuhr steigt die Gastemperatur (hier nicht dargestellt) und somit die Steintemperatur. Dadurch beginnt die Zersetzung früher und es wird ein höherer Zersetzungsgrad erreicht. In Tabelle 4-16 sind die charakteristischen Simulationsergebnisse wiederum als Zahlenwerte angegeben. Um den gewünschten Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % bei der gröberen Fraktion PGV6 zu erreichen, muss die Energiezufuhr um ca. 20 % von 9,78 MW auf 11,67 MW erhöht werden. Der spezifische Energieverbrauch, die Abgastemperatur, die maximale Gastemperatur und die maximale Steintemperatur steigen mit der Brennstoffzufuhr. Die Gastemperatur erreicht ein Maximum von 1838 °C. Diese ist nur 50 K höher als bei PGV1. Hingegen ist der Gastemperatur der gröberen Steine 5 Meter unter dem Steinspiegel ca. 370 K höher. Die Abgastemperatur ist mit 533 °C erheblich hoch. Die Temperaturen und die Zersetzungszone im Ofen sind um ca. 1 Meter Richtung Ofenkopf verschoben. Der Druckverlust wird erhöht, da mehr Gas durch den Ofen strömt. Die Kalkaustragtemperatur nimmt hingegen ab, da durch den erhöhten Zersetzungsgrad die Masse der Steine in der Kühlzone abnimmt.

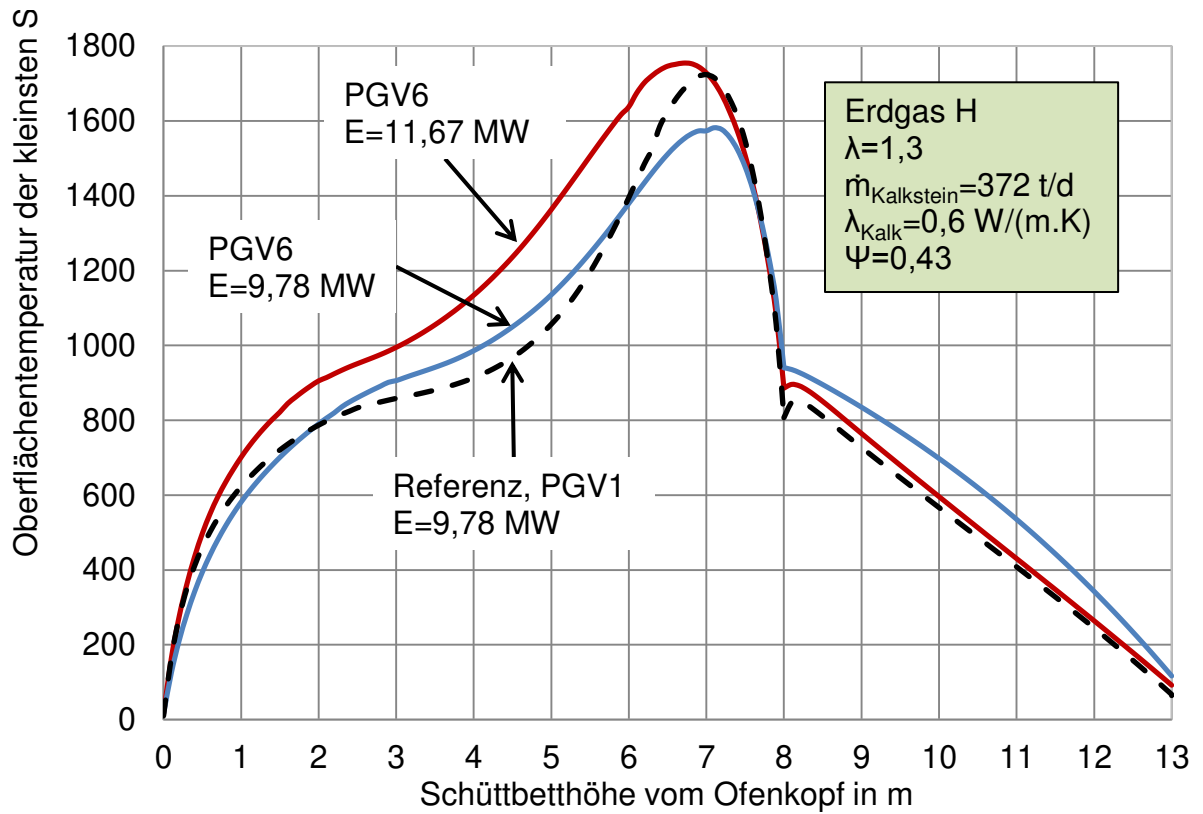


Abbildung 4-16: Einfluss der Energiezufuhr auf die Oberflächentemperatur.

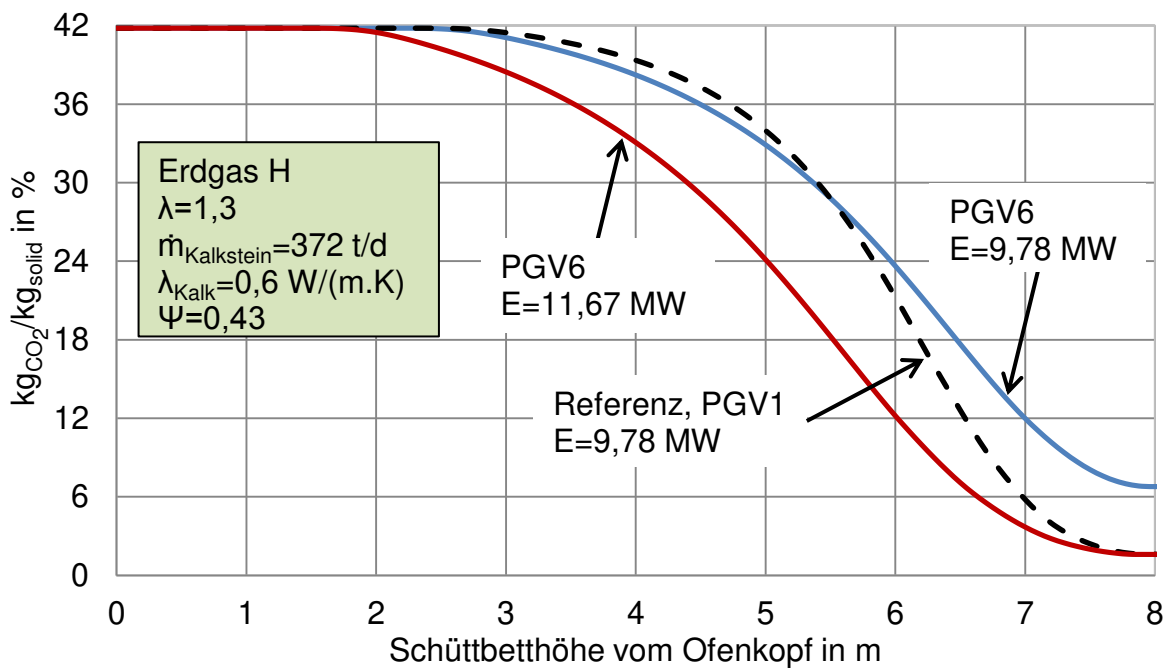


Abbildung 4-17: Einfluss der Energiezufuhr auf den mittleren CO₂-Gehalt.

Tabelle 4-16: Einfluss der Energiezufuhr.

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV6	
Partikeldurchmesser	mm	45-85	65-105	
Leistung der Brenner	MW	9,78		11,67
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372		
Schüttbetthöhe	m	13		
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	6,78	1,6
Zersetzungsgrad	%	97,9	89,9	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	220	232,3	220
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,84	3,64	4,59
	MJ/kg _{CaO}	4,37	4,75	5,21
Abgastemperatur	°C	358	419	533
Maximale Gastemperatur	°C	1790	1700	1838
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8	1,89	1,7
Druckverlust	mbar	99	75	92

4.5.3 Einfluss des Durchsatzes des Kalksteins

In diesem Abschnitt werden zwei unterschiedliche Fälle betrachtet. Beim ersten Fall wird untersucht, wie bei gleichbleibender Energiezufuhr der Rest-CO₂-Gehalt der 90 mm Steine durch Verringerung des Durchsatzes reduziert werden kann. Beim zweiten Fall werden gleichzeitig der Durchsatz und die Energiezufuhr um den gleichen Anteil reduziert.

4.5.3.1 Einfluss des Durchsatzes bei gleich bleibender Energiezufuhr

In Abbildung 4-18 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Steine der Fraktionen PGV1 und PGV6 dargestellt. In Abbildung 4-19 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. Die charakteristischen Daten sind in der Tabelle 4-17 zusammengefasst. Ein Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % wird demnach bei einer Absenkung des Durchsatzes um 10 % auf 335 Tonne pro Tag erreicht. Allerdings wird dadurch auch der spezifische Energieverbrauch um etwa diesen Wert erhöht. Die Maximaltemperatur des Gases steigt um fast 50 K an. Die Maximaltemperatur der Steine steigt nur um 20 K an.

Der Druckverlust bleibt fast unverändert. Durch die Reduzierung des Rest-CO₂-Gehaltes steigt der Massenstrom des Abgases. Die Kurve des Zersetzungsgrades wird in Richtung des Ofenkopfes verschoben. Der lokale Massenstrom des Gases steigt in der ersten Hälfte der Zersetzungszone und sinkt in der zweiten Hälfte. Die Kalkaustragstemperatur nimmt leicht ab, da durch den erhöhten Zersetzungsgrad der Massenstrom der Steine in der Kühlzone abnimmt. Das mittlere Wärmekapazitätsstromverhältnis des Kalks zur Luft ändert sich. Die Form der Temperaturkurven in der Kühlzone verändert sich dementsprechend.

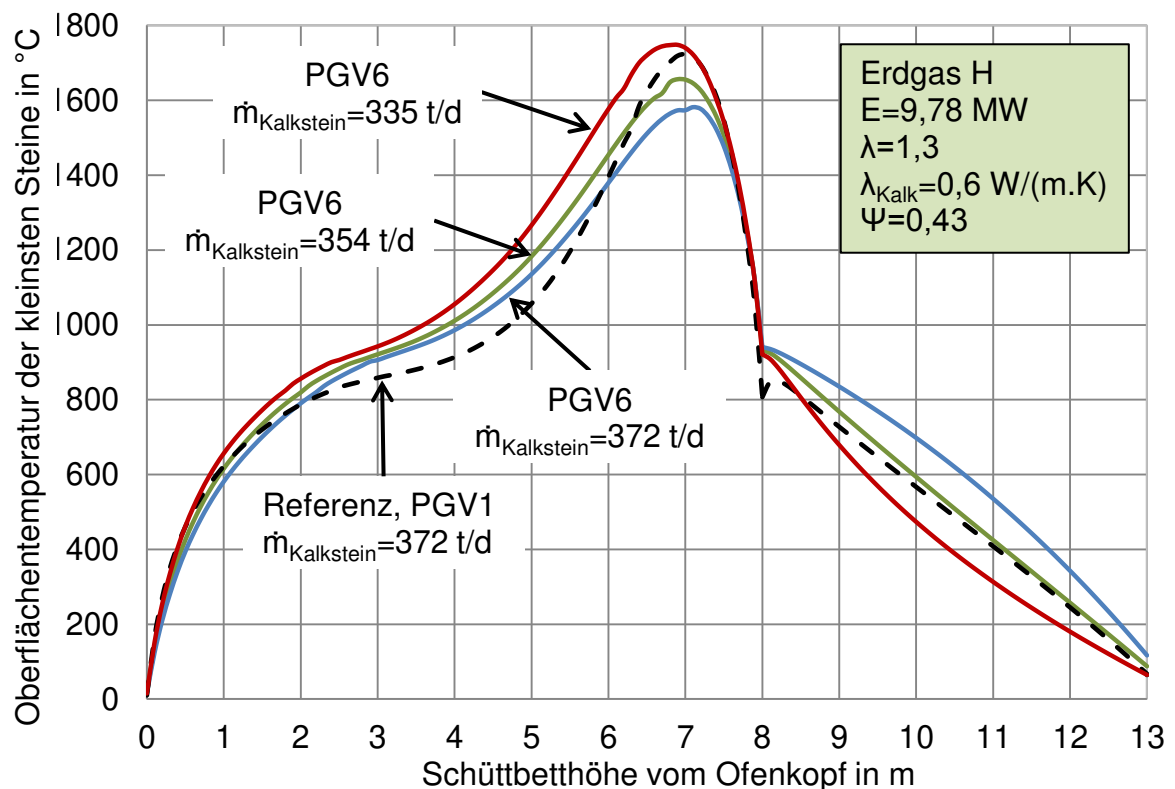


Abbildung 4-18: Einfluss des Kalksteindurchsatzes auf die Oberflächentemperatur.

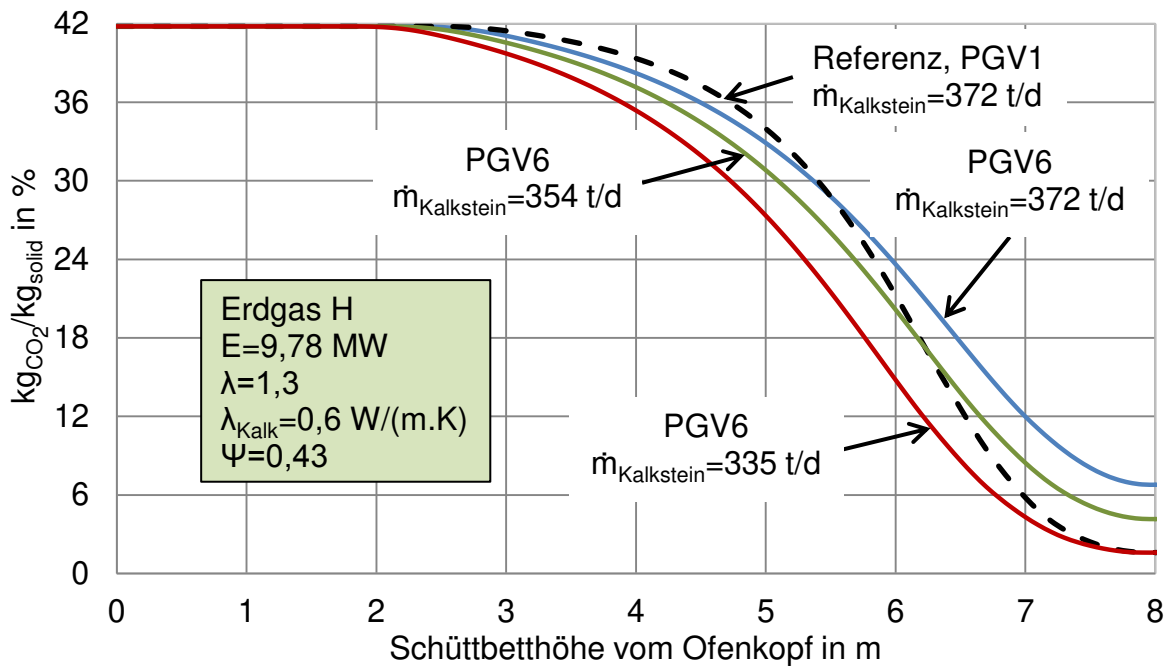


Abbildung 4-19: Einfluss des Kalksteindurchsatzes auf den CO₂-Gehalt.

Tabelle 4-17: Einfluss des Kalksteindurchsatzes

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV6		
Partikeldurchmesser	mm	45-85	65-105		
Leistung der Brenner	MW	9,78			
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372	354	335	
Schüttbetthöhe	m	13			
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	6,78	4,16	1,6
Zersetungsgrad	%	97,9	89,9	94,0	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	220	232,3	215	198,1
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,84	3,64	3,93	4,27
	MJ/kg _{CaO}	4,37	4,75	4,78	4,85
Abgastemperatur	°C	358	419	443	472
Maximale Gastemperatur	°C	1790	1700	1755	1836
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8	1,89	1,88	1,89
Druckverlust	mbar	99	75	76	77

4.5.3.2 Einfluss des Durchsatzes bei gleichbleibendem spezifischen Energieverbrauch

Hier werden der Durchsatz des Kalksteines und die Energiezufuhr um 10 % bzw. 20% reduziert. In der Abbildung 4-20 sind die Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Steine der Fraktionen PGV1 und PGV6 dargestellt. In Abbildung 4-21 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. Die charakteristischen Daten sind in der Tabelle 4-18 zusammengefasst. Bei gleichzeitiger Reduzierung des Durchsatzes und der Energiezufuhr bleiben die maximalen Temperaturen im Ofen nahezu unverändert. Je kleiner der Durchsatz ist, desto länger ist die Verweilzeit. Der Rest-CO₂-Gehalt und die Abgastemperatur sinken. In diesem Fall ist erkennbar, dass der Durchsatz um etwa 20 % abgesenkt werden muss, um einen Rest-CO₂-Gehalt von 4,6 % zu erhalten. Ein Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % wird demnach bei einer Absenkung des Durchsatzes und der Energiezufuhr nicht erreicht.

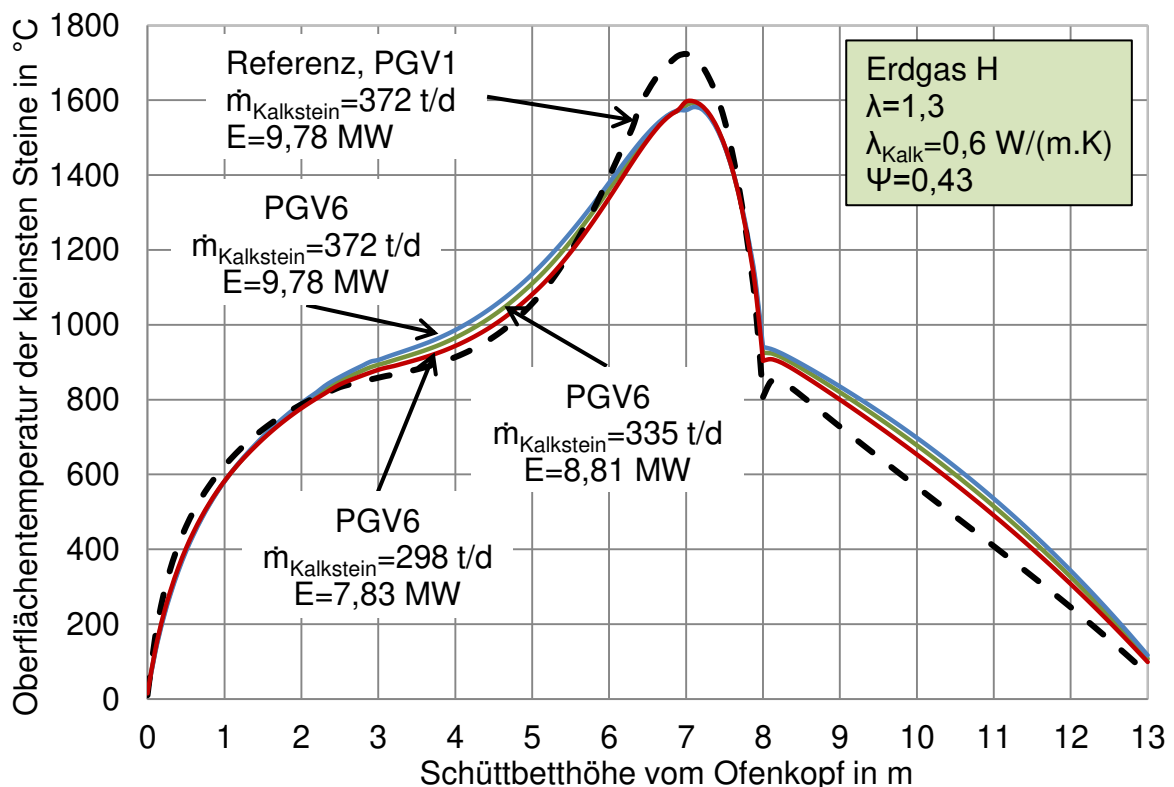


Abbildung 4-20: Einfluss des Kalksteindurchsatzes auf die Oberflächentemperatur.

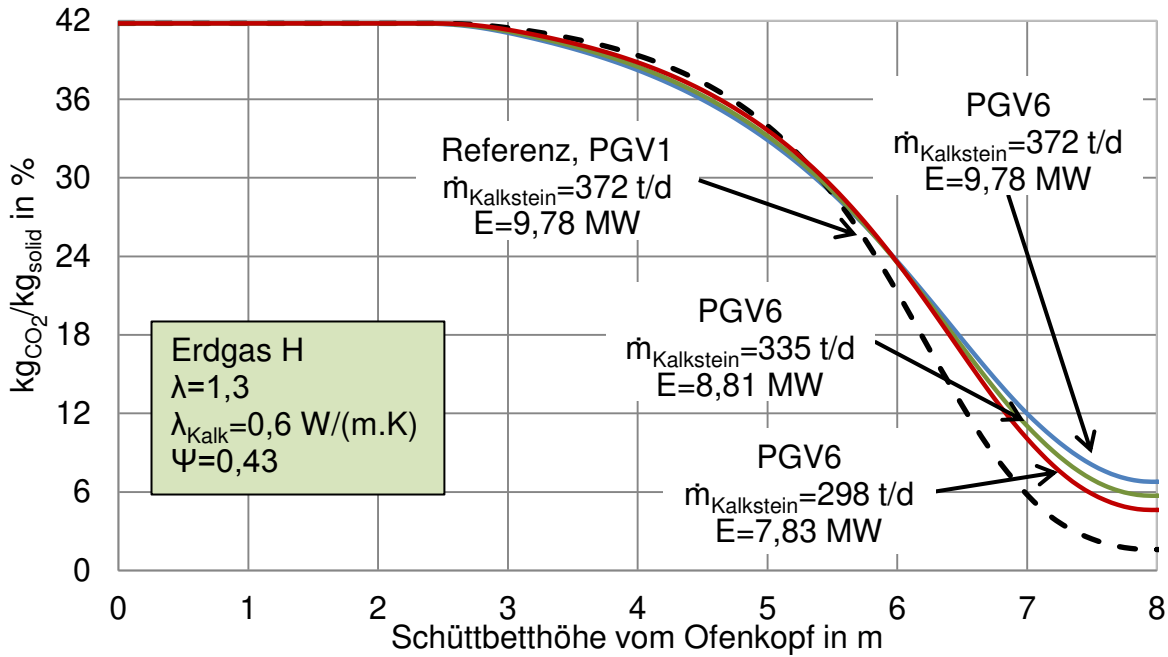


Abbildung 4-21: Einfluss des Kalksteindurchsatzes auf den CO₂-Gehalt.

Nur durch Verringerung des Umsatzes bei gleichbleibendem spezifischen Energieverbrauch ist also keine wesentliche Verringerung des Rest-CO₂-Gehaltes erreichbar. Der Druckverlust sinkt ab, da weniger Gas durch den Ofen strömt.

Tabelle 4-18: Einfluss des Kalksteindurchsatzes.

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV6		
Partikeldurchmesser	mm	45-85	65-105		
Leistung der Brenner	MW	9,78	8,81	7,83	
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372	335	298	
Schüttbetthöhe	m	13			
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	6,78	5,7	4,6
Zersetzungsgrad	%	97,9	89,9	91,6	93,2
Kalkdurchsatz	t/d	220	232,3	207	181,6
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,84	3,64	3,68	3,73
	MJ/kg _{CaO}	4,37	4,75	4,67	4,58
Abgastemperatur	°C	358	419	404	390
Maximale Gastemperatur	°C	1790	1700	1698	1695
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8	1,89	2,07	2,28
Druckverlust	mbar	99	75	61	48

4.5.4 Einfluss der Höhe des Schüttbettes

Um den Einfluss der Schüttbetthöhe zu erläutern, werden zwei Fälle betrachtet. Dabei wird die Länge der Vorwärm- und der Reaktionszone von 8 Meter jeweils um 1 Meter auf 9 Meter bzw. 10 Meter erhöht. Die Länge der Kühlzone bleibt mit 5 m unverändert.

Den gröberen Steinen PGV6 steht dadurch mehr Zeit für die Zersetzung zur Verfügung. Folglich nimmt mit der Erhöhung der Rest-CO₂-Gehalt ab. In der Abbildung 4-22 sind die Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Steine der Fraktionen PGV1 und PGV6 dargestellt. In Abbildung 4-23 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. Die charakteristischen Daten sind in der Tabelle 4-19 zusammengefasst.

Bei der Erhöhung um 1 m wird ein Rest-CO₂-Gehalt von 5,26 % bzw. einen Zersetzungsgrad von 92,3 % erreicht. Das bedeutet, dass sich der Zersetzungsgrad um 2,7 % erhöht. Bei der Erhöhung um 2 m wird ein Rest-CO₂-Gehalt von 3,85 % erreicht. Dabei wird der Zersetzungsgrad nur um weitere 2,2 % erhöht. Der spezifische Energieverbrauch und die Temperaturen ändern sich nur unwesentlich. Es erhöhen sich allerdings der Druckverlust und der Wärmeverlust durch die Ofenwand. Demnach ist für die gröberen Steine PGV6 auch bei einer Erhöhung des Schüttbettes eine Reduzierung des Rest-CO₂-Gehaltes auf 1,6 % nicht möglich.

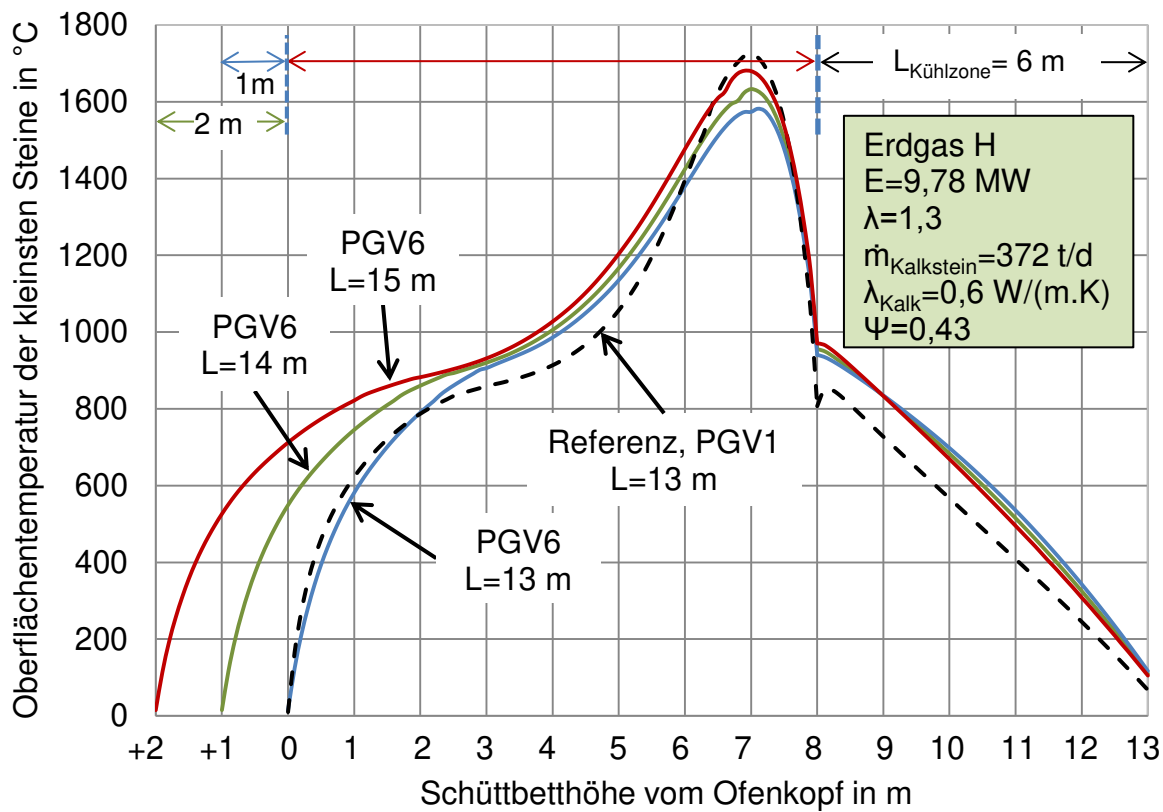


Abbildung 4-22: Einfluss der Schüttbetthöhe auf die Oberflächentemperatur

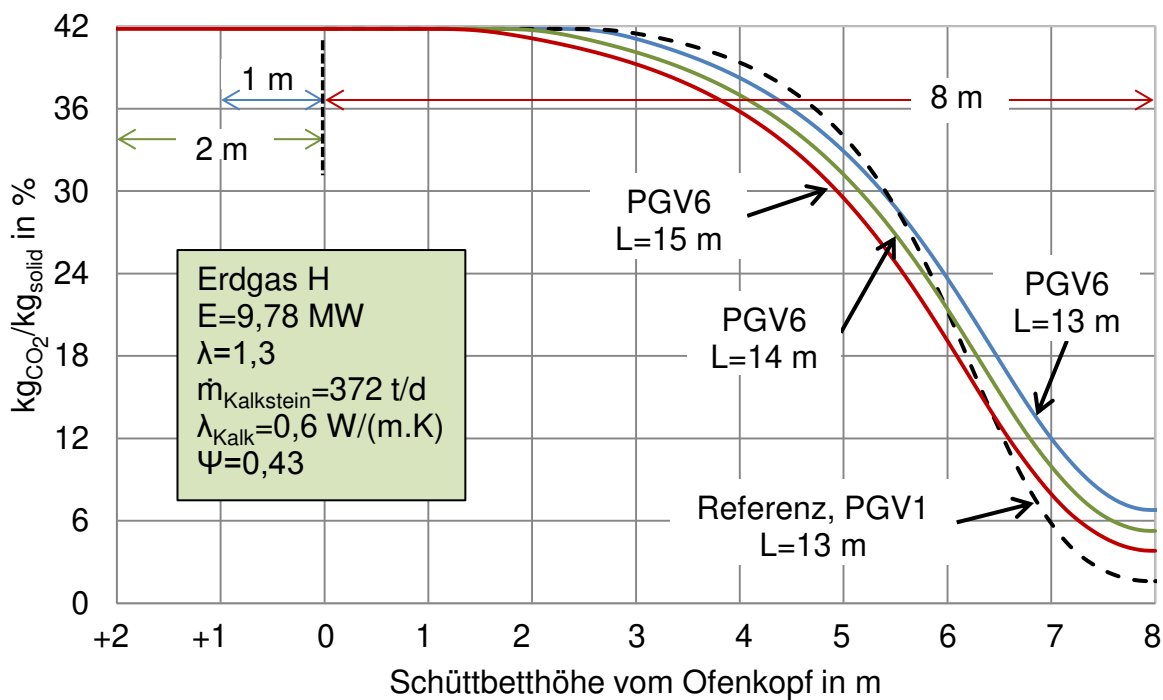


Abbildung 4-23: Einfluss der Schüttbetthöhe auf den CO₂-Gehalt.

Tabelle 4-19: Einfluss der Schüttbetthöhe.

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV6		
Partikeldurchmesser	mm	45-85	65-105		
Leistung der Brenner	MW	9,78			
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372			
Schüttbetthöhe	m	13	14	15	
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	6,78	5,26	3,85
Zersetzungsgrad	%	97,9	89,9	92,3	94,2
Kalkdurchsatz	t/d	220	232,3	228,5	225,2
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,84	3,64	3,70	3,76
	MJ/kg _{CaO}	4,37	4,75	4,63	4,52
Abgastemperatur	°C	358	419	396	380
Maximale Gastemperatur	°C	1790	1700	1698	1780
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8	1,89	2,04	2,20
Druckverlust	mbar	99	75	84	93

4.6 Einfluss des Lückengrades

Weiterhin wird der Einfluss des Lückengrades bei gleichbleibenden Betriebsparametern mit Tabelle 4-2 diskutiert. Es werden zwei weitere Schüttbetten betrachtet. Der Lückengrad einer der Schüttungen weist einen geringen Wert von 0,4 auf. Der andere hingegen weist einen hohen Wert von 0,46 auf. Die Simulationsergebnisse sind in der Tabelle 4-20 zusammengefasst. Bei gleicher Energiezufuhr sinkt der Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % auf nur noch 0,9 % bei der dichteren Schüttung. Das Temperaturniveau wird deutlich hinaufgesetzt. Die Abgastemperatur sinkt. Der Druckverlust steigt um ca. 30 % auf 133 mbar.

Beim Verwenden der losen Schüttung steigt der Rest-CO₂-Gehalt auf 2,3 %. Der Druckverlust sinkt auf 76 mbar. Um auf den Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % zu kommen, wurde eine weitere Berechnung mit höherer Energiezufuhr durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4-20 in der letzten Spalte zusammengefasst. Diese zeigen, dass der Energieverbrauch um etwa 2,2 % angehoben werden müsste, um die gewünschte Qualität zu erreichen. Die maximalen Temperaturen sind nahezu gleich. Die Abgastemperatur steigt auf 380 °C. Der Druckverlust beträgt 80 mbar.

Tabelle 4-20: Einfluss der Art des Brenngases

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1			
Lückengrad	-	0,4	0,43	0,46	
Leistung der Brenner	MW	9,78			10,0
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372			
Schüttbetthöhe	m	13			
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,9	1,6	2,3	1,6
Zersetzungsgrad	%	98,7	97,9	96,7	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	218,5	220	221,6	220
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,87	3,84	3,81	3,92
	MJ/kg _{CaO}	4,33	4,37	4,41	4,46
Abgastemperatur	°C	355	358	368	380
Maximale Gastemperatur	°C	1826	1790	1766	1795
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8	1,8	1,8	1,8
Druckverlust	mbar	130	99	76	80

4.7 Einfluss der Kalksteinart (Wärmeleitfähigkeit des Kalkes)

An einem Beispiel wird weiterhin gezeigt, welchen Einfluss die Herkunft des Kalksteines hat. Der entscheidende Parameter ist hierbei die Wärmeleitfähigkeit des Branntkalkes. Es werden zwei weitere Kalksteine betrachtet. Der Branntkalk einer der Kalksteine weist eine relativ geringe Wärmeleitfähigkeit von 0,4 W/m/K auf. Der andere hingegen weist eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit von 0,8 W/m/K auf. Die Simulationsergebnisse sind in der Tabelle 4-21 zusammengefasst. Bei gleicher Energiezufuhr sinkt der Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % auf nur noch 0,4 % beim Verwenden des Kalksteins, dessen Branntkalk eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweist. Das Temperaturniveau wird deutlich heraufgesetzt. Die Abgastemperatur sinkt.

Beim Verwenden des Kalksteins, dessen Branntkalk eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit aufweist, steigt der Rest-CO₂-Gehalt erheblich auf 4,3 %. Um auf den Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % zu kommen, wurde eine weitere Berechnung mit höherer Energiezufuhr durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4-21 in der letzten Spalte zusammengefasst. Diese zeigen, dass der Energieverbrauch um etwa 8,2 % angehoben werden müsste, um die gewünschte Qualität zu erreichen. Die

maximalen Temperaturen sind ca. 75 K höher als beim Kalk mit einer mittleren Wärmeleitfähigkeit von 0,6 W/m/K. Die Abgastemperatur ist mit 442 °C deutlich höher. Der Druckverlust steigt entsprechend um 20 % auf 118 mbar.

Tabelle 4-21: Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Kalkes

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1			
Wärmeleitfähigkeit des Kalkes	W/m/K	0,8	0,6	0,4	
Leistung der Brenner	MW	9,78			10,59
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372			
Schüttbetthöhe	m	13			
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,4	1,6	4,3	1,6
Zersetzungsgrad	%	99,5	97,9	93,7	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	217	220	226,2	220
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,89	3,84	3,74	3,16
	MJ/kg _{CaO}	4,29	4,37	4,56	4,73
Abgastemperatur	°C	346	358	389	442
Maximale Gastemperatur	°C	1838	1790	1759	1864
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8	1,8	1,9	1,8
Druckverlust	mbar	98	99	100	118

4.8 Einfluss der Art des Brenngases

Weiterhin wird der Einfluss der Art des Brenngases bei gleichbleibenden Betriebsparametern mit Tabelle 4-22 diskutiert. Verglichen wird Erdgas der Qualität H mit einem Biogas, das aus jeweils 50 % Methan und Kohlendioxid besteht. Bei gleicher Energiezufuhr steigt der Rest-CO₂-Gehalt erheblich auf 5,2 % an. Von Bes et al. [60] wurde bereits der Einfluss der Brennstoffart auf den Energieverbrauch erläutert. Der Beginn der Zersetzung hängt von der Gleichgewichtstemperatur des Kalksteins ab, die wie ein sogenannter pinch point wirkt. Je höher der CO₂-Gehalt des Abgases ist, desto höher sind die Gleichgewichtstemperatur und damit die Abgastemperatur. Die Gleichgewichtstemperatur des Kalksteins hängt auch von seiner Herkunft ab [14; 61].

Tabelle 4-22: Einfluss der Art des Brenngases

Brennstoffart	-	Erdgas	Biogas	Biogas
Leistung der Brenner	MW	9,78	9,78	10,83
Durchsatz des Kalksteines	t/d	372		
Schüttbetthöhe	m	13		
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	5,2	1,6
Zersetzungsgrad	%	97,9	92,3	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	220	228,47	220
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,84	3,70	4,25
	MJ/kg _{CaO}	4,37	4,63	4,84
Abgastemperatur	°C	358	388	442
Maximale Gastemperatur	°C	1790	1557	1658
Wärmeverlust durch die Wand	%	1,8	1,7	1,7
Druckverlust	mbar	99	109	133
CO ₂ -konzentration im Abgas	%	25,9	29,2	28,6

Da Biogas einen wesentlich höheren CO₂- Gehalt im Gas hat als Erdgas, sind folglich die Gleichgewichtstemperatur und damit der Energieverbrauch höher. Die CO₂-Konzentration im Abgas steigt beim Biogas auf 29,2 %. Der Volumenstrom des Biogases ist höher. Die maximalen Temperaturen sind deshalb über 240 K niedriger. Der Druckverlust steigt trotzdem um 10 mbar.

Um auf den Rest-CO₂-Gehalt bei Erdgas von 1,6 % zu kommen, wurde eine weitere Berechnung mit höherer Energiezufuhr durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Energieverbrauch um etwa 11 % angehoben werden müsste, um den gewünschten Rest-CO₂-Gehalt zu erreichen. Die maximalen Temperaturen sind ca. 130 K niedriger als die beim Erdgas. Die Abgastemperatur ist mit 442 °C deutlich höher. Der Druckverlust steigt entsprechend um 35 % auf 133 mbar.

Kapitel 5

Simulation der Kalksteinkalziniierung in GGR-Schachtöfen

5.1 Einleitung und Literaturübersicht

Der GGR-Ofen ist ein moderner Schachtofen mit zwei vertikalen Schächten, die über einen Überströmkanal bzw. -ring miteinander verbunden sind. Eine schematische Darstellung des GGR-Ofens zeigt die Abbildung 5-1. Die Funktionsweise des GGR-Ofens besteht aus zwei Perioden: Der Brenn- und der Umsteuerperiode. In der Brennperiode werden die Verbrennungsluft am oberen Ende des Ofens und der Brennstoff durch die Lanzen in einer der beiden Schächte zugeführt. Dieser Schacht wird als Brennschacht bezeichnet. Erst am Ende der Lanzen vermischt sich der Brennstoff mit der durch die Steine vorgeheizten Verbrennungsluft und das Gemisch entzündet sich. Die Kühlluft wird gleichzeitig in die beiden Schächte am unteren Ende des Ofens zugeführt. Die Verbrennungsgase und die Kühlluft im Brennschacht kommen am Überströmkanal in Kontakt und strömen in den zweiten Schacht, der als Vorwärmeschacht oder Nicht-Brennschacht bezeichnet. Am Ende des Überströmkanals vermischen sich die Gase aus dem Brennschacht mit der von unten zugeführten Kühlluft im Vorwärmeschacht und das Gemisch strömt nach oben im Vorwärmeschacht. Die Lanzen im Vorwärmeschacht werden mit Luft gekühlt. Diese vermischt sich nach dem Austritt aus der Lanzenmündung mit dem nach oben strömenden Gasgemisch. In dieser Periode wird die Luft in beiden Schächten unter Druck zugeführt. Das komplette Ofensystem steht dabei unter Druck. In der Umsteuerperiode, in der die Schächte in Abhängigkeit von der Ofenkapazität entweder abwechselnd oder gleichzeitig mit Steinen beschickt werden, ist der Ofen drucklos. Nach jeder Umsteuerperiode werden der Brenn- und der Vorwärmeschacht ihre Funktion wechseln. Die Temperaturen im Ofen ändern sich dadurch zeitlich. Während der Brennperiode sinkt die Temperatur der Steine in der Vorwärmzone im Brennschacht. Gleichzeitig steigt diese im Vorwärmeschacht.

Bastian Krause et al. [62] untersuchten die gekoppelte dreidimensionale DEM-CFD-Simulation von Kalkschachtöfen. Die Simulation beschreibt die Kalziniierung, das Gasphasenströmungsfeld, die Partikelbewegung und den Wärme- und Stoffübergang zwischen den Phasen des Gesamtsystems. Der untersuchte GGR-Schachtofen hat

eine Höhe von 18 m und eine Korngrößenverteilung des Kalksteins mit Partikeln von 50 mm bis 90 mm. Die Simulation zeigt eine nahezu gleichmäßige Temperaturverteilung in der Kalzinierungszone, jedoch signifikante Temperaturgradienten der inneren Partikel.

Hai Do und Specht [63] entwickelten ein numerisches Modell für GGR-Kalkschachtöfen mit einer Monodispersen-Schüttung. Das Modell behandelt den GGR-Ofen als einen Ein-Schachtofen. Alle Massen- und Volumenströme wurden halbiert. Die Verbrennungsluft und der Brennstoff werden zusammen an der obersten Kante des Schüttbettes eingefügt. Das Modell berücksichtigt den Wärme- und Stoffübergang, um die mittleren Temperaturprofile von dem Gas und dem Stein und das Umwandlungsprofil des Steins zu berechnen. Der Einfluss verschiedener Parameter wurde diskutiert.

Ein geeignetes Modell zur Beschreibung des Kalkbrennens in der Polydispersen-Schüttung des GGR-Schachtofens, welches in den Unternehmen einsetzbar ist, ist nach heutigen Erkenntnissen noch nicht veröffentlicht. Die Modellierung des Prozesses in den GGR-Öfen ist aufgrund der zeitlichen Änderung der Temperaturen sehr kompliziert. Nachfolgend wird daher ein Zwei-Schächte-Modell entwickelt, welches die mittleren Temperaturen im Ofen simuliert.

5.2 Mathematisches Modell

Es wird ein mathematisches Zwei-Schächte -Modell zur Beschreibung und Simulation des Prozesses der Kalzinierung in GGR-Öfen vorgestellt. Das Modell besteht im Wesentlichen aus einem System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen, die auf Energie- und Massenbilanzen beruhen, gekoppelt mit diskreten Reaktionsmodellen basierend auf dem Kern-Schale-Modell.

5.2.1 Voraussetzungen

Nach jeder Umsteuerperiode werden der Brenn- und der Vorwärm-schacht ihre Funktion wechseln. Die Temperaturen im Ofen ändern sich dadurch zeitlich. Während der Brennperiode sinkt die Temperatur der Steine in der Vorwärmzone im Brennschacht. Gleichzeitig steigt diese im Vorwärm-schacht.

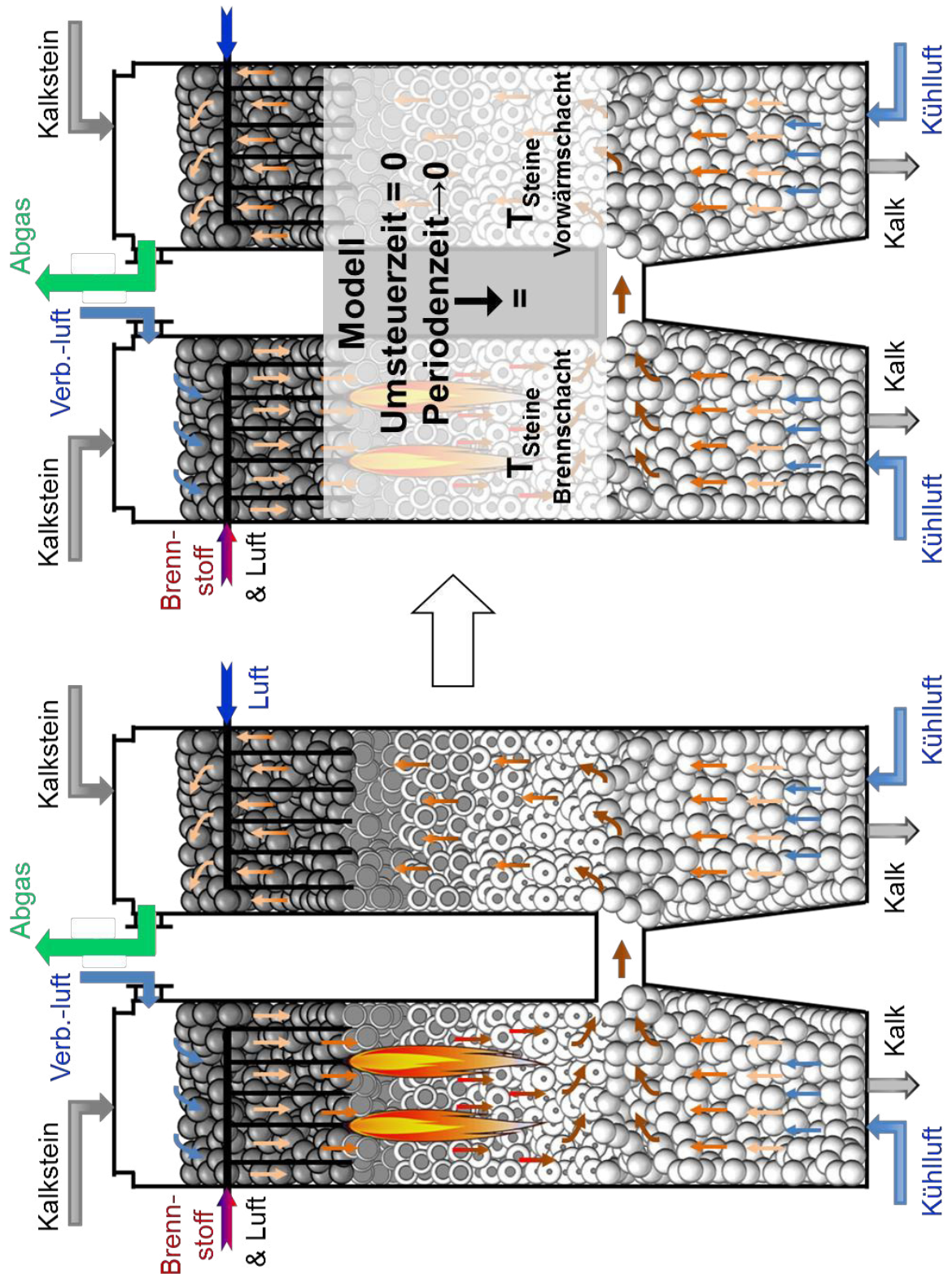


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung des GGR-Schachtofens.

Die Modellierung des Prozesses in den GGR-Öfen ist aufgrund der zeitlichen Änderung der Temperaturen sehr kompliziert. Je kürzer die Periodenzeit ist, desto kleiner sind die Temperaturunterschiede zwischen der Brenn- und der Nicht-

Brennperiode. Wenn die Periodenzeit sehr kurz wäre, wären die Temperaturen der Steine in den beiden Schächten gleich. Diese Temperatur stellt die mittleren Temperaturen im Ofen dar. Weiterhin wird die Umsteuerzeit auf null gesetzt. Das Zwei-Schächte-Modell des GGR-Ofens beinhaltet alle Volumen- und Massenströme in den beiden Schächten, wie in Abbildung 5-1 schematisch dargestellt ist.

Für die Modellierung wird weiterhin angenommen, dass der Brennstoff sich nach der Eindüsung gleichmäßig im Querschnitt verteilt und der Ofen gleichmäßig durchströmt wird. Dementsprechend stellen sich im Ofenquerschnitt eine gleiche Temperatur des Gases und der Steine sowie ein gleicher Zersetzungsgrad ein. Der Prozess im Ofen wird als stationär betrachtet. Die Kalksteinpartikel werden vereinfacht als kugelförmig angenommen.

5.2.2 Zonen des GGR-Schachtofens

Wie die Abbildung 5-2 zeigt, wird jeder Schacht des GGR-Ofens durch seine Konstruktion in drei Zonen geteilt:

Zone 1: Zwischen der oberen Kante des Schüttbettes und der Lanzenmündung (L_1).

Zone 2: Zwischen der Lanzenmündung und dem Überströmkanal (L_2).

Zone 3: Kühlzone (L_3).

Die Steine bewegen sich durch drei Zonen. Dazu zählen die Vorwärm-, die Zersetzungs- und die Kühlzone. Der Anfang der Zersetzungszone ist von den Temperaturen im Ofen abhängig, die wiederum von den Betriebsparametern abhängen.

Die Gase im GGR-Ofen strömen durch vier verschiedene Zonen, die auch durch die Konstruktion und die Betriebsbedingungen entstehen. In Abbildung 5-2 werden diese Zonen mit den Zeichen GZ1-4 gekennzeichnet. Im Brennschacht haben die Zonen GZ1, GZ2 und GZ3 die Längen L_1 , L_2 und L_3 . Im Vorwärmshacht sind es nur die Zonen GZ3 und GZ4 mit den Längen L_3 und L_4 . In jeder dieser vier Zonen herrschen unterschiedliche Bedingungen und Volumenströme. Diese vier Zonen sind für die Simulation entscheidend.

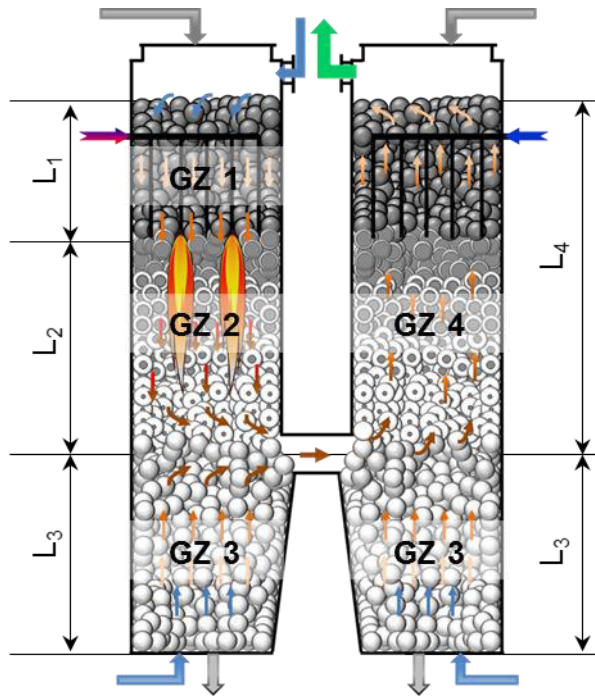


Abbildung 5-2: Zonen im GGR-Schachtofen.

5.2.3 Energiebilanz in den Zonen über der Lanzenmündung (GZ1 und GZ4)

Die axialen Verläufe der Temperatur der Luft, des Brennstoffes und des Solides ergeben sich aus der differentiellen Energiebilanz für ein Längenelement dz . In der Abbildung 5-3 ist ein solches Längenelement in den Zonen GZ1 und GZ4 schematisch dargestellt.

Als differentielle Energiebilanz gilt für die Verbrennungsluft im Brennschacht:

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{g1(z)} \cdot c_{p,g1(z)} \cdot T_{g1(z)}] = -\alpha_{l(z)} \cdot A_l \cdot (T_{g1(z)} - T_{l(z)}) - A_F \cdot \sum \{ \alpha_{(z)i} \cdot A_i \cdot [T_{g1(z)} - T_{sw(z)i}] \} - \frac{d\dot{Q}_{w(z)}}{dz} \quad (5-1)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes der Verbrennungsluft (Oberwind) ist gleich der vom Stein an der Verbrennungsluft übertragenen Wärme, der von der Verbrennungsluft an der Brennstoff in den Lanzen übertragenen Wärme und der örtlichen Wandverluste. In der Gleichung bedeuten \dot{M}_{g1} der Massenstrom, $c_{p,g1}$ die spezifische Wärmekapazität der Verbrennungsluft, T_{g1} die Verbrennungslufttemperatur, α_l der Wärmeübergangskoeffizient zwischen der Verbrennungsluft und den Lanzen, A_l die äußere Fläche der Lanzen in einer Meterlänge, T_l die Temperatur

der Lanzen, α_i der Wärmeübergangskoeffizient der Partikelklasse i , A_F die innere Querschnittsfläche des Ofens, A_i die spezifische Oberfläche der Partikelklasse i in m^2/m^3 (Gleichung 2-23), $T_{sw,i}$ die Oberflächentemperatur der Partikelklasse i und \dot{Q}_w der örtliche Verlustwärmestrom durch die Ofenwand.

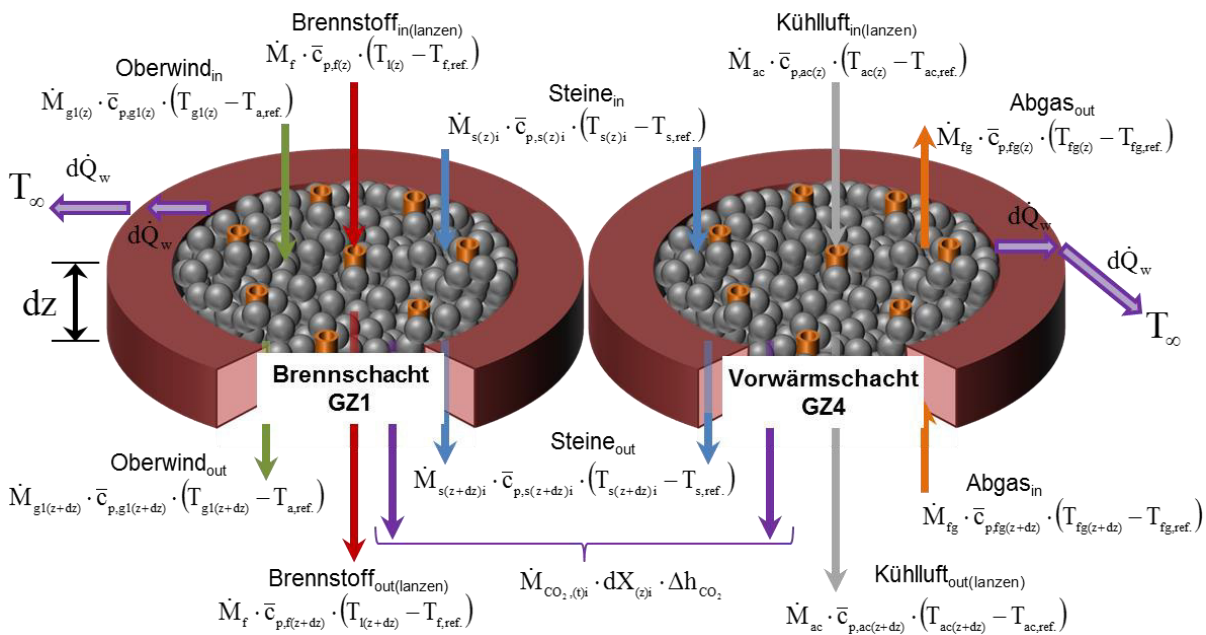


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung eines Längenelements dz im GGR-Schachtofen in den Zonen GZ1 und GZ4.

Als differenzielle Energiebilanz gilt für die Lanzen bzw. den Brennstoff in den Lanzen im Brennschicht:

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_f \cdot c_{p,f(z)} \cdot T_{l(z)}] = \alpha_{l(z)} \cdot A_1 \cdot (T_{gl(z)} - T_{l(z)}) - \sum [\alpha_{ws(z)i} \cdot A_1 \cdot (T_{l(z)} - T_{sw(z)i})]. \quad (5-2)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes des Brennstoffes ist gleich der vom Stein an die Lanzen übertragenen Wärme und der von der Verbrennungsluft an die Lanzen übertragenen Wärme. In der Gleichung sind \dot{M}_f der Massenstrom, $c_{p,f}$ die spezifische Wärmekapazität des Brennstoffes und α_{ws} der Wärmeübergangskoeffizient zwischen den Partikeln und den Lanzen (Kapitel 2).

Für das Abgas im Vorwärmeschicht (GZ4) gilt die differenzielle Energiebilanz:

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{fg} \cdot c_{p,fg(z)} \cdot T_{fg(z)}] = -A_F \cdot \sum [\alpha_{fg(z)i} \cdot A_i \cdot (T_{fg(z)} - T_{sw(z)i})] + \frac{d\dot{Q}_w(z)}{dz}. \quad (5-3)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes des Abgases im Vorwärmerschacht ist gleich der vom Stein an das Abgas übertragenen Wärme und der örtlichen Wandverluste. In der Gleichung sind \dot{M}_{fg} der Massenstrom, $c_{p,fg}$ die spezifische Wärmekapazität, T_{fg} die Temperatur des Abgases und α_{fgi} der Wärmeübergangskoeffizient der Partikelklasse i .

Der axiale Verlauf der mittleren Temperatur der Partikelklasse i in den beiden Schächten in dieser Zone ergibt sich aus der differentiellen Energiebilanz für ein Längenelement dz

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} [\dot{M}_{s(z)i} \cdot c_{p,s(z)i} \cdot T_{s(z)i}] = & A_F \cdot A_i \cdot [\alpha_{(z)i} \cdot (T_{g(z)} - T_{sw(z)i}) + \alpha_{fg(z)i} \cdot (T_{fg(z)} - T_{sw(z)i})] + \alpha_{ws(z)i} \cdot A_i \cdot (T_{1(z)} - T_{sw(z)i}) \\ & - 2 \cdot A_F \cdot \sum [\varepsilon_{ik} \cdot A_i \cdot \sigma \cdot (T_{sw(z)i}^4 - T_{sw(z)k}^4)] - \dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot \frac{dX_{(z)i}}{dz} \cdot \Delta h_{CO_2}. \end{aligned} \quad (5-4)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes der Partikelklasse i ist gleich der vom Gas im Brennschacht und vom Abgas im Vorwärmerschacht an die Steine übertragenen Wärme, der von den Steinen an die Lanzen übertragenen Wärme, der übertragenen Wärme zwischen den Partikeln durch Strahlung und der für die Zersetzung benötigten Enthalpie. In der Gleichung bedeuten ε_{ik} der effektive Strahlungsaustauschgrad, $\dot{M}_{CO_2,(t)i}$ der gesamte CO_2 -Massenstrom in der Partikelklasse i am Ofenkopf, $dX_{(z)i}$ die lokale Änderung des Zersetzungsgrades des Kalksteins und Δh_{CO_2} die spezifische Zersetzungsenthalpie.

Die Berechnung der Änderung des Enthalpiestromes der Partikel stellt die Kopplung zwischen den Differenzialgleichungen im Brennschacht und im Vorwärmerschacht dar. Weiterhin stellt die Berechnung der lokalen Änderung des Zersetzungsgrades des Kalksteins $dX_{(z)i}$ die Kopplung zwischen den Differenzialgleichungen und dem basierend auf dem Kern-Schale-Modell diskreten Reaktionsmodell, das im Kapitel 2 beschrieben wurde, dar.

$$\frac{d}{dz} X_{(z)i} = \frac{1}{w_s} \cdot \frac{\dot{M}_{CO_2}}{\frac{\pi \cdot d_i^3}{6} \cdot \rho_{s0} \cdot Y_{CO_2}} = \frac{(1-\psi) \cdot A_F}{\dot{M}_{s0}} \cdot \frac{6}{\pi \cdot d_i^3} \cdot \frac{\dot{M}_{CO_2}}{Y_{CO_2}} \quad (5-5)$$

In der Gleichung 5- 5 sind w_s die Geschwindigkeit des Schüttbettes, ρ_{s0} die Dichte des trockenen Kalksteins, d_i der Durchmesser der Partikelklasse i , \dot{M}_{s0} der Massenstrom des trockenen Kalksteins am Ofenkopf, Y_{CO_2} der Massenanteil an Kohlendioxid im trockenen Kalkstein und \dot{M}_{CO_2} der lokale Massenstrom des Kohlendioxids durch die Zersetzung. Die Berechnung des lokalen Massenstromes des Kohlendioxids wurde in Kapitel 2 erläutert.

5.2.4 Energiebilanz in der Zone zwischen der Lanzenmündung und dem Überströmkanal (GZ2 und GZ4)

Die axialen Verläufe der Temperatur des Gases und der Steine ergeben sich aus der differenziellen Energiebilanz für ein Längenelement dz . In der Abbildung 5-4 ist ein solches Längenelement in der Zone unter der Lanzenmündung schematisch dargestellt.

Als differenzielle Energiebilanz gilt für das Gas im Brennschacht:

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{g2(z)} \cdot c_{p,g2(z)} \cdot T_{g2(z)}] = \frac{d\dot{M}_{f(z)}}{dz} \cdot h_u - A_F \cdot \sum \{ \alpha_{(z)i} \cdot A_i \cdot [T_{g2(z)} - T_{sw(z)i}] \} + \frac{d\dot{Q}_{w(z)}}{dz}. \quad (5-6)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes des Gases ist gleich der durch die Verbrennung des Brennstoffs erzeugten Wärme, der vom Gas an die Steine übertragenen Wärme und der örtlichen Wandverluste.

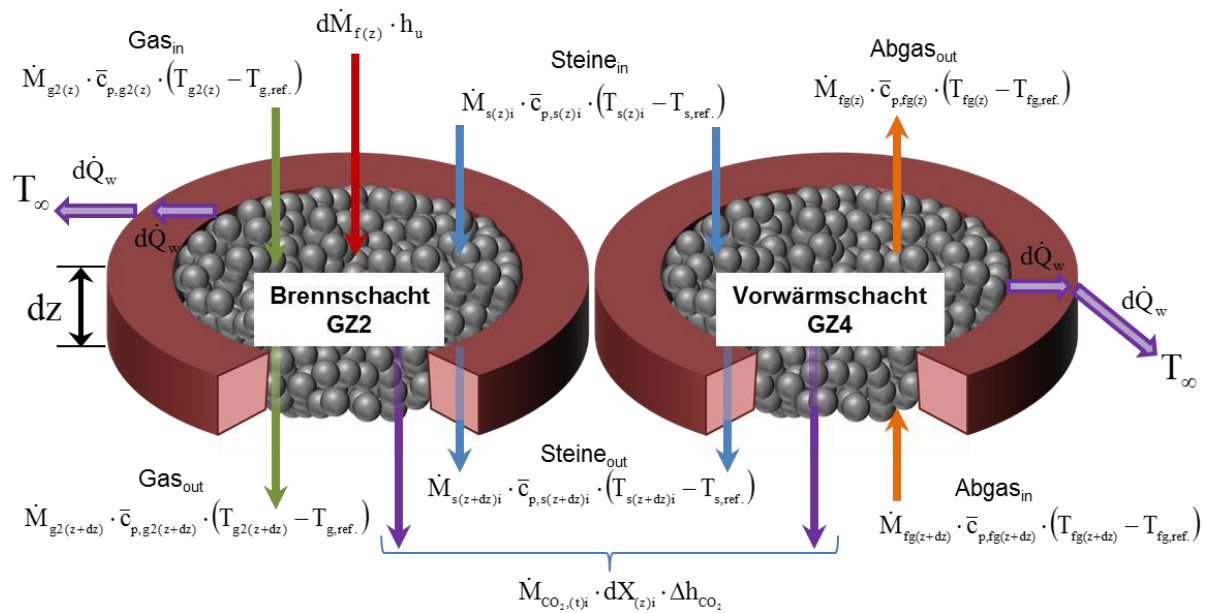


Abbildung 5-4: Schematische Darstellung eines Längenelements dz im GGR-Schachtofen in der Zonen GZ2 und GZ4.

Der axiale Verlauf der Temperatur der Partikelklasse i ergibt sich aus der differentiellen Energiebilanz für ein Längenelement dz

$$\frac{d}{dz} \left[\dot{M}_{s(z)i} \cdot c_{p,s(z)i} \cdot T_{s(z)i} \right] = A_F \cdot A_i \cdot \left[\alpha_{(z)i} \cdot (T_{g2(z)} - T_{sw(z)i}) + \alpha_{fg(z)i} \cdot (T_{fg(z)} - T_{sw(z)i}) \right] - 2 \cdot A_F \cdot \sum [\varepsilon_{ik} \cdot A_i \cdot \sigma \cdot (T_{sw(z)i}^4 - T_{sw(z)k}^4)] - \dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot \frac{dX_{(z)i}}{dz} \cdot \Delta h_{CO_2} \quad (5-7)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes der Partikelklasse i ist gleich der vom Gas im Brennschicht und vom Abgas im Vorwärmerschicht an die Steine übertragenen Wärme, der übertragenen Wärme zwischen den Partikeln durch Strahlung und der für die Zersetzung benötigten Enthalpie.

Für das Abgas im Vorwärmerschicht gilt als differentielle Energiebilanz die Gleichung 5-3.

5.2.5 Energiebilanz in der Kühlzone

In der Kühlzone wird lediglich nur Wärme vom Solid zur Kühlluft übertragen. Zwischen den Partikeln herrscht ein Strahlungsaustausch

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{s(z)i} \cdot c_{p,s(z)i} \cdot T_{s(z)i}] = A_F \cdot \left\{ A_i \cdot \alpha_{(z)i} \cdot (T_{a(z)} - T_{sw(z)i}) - 2 \cdot \sum [\epsilon_{ik} \cdot A_i \cdot \sigma \cdot (T_{sw(z)i}^4 - T_{sw(z)k}^4)] \right\} \quad (5-8)$$

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{a(z)} \cdot c_{p,a(z)} \cdot T_{a(z)}] = -2 \cdot A_F \cdot \sum [\alpha_{(z)i} \cdot A_i \cdot (T_{a(z)} - T_{sw(z)i})] + \frac{d\dot{Q}_{w(z)}}{dz} \quad (5-9)$$

In den Gleichungen bedeuten \dot{M}_a der Massenstrom der Kühlluft in beiden Schächten, $c_{p,a}$ die spezifische Wärmekapazität der Kühlluft und T_a die Kühllufttemperatur.

5.2.6 Massenbilanz

Der Massenstrom des Gases im Brennschacht in der Zone GZ1 setzt sich aus der Verbrennungsluft (Oberwind) und dem erzeugten Kohlendioxid zusammen:

$$\dot{M}_{g1(z)} = \dot{M}_o + \sum (\dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot X_{(z)i}) \quad (5-10)$$

Der Brennstoff strömt in die Lanzen. Erst in der Zone GZ2 vermischt sich das Gas aus der Zone GZ1 mit dem Brennstoff

$$\dot{M}_{g2(z)} = \dot{M}_f + \dot{M}_o + \sum (\dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot X_{(z)i}) = (1 + \lambda \cdot L) \cdot \dot{M}_f + \sum \dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot X_{(z)i} \quad (5-11)$$

Der Massenstrom der Steine verringert sich infolge der Zersetzung gemäß:

$$\dot{M}_{s(z)i} = \dot{M}_{s0i} \cdot (1 - X_{(z)i} \cdot Y_{CO_2}) \quad (5-12)$$

Der Massenstrom des Abgases im Vorwärmeschacht ist konstant und besteht aus dem Gas vom Brennschacht und der Kühlluft aus den zwei Kühlzonen

$$\dot{M}_{fg(z)} = (1 + \lambda \cdot L) \cdot \dot{M}_f + \sum (\dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot X_{(z=L1+L2)i}) + \dot{M}_a \quad (5-13)$$

In der Gleichung ist $X_{(z=L1+L2)i}$ der Zersetzungsgrad der Partikelklasse i am Ende der Zone GZ2.

In der Kühlzone besteht der Massenstrom des Gases lediglich aus der Kühlluft.

5.2.7 Lösungsverfahren, Beschreibung der Berechnungsmethode

Das Modell besteht im Wesentlichen aus einem System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen, die auf Energie- und Massenbilanzen beruhen, gekoppelt mit einem diskreten Reaktionsmodell basierend auf dem Kern-Schale-Modell. Durch die Lösung dieser Gleichungen erhält man die Temperaturprofile des Gases im Brenn- und Vorwärmerschacht (Nicht-Brennschacht), die Oberflächen- und Kerntemperatur und den Umwandlungsgrad des Kalksteines.

Aufgrund des Sprungs im Volumenstrom des Gases am Ende der Lanzen und am Überströmkanal muss der Brennschacht für die Entwicklung von numerischen Verfahren zur Lösung der Differenzialgleichungen in drei Zonen eingeteilt werden. Abbildung 5-2 zeigt die drei Zonen GZ1, GZ2 und GZ3. Hingegen muss der Vorwärmerschacht in nur zwei Zonen GZ4 und GZ3 geteilt werden.

In der Berechnung wird die Oberkante des Schüttbettes als $z=0$ festgelegt. Die Höhe der Zone GZ3 bzw. der Kühlzone (L_3) ist durch die Ofenkonstruktion festgelegt. Die Höhe der Zone GZ2 bzw. der Brennzona (L_2) wird durch die Länge der Lanzen definiert. Die Höhe des gesamten Schüttbettes wird mit L bezeichnet und ist ein variabler Betriebsparameter. Damit ergibt sich die Höhe der Zone GZ1 zu ($L_1 = L - L_2 - L_3$). Die notwendigen Parameter für die Lösung der Differenzialgleichungen sind in der Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Die Randwerte für die Lösung der Differenzialgleichungen in der Zone GZ1 sind gegeben als:

$$T_{s,i}(z=0) = T_{s,in} \quad (5-14)$$

$$T_{g1}(z=0) = T_{o,in} \quad (5-15)$$

$$T_1(z=0) = T_{f,in} \quad (5-16)$$

$$X_i(z=0) = 0 \quad (5-17)$$

Für die Kalksteine sind die berechneten Werte am Ende der Zone GZ1 die Randwerte für die Lösung dieser Gleichungen in der Zone GZ2

$$T_{s,i}(z=L_1) = T_{i,L1} \quad (5-18)$$

$$X_i(z=L_1) = X_{i,L1} \quad (5-19)$$

Der Brennstoff und das Gas aus der Zone GZ1 vermischen sich am Ende der Lanzen und das Gasgemisch hat in der Zone GZ2 eine einheitliche Temperatur. Die berechnete Mischtemperatur am Ende der Zone GZ1 ist der Randwert der Gleichung (5-6)

$$T_{g,2}(z = L_1) = T_{g,mix,L1} \quad (5-20)$$

Tabelle 5-1: Eingabeparameter für die Simulation

Ofenparameter	Betriebsparameter	
Innendurchmesser	Massenstrom des Kalksteins	Eintrittstemperatur des Kalksteines
Länge der Vorwärmzone	Wassergehalt der Steine	Eintrittstemperatur des Überwindes
Länge der Brennzzone	Massenanteil CO ₂ im Kalkstein	Eintrittstemperatur des Brennstoffes
Länge der Kühlzone	Mittlerer Partikeldurchmesser	Eintrittstemperatur der Kühlluft
Feuerfestmaterial	Lückengrad	Eintrittstemperatur der Verbrennungsluft (Lanzen)
Materialeigenschaften	Brennstoffart	Eintrittstemperatur der Kühlluft (Lanzen)
Dichte	Volumenstrom des Brennstoffes bzw. Brennerleistung	
Spezifische Wärmekapazität	Volumenstrom des Überwindes	
Wärmeleitfähigkeit	Volumenstrom der Verbrennungsluft (Lanzen)	
Porendiffusionskoeffizient	Volumenstrom der Kühlluft je Schacht	
Reaktionskoeffizient	Volumenstrom der Kühlluft (Lanzen)	

Am Ende der Zone GZ2 vermischt sich das Gas mit der Kühlluft. Eine weitere Mischtemperatur $T_{fg,mix}$ wird berechnet. Für die Berechnung der Mischtemperatur $T_{fg,mix}$ wird einerseits die berechnete Gastemperatur am Ende der Zone GZ2 und andererseits die Kühllufttemperatur an der gleichen Stelle $z=L_1+L_2$, die erst nach der

Berechnung der Kühlzone bekannt wird, benötigt. Diese Mischtemperatur ist der Randwert für die Berechnung der Abgastemperatur in der Zone GZ4

$$T_{fg}(z = L_1 + L_2) = T_{fg,mix} \cdot \quad (5-21)$$

Für die Berechnung der Kühlzone GZ3 werden nur die beiden Differenzialgleichungen 5-8 und 5-9 benötigt. Die Randwerte für die Lösung dieser Gleichungen sind gegeben als:

$$T_a(z = L) = T_{a,in} \quad (5-22)$$

$$T_s(z = L_1 + L_2) = T_{s,b} \quad (5-23)$$

Die Temperatur der zugeführten Kühlluft an der Stelle $z=L$ ist bekannt. Die Temperatur der Steine $T_{s,b}$ an der Stelle ($z=L_1+ L_1$) ist nach der Berechnung der Zonen GZ1 und GZ2 und parallel dazu der Zone GZ4 bekannt. Das bedeutet, die Lösung der Zone GZ1, GZ2 und GZ4 ist notwendig für die Lösung der Zone GZ3 und umgekehrt. Die Berechnung der Differenzialgleichungen in den vier Zonen ist dadurch gekoppelt.

In der Abbildung 5-5 ist die Berechnungsmethode über dem gesamten Ofen dargestellt. In der Abbildung 5-6 ist die Berechnungsmethode des Unterprogramms in der Zone 2 verdeutlicht.

Für die erste Iteration wird in den Zonen GZ1 und GZ2 die Mischtemperatur $T_{fg,mix}$ einer früheren Berechnung als Randwert verwendet. Nach der Berechnung der Zone GZ1 kann die Berechnung der Zone GZ2 durchgeführt werden. Danach wird die Mischtemperatur neu berechnet und die Energiebilanz des gesamten Ofens überprüft. Wenn die zugeführten mit den abgeführten Energien nicht übereinstimmen, wird die neu berechnete Mischtemperatur als Startwert bzw. Randwert der nächsten Iteration verwendet. Wenn die Energiebilanz genau genug (Fehler unter 0,2 %) ist, wird die Iteration beendet und die Lösung für weitere Berechnungen in dem Programm übergeben. Diese sind der Druckverlust, die Zusammensetzung des Abgases und die bei feuchten Steinen verringerte Abgastemperatur.

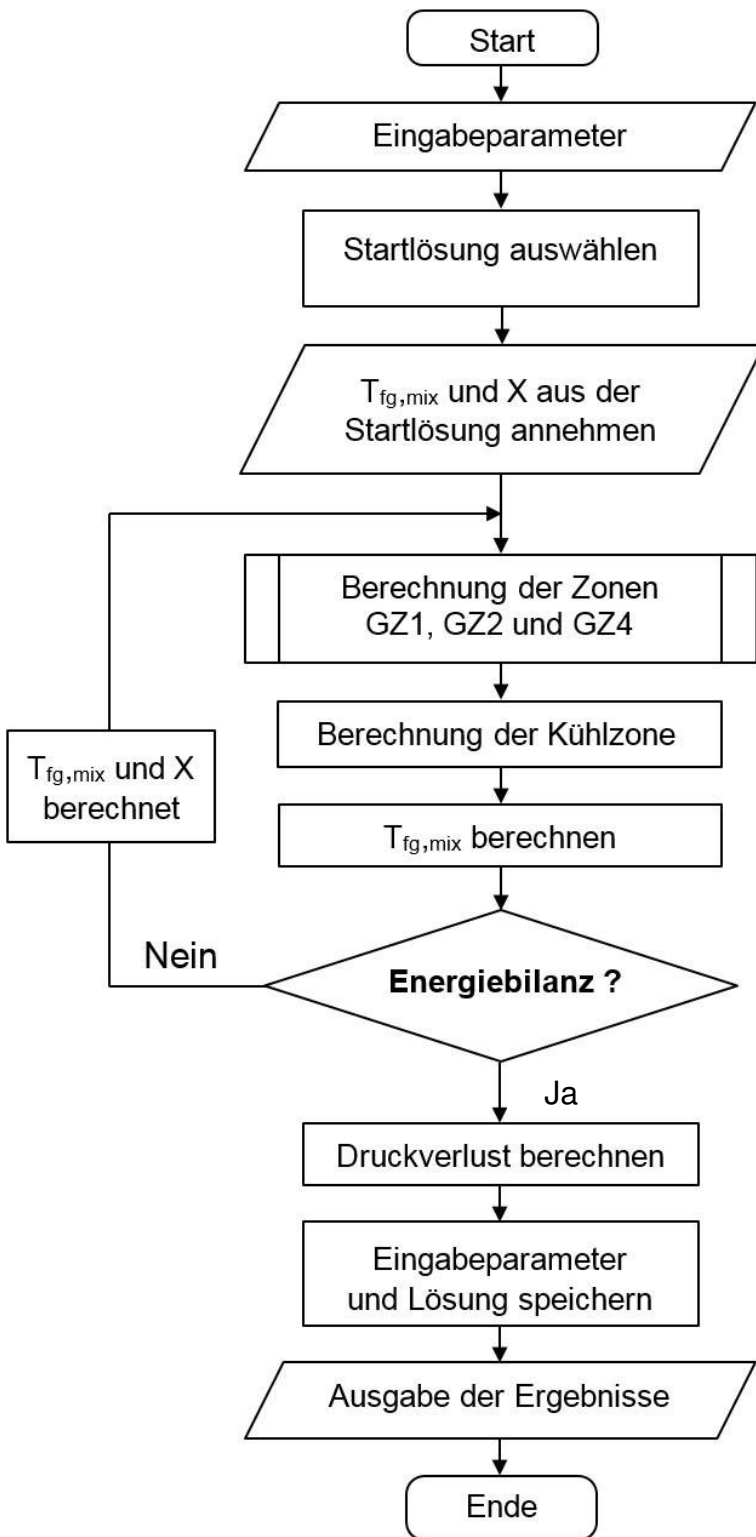


Abbildung 5-5: Beschreibung der Berechnungsmethode im GGR-Schachtofen.

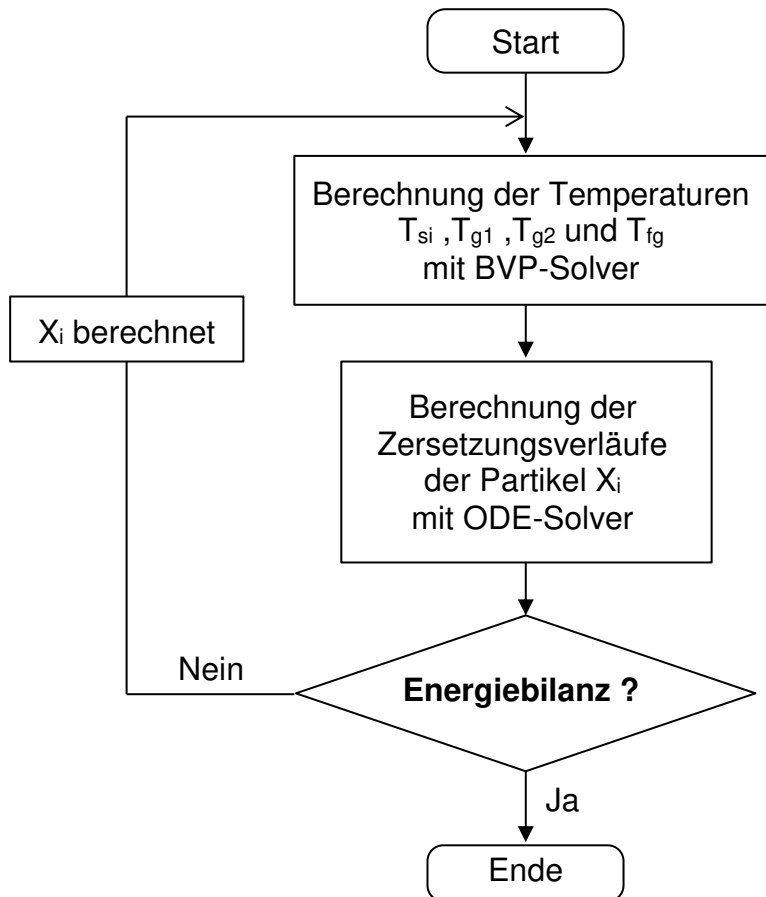


Abbildung 5-6: Beschreibung der Berechnungsmethode in den Zonen GZ1, GZ2 und GZ4.

Die Auswahl einer geeigneten Startlösung ist für die Stabilität des Simulationsprogramms von Vorteil. Die Eingangsparameter und Simulationsergebnisse aller Berechnungen werden deswegen gespeichert. Vor dem Beginn einer neuen Simulation werden die neuen Eingangsparameter mit allen gespeicherten verglichen. Die Lösung mit den ähnlichsten Parametern wird als geeignete Startlösung ausgewählt.

5.3 Simulationsergebnisse

5.3.1 Eingabeparameter für die Simulation

Zur Analyse des Brennprozesses von Kalkstein in GGR-Öfen wurde ein Referenzofen mit einem inneren Durchmesser von 4 m und einer gesamten Schüttbetthöhe von 16 m verwendet. Die Kühlzone beträgt davon 5 m. Der Steinspiegel liegt 5 m über der Lanzenmündung. Die angenommenen Werte für die Simulation sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst. Der Ofendurchsatz des Kalksteins beträgt insgesamt 1014 Tonnen pro Tag. Es wird angenommen, dass der Kalkstein trocken ist. Der Kalkstein besteht aus

95 Gew.-% Kalziumkarbonat (CaCO_3) und 5 Gew.-% Inerte. Der CO_2 -Anteil (Gewichtsverlust) beträgt 41,8 Gew.-%. Die Verteilung der Partikelgröße wird in fünf Klassen von 55 mm bis 105 mm unterteilt. In der Tabelle 5-3 sind die Partikelklassen und die zugehörigen Durchmesser, Massenanteile und Massenströme des Kalksteines zusammengefasst. Der Sauter-Durchmesser dieses Schüttbettes beträgt 80 mm. Der mittlere Lückengrad des Schüttbettes beträgt 0,43. Weiterhin liegt der Wärmeleitkoeffizient des Kalkes bei $0,6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ und der Emissionsgrad bei 0,4. Der zugeführte Brennstoff ist Erdgas mit einem Heizwert von $37,4 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$. Der Volumenstrom des Brennstoffs beträgt $2206 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Die Leistung der Brenner ist somit $22,91 \text{ MW}$. Weiterhin wird eine Luftzahl im Brennschacht von 1,2 angenommen. Diese ergibt einen Volumenstrom der Verbrennungsluft (Oberwind) von $26300 \text{ Nm}^3/\text{h}$. In der Kühlzone wird das mittlere Wärmekapazitätsstromverhältnis des Kalks zur Luft gleich eins angenommen. Dieses Kapazitätsstromverhältnis gibt den Mindestwert für die Kühlluft wieder. Der Volumenstrom der Kühlluft beträgt $8100 \text{ Nm}^3/\text{h}/\text{Schacht}$. Jeder Schacht besitzt 25 Lanzen mit einem Außendurchmesser von 40 mm. Dadurch erhält man eine gleichmäßigere Verteilung des Brennstoffs im Querschnitt.

Tabelle 5-2: Angenommene Werte für die Simulation.

Ofen- abmessung (pro Schacht)	Schüttbetthöhe	16	m
	Länge der Vorwärmzone	5	m
	Länge der Reaktionszone	6	m
	Länge der Kühlzone	5	m
	Innerer Durchmesser des Ofens	4	m
Verbrennungs- parameter	Brennstoffart	Erdgas H	-
	Volumenstrom des Brennstoffes	2206	Nm ³ /h
	Heizwert des Brennstoffes	37,4	MJ/Nm ³
	Anzahl der Lanzen pro Schacht	25	Lanze
	Außendurchmesser der Lanzen	40	mm
Betriebs- parameter	Massenstrom des Kalksteines (Trocken)	1014	t/d
	Volumenstrom des Oberwindes	26300	m ³ _{STP} /h
	Volumenstrom der Kühlluft pro Schacht	8100	m ³ _{STP} /h
	Volumenstrom der Lanzenkühlluft im Brennschacht	1000	m ³ _{STP} /h
	Volumenstrom der Lanzenkühlluft im Vorwärm-schacht	1000	m ³ _{STP} /h
	Eintrittstemperatur	10-30	°C
Parameter der Steine	CaCO ₃ -Anteil im Kalkstein	95	%
	Lückengrad im Schüttbett	0,43	-
	Wärmeleitkoeffizient des Kalkes	0,6	W/m/K
	Emissionsgrad des Kalkes	0,4	-

Tabelle 5-3: Angenommene Partikelgrößenverteilung.

Partikelklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	55	67	80	92	105
Massenanteil	%	10	15	33	24	18
Durchsatz des Kalksteines	t/d	101,4	152,1	334,6	243,4	182,5

5.3.2 Temperaturprofile und Umwandlungsgrad

Abbildung 5-7 zeigt die berechneten Temperaturprofile des Gases, des Brennstoffes im Brennschacht, des Abgases im Vorwärm-schacht, der Kühlluft in der Kühlzone und der Oberflächen der Partikel in vertikaler Richtung des Ofens. In der Abbildung 5-8 sind die axialen Profile der Kerntemperatur des Steins für jede Klasse und die Gastemperaturen dargestellt. Die zugehörigen Zersetzungsverläufe sind in Abbildung 5-9 grafisch erfasst. Zum besseren Verständnis stellt die horizontale Achse die

vertikale Richtung dar. Die Koordinate 0 m ist die Oberseite des Schüttbettes. In Tabelle 5-4 sind charakteristische Werte der fünf Steinklassen aufgeführt. In der Tabelle 5-5 sind charakteristische Werte des Prozesses zusammengefasst.

Zunächst wird der Ofen am oberen Ende (0 m = Steinspiegel) mit Kalkstein bei Umgebungstemperatur von 10°C beschickt. Der Stein wird vom Abgas im Nichtbrennmodus vorgewärmt. Nach dem Umsteuern in den Brennmodus geben die Steine diese Wärme zur Vorwärmung der Verbrennungsluft ab. Die Lanzen werden durch konvektive Wärme und die Strahlung der Steine erwärmt. Somit steigen sowohl die Steintemperatur als auch die Lufttemperatur und die Brennstofftemperatur im Bereich der Vorwärmzone. Am Ende der Lanzen (5 m) beginnt die Brennzone, bei der der Brennstoff zugeführt wird. Zuerst vermischt sich der Brennstoff mit der warmen Verbrennungsluft am Ende der Lanzen. Die Mischtemperatur beträgt ca. 816 °C. Durch die Verbrennung des Brennstoff-/Luftgemisches steigt die Gastemperatur. Mit zunehmendem Brennstoffumsatz steigt die Gastemperatur stärker an. Sie erreicht bei 6,3 m mit 1250 °C ihr Maximum. Vom Verbrennungsgas wird Wärme dem Kalkstein zugeführt, der eine Wärmesenke darstellt. Infolgedessen sinkt die Gastemperatur. Im Bereich des Überströmkanals wird das Gas aus der Reaktionszone mit der vorgewärmten Luft aus den Kühlzonen verdünnt und strömt dann als Gemisch in den Vorwärmerschacht. Die Gastemperatur in dem Überströmkanal beträgt 1049 °C. Das Gasgemisch hat dann eine niedrigere Temperatur als die Steine. Es kühlt diese also zunächst und heizt sich dabei auf. Erst bei einer Länge von etwa 6,3 m übersteigt die Temperatur des Abgases im Vorwärmerschacht die der Steine und gibt dann Wärme an diese ab. Es findet somit ein Wärmetransport durch das Abgas des Vorwärmerschachtes vom unteren in den oberen Teil des Brennschachtes statt. Das Abgas verlässt die Vorwärmzone schließlich mit einer Abgastemperatur von 145 °C. Die Zusammensetzung des Abgases ist in Tabelle 5-6 aufgeführt. Die Sauerstoffkonzentration im feuchten Abgas beträgt 8,2 %. Sie ist im Vergleich zum Normal-Schachtofen sehr hoch, da im GGR-Schachtofen die Kühlluft an der Verbrennung nicht teilnimmt.

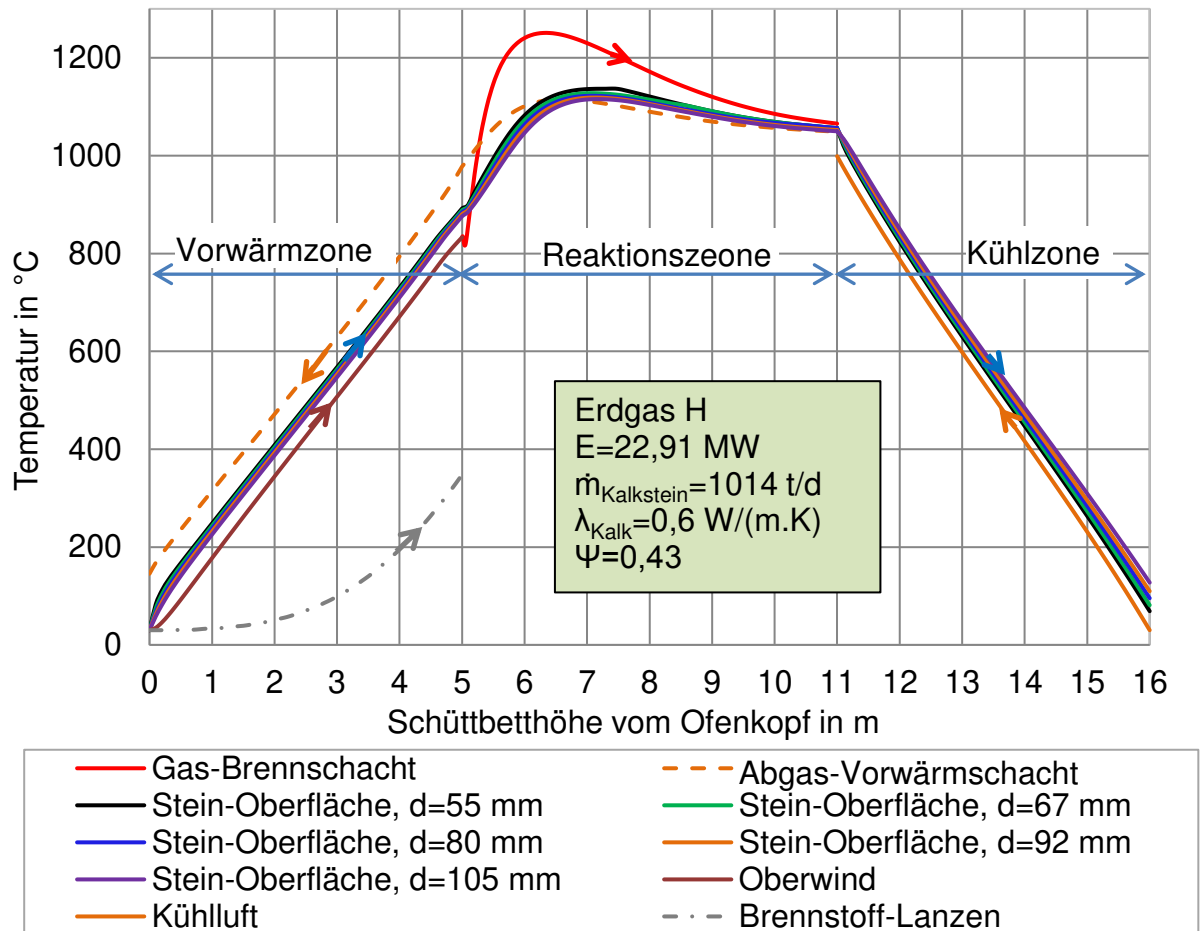


Abbildung 5-7: Temperaturprofile des Gases und der Oberflächen der Partikel

Vom Abgas des Vorwärm-schachtes wird Wärme dem Kalkstein zugeführt, der eine Wärmesenke darstellt. Infolgedessen steigt der Steintemperatur, die eine Reaktionstemperatur von 820°C bei 4,6 m erreicht. Für die Zersetzung der Steine wird der größte Anteil der Wärmemenge benötigt (endotherme Reaktion). In dem Bereich von 5 m bis 7 m ist die freigesetzte Energie durch die Verbrennung größer als die für die Zersetzung benötigte Energie. Die Temperaturen der Steine und des Steinkerns steigen in diesem Bereich stetig an. Danach verringert sich bis zum Ende der Brennzone der Brennstoffumsatz. Die Energieabsenke durch die Zersetzung ist größer als die Energiefreisetzung. Folglich fallen die Gas- und Steintemperatur ebenfalls ab. In der Vorwärmzone sind jedoch die Oberflächentemperaturen der Steine nahezu gleich. Das liegt an der Betriebsweise des GGR-Ofens. Weiterhin sind die Oberflächentemperaturen der Steine während der Zersetzung auch nahezu gleich.

Das liegt daran, dass zwischen den Steinen ein sehr hoher Wärmeaustausch durch Strahlung stattfindet. Die kleinen Steine erhalten vom Gas erheblich mehr Wärme durch Konvektion als die großen Steine. Sie strahlen die Wärme jedoch sofort wieder an die größeren Steine ab. Große Steine zersetzen sich also in einer Polydispersen-Schüttung schneller als in einer Monodispersen-Schüttung. Der Kalk tritt mit einer Temperatur von etwa 1060 °C in die Kühlzone ein und wird abgekühlt. Aufgrund des Kapazitätsstromverhältnisses von eins ist der Temperaturverlauf annähernd linear. Die geringe Abweichung vom linearen Verlauf ist in der Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte und damit im Wärmeübergangskoeffizienten begründet. Die Austragtemperatur ist je nach Partikelgröße zwischen 69 °C bei den 55 mm Partikeln und 127 °C und bei den 105 mm Partikeln.

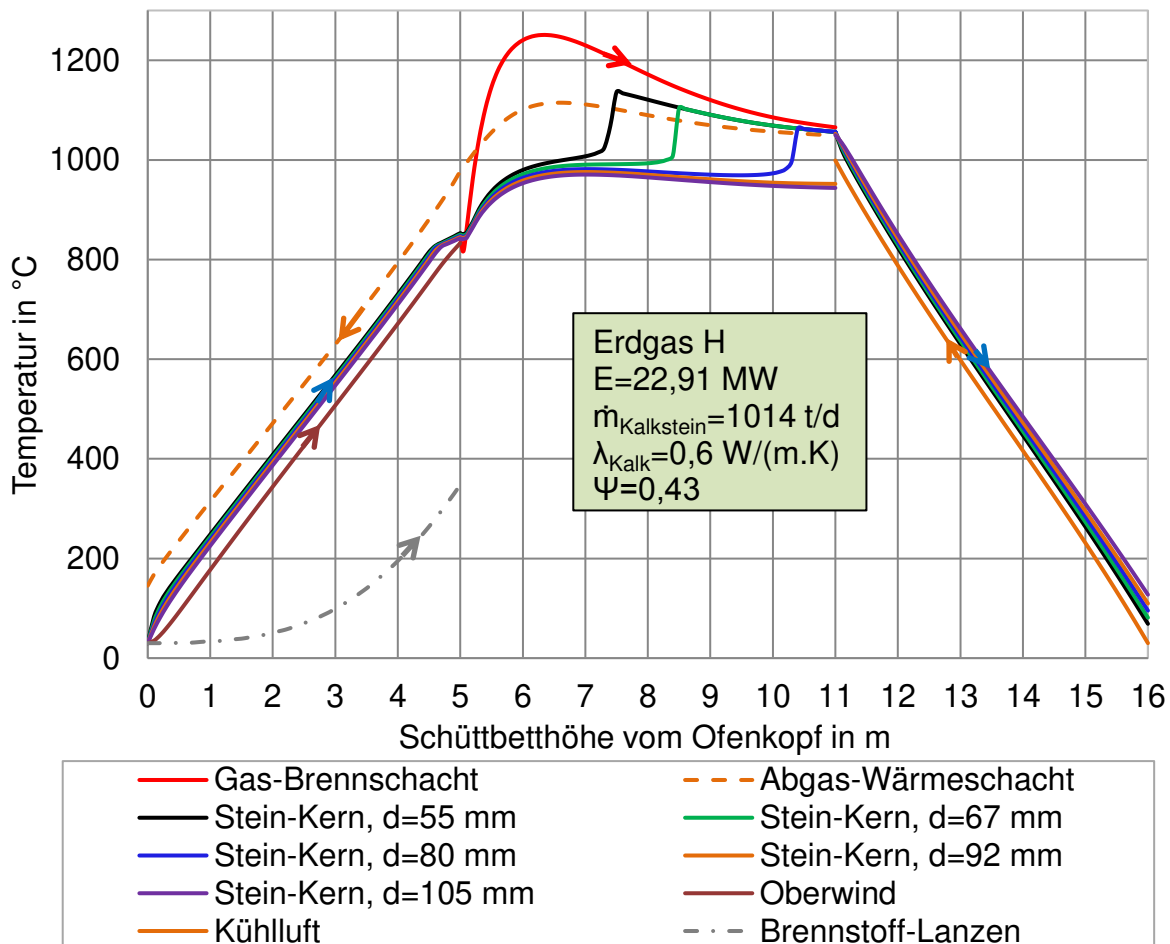


Abbildung 5-8: Temperaturprofile des Gases und der Partikelkerne.

Die Kerntemperaturen der verschiedenen Klassen unterscheiden sich im Gegensatz zu den Oberflächentemperaturen erheblich voneinander. Gleichzeitig besteht eine

sehr hohe Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern der Steine. Dies kann unterschiedliche Reaktivitäten der Steinklassen zur Folge haben. Die kleinste Klasse mit 55 mm erreicht die Zersetzungstemperatur zuerst und zwar nach 4,6 m und wird nach etwa 7,4 m zuerst zersetzt. Die Kerntemperatur steigt dann bis zur Oberflächentemperatur. Nach 8,4 m wird die 67 mm Klasse zersetzt. Die Kerntemperatur steigt dann wieder steil an. Entsprechend verhält sich die 80 mm Klasse. Die 92 mm und 105 mm Steine werden nicht mehr vollständig zersetzt und weisen einen Rest-CO₂-Gehalt von 1,76 % und 6,25 % auf. Der Kern dieser Steine weist geringere Temperaturen auf als der der anderen Steine. Der Kalkaustrag ist vom Durchsatz des Kalksteines und dem Rest-CO₂-Gehalt abhängig. Die Kalkaustragstemperatur ist umso niedriger, je kleiner die Steine sind. Dieses Ergebnis ist in dem höheren konvektiven Wärmeübergang begründet. Die Temperaturdifferenzen zwischen der Luft und dem Kalk sind aufgrund des hohen konvektiven Wärmeübergangs relativ gering.

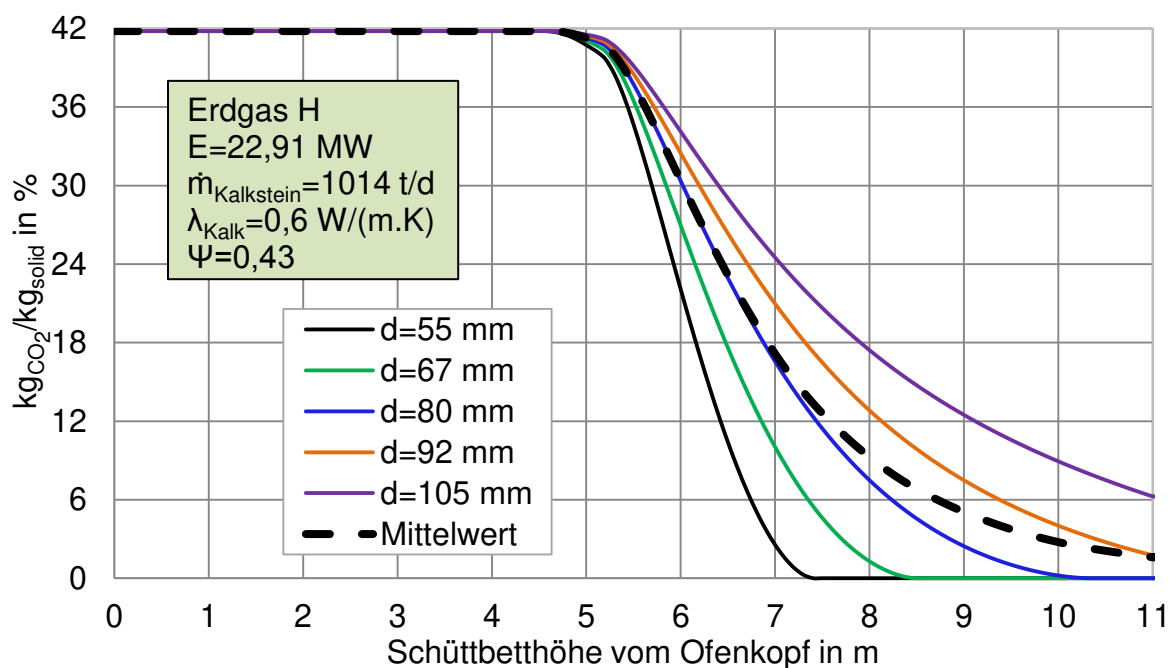


Abbildung 5-9: CO₂-Gehalt in den Steinen.

In Tabelle 5-4 sind charakteristische Werte des Prozesses zusammengefasst. Der Rest-CO₂-Gehalt des gesamten Austrages beträgt 1,6 %. Der Kalkdurchsatz liegt bei 600 t/g. Das Gas erreicht eine maximale Temperatur von 1250 °C und verlässt den Schachtofen mit einer Temperatur von 145 °C. Auf die anderen Werte, wie den

spezifischen Energieverbrauch und den Druckverlust, wird in den nächsten Abschnitten eingegangen.

Tabelle 5-4: Charakteristische Werte der fünf Steinklassen.

Steinklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	55	67	80	92	105
Massenanteil	%	10	15	33	24	18
Durchsatz des Kalksteines	t/d	101,4	152,1	334,6	243,4	182,5
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,00	0,00	0,00	1,76	6,25
Zersetzungsgrad	%	100,0	100,0	100,0	97,5	90,7
Durchsatz des Kalkes	t/d	59,0	88,5	194,7	144,2	113,3
Austragtemperatur	°C	69	81	95	110	127
Max. Kerntemperatur	°C	1136	1104	1063	1052	1050
Max. Oberflächentemperatur	°C	1137	1128	1122	1119	1115

Tabelle 5-5: Charakteristische Werte des Prozesses.

Partikeldurchmesser	mm	55-105
Leistung der Brenner	MW	22,91
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6
Zersetzungsgrad	%	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	600
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,30
	MJ/kg _{CaO}	3,75
Abgastemperatur	°C	145
Temperatur im Überströmkanal	°C	1049
Maximale Gastemperatur	°C	1250
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,4
Druckverlust	mbar	226

Tabelle 5-6: Zusammensetzung des feuchten und trocknen Abgases.

Abgaskomponente	Feucht	Trocken
CO ₂	18,9	20,5
H ₂ O	7,7	0,0
O ₂	8,6	9,3
N ₂	64,8	70,2

Da in der Vorwärmzone lediglich nur ein Wärmetausch zwischen dem Gas und den Steinen existiert, ergibt sich keine Änderung der Massenströme. Aufgrund der Zersetzung in der Reaktionszone wird auf dem Weg nach unten die Masse der Steine sinken und die Masse des Gases steigen. In Abbildung 5-10 ist die Änderung der Massenströme der Steine und der Gase entlang des GGR-Schachtofens dargestellt. Der Massenstrom des Oberwindes beträgt $1,36 \text{ kg}_{\text{Luft}}/\text{kg}_{\text{Kalk}}$. Der Massenstrom des Gases erreicht am Ende der Reaktionszone $2,17 \text{ kg}_{\text{Gas}}/\text{kg}_{\text{Kalk}}$. Im Bereich des Überströmkanals wird das Gas aus der Reaktionszone mit der vorgewärmten Luft aus den Kühlzonen verdünnt und strömt dann als Gemisch in den Vorwärmchacht. Das Gasmisch erreicht dann einen Massenstrom von $3,05 \text{ kg}_{\text{Gas}}/\text{kg}_{\text{Kalk}}$. Am Ende der Lanzen im Vorwärmchacht tritt die Lanzenkühlluft aus, was zu einer leichten Erhöhung des Massenstromes des Abgases führt.

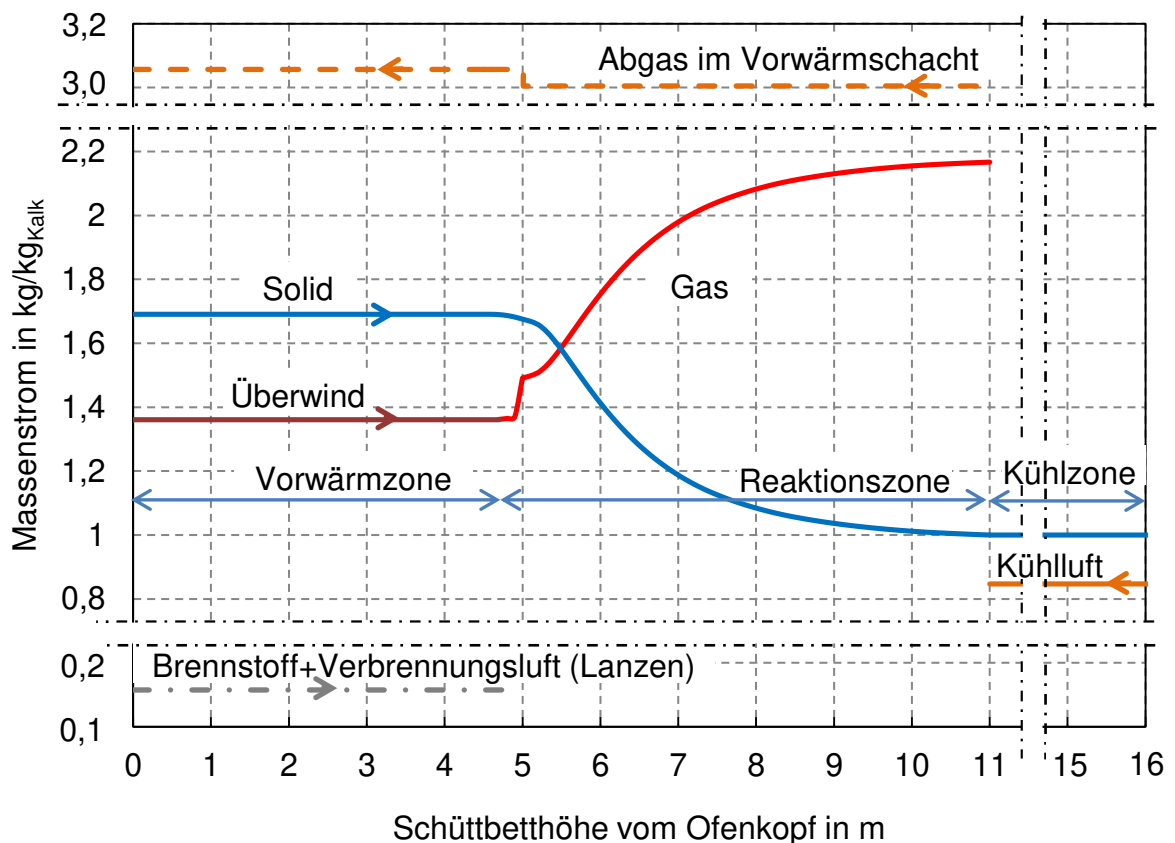


Abbildung 5-10: Änderung der Massenströme des Solides und des Gases entlang des GGR-Schachtofens.

5.3.3 Druckverlust

Der Druckverlust ergibt sich aus dem Reibungs- und dem Trägheitswiderstand der Strömung und wird entlang der Strömungswege des Gases mit der Ergun-Gleichung ermittelt, wie in Kapitel zwei gezeigt wurde. Im GGR-Schachtofen gibt es zwei verschiedene Strömungswege. Der erste und wichtigste ist der Oberwindstrom. Der zweite ist die Kühlluft. Der Oberwind strömt von der Überkante der Schüttung im Brennschacht. Am Ende der Lanzen vermischt er sich mit dem Brennstoff. Am Ende der Reaktionszone vermischt sich das Gas mit der Kühlluft. Das gesamte Abgas strömt durch das Schüttbett im Vorwärmeschacht. Die Kühlluft strömt nach oben von der untersten Kante des Ofens durch die Kühlzone und dann durch das Schüttbett im Vorwärmeschacht. Der Druckverlust dieser zwei Strömungswege ist wichtig um den Betriebsdruck an den Eintrittsstellen der Luft einzustellen.

In der Abbildung 5-11 sind die Profile des lokalen Druckverlustes und des summierten Druckverlustes entlang des Schüttbettes dargestellt. Es ist erkennbar, dass der Druckverlust im Brennschacht aufgrund der niedrigen Gasströmung kleiner als im Vorwärmeschacht ist. So beträgt der Druckverlust im Brennschacht ca. 60 mbar und im Vorwärmeschacht für dieselbe Strecke ca. 166 mbar. Der Druckverlust im Überströmkanal wird nicht betrachtet.

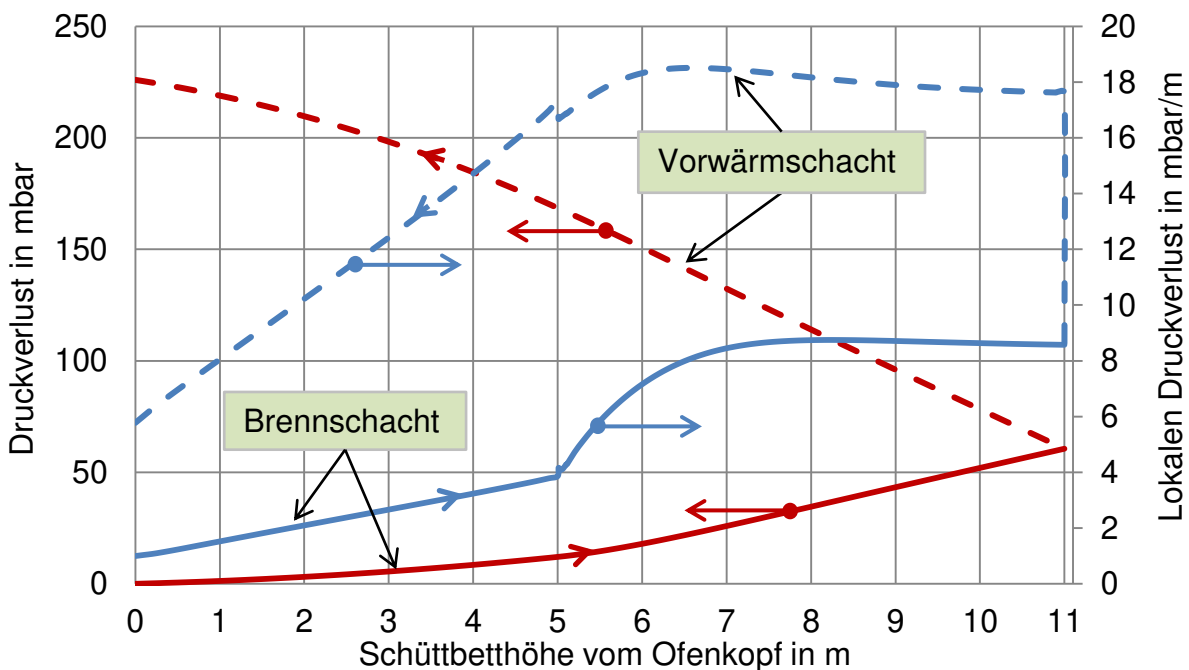


Abbildung 5-11: Lokaler und summierter Druckverlust entlang des GGR-Ofens.

Der lokale Druckverlust sieht ähnlich wie die Temperaturkurve des Gases aus und bekommt einen großen Sprung an der Überströmkanalebene aufgrund der Vermischung mit der Kühlluft. Dieser Sprung führt zur Erhöhung der Gradienten des Druckverlustes im Vorwärmeschacht. Der ermittelte Druckverlust im simulierten Schüttbett beträgt 226 mbar.

In der Abbildung 5-12 sind der lokale Druckverlust und der Druckverlust des zweiten Strömungswegs dargestellt. Es ist erkennbar, dass der Druckverlust in der Kühlzone aufgrund der niedrigen Temperaturen und Gasströmung (nur Kühlluft) mit ca. 2 mbar sehr klein ist. Der gesamte Druckverlust beträgt hier ca. 165 mbar.

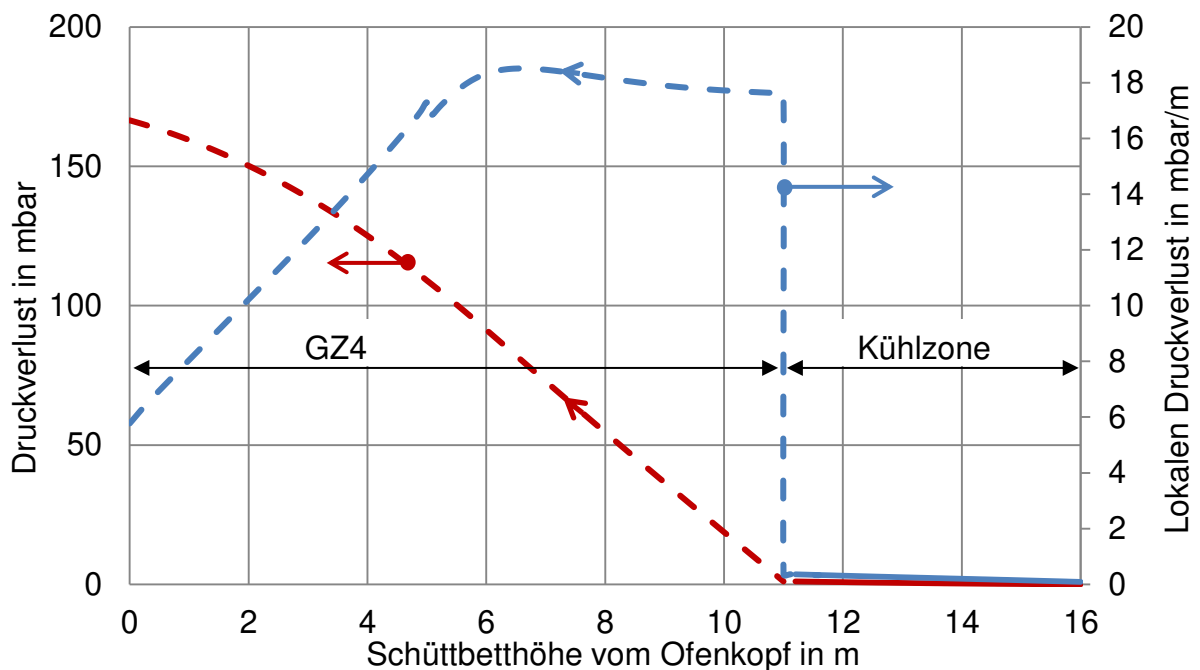


Abbildung 5-12: Lokaler und summierter Druckverlust entlang des GGR-Ofens.

5.3.4 Wandverluste

Für die Simulation wurden zwei Schichten mit Dicken von 250 mm ($\lambda = 4,5 \text{ W/m/K}$) und 250 mm ($\lambda = 0,5 \text{ W/m/K}$), leichter Wind, wolkenloser Himmel und $10 \text{ }^\circ\text{C}$ Außentemperatur angenommen. Der Wärmeverlust durch die Wand beträgt demnach nur 2,4 % des Primärenergieeintrags. Allerdings wurden die Verluste im Überströmkanal und die Verluste beim Aufladen der Schächte in der Umsteuerzeit nicht berücksichtigt.

5.3.5 Energieverbrauch

Die Steine verlassen den Ofen mit Temperaturen zwischen 69 °C und 127 °C, wohingegen das Abgas mit 145 °C austritt. Ein Teil der Abgasenthalpie wird bei feuchten Steinen zur Trocknung aufgewendet. Die Abgastemperatur nimmt folglich ab und die Wasserdampfkonzentration im feuchten Abgas steigt an. Die Zusammensetzung des trockenen Abgases bleibt jedoch gleich.

Für den spezifischen Energieverbrauch werden zwei verschiedene Werte betrachtet. Der erste Wert ist der Energieverbrauch bezogen auf das ofenfallende Produkt. Diese Definition wird in der Praxis meistens verwendet. Das ofenfallende Produkt beträgt hier 600 t/d, wodurch sich ein Wert von 3,30 MJ/kg_{Kalk} ergibt. Dieser spezifische Energieverbrauch ist abhängig von der Menge der inerten Bestandteile und des Rest-CO₂-Gehaltes. Je höher beide Werte sind, desto geringer ist der spezifische Energieverbrauch trotz gleicher Menge an ofenfallendem Produkt. Dieser spezifische Energieverbrauch eignet sich nicht zum Vergleich der Prozesse verschiedener Öfen oder verschiedener Kalksteinarten miteinander. Zu solchen Vergleichen ist der Energieverbrauch bezogen auf den CaO-Anteil besser geeignet. Dieser ist das gewünschte Produkt. Der Wert beträgt hier 3,75 MJ/kg_{CaO} und ist somit höher. Der spezifische Energieverbrauch im GGR-Ofen ist deutlich niedriger als beim Normal-Schachtofen. Der Grund dafür ist vor allem die Vorwärmung der Steine im Vorwärmschacht, die zu einer niedrigeren Abgastemperatur führt.

5.3.6 Validierung der Ergebnisse

Zur Validierung der Simulationsergebnisse wurden mehreren GGR-Öfen aus der Praxis simuliert. Die berechneten Werte für die Abgastemperatur, Austragtemperatur, Rest-CO₂-Gehalt, Temperatur im Überströmkanal und Druckverlust aus den Simulationsergebnissen wurden mit dem jeweiligen gemessenen Wert verglichen. Die simulierten GGR-Öfen haben unterschiedliche Abmessungen, Durchsätze, Kalksteinzusammensetzungen und Brennstoffmengen. Die Simulationsergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten an den Öfen. In der Tabelle 5-7 werden die Daten aus den Simulationen von zwei GGR-Öfen als Beispiel mit den gemessenen Werten verglichen. Die Simulationsergebnisse geben jedoch

etwa den Mittelwert aller Messergebnisse an. Der Prozess ist daher prinzipiell gut beschreibbar. Insbesondere kann mit dem Programm der Einfluss aller Parameter anschaulich dargestellt werden. Hierauf wird ausführlicher in dem nächsten Abschnitt eingegangen.

Tabelle 5-7: Vergleich der Simulationsergebnisse mit den gemessenen Daten.

		GGR-Ofen 1		GGR-Ofen 2	
Durchsatz des Kalksteineses	t/d	480		820	
Länge der Brennzone	m	6		8	
Innerer Durchmesser	m	2,5		4	
		Simulation	Gemessen	Simulation	Gemessen
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	2,1	2,1	1,8	1,8
Abgastemperatur	°C	136	135	146	146
Austragtemperatur	°C	130	125	86	84
Temperatur im Überströmkanal	°C	1097	1093	933	932
Druckverlust	mbar	220	214	148	150

5.3.7 Temperaturprofile und Umwandlungsgrad in einer Monodispersen-Schüttung

Zur Analyse des Einflusses der Partikelgrößenverteilung auf den Brennprozess von Kalkstein in GGR-Schachtofen wird der Prozess in demselben Schachtofen mit einer Monodispersen-Schüttung nochmal berechnet. Alle Eingabeparameter wurden schon in der Tabelle 5-2 aufgeführt. Der Durchmesser der Partikel ist mit 80 mm gleich dem Sauter-Durchmesser der Partikelgrößenverteilung in der Tabelle 5-3. Die Abbildung 5-13 zeigt die berechneten Temperaturprofile des Gases, der Partikeloberfläche und des Partikelkerns in vertikaler Richtung des Ofens. Der Verlauf der Kurven entlang des Ofens ist ähnlich wie bei der Partikelgrößenverteilung. Die maximalen Temperaturen in der Monodispersen-Schüttung sind allerdings deutlich niedriger. In Tabelle 5-8 sind die charakteristischen Werte des Prozesses für die Monodispersen und Polydispersen-Schüttung aufgeführt. Der Rest-CO₂-Gehalt des gesamten Austrages sinkt auf 1,2 %. Die maximalen Gas- und Oberflächentemperaturen der Steine liegen nur ca. 25 °C unter den maximalen Temperaturen in der Polydispersen-Schüttung. Die Temperaturen in der Nähe des Überströmkanals liegen hingegen deutlich unter den

Temperaturen in der Polydispersen-Schüttung. Die Temperatur im Überströmkanal ist ca. 75 °C unter der Temperatur in der Polydispersen-Schüttung. Die großen Steine in der Schüttung sind schwieriger zu zersetzen und besitzen eine kleinere spezifische Oberfläche. Diese Steine verursachen den höheren Rest-CO₂-Gehalt im Austrag und erhöhen die Temperaturen in der Nähe des Überströmkanals. Die geringeren Temperaturen führen zum niedrigeren Druckverlust und niedrigeren Wärmeverlust durch die Ofenwand.

Um den Prozess im GGR-Schachtofen, insbesondere die maximalen Temperaturen, die Temperatur im Überströmkanal und den Rest-CO₂-Gehalt, präzise simulieren zu können, muss die Partikelgrößenverteilung der Steine berücksichtigt werden. Daher wird der Einfluss der Parameter mit einer Polydispersen-Schüttung sowie der Einfluss der Änderung der Partikelgrößenverteilung auf den Prozess im GGR-Schachtofen diskutiert.

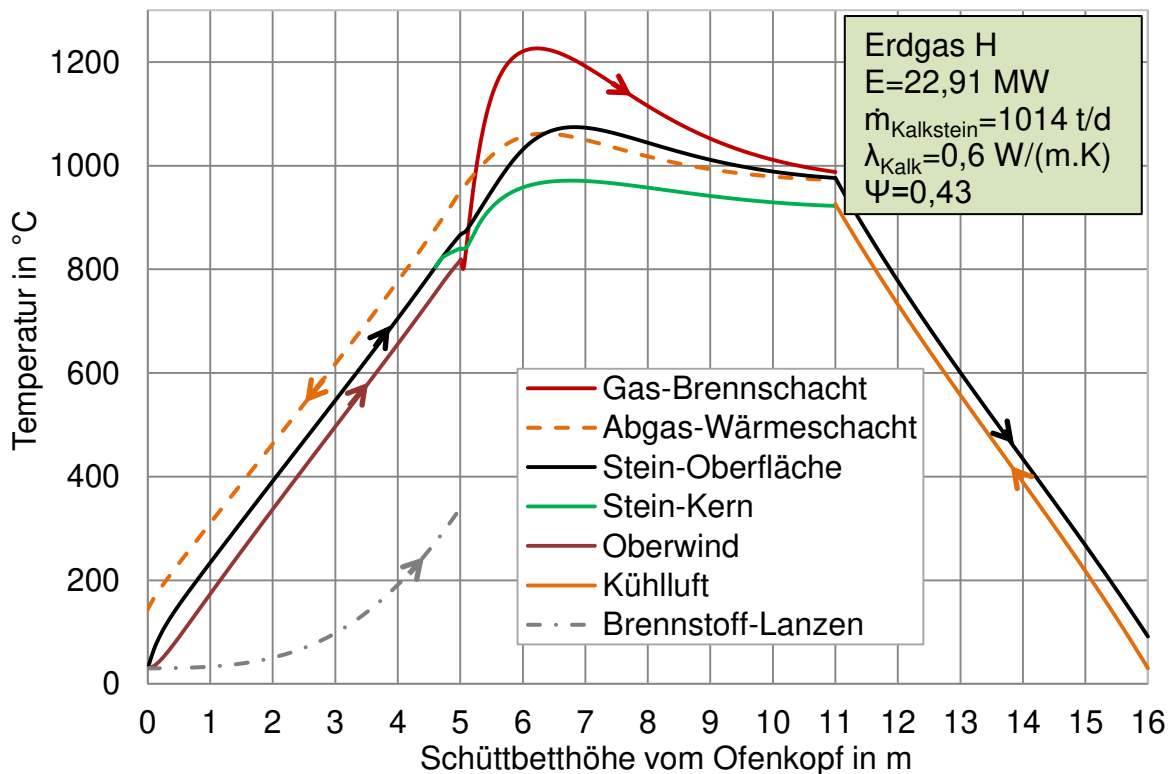


Abbildung 5-13: Temperaturprofile im GGR-Schachtofen mit einer Monodispersen-Schüttung

Tabelle 5-8: Simulationsergebnisse der Monodispersen und der Polydispersen-Schüttung

Partikeldurchmesser	mm	55-105	80
Leistung der Brenner	MW	22,91	
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014	
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	1,2
Zersetzungsgrad	%	97,9	98,3
Kalkdurchsatz	t/d	600	597,3
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,30	3,31
	MJ/kg _{CaO}	3,75	3,73
Abgastemperatur	°C	145	144
Temperatur im Überströmkanal	°C	1049	973
Maximale Gastemperatur	°C	1250	1226
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,4	2,3
Druckverlust	mbar	226	218

5.4 Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung

Aus unterschiedlichen Gründen ändern die Ofen-Betreiber immer wieder die Breite des Steinbandes. Die Breite des Steinbandes wird in der Regel durch zwei Siebe festgelegt. Die Partikelgrößenverteilung dazwischen könnte sehr unterschiedlich sein. Die Massenanteile der verschiedenen Steinklassen gleich zu halten ist sehr aufwändig. Dies verlangt die Steine in verschiedenen Steinklassen zu sieben. Jede Steinklasse wird einzeln gewogen, um danach diese zusammenzumischen. Um den Einfluss der Breite zu verdeutlichen, werden weitere Fraktionen mit jeweils fünf Partikelklassen mit verschiedenen Breiten simuliert.

5.4.1 Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung bei gleichbleibenden Sauter-Durchmesser

Als nächstes wird der Fall betrachtet, in dem das Kornband von beiden Seiten verengt bzw. erweitert wird. In der Tabelle 5-9 sind die Partikelklassen und ihre Massenanteile zusammengefasst. Die erste Partikelgrößenverteilung (PGV1) ist die vorherige Referenzverteilung mit einer Breite zwischen 55 mm und 105 mm. Die Zweite (PGV2) ist von 70 mm bis 90 mm mit einem Inkrement von 5 mm. Die Dritte (PGV3) ist von 40 mm bis 120 mm mit einem Inkrement von 20 mm. Die Massenanteile der

verschiedenen Klassen sind so eingestellt, dass der mittlere Sauter-Durchmesser des Schüttbettes 80 mm beträgt.

Tabelle 5-9: Partikelklassen und ihren Massenanteile

			1	2	3	4	5	\bar{d}_p
Partikeldurchmesser	mm		55	67	80	92	105	80
Massenanteil	PGV1	%	10	15	33	24	18	
Partikeldurchmesser	mm		70	75	80	85	90	80
Massenanteil	PGV2	%	10	15	43	22	10	
Partikeldurchmesser	mm		40	60	80	100	120	80
Massenanteil	PGV3	%	5	15	40	25	15	

Die charakteristischen mittleren Prozessdaten von den drei Partikelgrößenverteilungen sind in der Tabelle 5-10 aufgeführt. Die Maximaltemperaturen im Ofen bei der engeren Fraktion (PGV2) betragen nur ca. 20 K weniger als die bei PGV1. Der gesamte Rest-CO₂-Gehalt sinkt auf 1,26 %. Je enger die Fraktion ist, desto mehr nähert sich diese an eine Monodispersen-Schüttung. Die Temperaturen und der Rest-CO₂-Gehalt sinken bei gleichbleibender Energiezufuhr.

Bei breiteren Fraktionen steigen hingegen die Temperaturen und der Rest-CO₂-Gehalt. In der Tabelle 5-11 sind charakteristische Werte der fünf Steinklassen der breiteren Verteilung PGV3 zusammengefasst. In der Abbildung 5-14 sind die axialen Profile der Kerntemperatur des Steins für jede Klasse und die Gastemperatur der breiteren Verteilung PGV3 dargestellt. Die kleinste Klasse mit 40 mm erreicht die Zersetzungstemperatur zuerst und zwar nach 4,5 m und wird nach etwa 6,5 m zuerst zersetzt. Die Kerntemperatur steigt dann bis zur Oberflächentemperatur. Erst nach 4,7 m erreicht die 120 mm Klasse die Zersetzungstemperatur. Die 100 mm und 120 mm Steine werden nicht mehr vollständig zersetzt und weisen einen Rest-CO₂-Gehalt von 2,13 % und 8,64 % auf.

Tabelle 5-10: Charakteristischen Daten von PGV1, PGV2 und PGV3

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV2	PGV3
Partikeldurchmesser	mm	55-105	70-90	40-120
Leistung der Brenner	MW	22,91		
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014		
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	1,26	1,92
Zersetzungsgrad	%	97,9	98,2	97,3
Kalkdurchsatz	t/d	600	597,7	601,7
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,30	3,31	3,29
	MJ/kg _{CaO}	3,75	3,74	3,77
Abgastemperatur	°C	145	144	147
Temperatur im Überströmkanal	°C	1049	988	1090
Maximale Gastemperatur	°C	1250	1230	1276
Maximale Steintemperatur	°C	1137	1085	1187
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,4	2,3	2,43
Druckverlust	mbar	226	219	231

Tabelle 5-11: Charakteristische Werte der fünf Steinklassen der PGV3.

Steinklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	40	60	80	100	120
Massenanteil	%	5	15	40	25	15
Durchsatz des Kalksteines	t/d	50,7	152,1	405,6	253,5	152,1
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,00	0,00	0,00	2,13	8,64
Zersetzungsgrad	%	100,0	100,0	100,0	97,0	86,8
Durchsatz des Kalkes	t/d	29,5	88,5	236,1	150,7	96,9
Austragtemperatur	°C	56	75	98	122	151
Max. Kerntemperatur	°C	1187	1173	1120	1093	1090
Max. Oberflächentemperatur	°C	1187	1173	1161	1156	1151

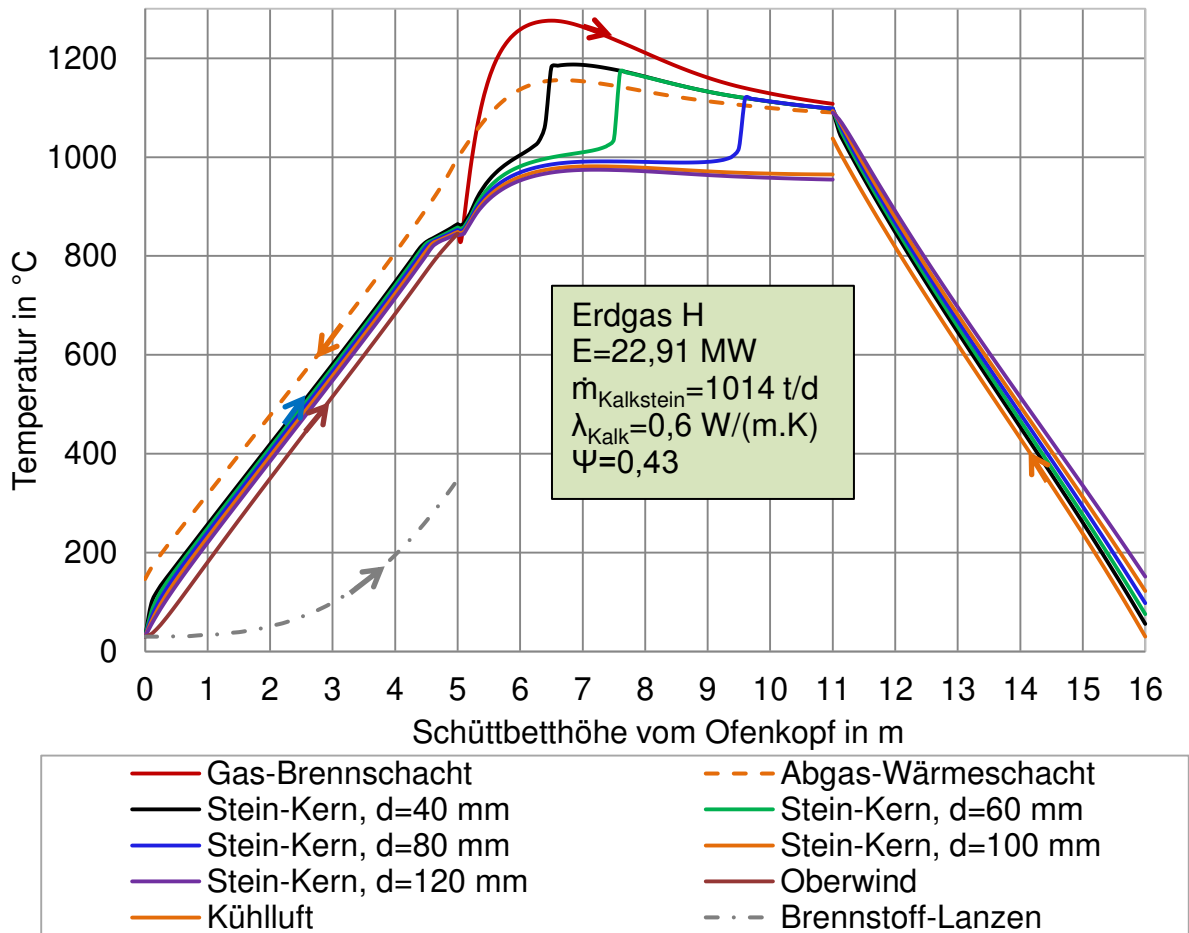


Abbildung 5-14: Temperaturprofile des Gases und der Kerne der Partikel bei PGV3.

5.4.2 Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung

Im Folgenden wird der Fall betrachtet, in dem das Kornband von einer Seite verengt wird. In der Tabelle 5-12 sind die Partikelklassen und ihre Massenanteile zusammengefasst. Bei der Partikelgrößenverteilung PGV4 werden die 105 mm Partikel der Verteilung PGV1 entfernt. Der Sauter-Durchmesser sinkt auf 76,2 mm. Bei der Partikelgrößenverteilung PGV5 werden die 55 mm Partikel entfernt. Der Sauter-Durchmesser steigt auf 84,4 mm. Die Massenanteile beider Verteilungen wurden prozentual angepasst.

Tabelle 5-12: Partikelklassen und ihren Massenanteile.

			1	2	3	4	5	\bar{d}_p
Partikeldurchmesser	mm		55	67	80	92	105	80
Massenanteil	PGV1	%	10	15	33	24	18	
Partikeldurchmesser	mm		55	67	80	92	-	76,2
Massenanteil	PGV4	%	12	18	40	30	-	
Partikeldurchmesser	mm		-	67	80	92	105	84,4
Massenanteil	PGV5	%	-	16	37	27	20	

Die charakteristischen mittleren Prozessdaten von den Partikelgrößenverteilungen sind in der Tabelle 5-13 aufgeführt. Die Maximaltemperaturen im Ofen bei der Fraktion PGV4 sind nur ca. 20 K höher als die bei PGV1. Hingegen sinkt der gesamte Rest-CO₂-Gehalt deutlich auf 0,87 %. Die Abgastemperatur sinkt auf 139 °C. Der Druckverlust steigt auf 236 mbar. Bei der gröberen Fraktion PGV5 bleiben die Maximaltemperaturen nahezu gleich. Die Temperaturen in der Nähe des Überströmkanals sinken um ca. 20 K. Das liegt daran, dass die Fraktion PGV5 eine kleinere spezifische Oberfläche besitzt. Das Schüttbett im Vorwärmerschacht kann weniger Energie aufnehmen. Die gespeicherte Energie im Schüttbett sinkt und die Abgastemperatur steigt. In der Brennzone nehmen die Steine wiederum weniger Energie vom Gas auf. Die Differenz zwischen den maximalen Temperaturen der Steine und der Gastemperatur steigt. Der Rest-CO₂-Gehalt steigt. Der Druckverlust sinkt.

In der Tabelle 5-14 sind charakteristische Werte der vier Steinklassen der gröberen Verteilung PGV5 zusammengefasst. In der Abbildung 5-15 sind die zugehörigen Zersetzungsverläufe für jede Partikelklasse der Verteilung PGV5 dargestellt. Die kleinste Klasse mit 67 mm erreicht die Zersetzungstemperatur zuerst und zwar nach 4,7 m und wird nach etwa 8,7 m zuerst zersetzt. Da die Fraktion enger ist, erreicht die 105 mm Klasse die Zersetzungstemperatur nur 10 cm später bei 4,8 m. Die 92 mm und 105 mm Steine werden nicht mehr vollständig zersetzt und weisen einen Rest-CO₂-Gehalt von 2,55 % und 7,23 % auf. Die Austragtemperatur beträgt je nach Partikelgröße zwischen 84 °C bei den 67 mm Partikeln und 132 °C und bei den 105 mm Partikeln.

Tabelle 5-13: Charakteristische Daten von PGV1, PGV4 und PGV5.

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV4	PGV5
Partikeldurchmesser	mm	55-105	55-92	67-105
Leistung der Brenner	MW	22,91		
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014		
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	0,87	2,22
Zersetzungsgrad	%	97,9	98,8	96,8
Kalkdurchsatz	t/d	600	595,3	603,5
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,30	3,32	3,28
	MJ/kg _{CaO}	3,75	3,71	3,79
Abgastemperatur	°C	145	139	152
Temperatur im Überströmkanal	°C	1049	1032	1027
Maximale Gastemperatur	°C	1250	1234	1253
Maximale Steintemperatur	°C	1137	1121	1112
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,4	2,33	2,37
Druckverlust	mbar	226	236	210

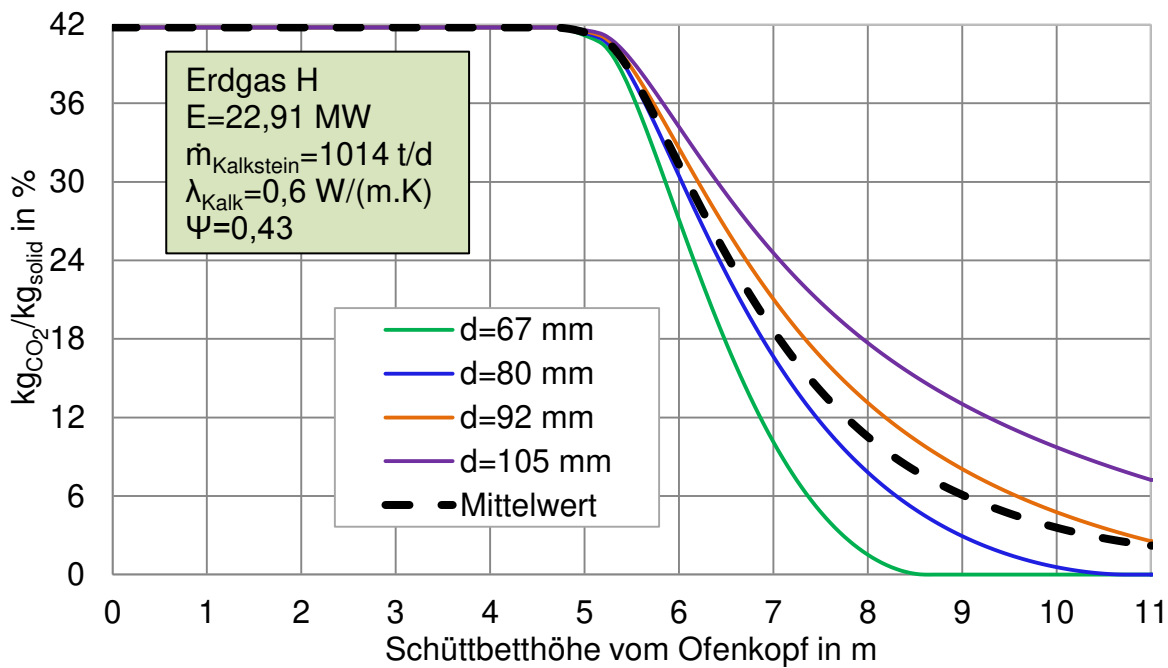


Abbildung 5-15: CO₂-Gehalt in den Steinen der PGV5.

Tabelle 5-14: Charakteristische Werte der vier Steinklassen der PGV5.

Steinklasse		1	2	3	4
Partikeldurchmesser	mm	67	80	92	105
Massenanteil	%	16	37	27	20
Durchsatz des Kalksteines	t/d	162,2	375,2	273,8	202,8
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,00	0,00	2,55	7,23
Zersetzungsgrad	%	100,0	100,0	96,4	89,1
Durchsatz des Kalkes	t/d	47,2	218,4	163,5	127,2
Austragtemperatur	°C	84	98	113	132
Max. Kerntemperatur	°C	1079	1035	1029	1027

5.5 Einfluss der Betriebsparameter

Viele Parameter üben einen Einfluss auf den Zersetzungsprozess in Schachttöfen aus. In der Praxis wird der GGR-Ofenprozess normalerweise durch einige gemessene Parameter wie beispielsweise die Überströmkanaltemperatur und den Druckverlust kontrolliert. Die Ofen-Betreiber versuchen durch Änderung der Betriebsparameter der Änderung der gemessenen Parameter entgegenzuwirken. Damit soll die Qualität des Kalkes gewährleistet werden. Die Qualität des Kalkes wird allerdings erst einige Stunden später untersucht. So ändern die Ofenmeister die Energiezufuhr und/ oder den Durchsatz des Kalksteines. Die richtige Änderung bzw. Einstellung der Betriebsparameter erfordert Wissen über die Eigenschaften des Kalksteins und des Kalkes, der Partikelgrößenverteilung und ihren Einfluss auf den Prozess.

Um den Einfluss der Energiezufuhr und des Durchsatzes des Kalksteines auf den Prozess zu verdeutlichen, wird zuerst eine gröbere Fraktion (PGV6) für den Ofenprozess vorbereitet. Die Durchmesser aller Partikelklassen in der Partikelgrößenverteilung PGV1 werden um 20 mm nach oben verschoben. Die Massenanteile bleiben erhalten. Auf Basis der ermittelten Simulationsergebnisse soll nachfolgend geprüft werden, wie bei der Umstellung der Kalksteingröße der Prozess geregelt werden muss, um eine gleichbleibende Produktqualität zu gewährleisten. Hierfür soll für die gröbere Fraktion ein identischer Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % erreicht werden. Die Änderung der Temperaturen im Ofen wird diskutiert.

5.5.1 Einfluss der Steingröße

Zunächst wird der Einfluss der Steingröße betrachtet. In Abbildung 5-16 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Steine und die Gastemperaturen der Fraktionen PGV1 und PGV6 dargestellt. In Abbildung 5-17 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe aufgetragen. Die charakteristischen Simulationsergebnisse sind in Tabelle 5-15 zusammengestellt. Der Unterschied zwischen den Temperaturen der Fraktion PGV6 und den Temperaturen der Fraktion PGV1 sind in den Zonen über dem Überströmkanal nicht signifikant. Die Fraktion PGV6 besitzt eine kleinere spezifische Oberfläche. Das Schüttbett im Vorwärmerschacht kann weniger Energie aufnehmen. Die gespeicherte Energie im Schüttbett sinkt und die Abgastemperatur steigt. Im Brennschacht sinkt infolgedessen die Oberwindtemperatur. Die Steine erreichen die Zersetzungstemperatur ca. 20 cm später. In der Brennzone nehmen die Steine wiederum weniger Energie vom Gas auf. Die Differenz zwischen den Temperaturen der Steine und der Gastemperatur steigt. Die maximale Gastemperatur der Fraktion PGV6 ist mit 1298 °C ca. 50 K höher als bei der Fraktion PGV1. Die Gastemperatur im Brennschacht sinkt auf dem Weg nach unten und beträgt im Überströmkanal 1043 °C. Diese ist nur 6 K unter der Temperatur der Fraktion PGV1. Der Rest-CO₂-Gehalt steigt deutlich auf 5 %. Der Massenstrom des Kalkes in der Kühlzone steigt somit. Die Kühlluftmenge bleibt hingegen unverändert. Die Temperaturen der Fraktion PGV6 in der Kühlzone sind folglich höher. Bei den kleinen Steinen (PGV1) ist der Druckverlust höher, da dieser reziprok von der Steingröße abhängt.

Der Energieverbrauch des ofenfallenden Produktes ist bei der PGV6 geringer, da aufgrund des höheren Rest-CO₂-Gehaltes mehr Masse ausgetragen wird. Wird dagegen der Energieverbrauch auf den CaO-Anteil bezogen, weisen diese den höheren Wert auf. Dieser Anteil ist hier entsprechend niedriger. Wie bereits erläutert, ist die Abgastemperatur bei der gröberen Fraktion höher. Die Austragstemperatur der Steine fällt ebenfalls höher aus.

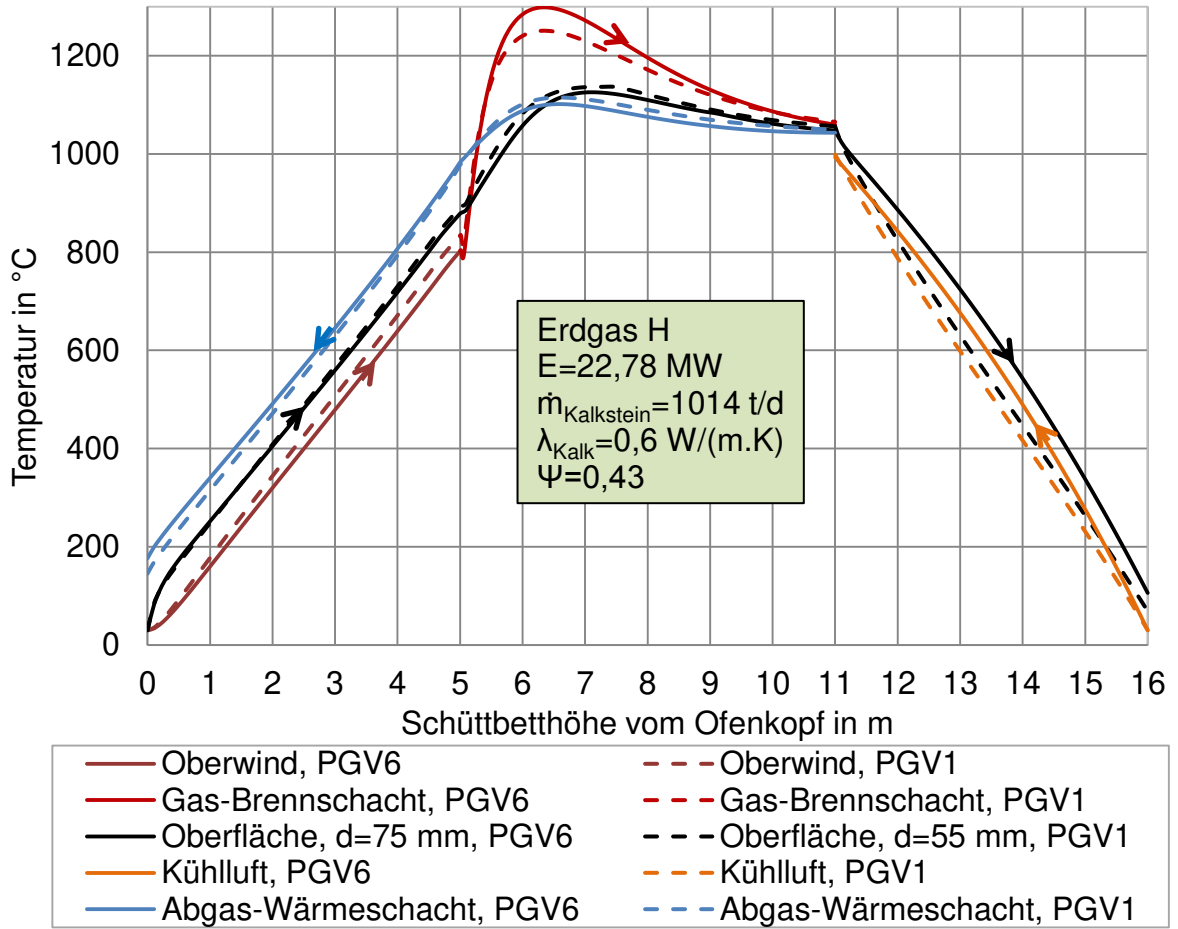


Abbildung 5-16: Einfluss der Steingröße auf die Gas- und Oberflächentemperatur.

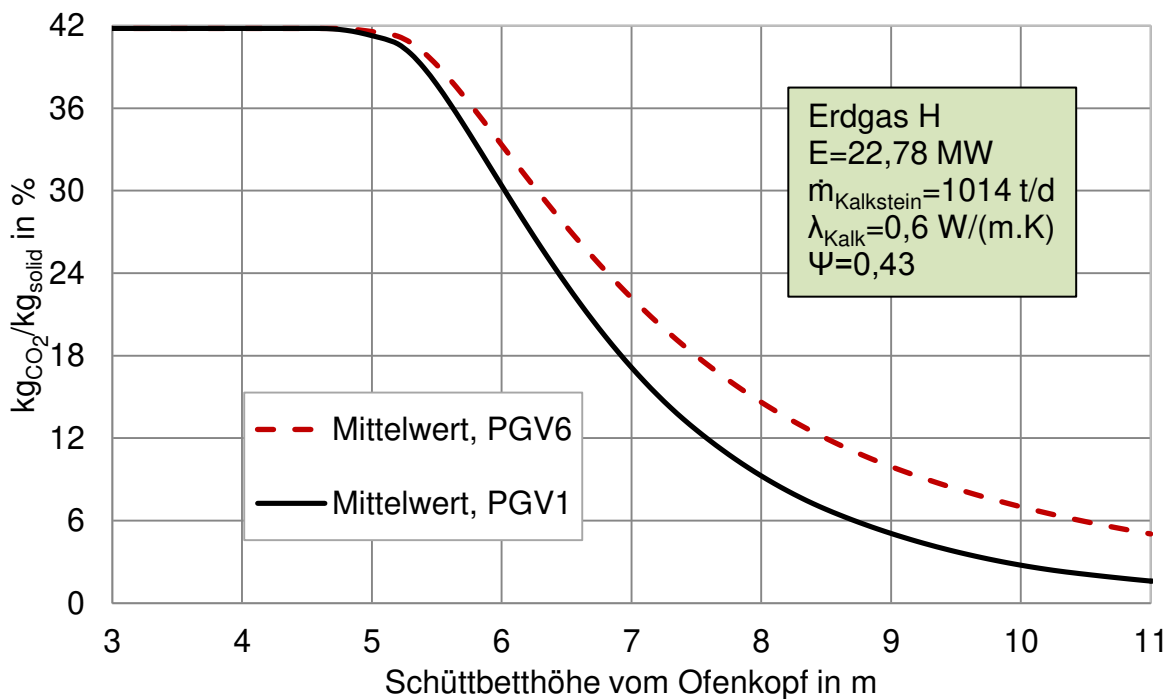


Abbildung 5-17: Einfluss der Steingröße auf den CO₂-Gehalt.

Tabelle 5-15: Einfluss der Steingröße.

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV6
Partikeldurchmesser	mm	55-105	75-125
Leistung der Brenner	MW	22,91	
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014	
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	5,0
Zersetungsgrad	%	97,9	92,6
Kalkdurchsatz	t/d	600	621,4
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,30	3,19
	MJ/kg _{CaO}	3,75	3,96
Abgastemperatur	°C	145	176
Temperatur im Überströmkanal	°C	1049	1043
Maximale Gastemperatur	°C	1250	1298
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,4	2,43
Druckverlust	mbar	226	174

In der Tabelle 5-16 sind charakteristische Werte der fünf Steinklassen der größeren Fraktion PGV6 aufgeführt. Nur die beiden Klassen mit 75 mm und 87 mm werden vollständig zersetzt. Die 125 mm Steine weisen einen Rest-CO₂-Gehalt von 11,43 % auf. Der Kalkaustrag ist vom Durchsatz des Kalksteines und dem Rest-CO₂-Gehalt abhängig. Die Kalkaustragtemperatur der 125 mm Steine ist mit 185 °C ca. 80 K wärmer als die der 75 mm Steine.

Tabelle 5-16: Charakteristische Werte der fünf Steinklassen der PGV6.

Steinklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	75	87	100	112	125
Massenanteil	%	10	15	33	24	18
Durchsatz des Kalksteines	t/d	101,4	152,1	334,6	243,4	182,5
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,00	0,00	0,27	7,30	11,43
Zersetungsgrad	%	100,0	100,0	95,4	89,0	82,0
Durchsatz des Kalkes	t/d	59,0	88,5	201,2	152,8	119,9
Austragtemperatur	°C	106	122	142	162	185
Max. Kerntemperatur	°C	1082	1047	1043	1041	1039
Max. Oberflächentemperatur	°C	1126	1121	1117	1113	1111

5.5.2 Einfluss der Brennstoffzufuhr

Als erster Parameter wird die Energiezufuhr erhöht, um den Rest-CO₂-Gehalt der gröberen Fraktion PGV6 auf den gewünschten Wert von 1,6 % herabzusenken. In Abbildung 5-18 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Steine der Fraktionen PGV1 und PGV6 dargestellt. In Abbildung 5-19 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. In beiden Bildern sind strichpunktartig die Verläufe der Fraktion PGV1 mit aufgeführt. Mit zunehmender Brennstoffzufuhr steigt die Gastemperatur (hier nicht dargestellt) und somit die Steintemperatur. Dadurch beginnt die Zersetzung früher und es wird ein höherer Zersetzungsgrad erreicht. Die neue Zersetzungskurve ist ähnlich wie die Referenzkurve von PGV1. In Tabelle 5-17 sind die charakteristischen Simulationsergebnisse wiederum als Zahlenwerte angegeben. Um den gewünschten Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % bei der gröberen Fraktion PGV6 zu erreichen, muss die Energiezufuhr um ca. 6,5 % von 22,91 MW auf 24,34 MW erhöht werden. Der spezifische Energieverbrauch, die Abgastemperatur, die maximale Gastemperatur und die maximale Steintemperatur steigen mit der Brennstoffzufuhr. Die Gastemperatur erreicht ein Maximum von 1354 °C. Diese ist ca. 100 K höher als bei PGV1. Dieser Unterschied bleibt bis zum Überströmkanal. Die Reaktivität des Kalkes ist von der Prozesstemperatur stark abhängig. Höhere Temperatur bedeutet niedrigere Reaktivität. Die Abgastemperatur ist mit 194 °C erheblich hoch. Der Druckverlust wird erhöht, da mehr Gas durch den Ofen strömt. Die Kalkaustragstemperatur nimmt hingegen ab, da durch den erhöhten Zersetzungsgrad die Masse der Steine in der Kühlzone abnimmt.

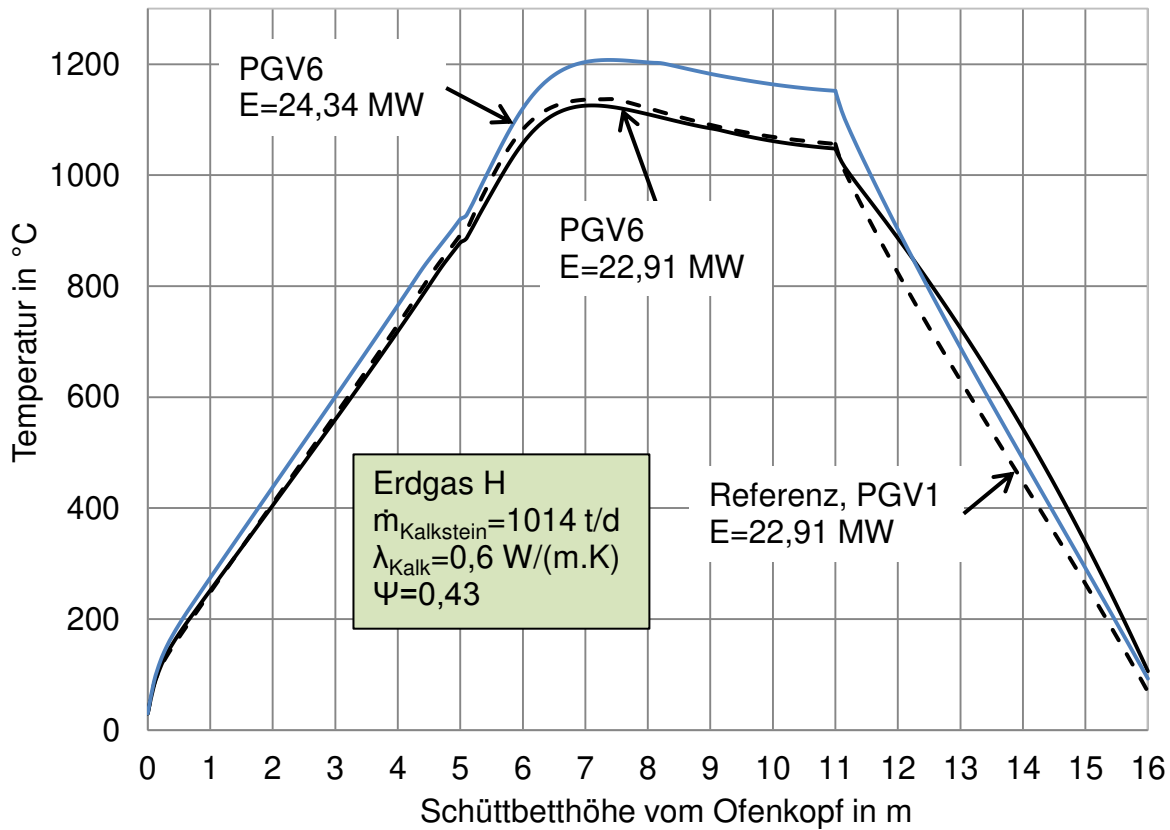


Abbildung 5-18: Einfluss der Energiezufuhr auf die Oberflächentemperatur.

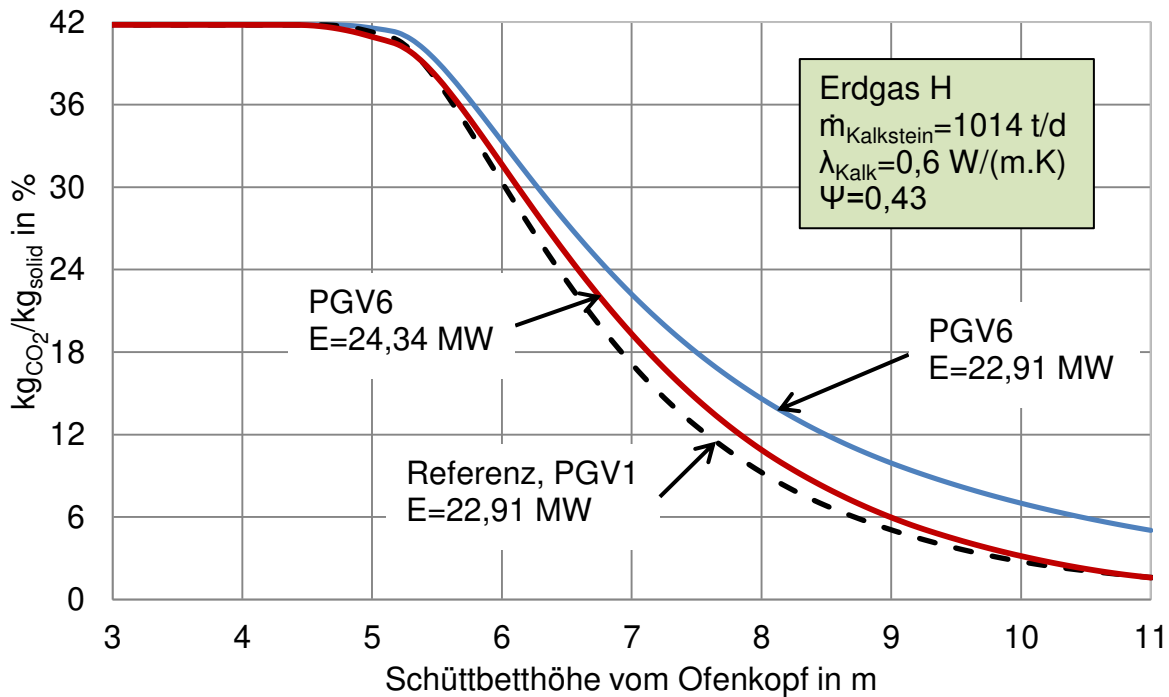


Abbildung 5-19: Einfluss der Energiezufuhr auf den mittleren CO₂-Gehalt.

Tabelle 5-17: Einfluss der Energiezufuhr.

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV6	
Partikeldurchmesser	mm	55-105	75-125	
Leistung der Brenner	MW	22,91		24,34
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014		
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	5,0	1,6
Zersetzungsgrad	%	97,9	92,6	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	600	621,4	600
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,30	3,19	3,51
	MJ/kg _{CaO}	3,75	3,96	3,99
Abgastemperatur	°C	145	176	194
Temperatur im Überströmkanal	°C	1049	1043	1142
Maximale Gastemperatur	°C	1250	1298	1354
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,4	2,43	2,38
Druckverlust	mbar	226	174	205

5.5.3 Einfluss des Durchsatzes des Kalksteins

In diesem Abschnitt werden zwei unterschiedliche Fälle betrachtet. Beim ersten Fall wird untersucht, wie bei gleichbleibender Energiezufuhr der Rest-CO₂-Gehalt der 90 mm Steine durch Verringerung des Durchsatzes reduziert werden kann. Beim zweiten Fall werden gleichzeitig der Durchsatz und die Energiezufuhr um den gleichen Anteil reduziert.

5.5.3.1 Einfluss des Durchsatzes bei gleichbleibender Energiezufuhr

In Abbildung 5-20 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Steine der Fraktionen PGV1 und PGV6 dargestellt. In Abbildung 4-21 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. Die charakteristischen Daten sind in der Tabelle 5-18 zusammengefasst. Ein Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % wird demnach bei einer Absenkung des Durchsatzes um 5,6 % auf 959 Tonnen pro Tag erreicht. Allerdings wird dadurch auch der spezifische Energieverbrauch um etwa diesen Wert erhöht. Die Maximaltemperaturen des Gases und der Steine steigen um fast 50 K an. Höhere Temperatur bedeutet niedrigere Reaktivität. Die Temperaturen im GGR-Ofen sind ca. 20 K niedriger als beim Fall davor.

Durch die Reduzierung des Rest-CO₂-Gehaltes steigt der Massenstrom des Abgases. Der Druckverlust steigt um 9 mbar. Die Kurve des Zersetzungsgrades wird in Richtung des Ofenkopfes verschoben. Der lokale Massenstrom des Gases steigt in der ersten Hälfte der Zersetzungszone und sinkt in der zweiten Hälfte. Die Kalkaustragstemperatur nimmt leicht ab, da durch den erhöhten Zersetzungsgrad der Massenstrom der Steine in der Kühlzone abnimmt. Das mittlere Wärmekapazitätsstromverhältnis des Kalks zur Luft ändert sich. Die Form der Temperaturkurven in der Kühlzone verändert sich dementsprechend.

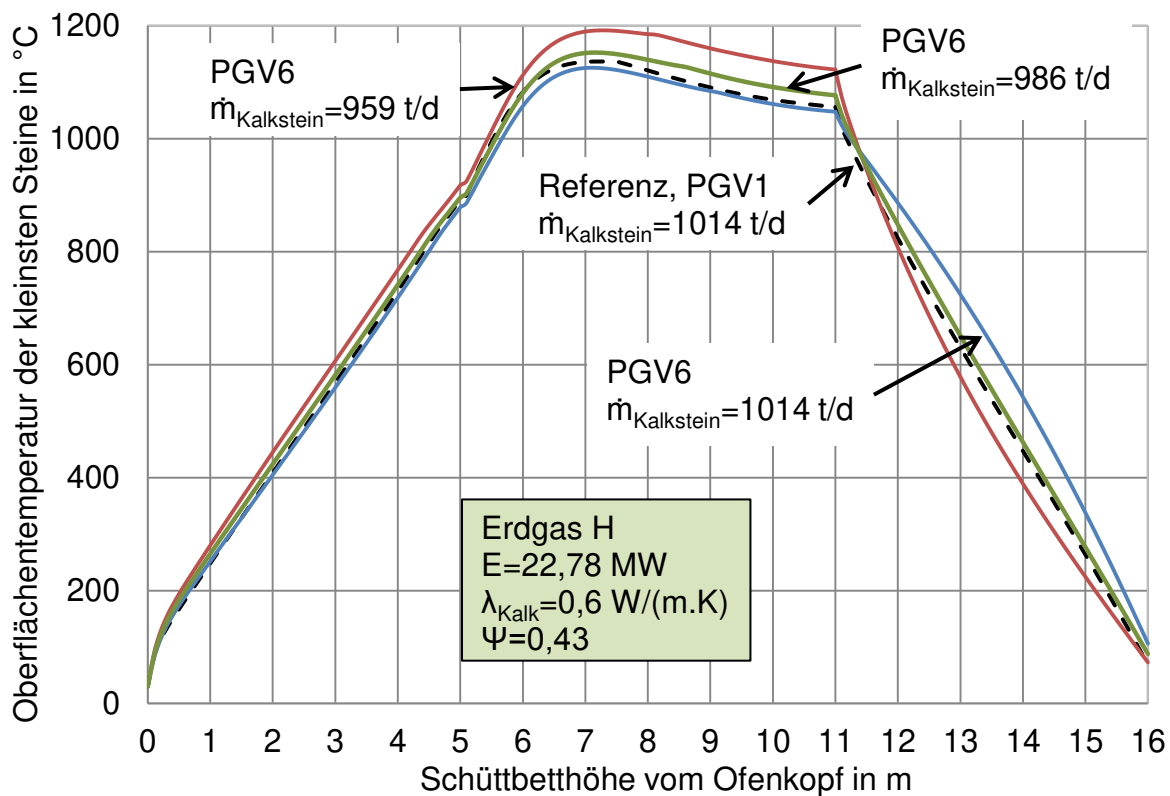


Abbildung 5-20: Einfluss des Kalksteindurchsatzes auf die Oberflächentemperatur.

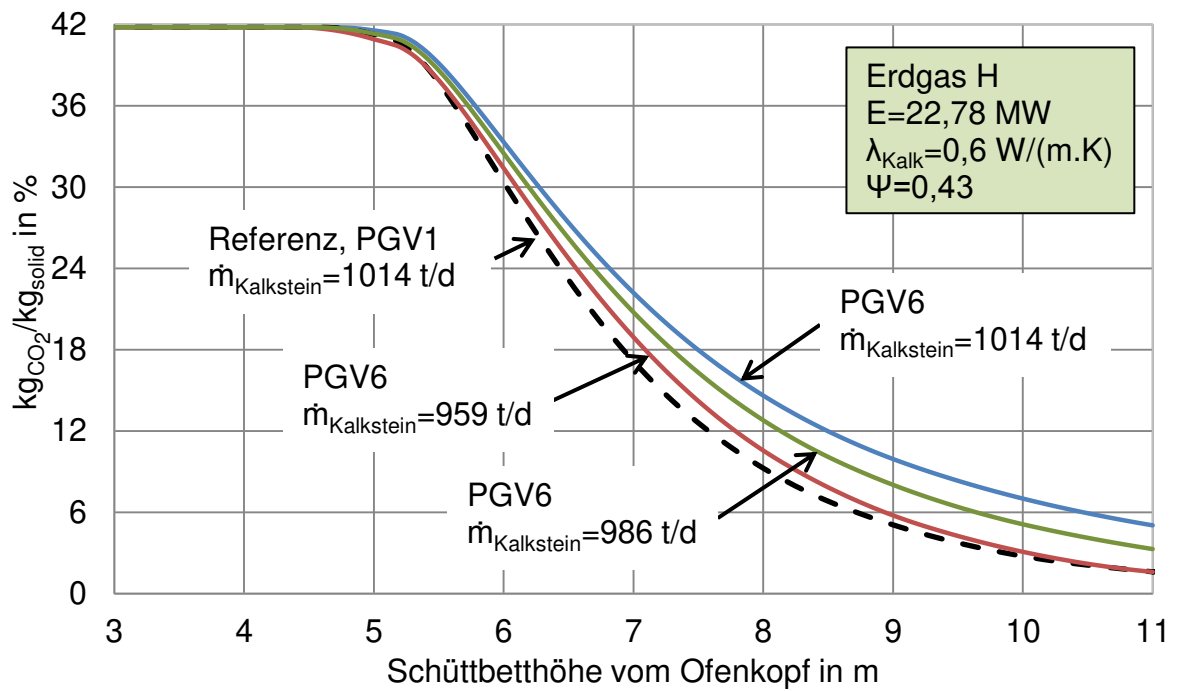


Abbildung 5-21: Einfluss des Kalksteindurchsatzes auf den CO₂-Gehalt.

Tabelle 5-18: Einfluss des Kalksteindurchsatzes

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV6		
Partikeldurchmesser	mm	55-105	75-125		
Leistung der Brenner	MW	22,91			
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014	986	959	
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	5,0	3,28	1,6
Zersetzungsgrad	%	97,9	92,6	95,3	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	600	621,4	593,6	567
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,30	3,19	3,33	3,49
	MJ/kg _{CaO}	3,75	3,96	3,96	3,97
Abgastemperatur	°C	145	176	185	195
Temperatur im Überströmkanal	°C	1049	1043	1068	1108
Maximale Gastemperatur	°C	1250	1298	1317	1342
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,4	2,43	2,43	2,43
Druckverlust	mbar	226	174	178	183

5.5.3.2 Einfluss des Durchsatzes bei gleichbleibendem spezifischen Energieverbrauch

Hier werden der Durchsatz des Kalksteines und die Energiezufuhr um 10 % bzw. 20% reduziert. In der Abbildung 5-22 sind die Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Steine der Fraktionen PGV1 und PGV6 dargestellt. In Abbildung 5-23 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. Die charakteristischen Daten sind in der Tabelle 5-19 zusammengefasst. Bei gleichzeitiger Reduzierung des Durchsatzes und der Energiezufuhr sinken die Temperaturen im Ofen. Je kleiner der Durchsatz ist, desto länger ist die Verweilzeit. Der Rest-CO₂-Gehalt, die Temperaturen im Ofen und die Abgastemperatur sinken. Der Druckverlust sinkt ebenfalls. Der Wärmeverlust durch die Ofenwand steigt prozentual. In diesem Fall ist erkennbar, dass der Durchsatz um etwa 20 % abgesenkt werden muss, um einen Rest-CO₂-Gehalt von 4,2 % zu erhalten. Ein Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % wird demnach bei einer Absenkung des Durchsatzes und der Energiezufuhr nicht erreicht.

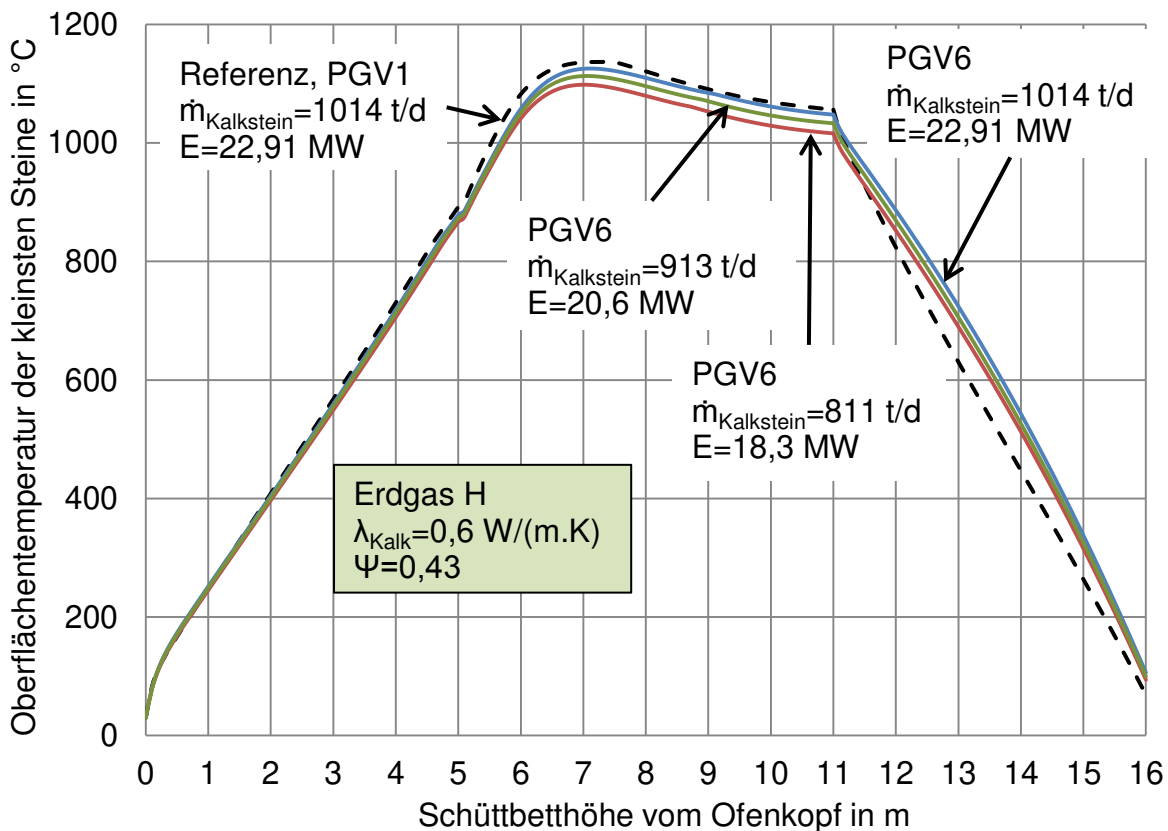


Abbildung 5-22: Einfluss des Kalksteindurchsatzes auf die Oberflächentemperatur.

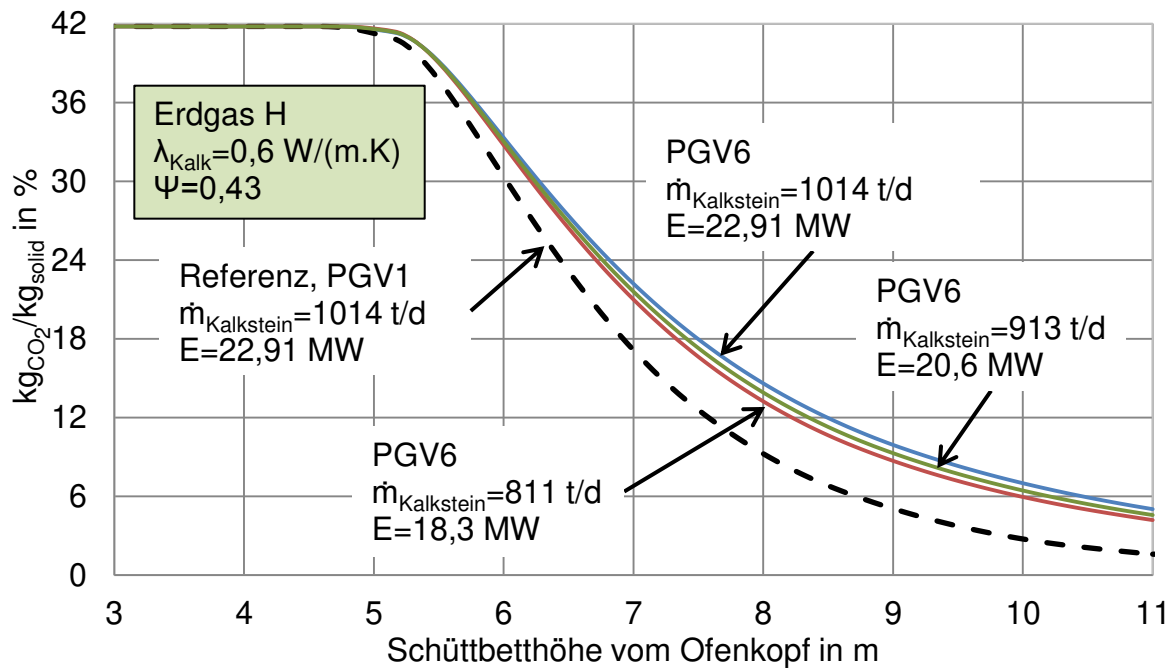


Abbildung 5-23: Einfluss des Kalksteindurchsatzes auf den CO₂-Gehalt.

Nur durch Verringerung des Umsatzes bei gleichbleibendem spezifischen Energieverbrauch ist also keine wesentliche Verringerung des Rest-CO₂-Gehaltes erreichbar. Der Druckverlust sinkt ab, da weniger Gas durch den Ofen strömt.

Tabelle 5-19: Einfluss des Kalksteindurchsatzes.

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1	PGV6		
Partikeldurchmesser	mm	55-105	75-125		
Leistung der Brenner	MW	22,91	20,6	18,3	
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014	913	811	
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	5,0	4,6	4,2
Zersetzungsgrad	%	97,9	92,6	93,3	93,9
Kalkdurchsatz	t/d	600	621,4	556,3	492,8
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,30	3,19	3,20	3,21
	MJ/kg _{CaO}	3,75	3,96	3,93	3,91
Abgastemperatur	°C	145	176	171	164
Temperatur im Überströmkanal	°C	1049	1043	1028	1012
Maximale Gastemperatur	°C	1250	1298	1280	1259
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,4	2,43	2,67	2,96
Druckverlust	mbar	226	174	141	112

5.6 Einfluss des Lückengrades

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Lückengrades bei gleichbleibenden Betriebsparametern mit Tabelle 5-2 diskutiert. Es werden zwei weitere Schüttbetten betrachtet. Der Lückengrad einer der Schüttungen weist einen geringen Lückengrad von 0,4 auf. Der andere hingegen weist einen hohen Wert von 0,46 auf. Die Simulationsergebnisse sind in der Tabelle 5-20 zusammengefasst. Bei gleicher Energiezufuhr sinkt der Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % auf nur noch 0,6 % bei der dichteren Schüttung. Die maximalen Temperaturen bleiben nahezu gleich. Die Temperaturen steigen um ca. 40 K in Richtung des Überströmkanals. Die Abgastemperatur sinkt. Der Druckverlust steigt um ca. 35 % auf 303 mbar.

Beim Verwenden der losen Schüttung steigt der Rest-CO₂-Gehalt auf 2,72 %. Der Druckverlust sinkt auf 171 mbar. Um auf den Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % zu kommen, wurde eine weitere Berechnung mit höherer Energiezufuhr durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5-20 in der letzten Spalte zusammengefasst. Diese zeigen, dass der Energieverbrauch um etwa 2 % angehoben werden müsste, um die gewünschte Qualität zu erreichen. Die Temperaturen sind um ca. 20 K gestiegen. Die Abgastemperatur steigt auf 161 °C. Der Druckverlust beträgt 180 mbar.

Tabelle 5-20: Einfluss der Art des Brenngases

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1			
Lückengrad	-	0,4	0,43	0,46	
Leistung der Brenner	MW	22,91			23,34
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014			
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,6	1,6	2,72	1,6
Zersetzungsgrad	%	99,1	97,9	96,1	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	593,8	600	606,7	600
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,33	3,30	3,26	3,36
	MJ/kg _{CaO}	3,70	3,75	3,82	3,83
Abgastemperatur	°C	135	145	156	161
Temperatur im Überströmkanal	°C	1087	1049	1024	1067
Maximale Gastemperatur	°C	1255	1250	1252	1272
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,41	2,4	2,37	2,35
Druckverlust	mbar	303	226	171	180

5.7 Einfluss der Kalksteinart (Wärmeleitfähigkeit des Kalkes)

An einem Beispiel wird weiterhin gezeigt, welchen Einfluss die Herkunft des Kalksteines hat. Der entscheidende Parameter ist hierbei die Wärmeleitfähigkeit des Branntkalkes. Es werden zwei weitere Kalksteine betrachtet. Der Branntkalk einer der Kalksteine weist eine relativ geringe Wärmeleitfähigkeit von 0,4 W/m/K auf. Der andere hingegen weist eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit von 0,8 W/m/K auf. Die Simulationsergebnisse sind in der Tabelle 5-21 zusammengefasst. Bei gleicher Energiezufuhr sinkt der Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % auf nur noch 1,37 % beim Verwenden des Kalksteins, dessen Branntkalk eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweist. Das Temperaturniveau wird um ca. 20 K heraufgesetzt. Die Abgastemperatur sinkt nur um 1 K.

Tabelle 5-21: Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Kalkes

Partikelgrößenverteilung	-	PGV1			
Wärmeleitfähigkeit des Kalkes	W/m/K	0,8	0,6	0,4	
Leistung der Brenner	MW	22,91			23,1
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014			
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,37	1,6	2,07	1,60
Zersetzungsgrad	%	98,1	97,9	97,1	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	598,3	600	602,6	599,7
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,31	3,30	3,28	3,33
	MJ/kg _{CaO}	3,74	3,75	3,78	3,78
Abgastemperatur	°C	144	145	147	149
Temperatur im Überströmkanal	°C	1027	1049	1084	1109
Maximale Gastemperatur	°C	1231	1250	1286	1298
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,34	2,4	2,43	2,46
Druckverlust	mbar	223	226	230	236

Beim Verwenden des Kalksteins, dessen Branntkalk eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit aufweist, steigt der Rest-CO₂-Gehalt auf 2,07 %. Um auf den Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % zu kommen, wurde eine weitere Berechnung mit höherer Energiezufuhr durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5-21 in der letzten Spalte zusammengefasst. Diese zeigen, dass der Energieverbrauch um etwa 1 % angehoben werden müsste, um die gewünschte Qualität zu erreichen. Die maximalen Temperaturen sind ca. 50 K höher als beim Kalk mit einer mittleren Wärmeleitfähigkeit

von 0,6 W/m/K. Die Abgastemperatur ist mit 149 °C etwas höher. Der Druckverlust steigt entsprechend auf 236 mbar.

5.8 Einfluss der Art des Brenngases

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Art des Brenngases bei gleichbleibenden Betriebsparametern diskutiert. Verglichen wird Erdgas der Qualität H mit einem Biogas, das aus jeweils 50 % Methan und Kohlendioxid besteht. Die Simulationsergebnisse sind in der Tabelle 5-22 zusammengefasst. Bei gleicher Energiezufuhr steigt der Rest-CO₂-Gehalt auf 3,8 % an. Die CO₂-Konzentration im Abgas steigt beim Biogas auf 21 %. Der Volumenstrom des Biogases ist höher. Die Temperaturen sind deshalb ca. 50 K niedriger. Der Druckverlust sinkt trotzdem um 14 mbar.

Tabelle 5-22: Einfluss der Art des Brenngases

Brennstoffart	-	Erdgas	Biogas	Biogas
Leistung der Brenner	MW	22,91		23,76
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014		
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	3,80	1,60
Zersetungsgrad	%	97,9	94,5	97,9
Kalkdurchsatz	t/d	600	613,5	600
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,30	3,23	3,42
	MJ/kg _{CaO}	3,75	3,88	3,89
Abgastemperatur	°C	145	164	172
Temperatur im Überströmkanal	°C	1049	997	1061
Maximale Gastemperatur	°C	1250	1211	1242
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,4	2,37	2,33
Druckverlust	mbar	226	240	263
CO ₂ -Konzentration im Abgas	%	18,9	21,0	21,2

Um auf den Rest-CO₂-Gehalt bei Erdgas von 1,6 % zu kommen, wurde eine weitere Berechnung mit höherer Energiezufuhr durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Energieverbrauch um etwa 4 % angehoben werden müsste, um den gewünschten Rest-CO₂-Gehalt zu erreichen. Die Temperaturen sind ähnlich wie beim Erdgas. Die Abgastemperatur steigt deutlich auf 172 °C. Der Druckverlust steigt um 16 % auf 263 mbar.

5.9 Einfluss der Länge der Vorwärmzone (GZ1)

Die Länge der Vorwärmzone ist durch die Länge der Lanzen vorgegeben. Verkürzung der Lanzen durch Abnutzung oder Abschneiden verlängert die Reaktionszone und verkürzt die Vorwärmzone. Es werden zwei weitere Fälle betrachtet. Die Länge der Lanzen wird im ersten Fall um 0,5 Meter und im zweiten Fall um einen Meter gekürzt. Die Höhe des Schüttbettes bleibt mit 16 Meter unverändert. Die Simulationsergebnisse sind in der Tabelle 5-23 zusammengefasst. Mit der Verkürzung der Vorwärmzone verschieben sich die Flamme und die Position der maximalen Temperaturen nach oben. Die Abgastemperatur steigt. Folglich steigt der Rest-CO₂-Gehalt. Bei gleicher Energiezufuhr steigt der Rest-CO₂-Gehalt von 1,6 % auf 2,27 % bzw. auf 3,09 % beim Kürzen der Lanzen um 0,5 Meter bzw. einen Meter. Der Oberwind hat eine kürzere Vorwärmzone. Die maximalen Gastemperaturen sinken. Die Temperatur im Überströmkanal sinkt um ca. 100 K beim Kürzen der Lanzen um einen Meter. Die Temperaturen in der Reaktionszone sinken. Die Länge dieser Zone hingegen steigt. Der Druckverlust bleibt folglich nahezu unverändert.

Tabelle 5-23: Einfluss der Länge der Lanzen

Länge der Zone GZ1	m	5	4,5	4
Länge der Zone GZ2		6	6,5	7
Leistung der Brenner	MW	22,91		
Durchsatz des Kalksteines	t/d	1014		
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	1,6	2,27	3,09
Zersetzungsgrad	%	97,9	96,8	95,6
Kalkdurchsatz	t/d	600	603,8	608,9
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,30	3,28	3,25
	MJ/kg _{CaO}	3,75	3,79	3,84
Abgastemperatur	°C	145	153	163
Temperatur im Überströmkanal	°C	1049	995	953
Maximale Gastemperatur	°C	1250	1234	1219
Wärmeverlust durch die Wand	%	2,4	2,39	2,40
Druckverlust	mbar	226	225	225

Kapitel 6

Zünd- und Abbrandverhalten stückiger Kokse und Anthrazite unter Schachtofenbedingungen

6.1 Einleitung

Stückige Kokse und Anthrazite werden als Brennstoff in Schachtofen zum Brennen von Kalk in der Kalkindustrie, zum Brennen von Kalk für die Soda- und Zuckerherstellung, zum Schmelzen von Basalt für die Herstellung von Mineralwolle und zum Schmelzen von Gusseisen für die Stahlherstellung verwendet. In der Kalkindustrie werden die sogenannten mischgefeuerten Kalkschachtofen zur Herstellung von mittel verbranntem und hart verbranntem Kalk eingesetzt. In der Zucker- und Sodaindustrie werden zwei Produkte, Kalk zur Herstellung von Kalkmilch in Löschtrommeln und Kohlendioxidgas aus dem Ofenabgas, genutzt. Aufgrund des Einsatzes von stückigen Festbrennstoff ist ein hoher Anteil an Kohlendioxid im Gas gegeben. Die Partikelgröße liegt dabei zwischen 20 mm und 200 mm. Das Abbrandverhalten der Kokse und Anthrazite übt einen starken Einfluss auf den Ofenprozess aus. Der Abbrand ergibt sich aus den Wechselwirkungen zwischen der chemischen Reaktionskinetik und dem Wärme- und Stoffaustausch.

Die gestiegenen und ständig schwankenden Weltmarktpreise für Koks und Anthrazit führen dazu, dass die Unternehmen oft den Brennstofflieferanten wechseln, um die Produktionskosten zu senken. Damit ist häufig eine Änderung des Brennstoffes und des Brennverhaltens verbunden, wodurch zeitweise auch instabile Fahrweisen des Ofens entstehen können, die sich negativ auf die Qualität des jeweiligen Produktes im Schachtofen auswirken.

Bei mischgefeuerten Kalkschachtofen werden Feststoffe (Kalkstein und Koks bzw. Anthrazit) und Verbrennungsluft im Gegenstrom geführt. Der Brennstoff wird entsprechend dem Namen dem Kalkstein zugemischt und dann mit diesem von oben dem Ofen zugeführt. Von unten wird Luft eingeblasen. Dadurch werden die Brennstoffe in einem Verbrennungsgas aufgeheizt, das aufgrund einer Luftzahl im Bereich von 0,9 bis 1,05 nur sehr wenig Sauerstoff und entsprechend viel Kohlendioxid enthält. Die Brennstoffe werden in einer sauerstoffarmen Umgebung gezündet und in

einer sauerstoffreichen Umgebung ausgebrannt. In Feuerungen wird dagegen die Kohle im Gleichstrom mit dem Gas geführt und dadurch in einer Atmosphäre gezündet, die eine sehr hohe Sauerstoffkonzentration aufweist. Eine schematische Darstellung des mischgefeuerten Kalkschachtofens und seiner verfahrenstechnischen Zoneneinteilung sowie des Massenstromes vom Kohlenstoff und der Konzentrationen der Gaskomponenten zeigt die Abbildung 6-1.

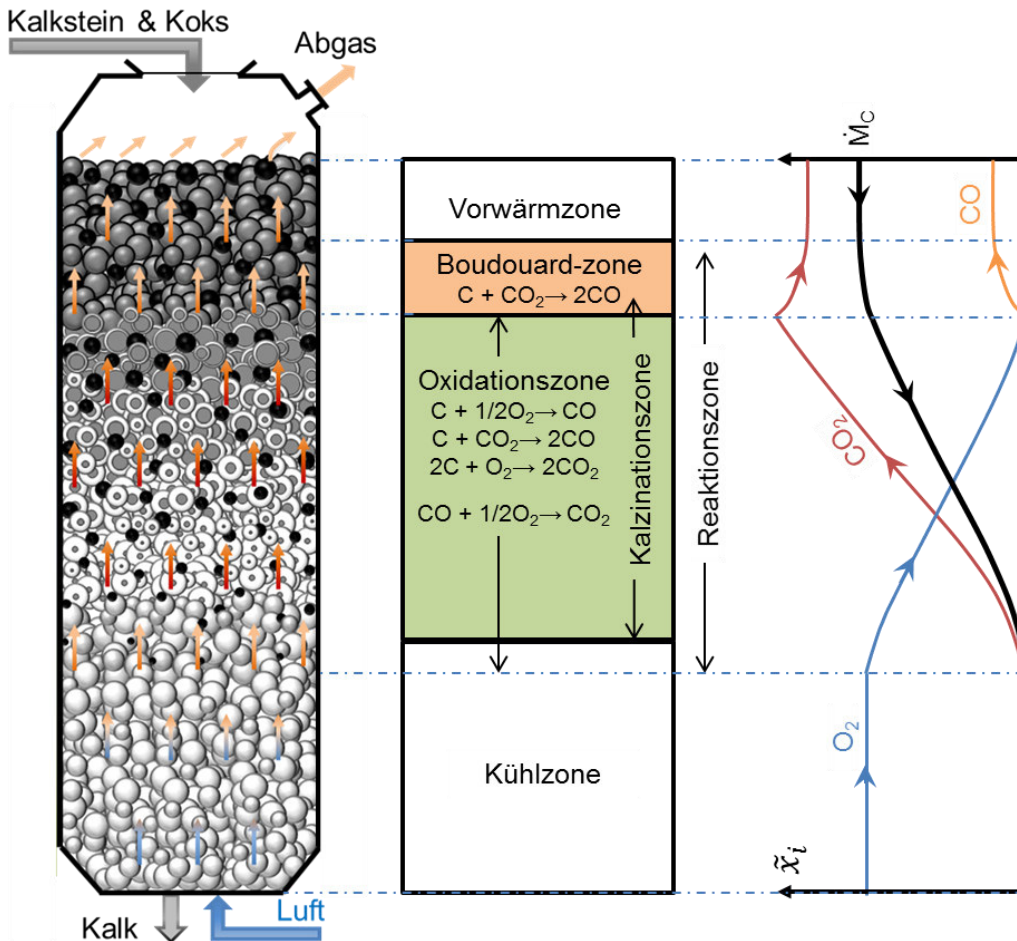


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung des mischgefeuerten Kalkschachtofens.

Zunächst besteht der Ofen aus der Vorwärm-, Reaktions- und Kühlzone. In der Vorwärmzone werden zunächst durch das Abgas der Kalkstein und der Festbrennstoff vorgewärmt. Bei Festbrennstoffen mit flüchtigen Bestandteilen, die auch brennbar sein können, werden diese zum größten Anteil in der Vorwärmzone ausgetrieben und mit dem Abgas direkt wieder abgeführt. Diese brennbaren flüchtigen Bestandteile nehmen am Prozess nicht teil.

Unter der Vorwärmzone liegt die sogenannte Boudouard-Zone, in der Kohlendioxid mit heißem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid umgesetzt wird. Diese Reaktion kann deshalb stattfinden, da die Umgebung zwischen der Vorwärm- und der Kalzinationszone sauerstoffarm ist. Es sei darauf verwiesen, dass die Kinetik der endothermen Boudouard-Reaktion stark temperaturabhängig ist. Die Kalzination startet, wenn die Kalzinationstemperatur erreicht wird. Die Verbrennung des Festbrennstoffes erfolgt in der Oxidationszone und geht bis in die Kühlzone hinein, um dort vollständig auszubrennen. Das Abbrandverhalten stückiger Kokse und Anthrazite wird stark von der sich ausbildenden Ascheschicht beeinflusst. Laut Definition endet die Kalzinationszone dort, wo die Kalzination endet. Das bedeutet, dass die Verbrennung des Festbrennstoffes in der Kühlzone nicht mehr genügend Energie liefert, um die Kalzination aufrecht zu erhalten. In der Kühlzone wird Kalkkühlluft zugeführt, um den Kalk zu kühlen. Die Kalkkühlluft ist gleichzeitig die Verbrennungsluft.

Für die Simulation des mischgefeuerten Kalkschachtofens wird zusätzlich noch das individuelle Abbrandverhalten der stückigen Festbrennstoffe, Koks oder Anthrazit, benötigt. Speziell in diesem Ofentyp spielt die Abbrandgeschwindigkeit des Festbrennstoffes eine entscheidende Rolle. Die Abbrandgeschwindigkeit des stückigen Festbrennstoffes hängt in der Boudouard-Zone sehr stark von der Kinetik der Boudouard-Reaktion ab. In der Oxidationszone hängt diese von der sich ausbildenden Ascheschicht sowie vom Wärme- und Stoffaustausch ab. Die Kinetik spielt in dieser Zone eine untergeordnete Rolle.

6.2 Literaturübersicht

6.2.1 Abbrandverhalten

Für pulverisierte Kohle bzw. Koks gibt es eine ganze Reihe an Forschungsergebnisse. Einige Studien zur Verbrennung von Kohlenstaub in einem Ofen konzentrierten sich auf die Verbrennung einzelner Partikel [64-69]. Die Verbrennung der einzelnen Partikel wurde experimentell untersucht und modelliert. Andere Studien zur Verbrennung von Kohlenstaub beschäftigten sich mit der Verbrennung von mehreren Partikeln [70-72]. Einige Forscher untersuchten die Verbrennung des Kohlenstaubes mit Sauerstoff [72-74]. Verschiedene Modelle wurden eingesetzt, um die Verbrennung der einzelnen

Kohlepartikel zu modellieren. Während einige Modelle die Aschebildung vernachlässigen [72-76], betrachten andere diese [67,77-78].

Der Einfluss verschiedener Parameter wurde untersucht. Bejarano und Levendis [79], Khatami et al. [80] und Maffei et al. [76] untersuchten den Einfluss der Umgebungstemperatur und der Sauerstoffkonzentration auf die Verbrennung einzelner Partikel verschiedener Kohlen. Die Sauerstoffkonzentration variiert zwischen 21% und 100% durch Zumischung von Stickstoff oder Kohlendioxid. Durch die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration werden die Unterschiede zwischen den verschiedenen Kohlen und den beiden Hintergrundgasen (N_2 und CO_2) weniger bedeutend.

Die aus der Verbrennung der feinkörnigen Kohlen resultierenden Erkenntnisse lassen sich nur bedingt auf das Abbrandverhalten von grobkörnigem Koks und Anthrazit unter Schachtofenbedingungen übertragen. Kehse und Zelkowski [81] haben gezeigt, dass sich insbesondere die Entwicklung der Reaktionsoberfläche von grobkörnigem Koks von der Entwicklung der Reaktionsoberfläche von feinkörnigem Koks unterscheidet. Für stückige Kokse und Anthrazite sind noch nicht alle Verbrennungseigenschaften bekannt.

Jeremy Moon und Veena Sahajwalla [82] haben Versuche durchgeführt, um die Rolle der Boudouard-Reaktion bei der carbothermischen Reduktion von Eisenoxid unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Die Versuche fanden im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1200 °C und unter Verwendung kohlenstoffhaltiger Materialien mit unterschiedlichen Oberflächen statt. Die für diese Untersuchungen verwendeten Proben waren zylindrische Briketts mit einem Durchmesser von 22 mm und unterschiedlichen Höhen. Es wurde festgestellt, dass die Boudouard-Reaktion bei moderaten Temperaturen von 1000 °C für Briketts, Graphit und Koks eine nahezu vollständige Kontrolle zeigt. Durch das Erhöhen der Temperatur oder die Verwendung von kohlenstoffhaltigen Materialien mit höheren Oberflächen sank der Grad der Boudouard-Reaktionskontrolle. Es wurde allerdings keine Situation festgestellt, in der die Boudouard-Reaktion keine Rolle als kontrollierende Reaktion spielt.

Jayasekara et al. [83] untersuchten die Kinetik der Boudouard-Reaktion. Dabei wurde der im Labor hergestellte Koks im Temperaturbereich von 900 °C bis 1350 °C untersucht. Für diese Untersuchungen wurden zylindrische Proben mit einem

Durchmesser von 18 mm und einer Höhe von 30 mm hergestellt. Für den Koks wurden zwei geschwindigkeitskontrollierende Zonen identifiziert. In dem Temperaturbereich von 900 °C bis 1025 °C wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die chemische Reaktion kontrolliert. Im Temperaturbereich von 1150 °C bis 1350 °C wird die Reaktionsgeschwindigkeit hingegen durch die chemische Reaktion und die Porendiffusion kontrolliert.

Yamazaki et al. [84] untersuchten die Änderung der Porosität der hergestellten Koksproben (29 mm* 24 mm* 21 mm) nach 20% Massenverlust. Der Verlust trat infolge der Boudouard-Reaktion unter einer Temperatur von 900 °C auf. Die Reaktionsgaszusammensetzungen wurden im Verhältnis von CO₂/ CO auf 100/0 und 50/50 eingestellt. Es wurde nach den Versuchen mit den beiden Reaktionsgaszusammensetzungen festgestellt, dass die Porosität der Partikel gestiegen und gleichmäßig entlang der radialen Richtung verteilt ist. Bei dem Reaktionsgas CO₂/CO= 50/50 war allerdings die Änderung der Porosität in der Nähe der Oberflächen größer und die Reaktionszeit war um den Faktor 5 länger.

Ulzama [85] hat die Vergasung von Graphit und von zwei grobkörnigen Koksen unterschiedlicher Herkunft in einer Umgebung von Kohlendioxid untersucht. Dafür wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 50 mm oder Platen (90 mm* 50 mm* 20 mm) aus Kokse und Graphit herausgeschnitten. Die Experimente wurden in einem Rohrofen im Temperaturbereich von 900 °C bis 1200 °C durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten, dass der Einfluss des CO₂-Partialdrucks auf den Prozess durch eine lineare Annäherung gut beschrieben werden kann. Die Kokse verschiedener Herkunft besitzen unterschiedliche Reaktivitäten. Der Unterschied der beiden Kokse ist im Temperaturbereich von 950 °C bis 1050 °C signifikant. Bei Temperaturen \geq 1100 °C ist die Vergasungsrate jedoch zu hoch und die Reaktion findet nur an der Oberfläche des Partikels statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Kokse ist nahezu gleich.

Zajdlík et al. [86] haben experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Verbrennung einzelner Kohlenpartikel mit einem Durchmesser von 7 mm bis 10 mm durchgeführt. Die untersuchten Partikel wurden zuerst getrocknet und die flüchtigen Bestandteile entfernt. Das zurückgebliebene Koksteilchen wurde in der Luft bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C teilweise verbrannt. Nach dem Verbrennungsprozess schien das Teilchen aus zwei Bereichen zu bestehen, dem nicht

verbrannten Kern und der Ascheschicht. Die Verbrennung verursachte keine Änderungen in der Porenverteilung und Porosität im Kern des teilweise verbrannten Teilchens.

Chen und Kojima [87] untersuchten den Einfluss der Asche auf die Verbrennung von Kokspartikeln (10 mm bis 18 mm) bei einer Umgebungstemperatur von 630 °C bis 930 °C. Es wurde festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit eine wichtige Rolle beim Modellieren des Anfangsstadiums der Verbrennung von Kohleteilchen spielt, selbst wenn die Gesamtgeschwindigkeit durch die Diffusion der Ascheschicht gesteuert wird. Sie beeinflusst indirekt die Spitzentemperatur. Die Kohleteilchen mit höherem Aschegehalt brennen mit einer niedrigeren Spitzentemperatur und einer früheren Temperaturabnahme aufgrund der geringeren Porosität der Ascheschicht und des niedrigeren Diffusionskoeffizienten der Ascheschicht. Es wird geschlossen, dass die Verbrennung mit hohen Aschepartikeln außer im Anfangsstadium der Verbrennung durch die Diffusion der Ascheschicht gesteuert wird. Die Kohleteilchen mit niedrigerem Aschegehalt werden hauptsächlich durch Reaktion bei niedriger Umgebungstemperatur und durch Filmdiffusion bei höherer Temperatur in der früheren Stufe gesteuert. In der letzten Stufe wird es jedoch durch die Diffusion der Ascheschicht kontrolliert.

Einige Studien haben sich mit dem Einfluss der Heißfestigkeit und der Reaktivität des Kokes auf den Prozess im Hochofen beschäftigt. Es zeigt sich häufig, dass hohe Heißfestigkeiten mit geringen Reaktivitäten zusammenhängen [88,89]. Schaefer [90] hat das Brennverhalten von grobkörnigen Koksen unterschiedlicher Herkunft untersucht. Zu den Schwerpunkten zählten die Reaktivität und Festigkeit der Koke. Dafür wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 19,8 mm und einer Höhe von 20 mm aus industriellen Koksen herausgeschnitten. Die Experimenttemperatur betrug ca. 800 °C bis 850 °C und die betrachtete Reaktion ist der Umsatz des Kohlenstoffes zu Kohlenmonoxid. Die Untersuchungen zeigten, dass die Koke unterschiedlicher Herkunft in ihrem Brennverhalten, ihrer Reaktivität und ihrer Festigkeit voneinander abweichen. Es werden aber mehr Informationen benötigt, um eine klassische Brennstoffanalyse geben zu können. Damit kann das Brennverhalten von Koks in Kalkschachtöfen verlässlich abgeschätzt werden.

Das Abbrandverhalten von Koks und Anthrazit übt einen starken Einfluss auf den Ofenprozess aus. Verschiedene Koks- und Anthrazitsorten aus unterschiedlichen Regionen bzw. Ländern sind auf den Brennstoffmärkten verfügbar. Diese unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung, Aschegehalt, Dichte, Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung. Das führt wiederum zu einem signifikanten Unterschied in ihren Brenneigenschaften. Die klassischen Brennstoffanalysen wie z.B. chemische Analyse, Bestimmung der Reaktivität CRI (Coke reactivity index) und der Reaktivität CSR (Coke strength after reaction) geben keine ausreichende Information über die Qualität des Brennstoffes und sein Abbrandverhalten. Gleichzeitig beziehen sich die meisten neu entwickelten Labortests zur Bestimmung des Abbrandverhaltens von Kohlen auf das Brennverhalten von Kohlestäuben in einer Staubflamme. Die daraus resultierenden Erkenntnisse lassen sich nur bedingt auf das Abbrandverhalten von grobkörnigem Koks und Anthrazit unter Schachtofenbedingungen übertragen. Die Entwicklung einer Messmethode, mit der das Abbrandverhalten von stückigem Koks und Anthrazit unter Schachtofenbedingungen analysiert werden kann, ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Die Experimente wurden mit unterschiedlichen Koks- und Anthrazitpartikeln unter verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt. Die daraus resultierenden Erkenntnisse werden direkt im Simulationsprogramm des Koksschachtofens angewendet.

6.2.2 Verbrennungsmodelle

Bei der Verbrennung von Koks und Anthrazit in Schachtofen handelt es sich um eine heterogene Gas-Feststoff-Reaktion. Bei solchen Reaktionen müssen nicht nur mikrokinetische Faktoren (z.B. Temperatur und Konzentration), sondern auch die makrokinetischen Faktoren (z.B. Wärme- und Stofftransport) in Betracht gezogen werden [91]. Es bilden sich Konzentrationsverteilungen auf Grund von Diffusionsprozessen [92]. Um solche heterogenen Reaktionen bei den Koksen und Anthraziten, die jedoch einen nicht unerheblichen Ascheanteil haben, beschreiben zu können, werden zwei Basismodelle herangezogen. Dazu zählen das homogene Diffusions-Modell [93] und das fortschreitende Kern-Schale-Modell [94]. Das Diffusions-Modell, auch Porenmodell genannt, beruht auf der Theorie, dass in den porösen festen Reaktanten die gasförmigen Reaktanten hinein und die gasförmigen Edukte hinaus diffundieren. Dabei sind die Diffusionsraten wesentlich höher als die

Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion findet dann auf der inneren Oberfläche statt. Die bei der Reaktion und dem Stofftransport auftretenden Vorgänge, wie die Änderung der Porenstruktur und der Reaktionsoberfläche, können in diesem Modell umfangreich beschrieben werden. Diese Beschreibungen sind jedoch sehr komplex, um alle Parameter berücksichtigen zu können. Dieses Modell wird hauptsächlich für sehr kleine Korngrößen angewendet. Es ist aber auch für größere Korngrößen bei sehr langsamen Reaktionen geeignet. Die Abbildung 6-2 zeigt schematisch das Porenmodell.

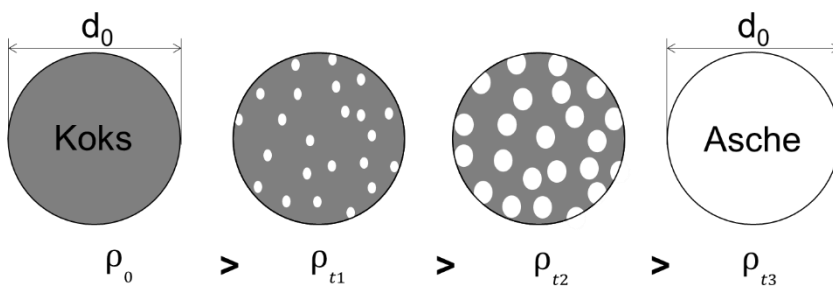


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung des Porenmodells.

Brennstoffe wie Koks aber auch Anthrazit haben einen nicht unerheblichen Ascheanteil, der sich während der Verbrennung um das Partikel als poröse Schicht ablagert. Die experimentellen Untersuchungen belegen die Annahme, dass die Teilchengröße nahezu konstant bleibt. Die Verbrennungsreaktion des Kohlenstoffes hinterlässt inerte Asche, die sich wie ein Mantel um das Partikel legt. Während die Partikeldichte sinkt, bleibt die geometrische Oberfläche konstant. Die Porosität ändert sich ebenfalls im Laufe der Verbrennung [95]. Dieses Verbrennungsverhalten wird durch die pseudochemischen Modellen am besten beschrieben. Für den Fall von Koks und Anthrazit beschreibt das Kern-Schale-Modell, das schematisch in der Abbildung 6-3 dargestellt ist, die Vorgänge am besten.

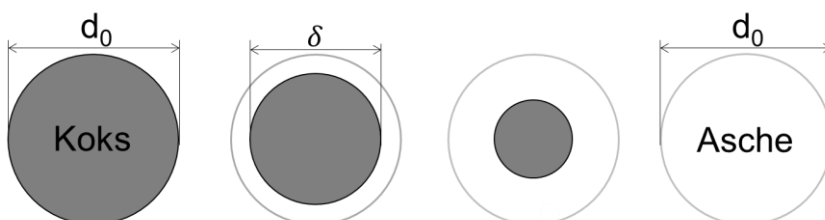


Abbildung 6-3: Schematische Darstellung des Kern-Schale-Modells.

Beim Kern-Schale-Modell wird davon ausgegangen, dass die gasförmigen Reaktanten lediglich auf der äußeren Oberfläche des Feststoffes reagieren. Die Geschwindigkeit der heterogenen Reaktion ist dabei viel höher als die Diffusionsrate des gasförmigen

Reaktionsmittels an der Porenoberfläche. Der Durchmesser des Partikels ändert sich nicht. Der Durchmesser des Rest-Kokes im Inneren des Partikels ändert sich dabei proportional zum Massenverlust, unter der Annahme, dass die Dichte des noch nicht verbrannten Kerns konstant ist. Dieses Modell wird hauptsächlich für große Korngrößen angewendet. Es ist aber auch für etwas kleinere Korngrößen (über 1 mm) bei schnellen Reaktionen wie der Verbrennung mit Sauerstoff geeignet.

Die Dicke der Reaktionsfläche nah der Oberfläche des Rest-Kokes ist von der Reaktionsgeschwindigkeit und den Diffusionsvorgängen abhängig. Es wird vereinfacht angenommen, dass die Reaktion nur an der äußeren Oberfläche stattfindet. „Es wird also die Diffusion durch eine unbekannte Porenstruktur und die anschließende Oxidationsreaktion an einer unbekanntem Oberfläche mit unbekannter lokaler Sauerstoffkonzentration durch einen scheinbaren (aber messbaren) Reaktionsansatz an einer messbaren Oberfläche ersetzt“ [Seite 42, Haas, 96].

Bei Brennstoffen wie Graphit, welches aus reinem Kohlenstoff ohne weitere Bestandteile besteht, verringert sich mit fortschreitender Reaktion der Durchmesser der Brennstoffpartikel bis es schließlich vollständig verbrennt. Das sogenannte Kern-Modell, das schematisch in der Abbildung 6-4 dargestellt ist, beschreibt die Vorgänge für diesen Fall am besten.

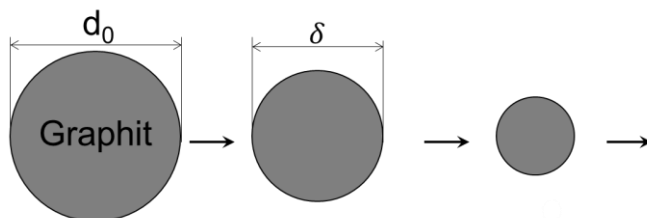


Abbildung 6-4: Schematische Darstellung des Kern-Modells.

6.2.3 Reaktionskoeffizienten

Viele Studien haben sich mit der Bestimmung der Reaktionskoeffizienten von festen Brennstoffen beschäftigt. Die meisten haben den Reaktionskoeffizienten der Boudouard-Reaktion bei pulverisierten Kohlen bzw. Koksen untersucht. Die starke Abhängigkeit des Reaktionskoeffizienten von der Temperatur wird meistens durch die Arrheniusgleichung

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{E}{R \cdot T}} \quad (6-1)$$

beschrieben. In der Gleichung sind E die Aktivierungsenergie in kJ/mol und K_0 der Frequenzfaktor, dessen Einheit von dem verwendeten Modell bestimmt wird. So hat der Frequenzfaktor bei Specht [97] und Ulzama [85] die Einheit m/s, bei Schaefer [90] $\text{kg/m}^2/\text{s}/\text{pa}^{0.5}$ und bei Vamvuka und Woodburn [98] 1/s und $\text{kg/m}^2/\text{s}/\text{pa}$. Die kinetische Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der zeitliche Abbau des Kohlenstoffes wird pro Reaktionsfläche betrachtet. Wird die innere spezifische Oberfläche betrachtet, so wird vom wahren Reaktionskoeffizienten gesprochen. Wird die bekannte äußere Oberfläche des Partikels betrachtet, so wird vom scheinbaren Reaktionskoeffizienten gesprochen.

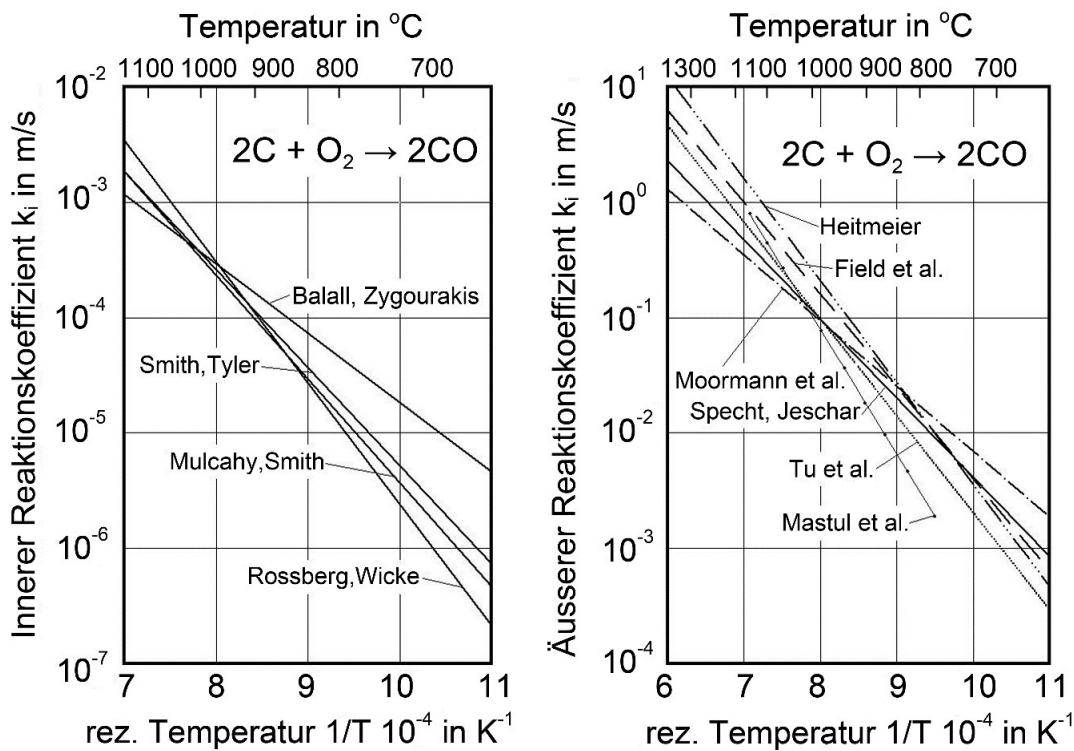


Abbildung 6-5: Reaktionskoeffizienten der direkten Kohlenstoffoxidation für Graphite.

Die von verschiedenen Autoren angegebenen Werte über den wahren und scheinbaren Reaktionskoeffizienten für Graphit wurden von Specht [97] in den Abbildungen 6-5 und 6-6 zusammengefasst. In der Abbildung 6-5 sind die wahren (links) und scheinbaren (rechts) Reaktionskoeffizienten der Reaktion $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ für Graphite und in der Abbildung 6-6 sind die wahren (links) und scheinbaren (rechts) Reaktionskoeffizienten der Boudouard-Reaktion für Graphite gezeigt. Es ist erkennbar, dass die scheinbaren Reaktionskoeffizienten größer sind als die wahren Reaktionskoeffizienten.

Die Boudouard-Reaktion startet erst bei höheren Temperaturen und läuft langsamer als die Oxidation zum Kohlenmonoxid ab. Bei einer Temperatur von 900 °C ist die Oxidation zum Kohlenmonoxid ca. 200-mal schneller als die Boudouard-Reaktion.

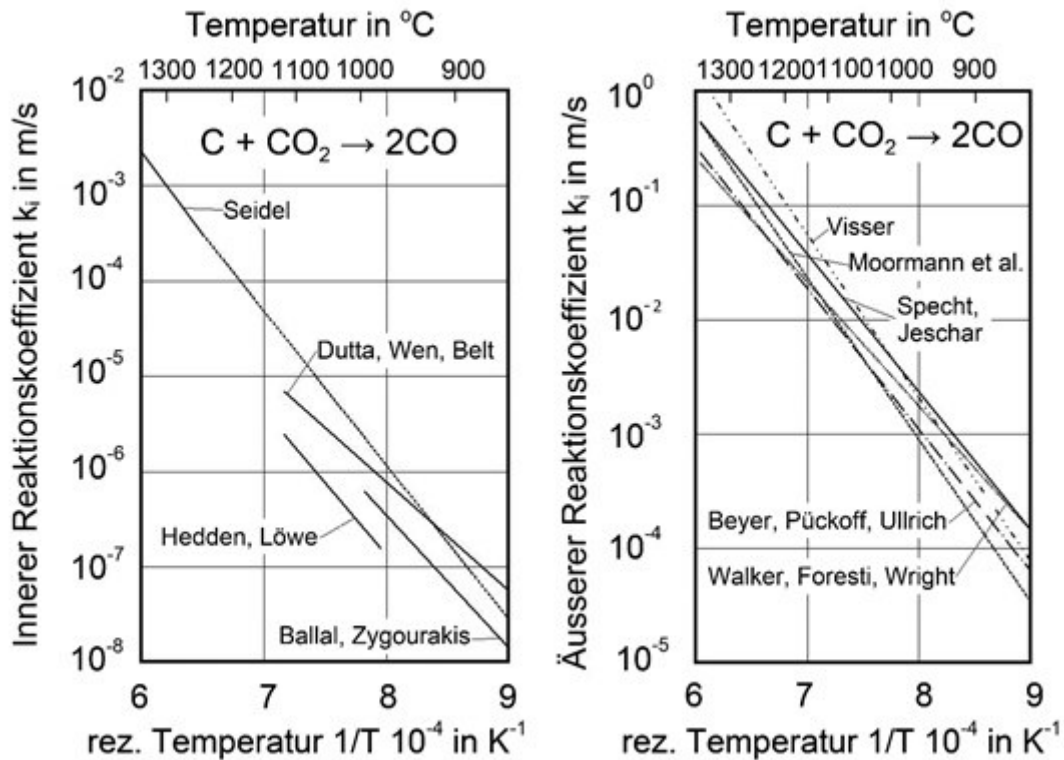


Abbildung 6-6: Reaktionskoeffizienten der Boudouard-Reaktion für Graphite.

Ulzama [85] hat die Reaktivität von Graphit und von zwei grobkörnigen Koksen unterschiedlicher Herkunft in einer Umgebung von Kohlendioxid untersucht. Durch seine Ergebnisse ist es ersichtlich, dass der Reaktionskoeffizient von den verwendeten Koksarten abhängig ist und von der porösen Struktur der Probe beeinflusst wird. Die Boudouard-Reaktion hat sogar bei einer Temperatur von 900 °C eine niedrige Reaktionsgeschwindigkeit und die C-O₂-Reaktion ist um mehrere Größenordnungen schneller als die C-CO₂-Reaktion.

Die Werte der Aktivierungsenergie der Boudouard-Reaktion in der Literatur liegen zwischen 100 kJ/mol und 414 kJ/mol. Die meisten Werte lagen zwischen 200 kJ/mol und 260 kJ/mol [85]. Die Aktivierungsenergie der scheinbaren Reaktionskoeffizienten für Graphit wird mit einem Wert von 226 kJ/mol von Ulzama [85] und mit einem Wert von 220 kJ/mol von Specht [97] angegeben. Die Aktivierungsenergien der scheinbaren Reaktionskoeffizienten für je zwei Koksarten wurden von Ulzama [85] mit Werten von

141 kJ/mol und 166 kJ/mol und von Hallak et al. [99] mit Werten von 155 kJ/mol und 185 kJ/mol ermittelt.

Die Werte der Aktivierungsenergie der Oxidationsreaktion sind deutlich niedriger. Die Aktivierungsenergie der scheinbaren Reaktionskoeffizienten für Graphit wird mit einem Wert von 160 kJ/mol von Specht [97] angegeben. Für Kokse wurden die Aktivierungsenergien der scheinbaren Reaktionskoeffizienten von Schaefer [90] mit einem Wert von 43 kJ/mol und von Hallak et al. [100] mit einem Wert von 100 kJ/mol ermittelt.

6.2.4 Reaktionsfläche

Die Größe der Reaktionsfläche eines stückigen Festbrennstoffes mit einem Gas hängt vom Zusammenspiel zwischen Reaktion und Diffusion ab. Das Verhältnis zwischen den beiden wird durch die Thielezahl

$$Th = \frac{k_i \cdot O_m \cdot \rho_s \cdot R^2}{D^p} \quad (6-2)$$

beschrieben. In der Gleichung sind k_i die inneren Reaktionskoeffizienten, O_m die spezifische innere Oberfläche in m^2/g , ρ_s die Dichte des Partikels und D^p der Porendiffusionskoeffizient. Bei Thielezahlen größer 100 reagiert nur ein dünner Bereich in der Nähe der Oberfläche. Bei Thielezahlen kleiner 10 reagiert das Partikel im gesamten Volumen [101]. Die für die Berechnung der Thielezahl benötigte spezifische innere Oberfläche hängt von der Art, der Herkunft und dem Messverfahren ab. So gibt es in der Literatur Werte zwischen unter 1 m^2/g [102] und über 1000 m^2/g bei Aktivkohle [103]. Jeremy Moon und Veena Sahajwalla [82] haben die spezifische innere Oberfläche von Koks und Graphit gemessen. Verschiedene Kokse besitzen eine unterschiedliche spezifische innere Oberfläche (37 m^2/g und 320 m^2/g) und eine deutlich höhere spezifische innere Oberfläche als Graphit mit 11 m^2/g . Xia und Xie [102] untersuchten die Änderungen der Oberflächeneigenschaften von Kohle vor und nach dem Erhitzen bei hoher Temperatur. Es wurden frische Anthrazite mit sehr niedrigem Aschegehalt ausgewählt. Die Messungen der spezifischen Oberfläche von Anthraziten vor und nach dem Erhitzen wurden mit dem BET-Verfahren der Adsorption von Stickstoffgas durchgeführt. Die Oberfläche des frischen Anthrazits war mit 0,24

m^2/g vor dem Erhitzen viel niedriger als die des erwärmten Anthrazits mit $44,78 \text{ m}^2/\text{g}$. Es wurde festgestellt, dass eine Hochtemperatur die Oberflächeneigenschaften von Anthrazit verändert. Remiarova' at al. [93] haben die innere spezifische Oberfläche von entgasten Kohlen unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Die durch das BET-Verfahren der Adsorption von Stickstoffgas gemessenen spezifischen Oberflächen von unverbrannten Koksen betragen ca. $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Davon sind $60 \text{ m}^2/\text{g}$ aus den Mikroporen, $30 \text{ m}^2/\text{g}$ aus den Mesoporen und $60 \text{ m}^2/\text{g}$ aus den Makroporen. Die gemessene spezifische Oberfläche und die Teilung der Oberflächen der Poren verändern sich mit der Temperatur und dem Verbrennungsgrad. Die spezifische Oberfläche der Mesoporen und der Makroporen wurde zusätzlich mit Quecksilberpenetration vermessen. Mit dieser Methode betrug die spezifische Oberfläche von demselben unverbrannten Koksen ca. $7 \text{ m}^2/\text{g}$. Davon sind $4 \text{ m}^2/\text{g}$ aus den 4 Mesoporen und $3 \text{ m}^2/\text{g}$ aus den Makroporen.

Es ist somit sehr aufwändig und schwierig die innere spezifische Oberfläche von Koks und Anthrazit und ihre Änderung in Anhängigkeit der Temperatur und der Reaktion genau zu bestimmen.

6.3 Experimentelle Untersuchung und Versuchsaufbau

Zur Untersuchung des Abbrandverhaltens von Koks wurden Koksstücke in ein Metallrohr gehängt, welches von außen elektrisch beheizt wird. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 6-7 dargestellt. Der Gewichtsverlust, die Kerntemperatur der Koksprobe, das Volumen des von unten in das Rohr strömenden Gases und die Konzentration des Kohlenmonoxids und des Sauerstoffes im Abgas wurden gemessen. Durch Zumischung von Stickstoff wurde der Sauerstoffgehalt des vorbeiströmenden Gases variiert. Weitere Versuche wurden unter Zufuhr von reinem Kohlendioxid durchgeführt. Zudem wurden die Anströmgeschwindigkeit im Rohr, die Aufheizgeschwindigkeit des Ofens sowie die Endtemperatur des Ofens, bei der die elektrische Aufheizung beendet wird, eingestellt. Untersucht wurden Proben unterschiedlicher Herkunft mit unregelmäßiger, kugelförmiger und zylindrischer Form.

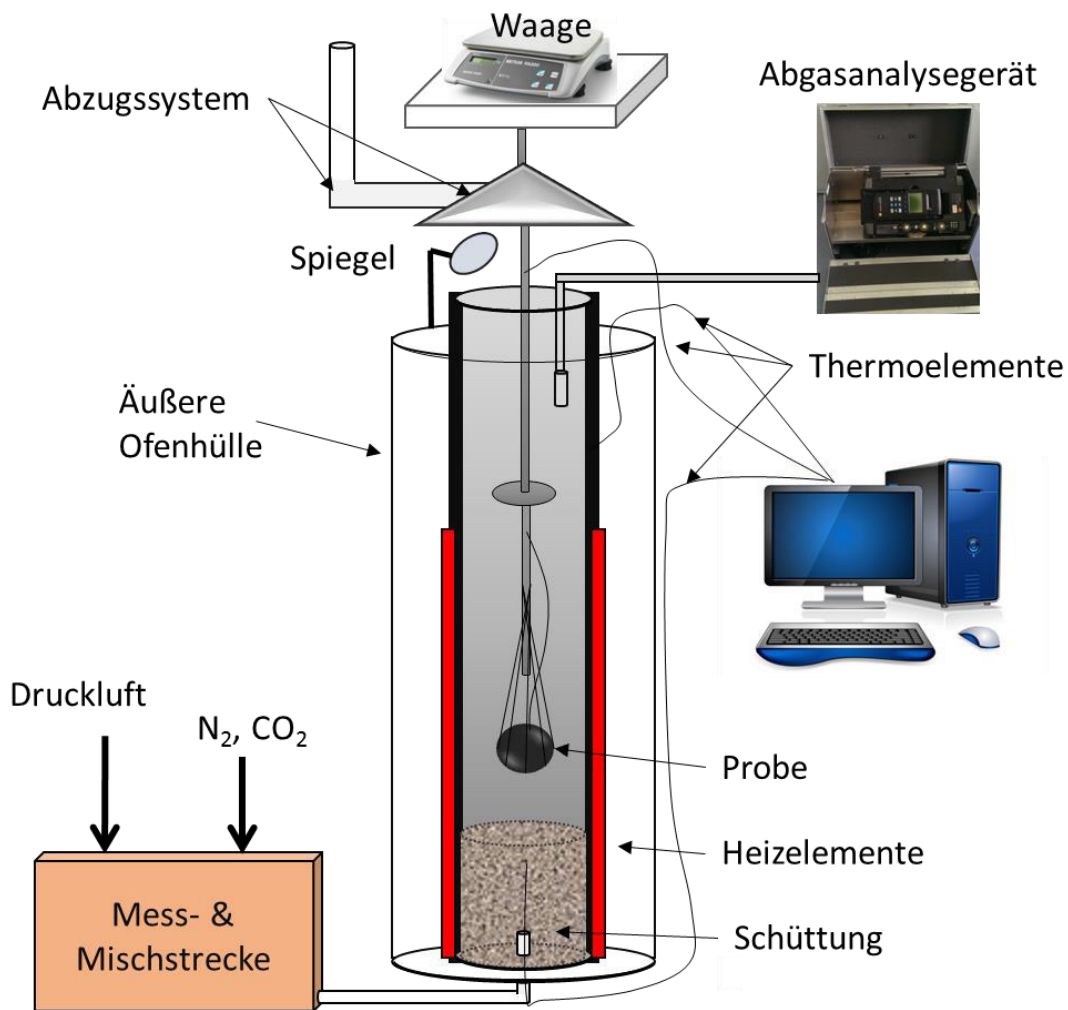


Abbildung 6-7: Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur.

6.4 Ergebnisse mit Luft

6.4.1 Versuchsdurchführung mit Luft

Zu Beginn des Versuches wird die Probe vorbereitet. Dazu wird ein Loch in die Probe gebohrt, das bis zur Mitte geht. Nun wird der mittlere Durchmesser der Probe überprüft und danach das Gewicht bestimmt. Anschließend wird die Probe in den dafür vorgesehenen Behälter eingeführt und das Thermoelement für die Messung der Kerntemperatur in das Loch eingebracht.

In Abbildung 6-8 ist eine Koksprobe vor dem Versuch und eine mit der nach der vollständigen Verbrennung gebliebenen Ascheschicht dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Form der Asche nach der vollständigen Verbrennung identisch mit der

Ausgangsform der Probe ist. Des Weiteren ist die Größe der Probe im Rohzustand ebenfalls identisch mit der Größe der zurückgebliebenen Asche. Es ist anzunehmen, dass die unbrennbaren Bestandteile gleichmäßig im Brennstoff verteilt sind. Sie bilden einen stabilen Mantel um den unverbrannten Kohlenstoffrest im Inneren.



Abbildung 6-8: Koksprobe vor dem Versuch und Koksprobe mit Ascheschicht nach der vollständigen Verbrennung.

In der Abbildung 6-9 sind Fotoaufnahmen vom Koksartikel während des Versuches dargestellt. Der über dem Rohofen befestigte Spiegel ermöglichte die Aufnahme der Fotos. Die Zündung erfolgt bei einer Temperatur von ca. 550 °C. 10 Minuten nach der Zündung (Bild oben links) erreicht die Temperatur der Probe ca. 650 °C. Der Koksartikel glüht und hat eine dunkelrote Färbung. Danach entwickelt sich die Temperatur im Kern der Probe sehr schnell. Die Kerntemperatur steigt innerhalb von 10 Minuten um 350 °C. Die Probe leuchtet heller und ist umgeben von einer bläulichen Flamme. Die Flamme ist ab einer Temperatur von ca. 800 °C für etwa 15 Minuten klar und deutlich um die Probe zu erkennen. Danach verschwindet die Flamme in der wachsenden Ascheschicht und ist nur noch örtlich wie eine Zunge, die ab und zu aus der Ascheschicht herausragt, zu sehen. Die Kerntemperatur steigt ständig aber langsam. Sie erreicht erst 50 Minuten nach der Zündung 1100 °C.

100 Minuten nach der Zündung ist die Ascheschicht dick. Das Partikel sieht trotz der höheren Kerntemperatur dunkler aus.

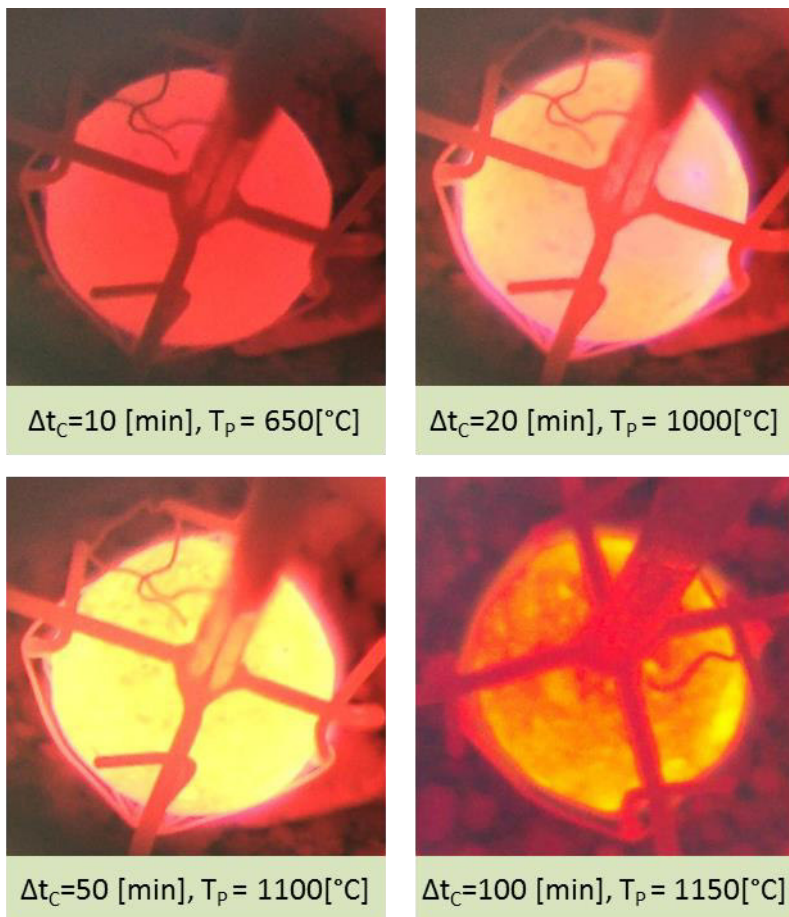


Abbildung 6-9: Fotoaufnahmen vom Kokspartikel während des Versuches.

Abbildung 6-10 zeigt die gemessene Kern- und Ofentemperatur und den spezifischen Massenverlust einer Koksprobe im beschriebenen Versuchsofen in Abhängigkeit von der Zeit. Die Ofentemperatur steigt während der ersten Aufheizperiode mit ca. 22 K/min auf eine Temperatur von etwa 440 °C. Die Temperatur wird für 30 Minuten gehalten und liegt nach der zweiten Aufheizperiode mit 14 K/min bei ca. 820 °C bis zum Ende des Versuches.

Die Haltezeit dient zur vollständigen Trocknung des Partikels, zum Ausgleich der Temperatur im Partikel und zur besseren Kontrolle des Anstiegs der Ofentemperatur. Die Schwankungen der Ofentemperatur in der Haltezeit sind betriebsbedingt. Der Verlauf der Kerntemperatur ähnelt während der ersten Aufheizperiode der Ofentemperatur und erreicht einen Wert von ca. 340 °C. In der zweiten Aufheizperiode zündet die Probe nach etwa 61 Minuten bei ca. 560 °C und überschreitet 6 Minuten später die Ofentemperatur bei ca. 740 °C. Während des Versuches erreicht die Kerntemperatur einen Maximalwert von ca. 1150 °C. Es ist zu beobachten, dass der Anstieg der Kerntemperatur schlagartig zunimmt, nachdem die Verbrennung bei

61 Minuten gestartet hat. Zum Ende des Versuches sinkt die Kerntemperatur (gestrichelte Linie), weil das Thermoelement nicht mehr im Kern des kleinen Restkokes ist.

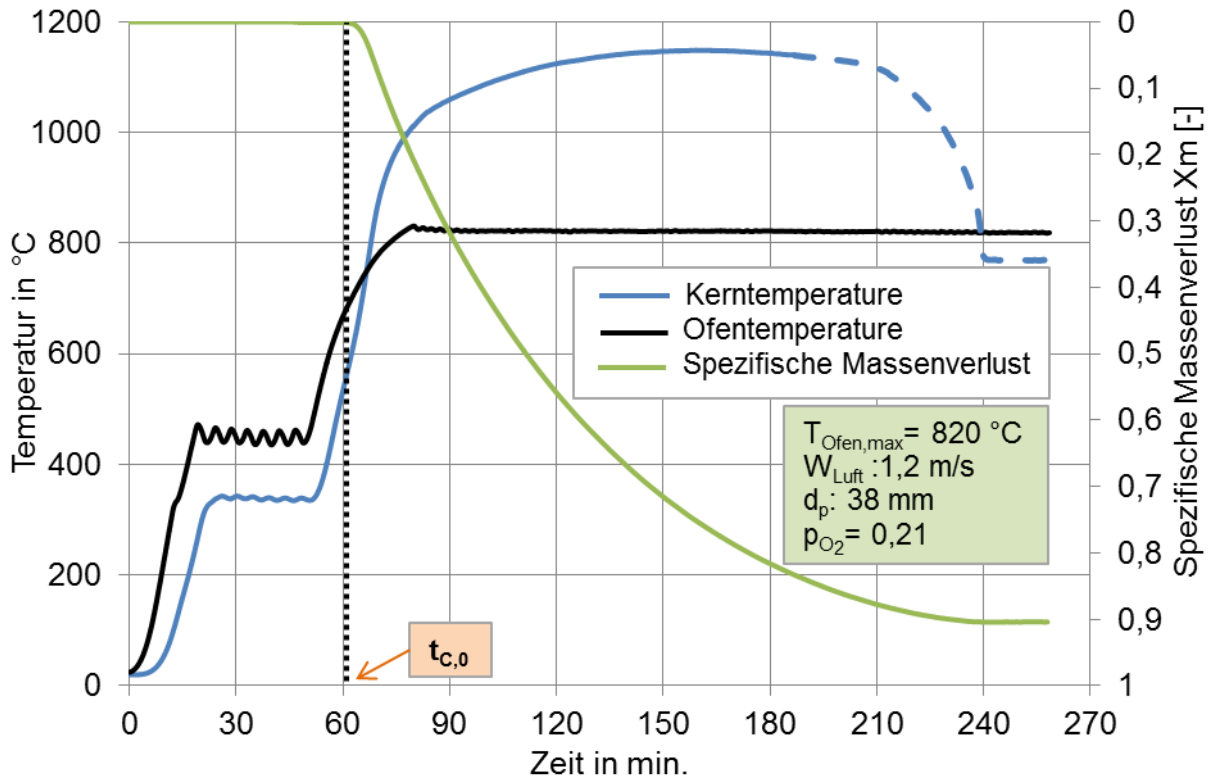


Abbildung 6-10: Gemessene Temperaturprofile und Massenverlust.

Zu Beginn der Verbrennung steigt der spezifische Massenverlust sehr schnell an. Die Steigung nimmt mit der Zeit ab, da durch die fortschreitende Verbrennung die Ascheschicht, der limitierende Faktor des Stoffübergangskoeffizienten, immer stärker und gleichzeitig die Oberfläche des Rest-Kokspartikels immer kleiner wird. Der spezifische Massenverlust X_m ist wie folgt

$$X_m = \frac{M_0 - M_t}{M_0} = 1 - \frac{M_t}{M_0} \quad (6-3)$$

definiert. In der Gleichung 6-3 sind M_0 die Ausgangsmasse der Probe und M_t die Masse der Probe zum Zeitpunkt t . Bereits 50 Minuten nach Beginn der Verbrennung erreicht der spezifische Massenverlust einen Wert von 0,5 und ca. 130 Minuten später ist der Verbrennung beendet. Der spezifische Massenverlust erreicht am Ende des Versuchs einen Wert von ca. 0,9. Das bedeutet, dass der Aschegehalt dieser Probe 10 % beträgt.

Aus dem gemessenen Massenverlust kann durch Bestimmung des Gradienten der auf die Oberfläche der Brennstoffprobe bezogene Umsatz in g/s/m^2 berechnet werden. In Abbildung 6-11 ist der Umsatz der Koksprobe in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Nach der Zündung steigt der Umsatz schnell innerhalb von 10 Minuten auf sein Maximum von $1,6 \text{ g/s/m}^2$ an. 40 Minuten später hat sich der Umsatz halbiert. Die Verbrennungszeit der Probe beträgt ca. 180 Minuten.

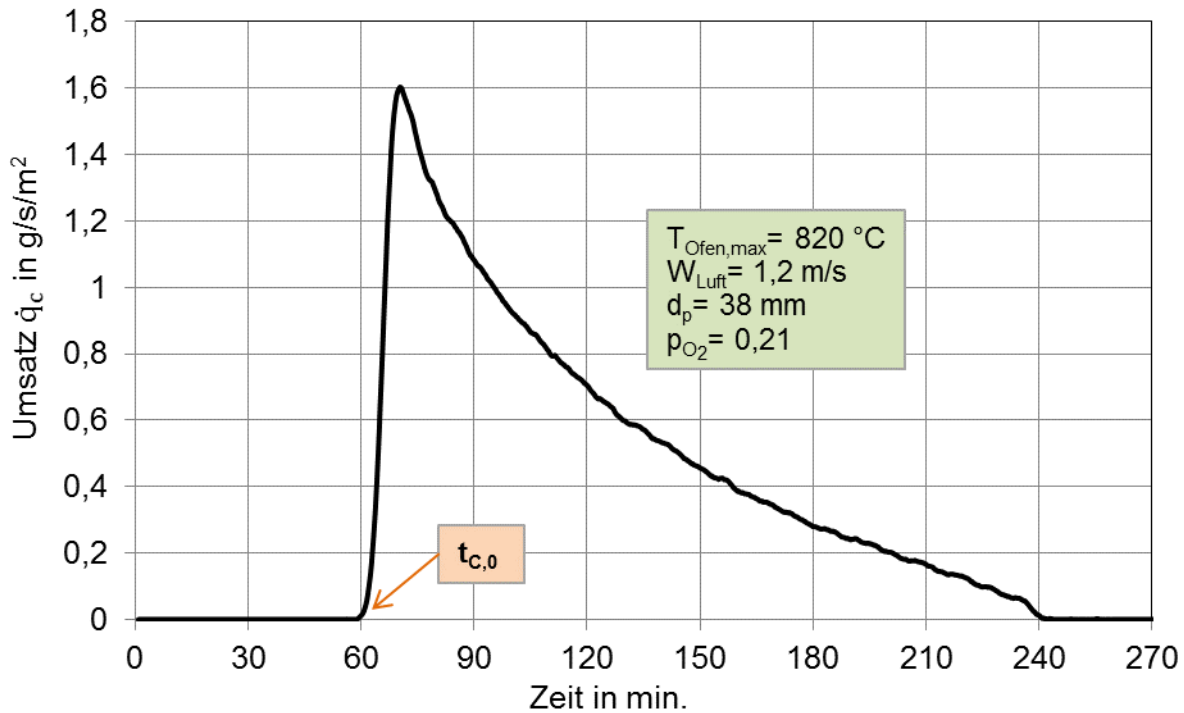


Abbildung 6-11: Berechneter Umsatz aus dem Massenverlust in Abhängigkeit von der Zeit.

In Abbildung 6-12 ist der Umsatz der Koksprobe in Abhängigkeit von der Kerntemperatur dargestellt. Der maximale Umsatz wird bei einer Kerntemperatur von ca. 875 °C erreicht. Von der Zündung bis zum Maximum sind ca. 10% des Kohlenstoffes verbrannt.

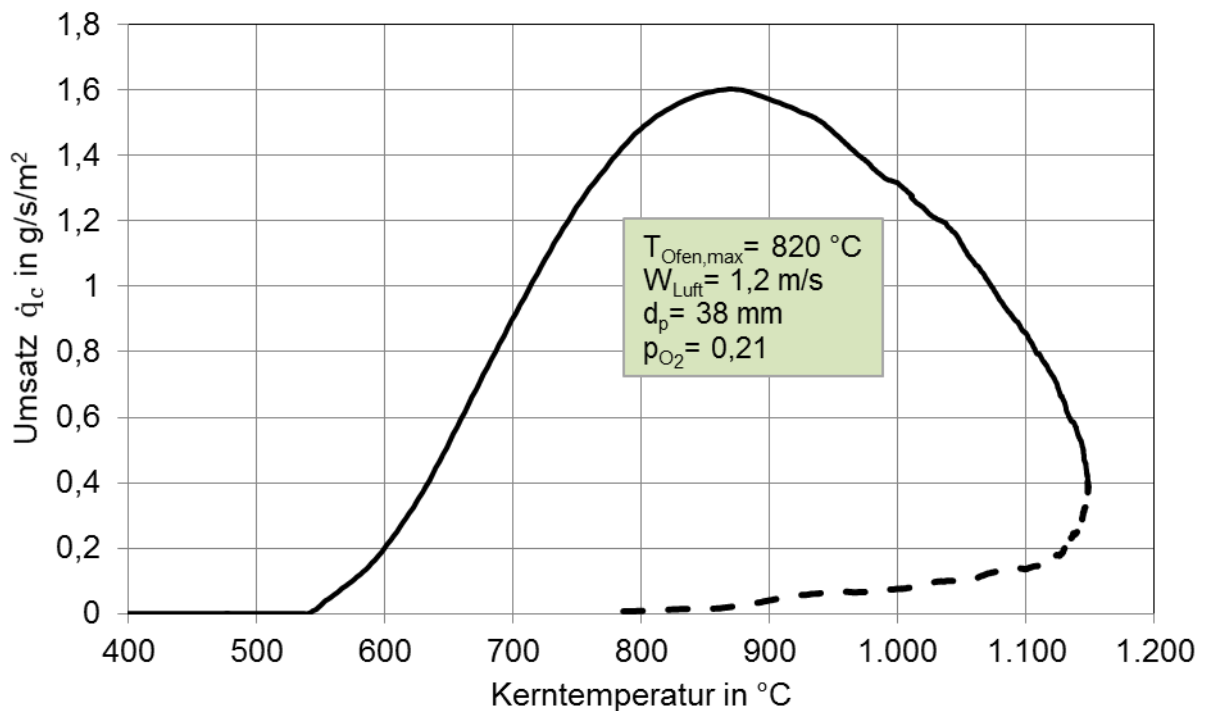


Abbildung 6-12: Berechneter Umsatz aus dem Massenverlust in Abhängigkeit von der Kerntemperatur.

Zur Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse wurden diese unter denselben Bedingungen mehrmals wiederholt. In die Abbildung 6-13 sind die Messergebnisse bezüglich der Kerntemperatur, der Ofentemperatur und des Abbrandgrades vier verschiedener Koksproben gleicher Herkunft in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der Zeitpunkt der Zündung wird als Zeitpunkt null eingesetzt. Der Abbrandgrad wird wie folgt

$$X_C = \frac{M_0 - M_A - M_t}{M_0 - M_A} = 1 - \frac{M_t}{M_0 - M_A} \quad (6-4)$$

definiert. In der Gleichung ist M_A die Masse der Asche in der Probe, die erst nach dem Versuch gemessen wird. Der Durchmesser der Partikel ist gleich und beträgt ca. 38 mm. Nach der Zündung sind die gemessenen Kerntemperaturen bis zu einer Temperatur von ca. 900 °C nahezu gleich.

Anschließend trennen sich die Kurven. Bis zu einem Abbrandgrad von ca. 0,85 beträgt der maximale Unterschied zwischen den Kerntemperaturen ca. 60 °C. Danach weisen die Kurven größere Unterschiede auf. Ursache hierfür liegt vor allem in der Position des Thermoelements in der Probe.

Die Abbrandgrade der vier Versuche zeigen keine großen Unterschiede. Die Verbrennungszeiten unterscheiden sich um 7%.

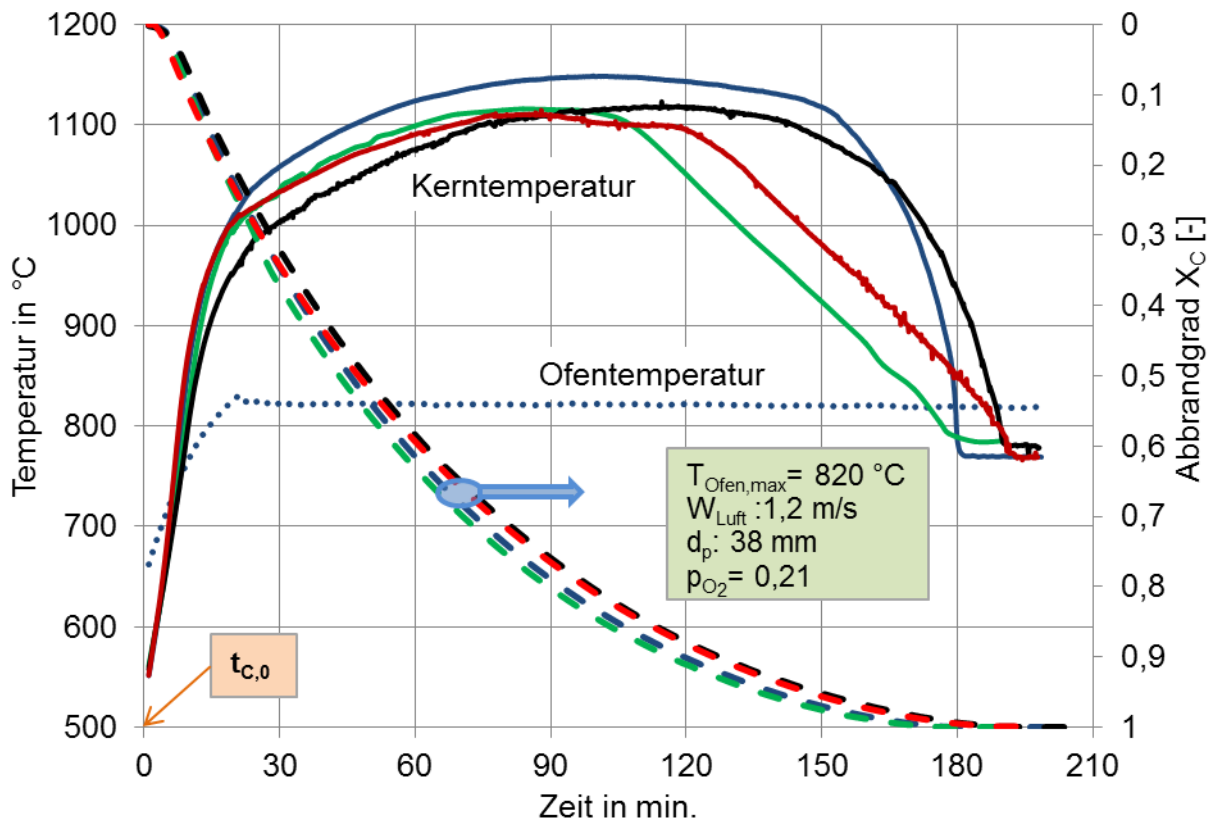


Abbildung 6-13: Temperaturprofile und Massenverluste vier verschiedener Koksproben gleicher Herkunft.

In der Abbildung 6-14 ist der Umsatz in g/s/m^2 der vier Koksproben in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Kurven zeigen keine großen Abweichungen. Nach der Zündung steigt der Umsatz schnell innerhalb von ca. 10 Minuten auf sein Maximum von $1,5 \text{ g/s/m}^2$ bis $1,6 \text{ g/s/m}^2$. Die Verbrennungszeit der Proben liegt zwischen ca. 180 Minuten und 195 Minuten. Somit wird bei Koks eine relativ gute Reproduzierbarkeit der Messwerte erreicht.

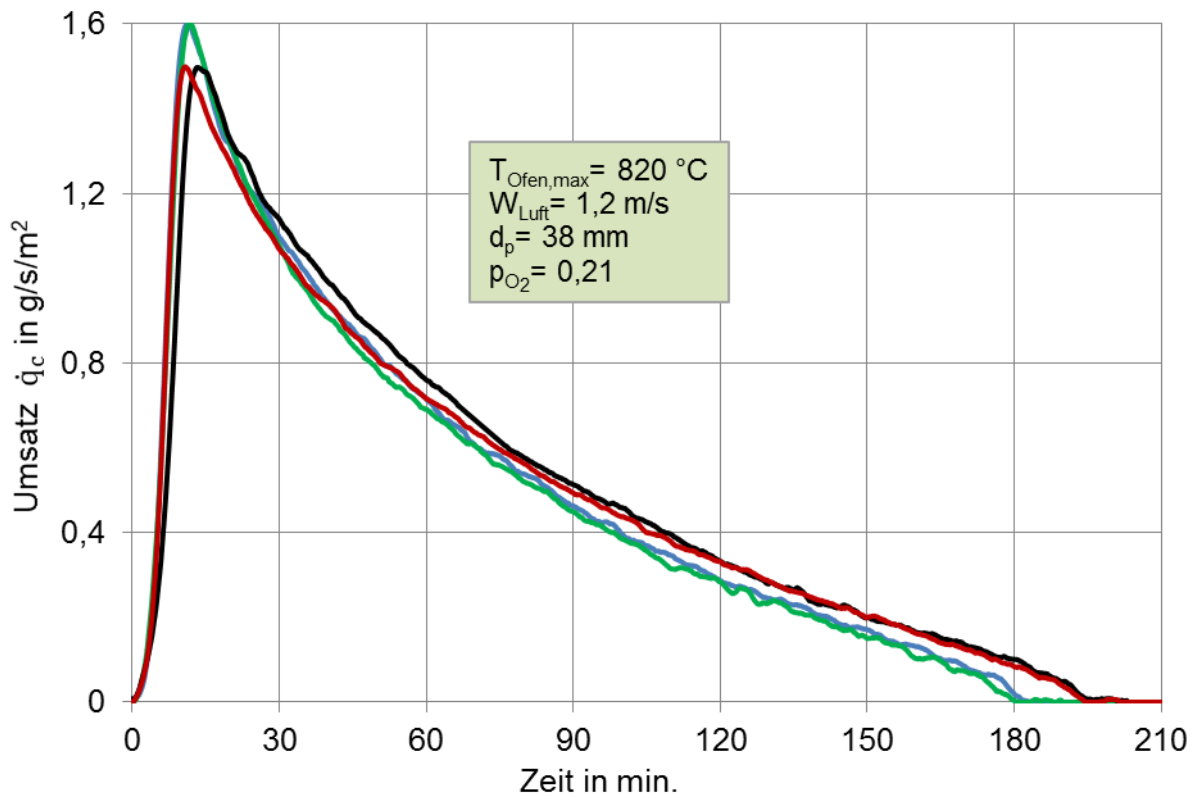


Abbildung 6-14: Umsatz vier verschiedener Koksproben gleicher Herkunft in Abhängigkeit von der Zeit.

6.4.2 Einfluss der Umgebungstemperatur auf das Abbrandverhalten

Um den Einfluss der Umgebungstemperatur auf das Abbrandverhalten von Koks zu untersuchen, wurden weitere Versuche unter einer maximalen Ofentemperatur von ca. 620 °C bzw. 920 °C durchgeführt. In Abbildung 6-15 sind die aus den Messergebnissen berechneten Umsätze in g/s/m² in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Umsätze lassen sich in Abbildung 6-15 in zwei Gruppen einteilen. Die Umsatzkurven der Versuche mit $T_{\text{Ofen}} = 920 \text{ °C}$ und $T_{\text{Ofen}} = 820 \text{ °C}$ verlaufen sehr nah zueinander, während bei den Versuchen mit $T_{\text{Ofen}} = 620 \text{ °C}$ Abweichungen festzustellen sind. Nach der Zündung steigt der Umsatz der ersten Gruppe schnell innerhalb von 10 Minuten auf sein Maximum von 1,5 g/s/m² bis 1,7 g/s/m². Bei dem maximal erreichten Umsatz und der Verbrennungsdauer kann ein kleiner Einfluss der Temperatur festgestellt werden. Bei $T_{\text{Ofen}} = 920 \text{ °C}$ sind der mittlere maximale Umsatz mit etwa 1,62 g/s/m² um ca. 3% höher und die mittlere Verbrennungsdauer mit ca. 178 Minuten um etwa 4% kürzer. Bei $T_{\text{Ofen}} = 620 \text{ °C}$ steigt der Umsatz nach der

Zündung deutlich langsamer und die Versuche zeigen größere Unterschiede untereinander. Bei einer der beiden Versuche erreicht der Umsatz sein Maximum von ca. $1,2 \text{ g/s/m}^2$ erst ca. 33 Minuten nach der Zündung. Bei dem zweiten Versuch wird das Maximum des Umsatzes von ca. $1,07 \text{ g/s/m}^2$ erst 20 Minuten später erreicht. Die Verbrennung dauert ca. eine Stunde länger.

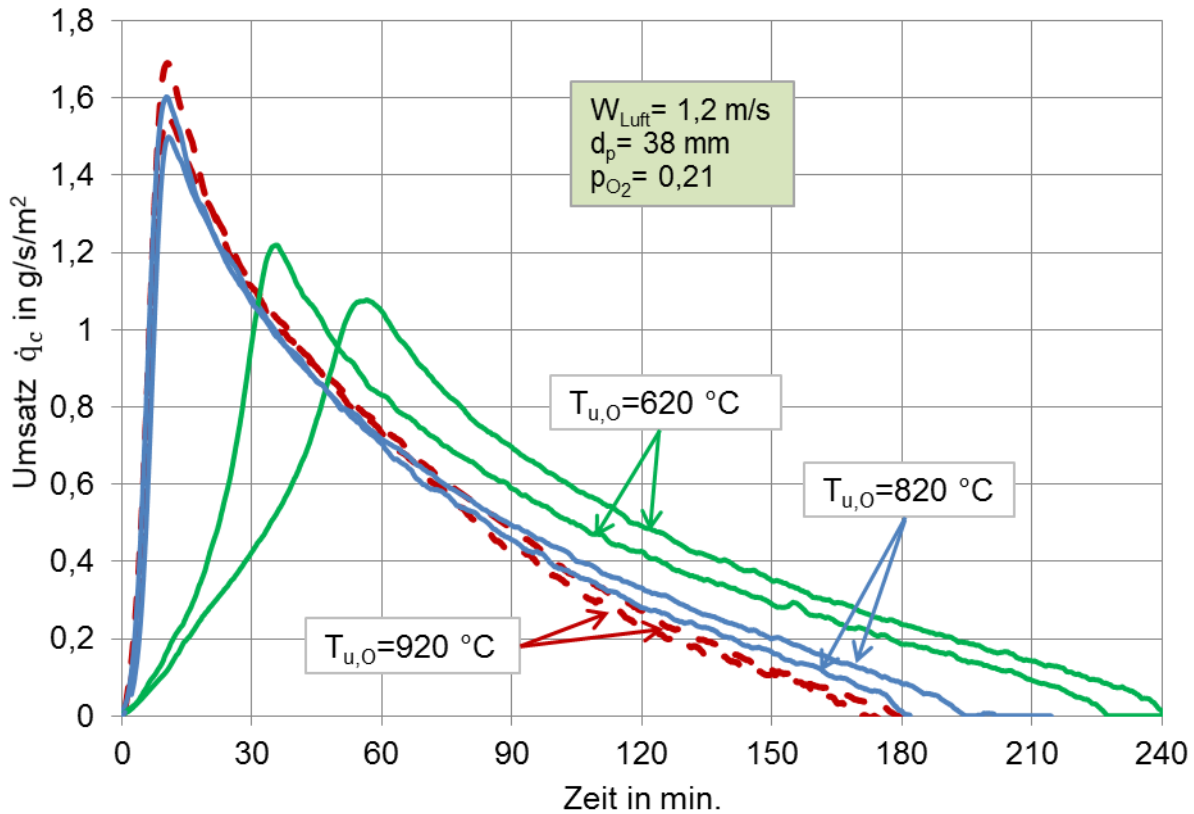


Abbildung 6-15: Einfluss der Umgebungstemperatur auf den Umsatz.

6.4.3 Einfluss der Geschwindigkeit des vorbeiströmenden Gases auf das Abbrandverhalten

Die Koks-Schachtöfen werden mit verschiedenen Luftmengen bzw. Luftvolumenströmen betrieben. Um den Einfluss der Geschwindigkeit des vorbeiströmenden Gases auf das Abbrandverhalten von Koks zu untersuchen, wurden weitere Versuche mit einer Luftgeschwindigkeit von $0,6 \text{ m/s}$ durchgeführt. In Abbildung 6-16 sind die aus den Messergebnissen berechneten Umsätze in g/s/m^2 in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Kurven verlaufen ähnlich. Allerdings ist der maximale Umsatz der neuen Versuche bei Halbierung der Luftgeschwindigkeit mit $1,35 \text{ g/s/m}^2$ um 12% gesunken. In den ersten 50 Minuten ist der Umsatz der Versuche

mit einer Luftgeschwindigkeit von 0,6 m/s niedriger und danach bis zum Ende der Verbrennung höher als der Umsatz der Versuche mit einer Luftgeschwindigkeit von 1,2 m/s. Die Verbrennungszeit verlängert sich um nur 5%.

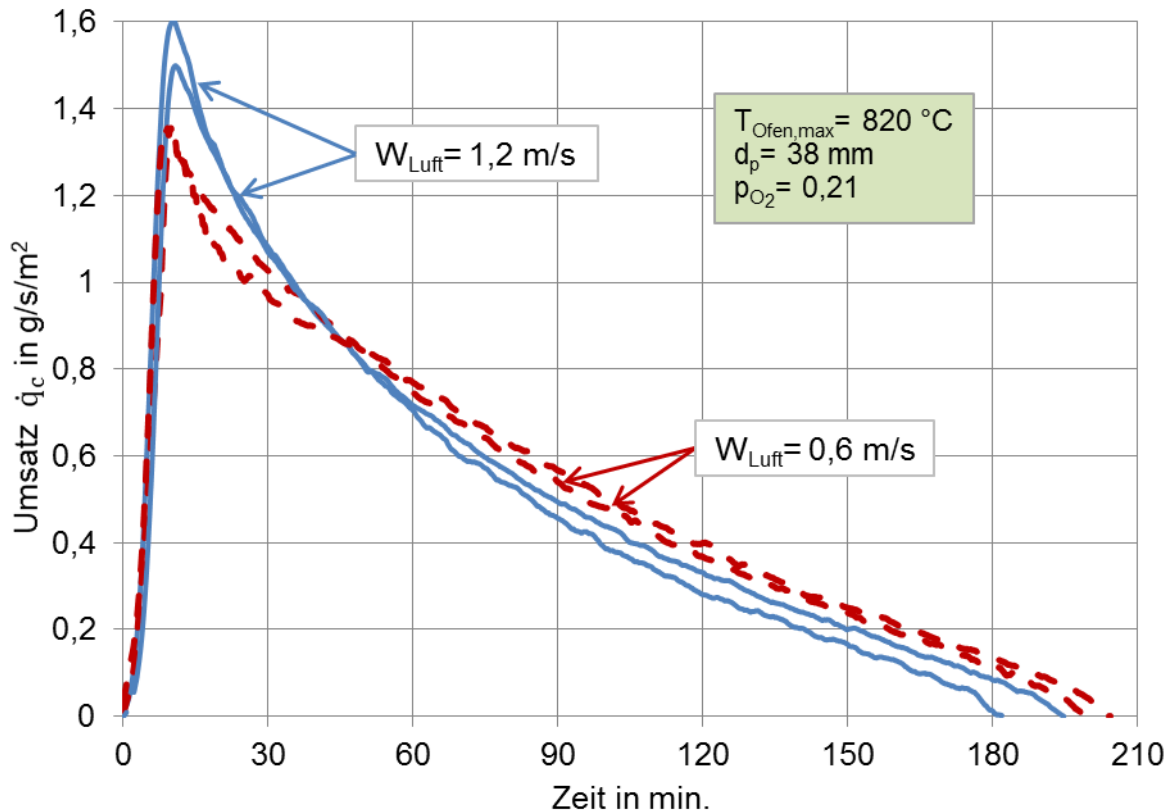


Abbildung 6-16: Einfluss der vorbeiströmenden Luftgeschwindigkeit auf den Umsatz.

6.4.4 Einfluss des Partikeldurchmessers auf das Abbrandverhalten

Die eingesetzten Kokspartikel in den Koks-Schachtöfen haben unterschiedliche Durchmesser und werden nach einer bestimmten Partikelgrößenverteilung zusammengemischt. Um den Einfluss der Partikelgröße auf das Abbrandverhalten von Koks zu untersuchen, wurden weitere Versuche mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern durchgeführt. Es wurden für die Versuche Partikel mit einem Durchmesser von 25 mm, 30 mm und 60 mm verwendet.

Die aus den Messergebnissen berechneten Umsätze in g/s/m^2 sind in Abhängigkeit von der Zeit in Abbildung 6-17 dargestellt. Nach der Zündung verlaufen die Kurven bis zum Erreichen der Maxima nahezu identisch. Danach trennen sich die Kurven je nach Durchmesser. Es ist erkennbar, dass der maximale Kohlenstoffumsatz nahezu die

gleichen Werte aufweist. Diese liegen im Bereich von $1,5 \text{ g/s/m}^2$ bis $1,6 \text{ g/s/m}^2$. Allerdings ist die Verbrennungszeit stark vom Partikeldurchmesser bzw. der Ausgangsmasse abhängig. Das kleinste Partikel hat eine Ausgangsmasse von ca. 10 g und das größte Partikel von etwa 130 g. Das Verhältnis der Verbrennungszeit zum Partikeldurchmesser steigt je größer das Partikel ist. Es beträgt 4,4 bei dem kleinsten und 6,6 bei dem größten Partikel.

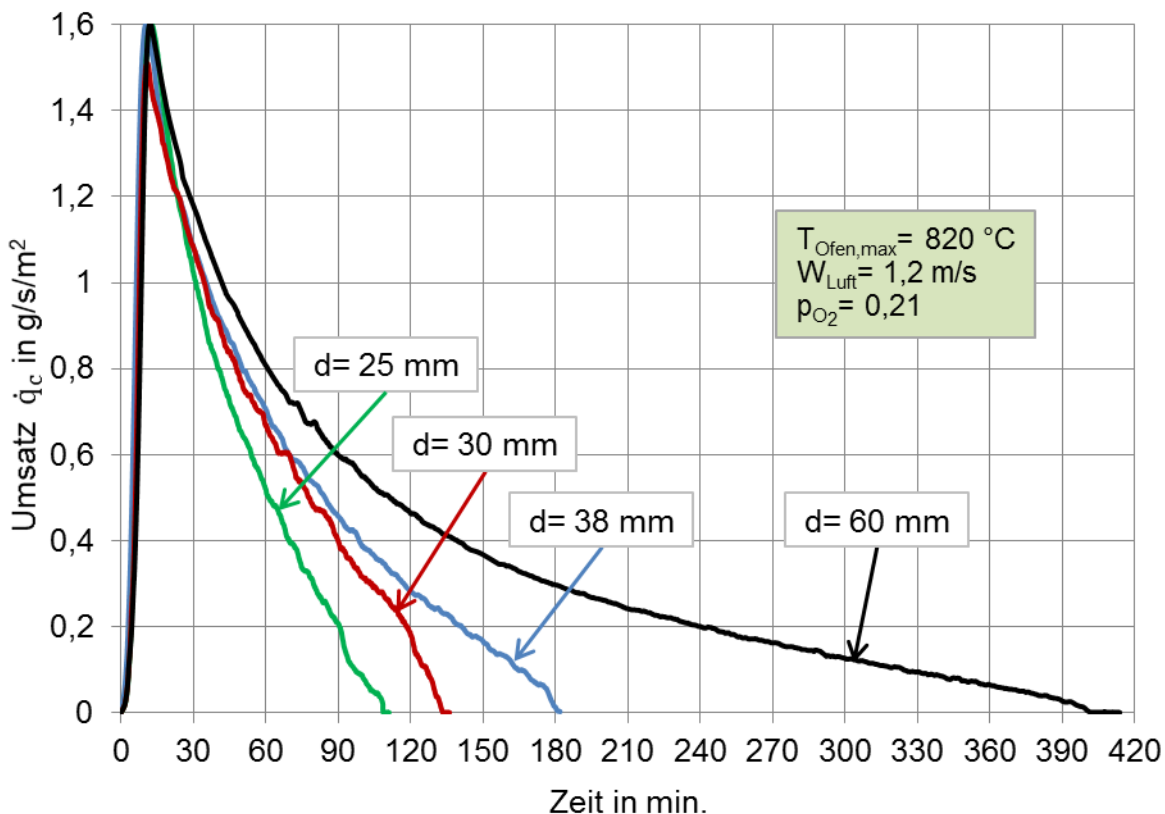


Abbildung 6-17: Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Umsatz.

6.4.5 Einfluss der Sauerstoffkonzentration im zugeführten Gas auf das Abbrandverhalten

Die Sauerstoffkonzentration im Schachtofen ändert sich in der Reaktionszone in Abhängigkeit vom Volumenstrom der zugeführten Luft. Die Verbrennungsgeschwindigkeit bzw. die Verbrennungsdauer des Kokes wird von der Sauerstoffkonzentration beeinflusst. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden Versuche unter verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen durchgeführt. Jeder Versuch wurde mindestens einmal wiederholt. Durch die Vermischung von Luft und bestimmten Mengen an Stickstoff wird der Sauerstoffgehalt der zugeführten Luft

zwischen 9% und 21% variiert. In Abbildung 6-18 sind die gemessene Kerntemperatur in Abhängigkeit von der Zeit und der Umsatz in Abhängigkeit von der Kerntemperatur für vier verschiedene Sauerstoffkonzentrationen dargestellt. Bis zu einer Temperatur von ca. 600 °C liegen die Temperaturen dicht beieinander. Anschließend ist eine Auffächerung je nach Sauerstoffgehalt erkennbar. Gut sichtbar sind auch die Zündtemperaturen, die für alle Sauerstoffkonzentrationen nahezu gleich sind. Die Zündtemperatur ist durch den Anstieg des Umsatzes zu erkennen und liegt im Bereich zwischen 560 °C und 580 °C. Der Sauerstoffgehalt des vorbeiströmenden Gases beeinflusst den Anstieg der Temperatur nach der Zündung. Mit sinkendem Sauerstoffgehalt stellen sich bei gleich großen Koksproben gleicher Herkunft kleinere Temperaturen ein. Die Messwerte zeigen tendenziell eine Abnahme des Umsatzes mit sinkender Sauerstoffkonzentration und eine relativ gute Reproduzierbarkeit. Der maximal erreichte Umsatz sinkt von 1,6 g/s/m² bei einem Sauerstoffgehalt von 21% auf ca. 0,8 g/s/m² bei einem Sauerstoffgehalt von 9%.

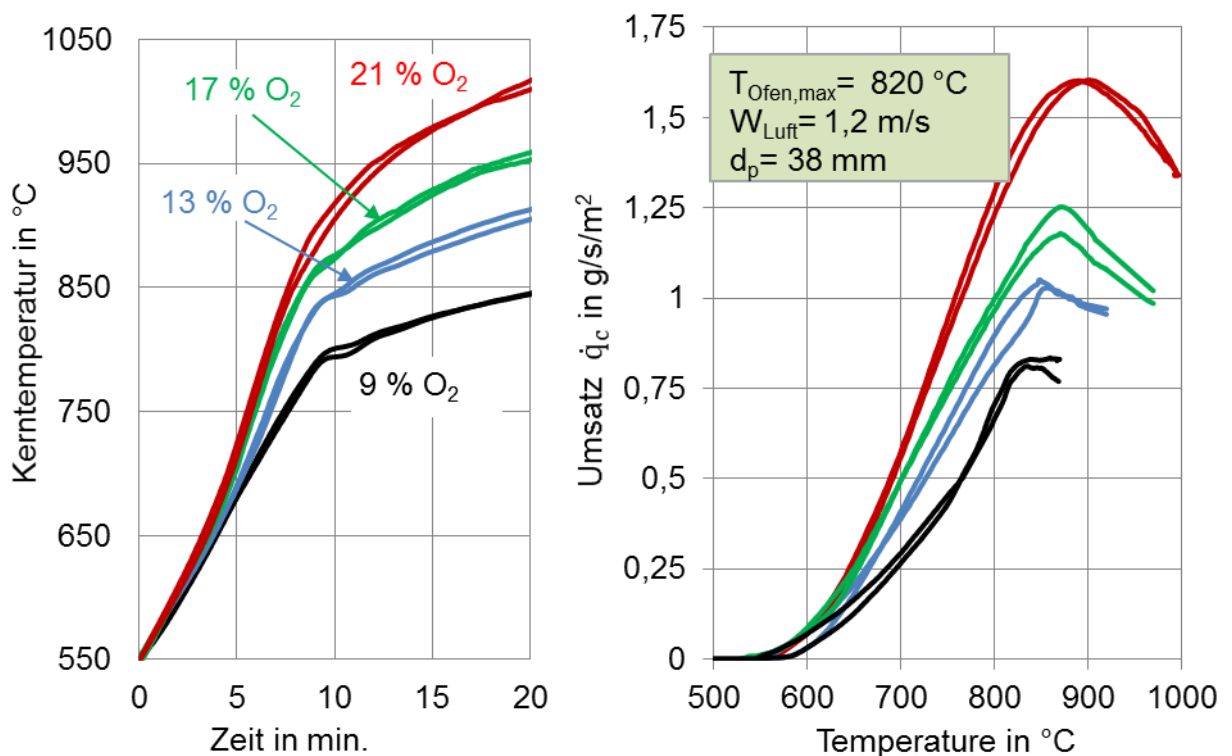


Abbildung 6-18: Einfluss der Sauerstoffkonzentration im zugeführten Gas auf das Abbrandverhalten.

6.4.6 Einfluss der Herkunft des Kokses auf das Abbrandverhalten

Um die Produktionskosten zu senken, wechseln die Unternehmen oft den Brennstofflieferanten. Damit ist häufig eine Änderung des Brennstoffes und des Brennverhaltens verbunden, worunter die Qualität des jeweiligen Produktes im Schachtofen leiden könnte. Dies liegt u. a. an den Eigenschaften Heizwert, Dichte, Reaktivität, Ascheverhalten und Korngrößenverteilung. Unterschiedliche Kokssorten wurden untersucht. Die Dichte der untersuchten Kokse lag zwischen 940 kg/m^3 und 1160 kg/m^3 . Die Kokse hatten einen Aschegehalt von 8 bis 12%, wobei die Schwankung je Sorte unter $\pm 20\%$ bezogen auf den Durchschnittswert des Aschegehaltes lag. Die aus den Messergebnissen von drei verschiedenen Kokssorten berechneten Umsätze in g/s/m^2 sind in Abhängigkeit von der Zeit in Abbildung 6-19 dargestellt.

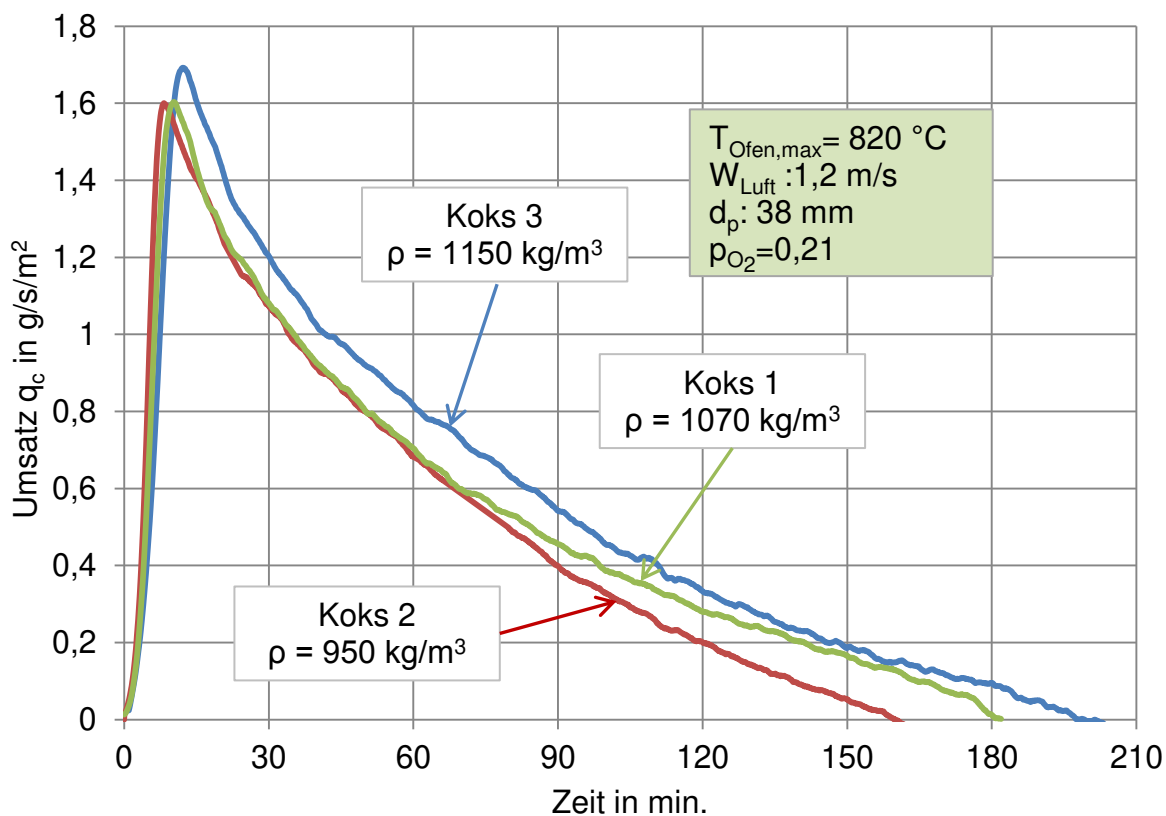


Abbildung 6-19: Einfluss der Kokssorte auf das Abbrandverhalten.

Gleich nach der Zündung trennen sich die Kurven je nach Dichte des Kokses. Je kleiner die Dichte des Kokses ist, desto steiler ist der Anstieg des Umsatzes bis zum

Erreichen der Maxima. Die maximalen Kohlenstoffumsätze liegen im Bereich von $1,6 \text{ g/s/m}^2$ bis $1,7 \text{ g/s/m}^2$. Die Verbrennungszeit ist von der Partikeldichte bzw. der Ausgangsmasse abhängig. Das Partikel des Kokses 2 hatte eine Ausgangsmasse von ca. 27 g und seine Verbrennungszeit betrug ca. 160 Minuten. Das Partikel des Kokses 3 hatte eine Ausgangsmasse von ca. 33 g und seine Verbrennung dauerte ca. 40 Minuten länger.

6.5 Ergebnisse mit Kohlendioxid

6.5.1 Versuchsdurchführung mit Kohlendioxid

Die Koks-Schachtöfen werden auch unterstöchiometrisch betrieben. Viele Öfen werden mit einer Luftzahl zwischen 0,9 und 1,02 gefahren. Bei der unterstöchiometrischen Fahrweise entsteht unter der Vorwärmzone eine Boudouard-Zone, in der kein Sauerstoff mehr vorhanden ist. Um das Umwandlungsverhalten von Koks in der Boudouard-Zone zu untersuchen, wurden Versuche unter Kohlendioxid-Atmosphäre durchgeführt. In Abbildung 6-20 sind die gemessene Kern- und Ofentemperatur und der spezifische Massenverlust einer Koksprobe im beschriebenen Versuchsofen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Zuerst steigt die Ofentemperatur während der ersten Aufheizperiode mit ca. 20 K/min auf eine Temperatur von etwa 800 °C. Die Temperatur wird für 10 Minuten gehalten und liegt nach der zweiten Aufheizperiode mit 5 K/min bei ca. 1180 °C bis zum Ende des Versuches.

Die Schwankungen der Ofentemperatur in der Haltezeit sind betriebsbedingt. Die Haltezeit dient einerseits zum Ausgleich der Temperatur im Partikel und zur besseren Kontrolle des Anstiegs der Ofentemperatur und ermöglicht andererseits den Wechsel des zugeführten Gases unter denselben Bedingungen. Vom Beginn des Versuches bis zur Hälfte der Haltezeit wird Stickstoff im Ofen mit einer Geschwindigkeit von ca. 1,2 m/s zugeführt. Danach wird anstelle von Stickstoff Kohlendioxid in den Ofen mit derselben Geschwindigkeit injiziert. 150 Minuten nach Versuchsbeginn wird wieder anstelle von Kohlendioxid Stickstoff in den Ofen mit derselben Geschwindigkeit zugeführt. Der Verlauf der Kerntemperatur ähnelt während der gesamten Versuchszeit der Ofentemperatur und erreicht nach der ersten Aufheizperiode einen Wert von ca.

750 °C. In der zweiten Aufheizperiode steigt die Kerntemperatur, bleibt aber während der Zufuhr des Kohlendioxids unterhalb der Ofentemperatur, da die Boudouard-Reaktion eine endotherme Reaktion ist. Hierbei erreicht die Kerntemperatur einen maximalen Wert von 1140 °C.

Mit der Zufuhr von Kohlendioxid beginnt die Reaktion, die durch den Massenverlust erkennbar ist. Diese Reaktion ist zunächst sehr langsam, beschleunigt sich aber schnell mit zunehmender Kerntemperatur. Mit der Zufuhr von Stickstoff endet die Reaktion, die durch die konstante Masse und den Anstieg der Kerntemperatur erkennbar ist. Der Rest-Koks im Ofen wird unter Zufuhr von Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt.

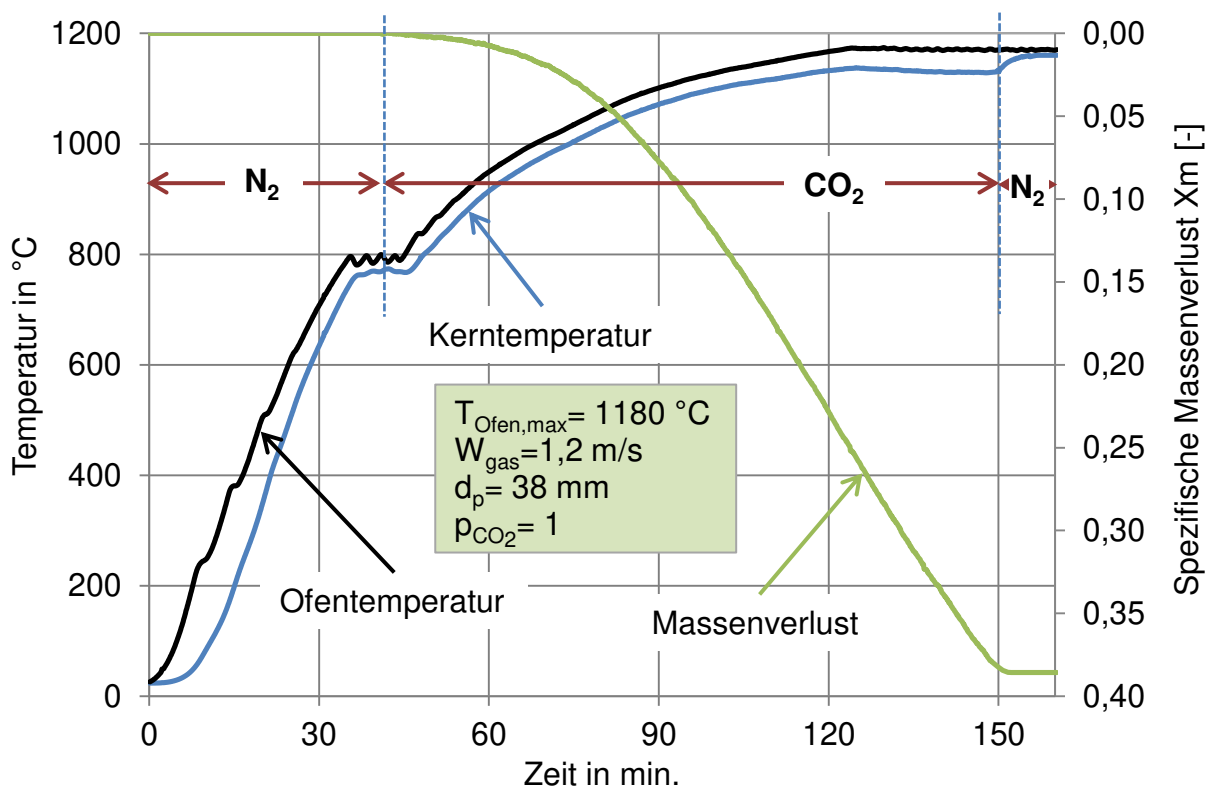


Abbildung 6-20: Gemessene Temperaturprofile und Massenverlust bei einem Versuch mit Kohlendioxid.

In Abbildung 6-21 ist eine Koksprobe vor und nach dem Versuch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Form der Probe nach dem Versuch identisch mit der Ausgangsform der Probe ist. Des Weiteren ist die Größe der Probe im Rohzustand ebenfalls identisch mit der Größe der Probe nach dem Versuch. Es ist keine Ascheschicht zu erkennen, sondern nur einige Ascheflecken. Es ist anzunehmen, dass

die Reaktion gleichmäßig in der gesamten Koksprobe stattgefunden hat. Die Dichte der Koksprobe verringert sich aufgrund der Boudouard-Reaktion.

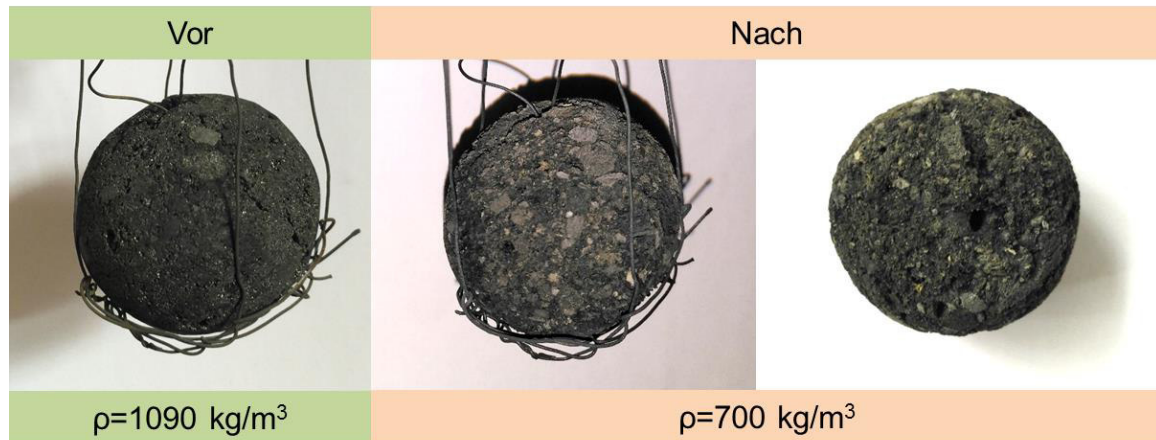


Abbildung 6-21: Koksprobe vor und nach dem Versuch mit Kohlendioxid.

In Abbildung 6-22 wird der Umsatz des Versuches mit reinem Kohlendioxid mit dem Umsatz des Versuches mit Luft als Reaktionsgas als Funktion der Kerntemperatur in g/s/m^2 verglichen. Die Verbrennung des Kokses mit Luft startet bei einer Kerntemperatur von ca. $550 \text{ }^\circ\text{C}$ und beschleunigt sich schnell mit zunehmender Kerntemperatur. Hingegen startet die Boudouard-Reaktion erst bei ca. $740 \text{ }^\circ\text{C}$ und beschleunigt sich langsam bis zu einer Temperatur von ca. $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Danach beschleunigt sich diese sehr schnell mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten deutet auf eine stärkere Abhängigkeit der Boudouard-Reaktion von der Temperatur hin.

Zur Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse wurden diese unter denselben Bedingungen mehrmals wiederholt. In der Abbildung 6-23 ist der Umsatz in g/s/m^2 der vier Koksproben in Abhängigkeit von der Kerntemperatur dargestellt. Die Kurven zeigen keine großen Abweichungen.

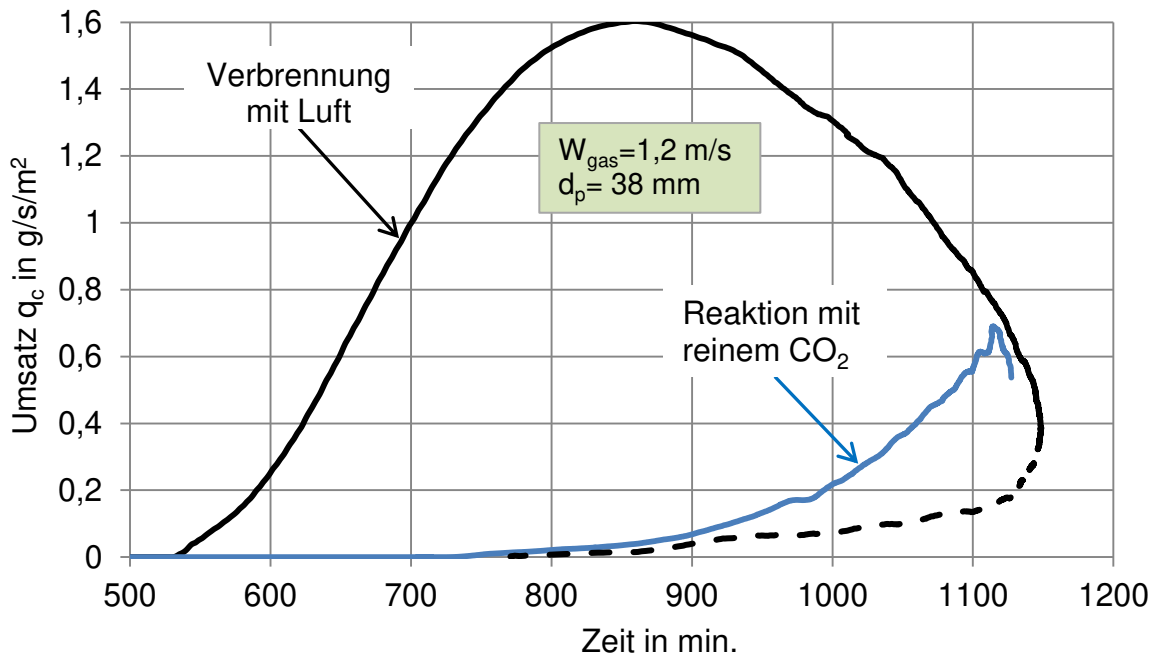


Abbildung 6-22: Vergleich zwischen dem Koksumsatz unter Luft- und CO₂-Atmosphäre in Abhängigkeit von der Kerntemperatur.

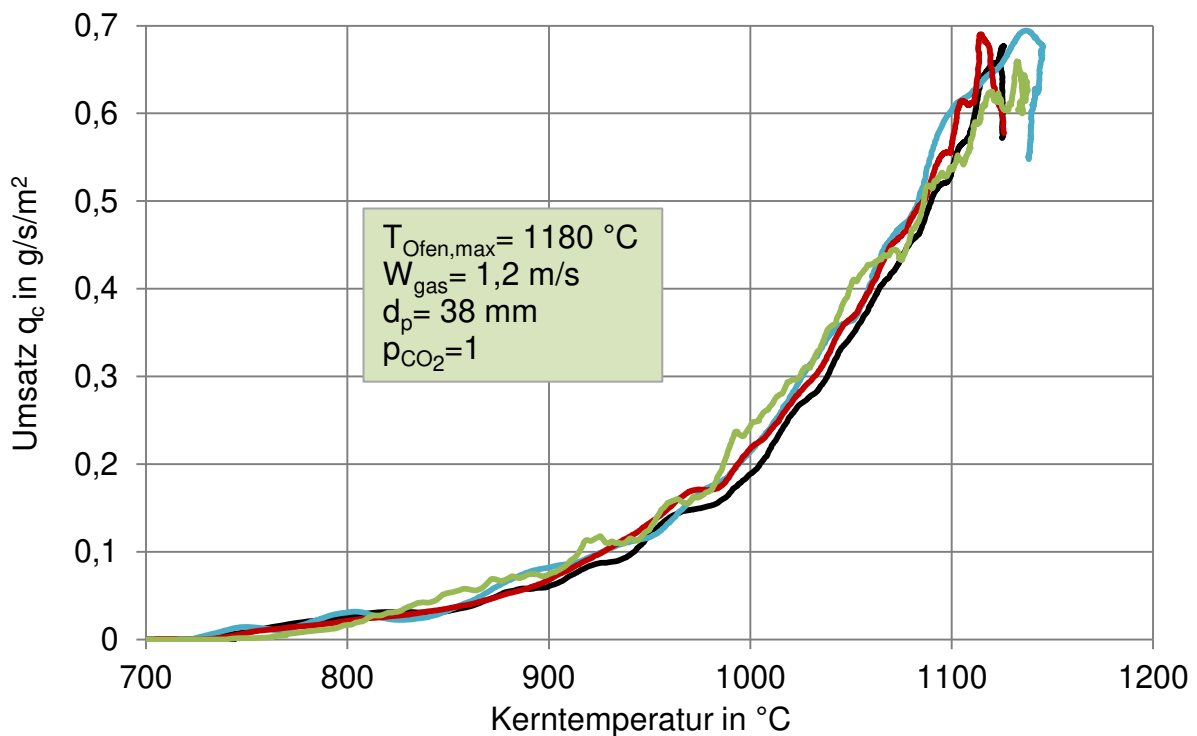


Abbildung 6-23: Umsatz vier verschiedener Koksproben gleicher Herkunft in Abhängigkeit von der Kerntemperatur.

6.5.2 Einfluss des Partikeldurchmessers auf das Abbrandverhalten

Um den Einfluss der Partikelgröße auf das Abbrandverhalten von Koks zu untersuchen, wurden weitere Versuche mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern durchgeführt. Es wurden für die Versuche Partikel mit einem Durchmesser von 25 mm, 38 mm und 60 mm verwendet.

Die aus den Messergebnissen berechneten Umsätze in g/h und in g/h/kg sind in Abhängigkeit von der Kerntemperatur in Abbildung 6-24 dargestellt. Je größer das Partikel ist, desto größer ist der Umsatz in g/h. Hingegen sind die auf das Volumen bzw. die Masse der Partikel bezogenen Umsätze bis zu einer Temperatur von 900 °C nahezu identisch. Danach trennen sich die Kurven voneinander und der Umsatz ist größer je kleiner das Partikel ist. Bei Temperaturen unter 900 °C ist der Reaktion sehr langsam. Die Reaktion findet im ganzen Körper statt. Bei höheren Temperaturen steigt der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Eindringtiefe der Reaktion sinkt.

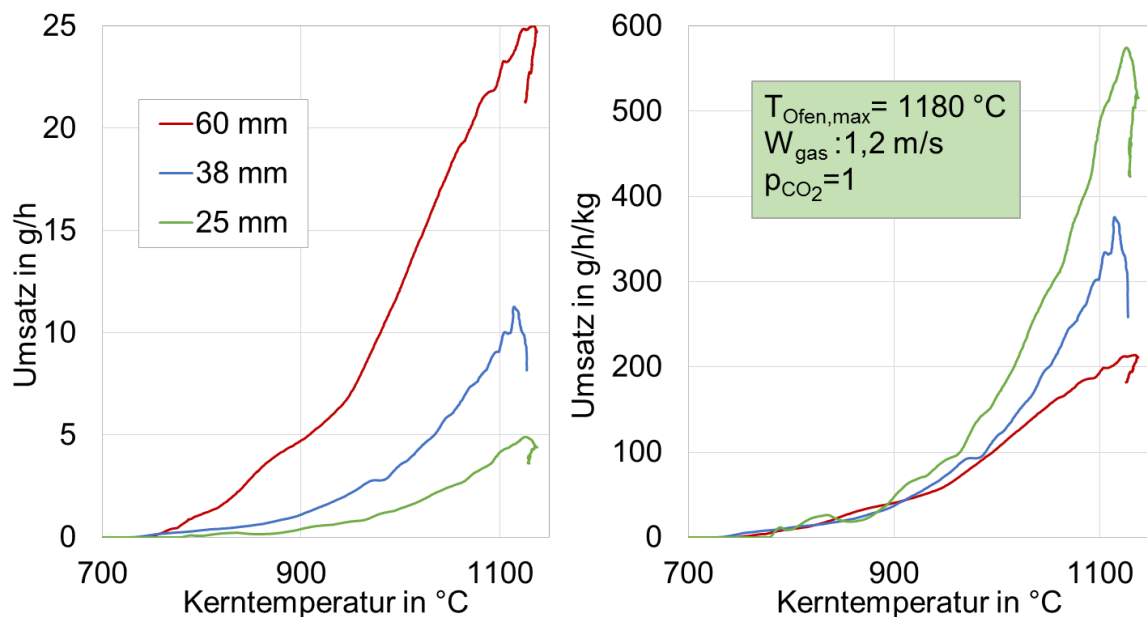


Abbildung 6-24: Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Umsatz in g/h und in g/h/kg.

Die auf die Oberfläche bezogenen Umsätze in g/s/m^2 sind in Abhängigkeit von der Kerntemperatur in Abbildung 6-25 dargestellt. Die Umsätze sind sehr nah beieinander. Danach trennen sich die Kurven voneinander. Im Temperaturbereich zwischen 850 °C

und 1050 °C ist der Umsatz der 60 mm Partikel etwas höher als der Umsatz der kleineren Partikel.

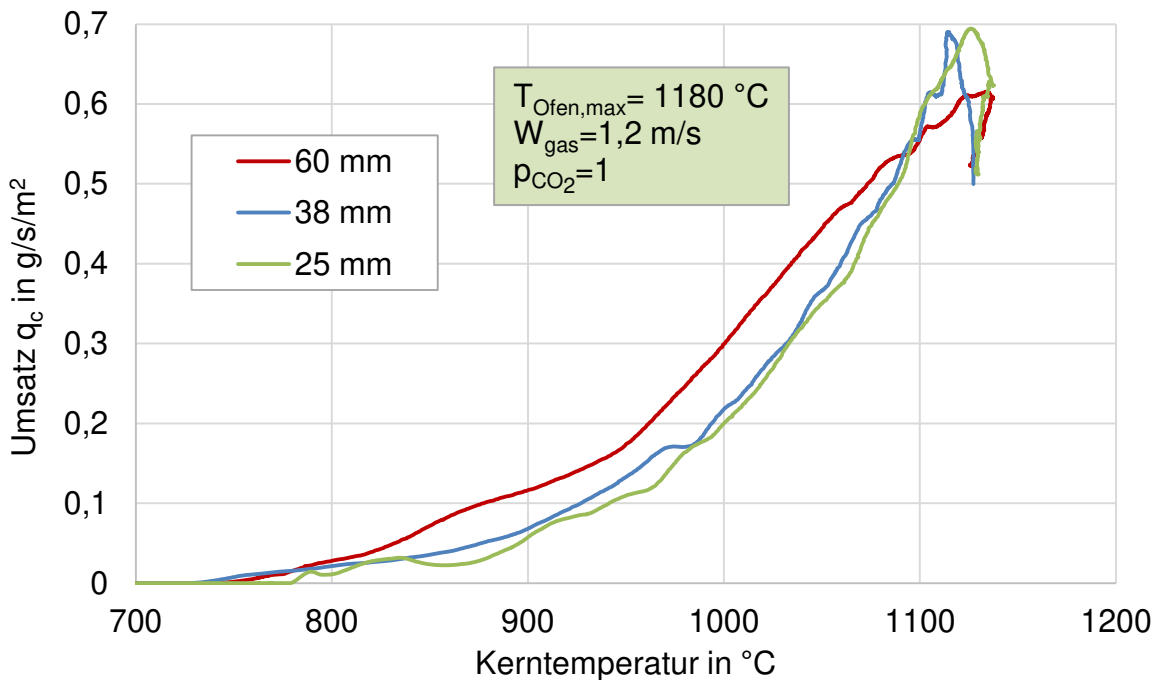


Abbildung 6-25: Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Umsatz in g/s/m^2 .

6.5.3 Einfluss der Herkunft des Kokses auf das Abbrandverhalten

Es wurden drei unterschiedliche Kokssorten untersucht. Die Dichte der untersuchten Kokse lag bei 970 kg/m^3 , 1070 kg/m^3 und 1120 kg/m^3 . Die aus den Messergebnissen von drei verschiedenen Kokssorten berechneten Umsätze in g/s/m^2 sind in Abhängigkeit von der Zeit in Abbildung 6-19 dargestellt. Zur Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse wurden diese unter denselben Bedingungen mehrmals wiederholt. Die Kurven jeder Sorte zeigen untereinander keine großen Abweichungen. Jedoch ist der Trennung zwischen dem Umsatz der Kokssorten deutlich. So ist bei Kerntemperaturen von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ die Reaktionsgeschwindigkeit der Kokssorte 1 doppelt so groß wie die von der Kokssorte 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht von der Dichte des Kokses abhängig.

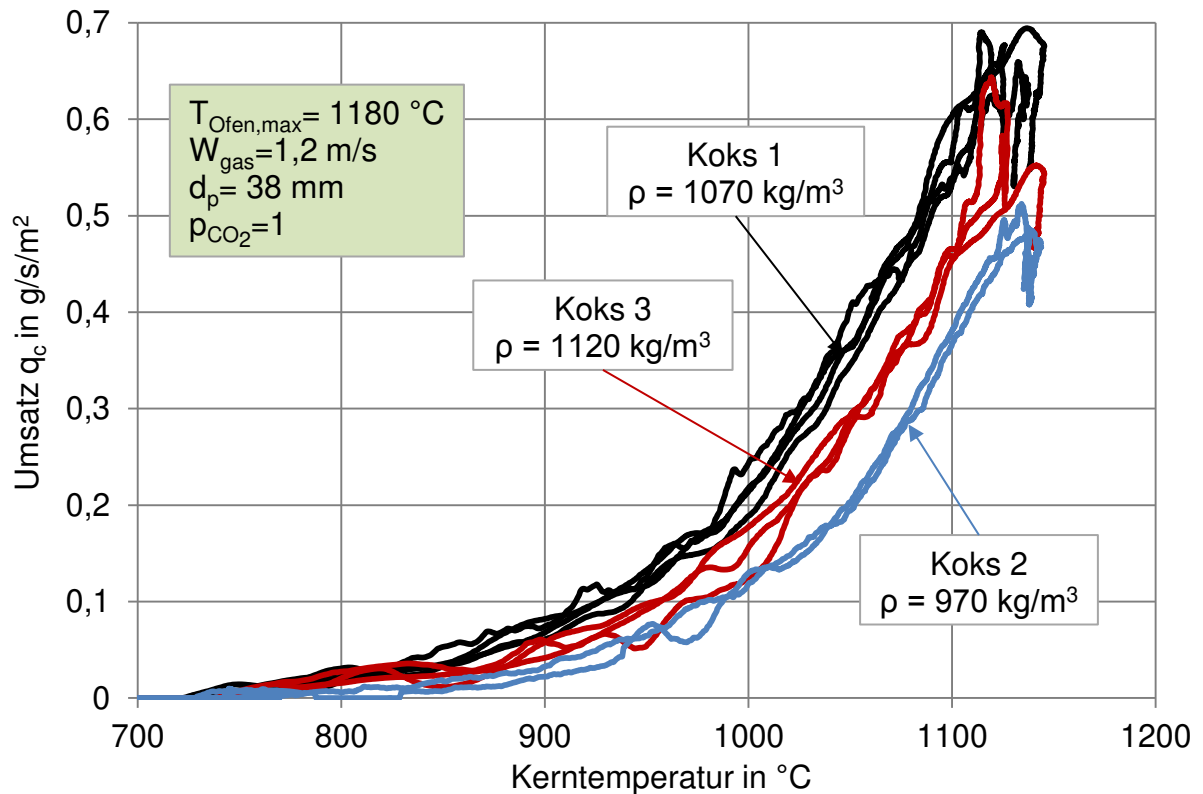


Abbildung 6-26: Einfluss der Kokssorte auf den Umsatz in g/s/m².

6.6 Abbrand-Modelle des Kokses unter Schachtofenbedingungen

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Reaktion des Kokses mit dem Sauerstoff viel schneller läuft als die Boudouard-Reaktion. Die umgebende sich bildende Ascheschicht bleibt stabil. Der Sauerstoff wird von dem umgebenden Gas konvektiv an die Oberfläche übertragen und diffundiert dann durch die Ascheschicht zur Reaktionsfront. Diese Reaktion wird durch das Kern-Schale-Modell beschrieben. Die Boudouard-Reaktion ist viel langsamer. Die Reaktion findet auf der inneren Oberfläche statt. Diese Reaktion wird durch das Porenmodell beschrieben.

6.6.1 Modellierung der Verbrennung des Kokes mit der Luft (Kern-Schale-Modell)

Der Abbrand der Koks- und Anthrazitpartikel wird mit dem Kern-Schale-Modell (shrinking core model) beschrieben, das in Abbildung 6-27 dargestellt ist. Es wird davon ausgegangen, dass die Reaktionszone in dem porösen Koks sehr dünn ist und somit gegenüber dem Durchmesser vernachlässigt werden kann. Der Kern verändert somit seine Dichte nicht. Die umgebende sich bildende Ascheschicht bleibt stabil. Der Sauerstoff wird von dem umgebenden Gas konvektiv an die Oberfläche übertragen und diffundiert dann durch die Ascheschicht zur Reaktionsfront. Der Kern nimmt die Temperatur T_δ an. Die erzeugte Wärme wird durch die Ascheschicht zur Oberfläche geleitet, von der diese durch Konvektion an das Gas mit der Temperatur $T_{u,g}$ und durch Strahlung an die Ofenwand mit der Temperatur $T_{u,o}$ übertragen wird.

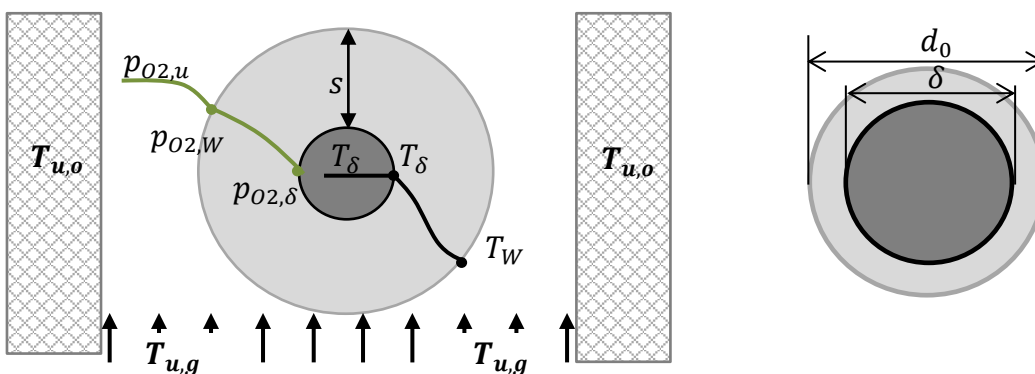


Abbildung 6-27: Schema des Kern-Schale-Modells

Für den konvektiv übertragenen Massenstrom des Sauerstoffs gilt

$$\dot{M}_{O_2} = \frac{\beta}{R_{O_2} \cdot T_{u,g}} \cdot (p_{O_2,u} - p_{O_2,w}) \cdot A_w \quad , \quad (6-5)$$

wobei A_w die Oberfläche der Ascheschicht ist. Für den Stoffübergangskoeffizienten gilt die Sherwoodfunktion

$$Sh = 2 + 0,664 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (6-6)$$

mit

$$Sh = \frac{\beta \cdot d_0}{D_{O_2}}, \quad Re = \frac{w \cdot d_0}{\nu} \quad . \quad (6-7)$$

Für die Porendiffusion gilt

$$\dot{M}_{O_2} = \frac{1}{R_{O_2} \cdot T_w} \cdot \frac{D^p}{\frac{2}{d_\delta} - \frac{2}{d_0}} \cdot (p_{O_2,w} - p_{O_2,\delta}) \cdot 4\pi \quad (6-8)$$

Der Porendiffusionskoeffizient D^p berechnet sich mit

$$D^p = D_{O_2} \cdot \left(\frac{T_\delta}{273}\right)^{1,67} \cdot \frac{\psi}{\tau}, \quad (6-9)$$

wobei ψ die Porosität der Asche, τ der Umwegfaktor, der auf Grund der sehr hohen Porosität einen Wert von ca. 1,1 besitzt, und D_{O_2} der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in Luft bei $T_0=273$ K sind.

Für die Reaktion wird der Ansatz verwendet

$$\dot{M}_{O_2} = \frac{k_{O_2}}{R_{O_2} \cdot T_\delta} \cdot p_{O_2,\delta} \cdot A_\delta, \quad (6-10)$$

wobei k_{O_2} der scheinbaren Reaktionskoeffizient und A_δ die Oberfläche des Kerns sind.

Für den durch die Ascheschicht geleiteten Wärmestrom gilt

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_a}{\frac{2}{d_\delta} - \frac{2}{d_0}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot (T_\delta - T_w), \quad (6-11)$$

wobei λ_a die Wärmeleitfähigkeit der Ascheschicht ist. Hierfür werden in der Literatur Werte von 0,02 W/m/K bis 1,9 W/m/K [104] angegeben. Für die Wärmeübertragung von der Oberfläche an die Umgebung gilt

$$\dot{Q} = A_w \cdot \alpha \cdot (T_w - T_{u,g}) + A_w \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_w^4 - T_{u,o}^4). \quad (6-12)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient wird aus der zur Sherwoodfunktion analogen Nusseltfunktion berechnet. Der Wärme- und Stoffstrom sind über die Reaktionsenthalpie miteinander verknüpft

$$\dot{Q} = \dot{q}_C \cdot \Delta h_{co} = \frac{1}{2} \cdot \dot{M}_{O_2} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_O} \cdot \Delta h_{co}, \quad (6-13)$$

wobei \dot{M}_C der reagierende Kohlenstoffmassenstrom und \tilde{M}_C seine Molmasse sind. Die gemessenen Konzentrationen des Kohlenmonoxids im Abgas bei den Versuchen mit kalt zugeführter Luft zeigen im Vergleich zu dem gemessenen Gewichtsverlust, dass fast der gesamte Massenstrom des Kohlenstoffes zu Kohlenmonoxid reagiert. Es wird davon ausgegangen, dass der Kohlenstoff primär zu Kohlenmonoxid reagiert.

Kohlenmonoxid reagiert erst anschließend in einer heißen Gasphase mit dem Sauerstoff zu Kohlendioxid weiter. Bei den Versuchen mit heißer Luft war um die Kugel eine bläulich leuchtende Flamme sichtbar. Daher ist Δh_{CO} die Reaktionsenthalpie für die Verbrennung zu Kohlenmonoxid. Der Durchmesser des Kerns wird aus der Massenbilanz berechnet, bei der der reagierende Kohlenstoffstrom eine Abnahme des Kerns hervorruft

$$\rho_C \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \delta^2 \cdot \frac{d\delta}{dt} = -\dot{q}_C = -\dot{M}_{O_2} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{O_2}} \quad (6-14)$$

Als Anfangsbedingung gilt $\delta(t=0) = d_0$ (Anfangsdurchmesser). Die Gleichungen des Wärme- und Stofftransportes sind über die Kern- bzw. Reaktionstemperatur T_δ miteinander gekoppelt und müssen iterativ gelöst werden.

6.6.2 Modellierung der Reaktion des Kokes mit Kohlendioxid

Die Umwandlung der Koks- und Anthrazitpartikel durch die Boudouard-Reaktion soll mit dem Porenmodell beschrieben werden, das in Abbildung 6-2 dargestellt ist. Die Reaktion findet auf der inneren Oberfläche statt. Die bei der Reaktion und dem Stofftransport auftretenden Vorgänge, wie die Änderung der Porenstruktur und der Reaktionsoberfläche, können in diesem Modell umfangreich beschrieben werden. Jedoch

- sind die Beschreibungen sehr komplex, um alle Parameter berücksichtigen zu können.
- ist es sehr aufwändig und schwierig die innere spezifische Oberfläche von Koks und Anthrazit und ihre Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Reaktion genau zu bestimmen, wie im Abschnitt 6.2.3 gezeigt wurde.
- werden die meisten mischgefeuerten Koksschachtöfen mit einer Luftzahl zwischen 0,9 und 1,02 gefahren, sodass nur ein kleiner Anteil der Koksmasse in der Boudouard-Zone reagieren wird.

Deswegen wird ein vereinfachtes Modell vorgestellt, um die Reaktion des Kokes mit dem Kohlendioxid zu beschreiben. Es wird davon ausgegangen, dass das Volumen der Koksprobe sich nicht ändert sondern die Dichte, wie die Versuche gezeigt haben.

Für den Massenstrom des Kohlenstoffes wird aufgrund der Boudouard-Reaktion der Ansatz verwendet

$$\dot{M}_C = \dot{q}_C \cdot A_p = \dot{M}_{CO_2} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{CO_2}} = \frac{1}{\frac{T_p}{k_{CO_2}} + \frac{T_{u,g}}{\beta}} \cdot \frac{p_{CO_2,u} \cdot A_p}{R_{CO_2}} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{CO_2}}, \quad (6-15)$$

worin A_p die Oberfläche der Koksprobe und k_{CO_2} der scheinbare Reaktionskoeffizient der Boudouard-Reaktion sind.

Für die Wärmeübertragung von der Umgebung an die Oberfläche gilt

$$\dot{Q} = A_p \cdot \alpha \cdot (T_p - T_{u,g}) + A_p \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_p^4 - T_{u,o}^4). \quad (6-16)$$

Der Wärme- und Stoffstrom sind über die Reaktionsenthalpie miteinander verknüpft

$$\dot{Q} = \dot{M}_C \cdot \Delta h_{\text{Boudouard}} = \dot{q}_C \cdot A_p \cdot \Delta h_{\text{Boudouard}} \quad (6-17)$$

wobei \dot{M}_C der reagierende Kohlenstoffmassenstrom und \tilde{M}_C seine Molmasse sind. Die Dichte der Partikel wird aus der Massenbilanz berechnet, bei der der reagierende Kohlenstoffstrom eine Abnahme der Dichte hervorruft

$$-\dot{M}_C = \frac{d\rho}{dt} \cdot V_p \Rightarrow \frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{\frac{T_p}{k_{CO_2}} + \frac{T_{u,g}}{\beta}} \cdot \frac{p_{CO_2,u}}{R_{CO_2}} \cdot \frac{3}{2 \cdot d_0} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{CO_2}}. \quad (6-18)$$

Als Anfangsbedingung gilt $\rho(t=0) = \rho_0$ (Dichte des Koks). Die Gleichungen des Wärme- und Stofftransportes sind über die Kern- bzw. Reaktionstemperatur T_p miteinander gekoppelt und müssen iterativ gelöst werden.

6.7 Bestimmung des scheinbaren Reaktionskoeffizienten

Nach Festlegung der Abbrand-Modelle können die scheinbaren Reaktionskoeffizienten der Oxidation und der Boudouard-Reaktion bestimmt werden.

6.7.1 Scheinbare Reaktionskoeffizienten der Boudouard-Reaktion

Aus der Gleichung 6-15 ergibt sich für die Berechnung des scheinbaren Reaktionskoeffizienten der Boudouard-Reaktion k_{CO_2} folgende Bestimmungsgleichung:

$$k_{\text{CO}_2} = \frac{1}{\frac{p_{\text{CO}_2,u}}{R_{\text{CO}_2} \cdot T_p} \cdot q_c \cdot \frac{\tilde{M}_c}{\tilde{M}_{\text{CO}_2}} - \frac{T_{u,g}}{T_p} \cdot \frac{1}{\beta}} \quad (6-19)$$

Aus der im Experiment gemessenen zeitlichen Änderung der Masse der Kokskugel und der Kugeloberfläche kann der Umsatz q_c in kg/s/m^2 bestimmt werden. Der Stoffübergangskoeffizient β wird mit der Gleichung (6-7) aus den bekannten Anströmbedingungen berechnet. Aus Messungen sind weiterhin die Temperaturen und der Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{CO}_2,u}$ bekannt. Weiterhin sind die Molmassen \tilde{M}_c und \tilde{M}_{CO_2} sowie die spezielle Gaskonstante R_{CO_2} gegeben. Somit kann der scheinbare Reaktionskoeffizient k_{CO_2} aus den experimentellen Werten berechnet werden. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 6-28 dargestellt. Die logarithmische Auftragung von k_{CO_2} über dem Kehrwert der absoluten Temperatur ermöglicht die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A aus dem Anstieg der Kurven und dem Frequenzfaktor k_0 gemäß Gleichung 6-1. Die berechnete Aktivierungsenergie E_A und der Frequenzfaktor k_0 für Kokssorte 1 sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst. Diese werden aus der Gleichung der linearisierten Verläufe der berechneten Kurven entnommen.

Tabelle 6-1: Aktivierungsenergie E_A und Frequenzfaktor k_0 drei Proben der Koks1

Probe		1	2	3	Mittelwert
k_0	m/s	960	1420	7922	2210
E_A	kJ/mol	138,5	143,6	160,4	147,5

Der Mittelwert des scheinbaren Reaktionskoeffizienten für diese Kokssorte lässt sich durch

$$k_{\text{CO}_2} = 2210 \cdot e^{\frac{147500}{R \cdot T}} \quad [\text{m/s}] \quad (6-20)$$

annähern.

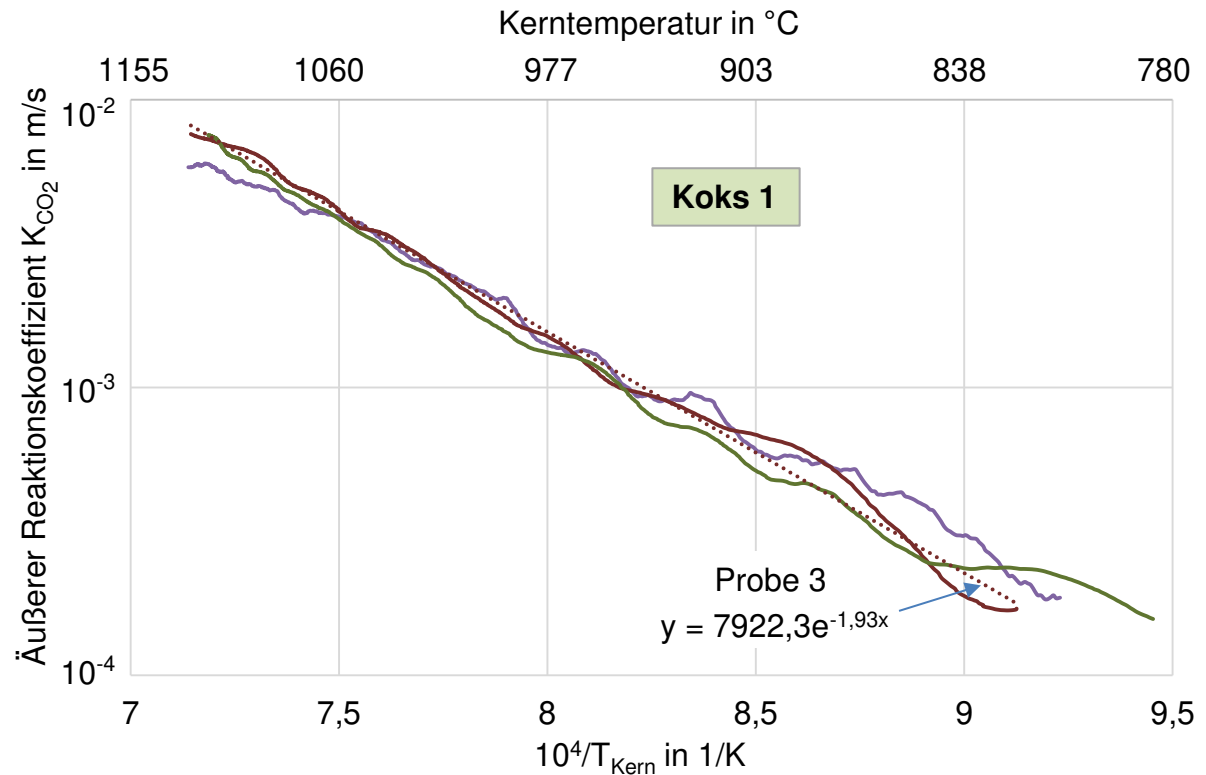


Abbildung 6-28: Scheinbare Reaktionskoeffizienten der Boudouard-Reaktion für Kokssorte 1.

Die Ergebnisse der drei Kokssorten sind in der Abbildung 6-29 dargestellt. Der Mittelwert der berechneten Aktivierungsenergie E_A und des Frequenzfaktors k_0 sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Der Koks 1 hat die höchste Reaktivität, während Koks 2 die niedrigste Reaktivität besitzt.

Tabelle 6-2: Mittelwert der Aktivierungsenergie E_A und des Frequenzfaktors k_0 der drei Kokssorten

Kokssorte		1	2	3
k_0	m/s	2210	53320	6310
E_A	kJ/mol	147,5	190,9	161,9

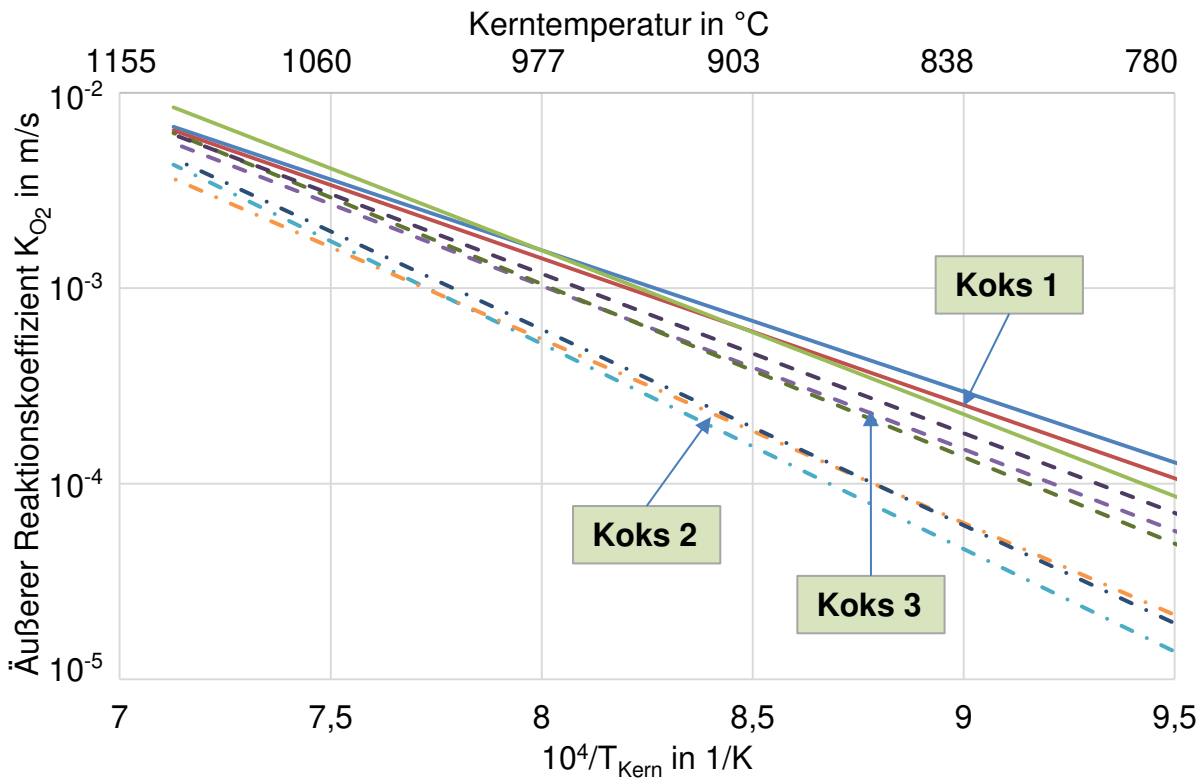


Abbildung 6-29: Scheinbare Reaktionskoeffizienten der Boudouard-Reaktion

6.7.2 Scheinbare Reaktionskoeffizienten der Oxidation

Die durch Diffusion an die Oberfläche der Kokskugel transportierte Menge an Sauerstoff (Gleichung 6-5) und die durch Reaktion auf der Kugeloberfläche verbrauchte Menge an Sauerstoff (Gleichung 6-10) werden als zwei hintereinander geschaltete Teilprozesse betrachtet, deren Mengen gleich sein müssen. Unter dieser Annahme ergibt sich für die Berechnung des scheinbaren Reaktionskoeffizienten der Oxidation k_{O_2} folgende Bestimmungsgleichung:

$$k_{O_2} = \frac{1}{\frac{p_{O_2,u}}{R_{O_2} \cdot T_\delta \cdot q_C} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{O_2}} - \frac{T_{u,g}}{T_\delta} \cdot \frac{1}{\beta}} \quad (6-21)$$

Aus der im Experiment gemessenen zeitlichen Änderung der Masse der Brennstoffkugel und der Kugeloberfläche kann der Umsatz q_C in kg/s/m^2 bestimmt werden. Aus Messungen sind die Temperaturen und der Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2,u}$

bekannt. Weiterhin sind die Molmassen \tilde{M}_C und \tilde{M}_{O_2} sowie die spezielle Gaskonstante R_{O_2} gegeben. Somit kann der scheinbare Reaktionskoeffizient k_{O_2} aus den experimentellen Werten berechnet werden. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 6-30 dargestellt.

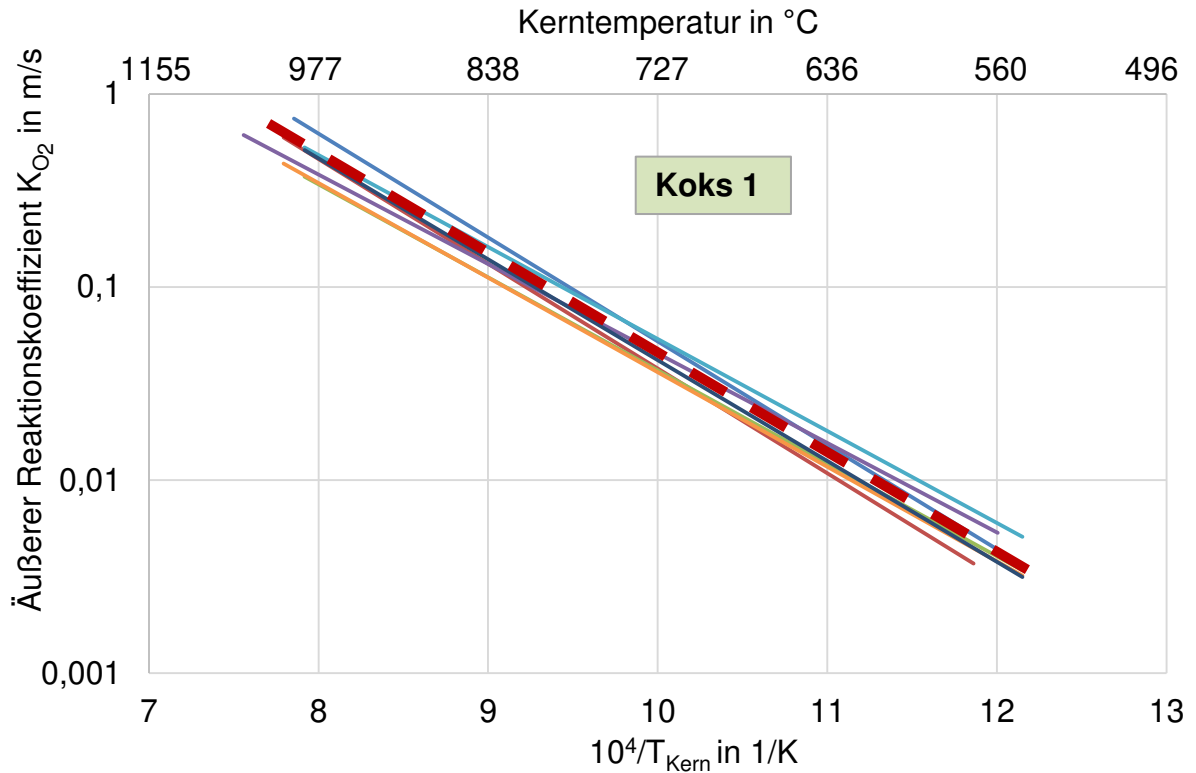


Abbildung 6-30: Scheinbare Reaktionskoeffizienten der direkten Kohlenstoffoxidation für Kokssorte 1.

Die aus den Versuchsergebnissen berechneten Werte der Aktivierungsenergie der Kokssorte 1 liegen zwischen 95 und 110 MJ/kmol. Der Mittelwert für diese Kokssorte lässt sich durch

$$K_{O_2} = 7000 \cdot e^{-\frac{100000}{R \cdot T}} \quad [\text{m/s}] \quad (6-22)$$

annähern. Der Mittelwert der Aktivierungsenergie E_A der anderen Kokssorten lag zwischen 90 MJ/kmol und 110 MJ/kmol.

6.8 Validierung der Abbrand-Modelle

Zur Validierung der Abbrand-Modelle wurden mit den obigen Gleichungen die Kerntemperatur und der Gewichtsverlust der untersuchten Kokskugeln berechnet. Dazu wurde die zeitlich veränderliche Ofentemperatur, die gemessene Geschwindigkeit und Temperatur des Gases sowie die jeweilige Dichte der Proben eingesetzt.

6.8.1 Validierung des Oxidation-Modells

Abbildung 6-31 zeigt beispielhaft für eine Kokskugel mit 38 mm Durchmesser die berechneten und gemessenen zeitlichen Verläufe der Kerntemperatur und des spezifischen Massenverlustes, der durch Gleichung (6-3) berechnet wird. Als Emissionsgrad der Ascheschicht wurde 0,9 angenommen. Die Kerntemperaturprofile sind bis zum Massenverlust von ca. 0,8 bzw. bis zum Abbrandgrad von ca. 0,9 nahezu identisch. Danach trennen sich die Kurven. Der Grund dafür liegt an der Position der Spitze des Thermoelements. Bei einem Abbrandgrad über 0,9 ist die Kugel des Koksrestes im Kern so klein, dass ein Teil der Thermoelementspitze in die Ascheschicht eintritt und somit niedrigere Temperaturen gemessen werden. Die Verläufe des Massenverlustes sind während des gesamten Verbrennungsprozesses nahezu identisch. Die durch die Simulation berechnete Verbrennungszeit ist mit der aus dem Experiment ebenfalls identisch. Diese gute Übereinstimmung wurde mit einem Wert der Wärmeleitfähigkeit der Asche von 0,35 W/m/K erreicht. Dieser Wert dient also als Anpassungsparameter und wird für die folgenden Betrachtungen zu Grunde gelegt. Abbildung 6-32 zeigt den zugehörigen Umsatz q_c in g/s/m². Die Verläufe des Umsatzes sind während des gesamten Verbrennungsprozesses nahezu identisch. Diese gute Übereinstimmung wurde mit einem Wert des Umwegfaktors τ in der Asche von 1,17 erreicht.

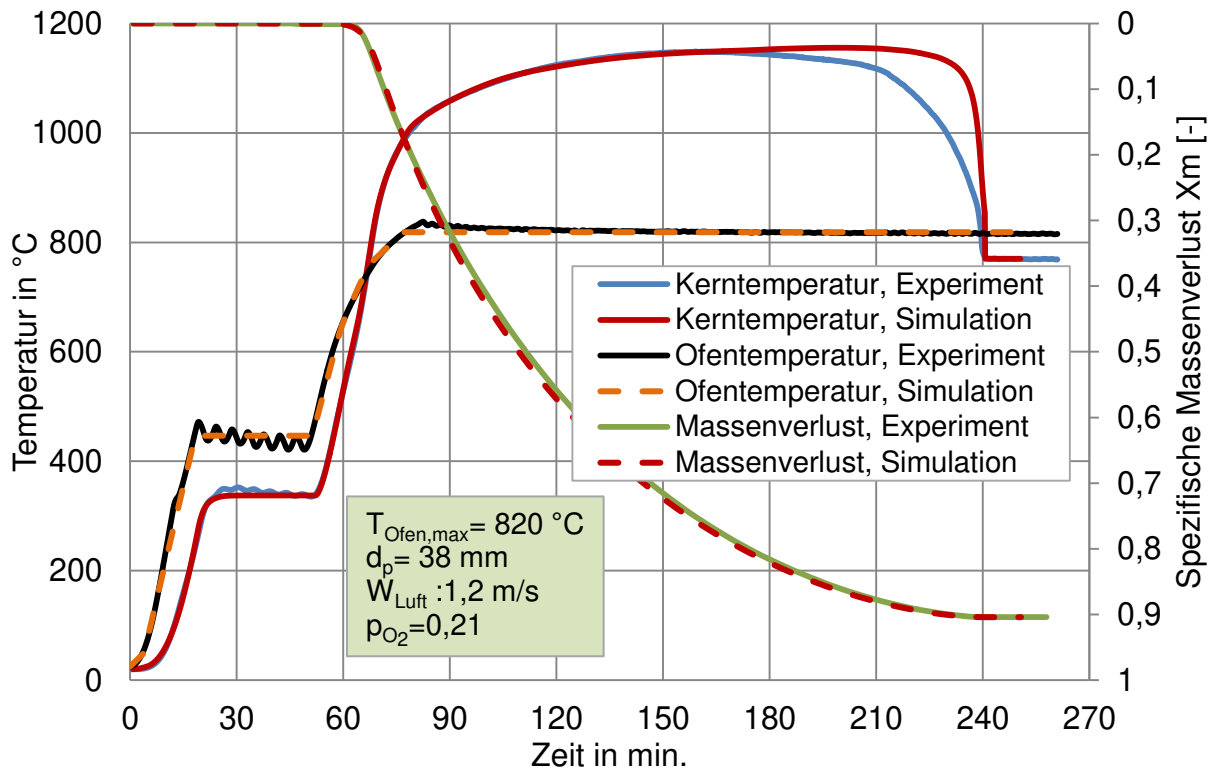


Abbildung 31: Simulation der Verbrennung des Kokes mit dem Kern-Schale-Modell.

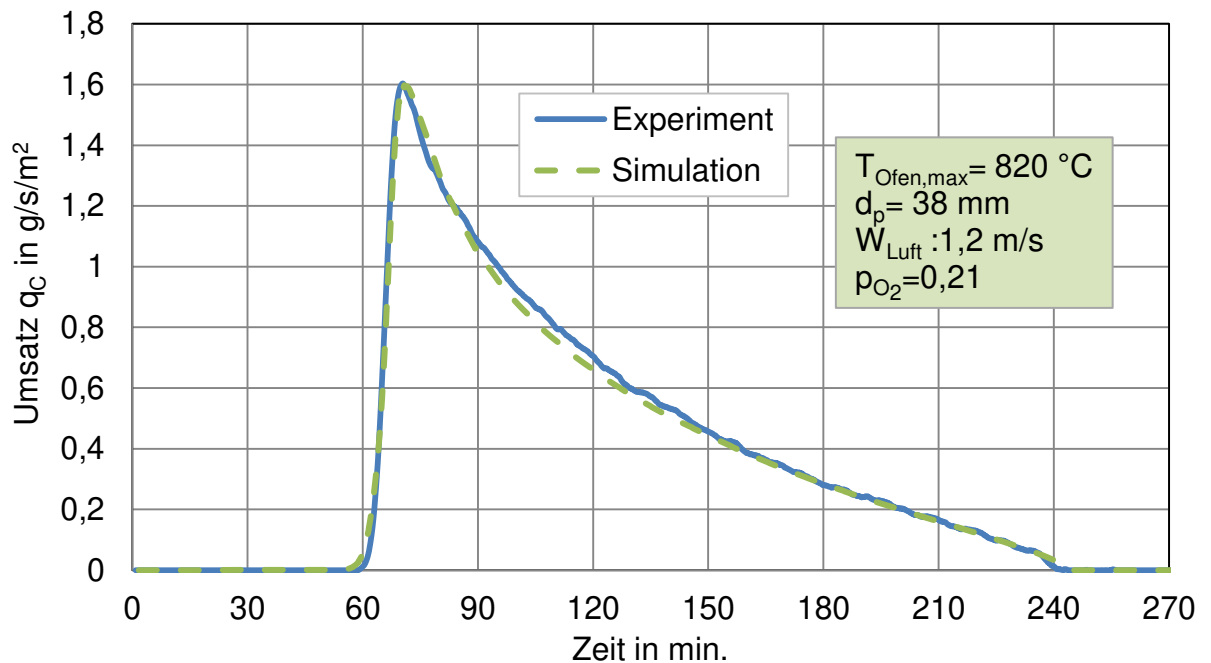


Abbildung 32: Simulation des Umsatzes des Kokes q_c mit dem Kern-Schale-Modell.

6.8.2 Validierung des Boudouard-Reaktion-Modells des Kokes

Abbildung 6-33 zeigt beispielhaft für eine Kokskugel mit 38 mm Durchmesser die berechneten und gemessenen zeitlichen Verläufe der Kerntemperatur und des spezifischen Massenverlustes. Als Emissionsgrad des Kokes wurde 0,9 angenommen. Die Verläufe der Kerntemperatur und des Massenverlustes sind während der gesamten Zeit nahezu identisch. Diese gute Übereinstimmung wurde mit dem dazugehörigen ermittelten scheinbaren Reaktionskoeffizienten erreicht.

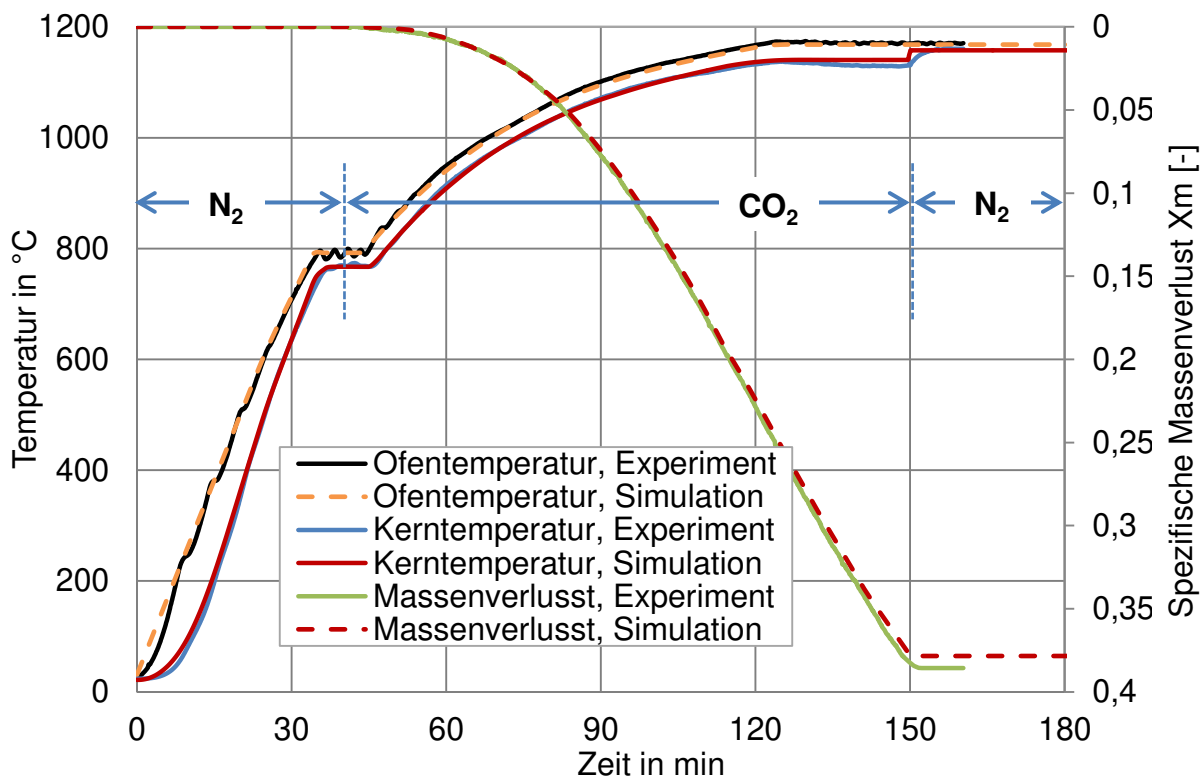


Abbildung 33: Simulation der Boudouard-Reaktion.

6.9 Einfluss der Kinetik und der Diffusion auf das Abbrandverhalten

Die Abbrand von Koks wird sowohl von der Kinetik der chemischen Reaktion als auch vom dem durch Diffusion bedingten Transport des Sauerstoffs bzw. Kohlendioxids an die Verbrennungsoberfläche gesteuert. Die Kinetik ist von der Temperatur abhängig. Die Diffusion hängt hingegen von der Temperatur, der Gasgeschwindigkeit und dem Partikeldurchmesser ab. Die Gasgeschwindigkeit in den mischgefeuerten Schachtöfen ist ziemlich niedrig und liegt unter normalen Bedingungen im Bereich von 0,1 m/s bis 0,2 m/s. In der Abbildung 6-34 sind die bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten berechneten Massentransportkoeffizienten β und die scheinbaren

Reaktionskoeffizienten der Oxidation und der Boudouard-Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Der Partikeldurchmesser beträgt 50 mm. Es ist erkennbar, dass die Kinetik der Oxidation nur am Anfang im Temperaturbereich von 550 °C bis 850 °C von Bedeutung ist. Hingegen wird die Geschwindigkeit der Boudouard-Reaktion von der Kinetik gesteuert.

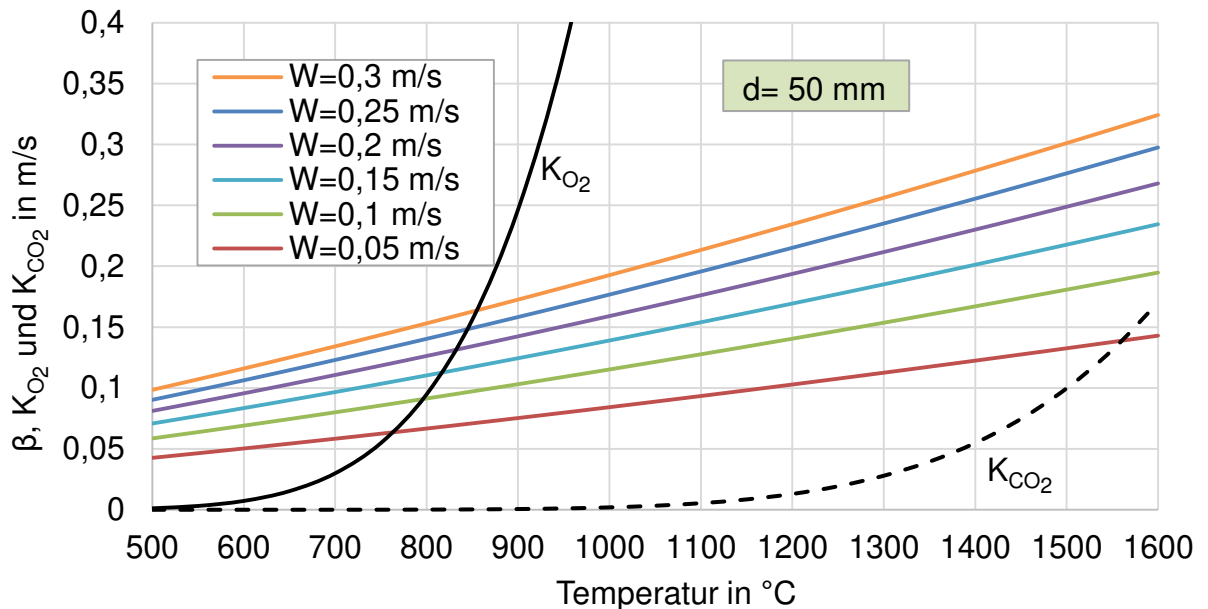


Abbildung 6-34: Einfluss der Kinetik und der Diffusion bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten

In der Abbildung 6-35 sind die bei verschiedenen Partikeldurchmessern berechneten Stofftransportkoeffizienten β und die scheinbaren Reaktionskoeffizienten der Oxidation und der Boudouard-Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Gasgeschwindigkeit beträgt 0,2 m/s. Es ist erkennbar, dass der Temperaturbereich, in dem die Kinetik die Reaktionsgeschwindigkeit steuert, breiter ist je kleiner die Partikeln sind. Bei sehr kleinen Partikel hat sogar die Kinetik der Oxidation einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Allerdings sind in mischgefeuerten Schachtöfen die kleinsten Kokspartikel in der Regel größer als 20 mm.

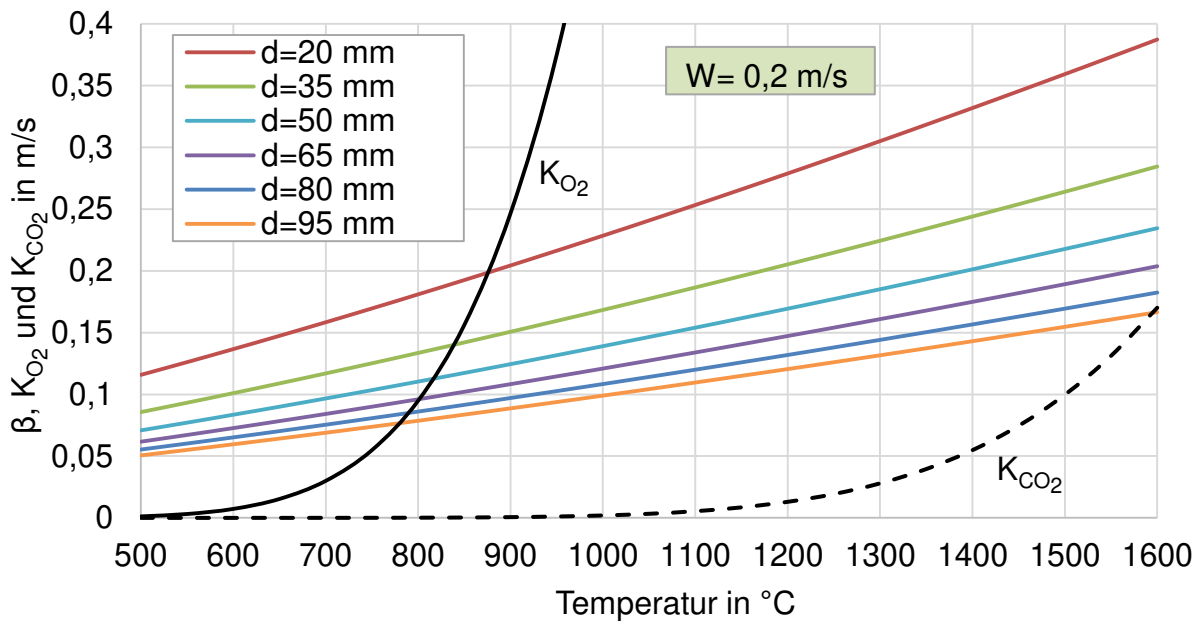


Abbildung 6-35: Einfluss der Kinetik und der Diffusion bei verschiedenen Partikeldurchmessern

6.10 Einfluss der Ascheschicht auf das Abbrandverhalten des Kokes

6.10.1 Experimentelle Untersuchung

Zur Untersuchung des Einflusses der Asche auf das Abbrandverhalten von Koks wurden Versuchsreihen mit ca. 35 mm kugelförmigen Proben durchgeführt. In einer der Versuchsreihen wurde die Ascheschicht bei verschiedenen Abbrandgraden (40 %, 60 % und 80%) entfernt. Für diese Versuchsreihe wurde eine Kokssorte mit geringen Schwankungen im Aschegehalt verwendet. In Abbildung 6-36 sind die Ofentemperatur und die Kerntemperaturen sowie der spezifische Masseverlust X_m von zwei Versuchen über der Zeit dargestellt. Beide Versuche wurden unter denselben Bedingungen durchgeführt. Allerdings wurde bei dem Versuch mit der roten Kurve durch behutsames Schlagen des Probenhalters mit der im Korb liegenden Brennstoffprobe an die Innenwand des Rohrofens der größte Teil der bis dahin entstehenden Ascheschicht entfernt. Die Entfernung der Ascheschicht folgte zu einem bestimmten Abbrandgrad von 80%. Die Verringerung der Kerntemperatur infolge des Entfernens der Asche ist deutlich zu erkennen. In diesem Versuch beträgt die Temperaturdifferenz vor und nach dem Abschlagen der Asche ca. 165 $^{\circ}\text{C}$. Mit fortlaufender Verbrennung und der Ausbildung einer neuen Ascheschicht steigt die Kerntemperatur wieder an.

Die Entfernung der Ascheschicht beschleunigt die Verbrennung. Die gesamte Verbrennungszeit verringert sich um ca. 20 min.

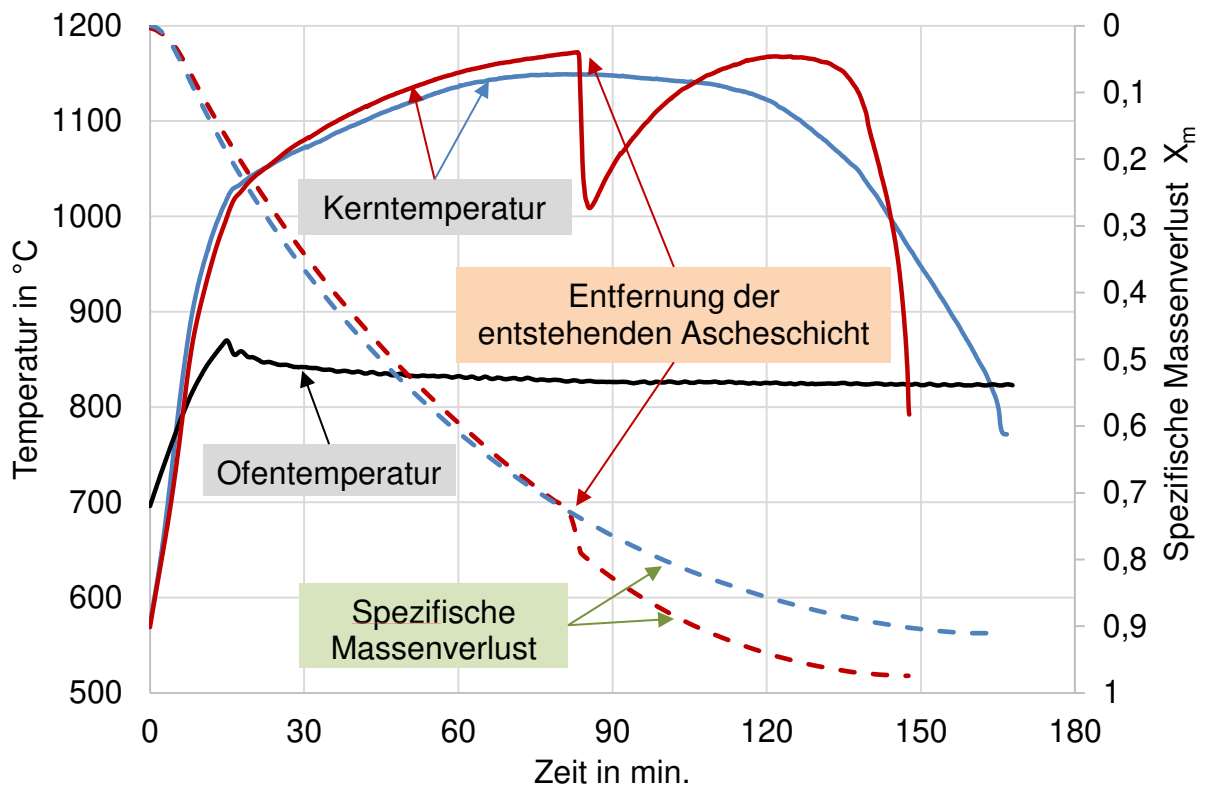


Abbildung 6-36: Gemessene Temperaturprofile und Massenverluste.

Betrachtet man den Kohlenstoffumsatz wie in Abbildung 6-37, ist der Umsatz nach dem Abschlagen der Asche wesentlich höher wie vorher. Dieser erhöhte Kohlenstoffumsatz lässt sich auch in Abbildung 6-36 anhand des größeren Anstieges der Tangente des Masseverlustes nach dem Entfernen der Asche im Vergleich zum Anstieg der Tangente des Masseverlustes vor dem Entfernen der Asche belegen.

In Abbildung 6-38 sind die Temperaturverläufe des Kerns über der Zeit dargestellt. Die Verringerung der Kerntemperatur infolge des Entfernens der Asche ist deutlich zu erkennen und ist umso größer je später die Asche entfernt wurde. Die Temperaturdifferenz vor und nach dem Entfernen der Asche beträgt bei einem Abbrandgrad von 40% ca. 25 K und bei einem Abbrandgrad von 80% ca. 165 K. Mit fortlaufender Verbrennung und der Ausbildung einer neuen Ascheschicht steigt die Kerntemperatur wieder an. Es bleibt anzumerken, dass während der Versuche die Ascheschicht nicht vollständig abgelöst werden konnte, so dass um den Koksrest eine Schicht mit etwa 1 mm Dicke haften blieb. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die

Ascheschicht bei kleinem Abbrandgrad stabiler gegen mechanische Einflüsse ist. So änderten sich die Masse und die Temperatur bei einem Abbrandgrad unter 20% nicht.

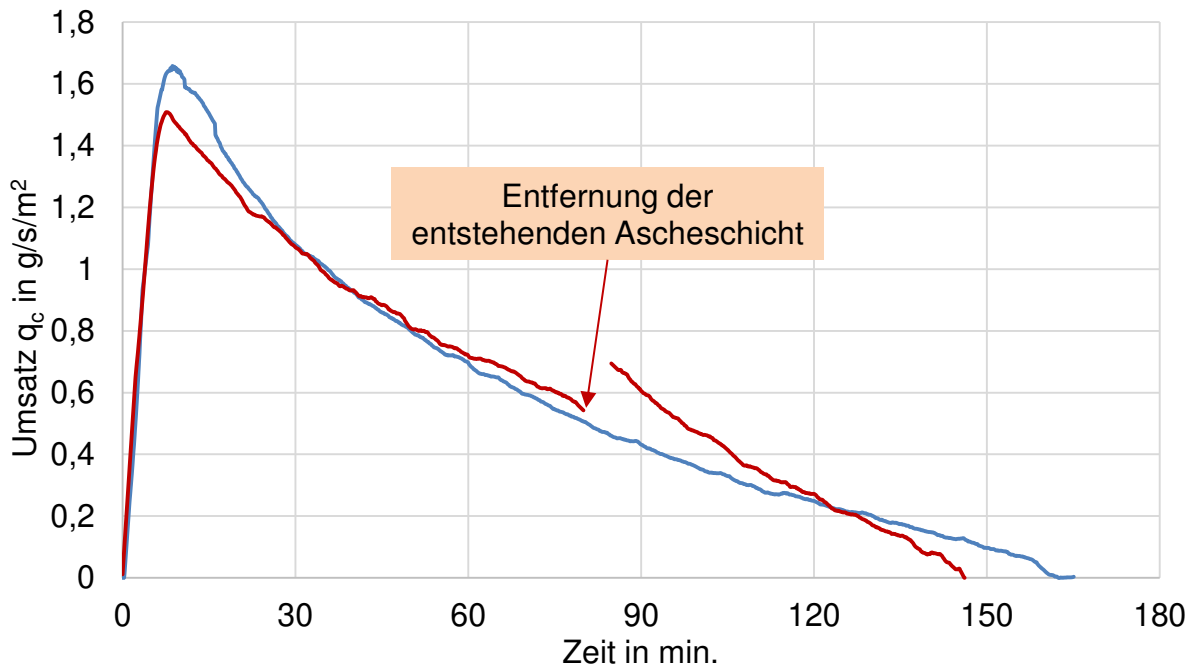


Abbildung 6-37: Umsatz in Abhängigkeit der Zeit.

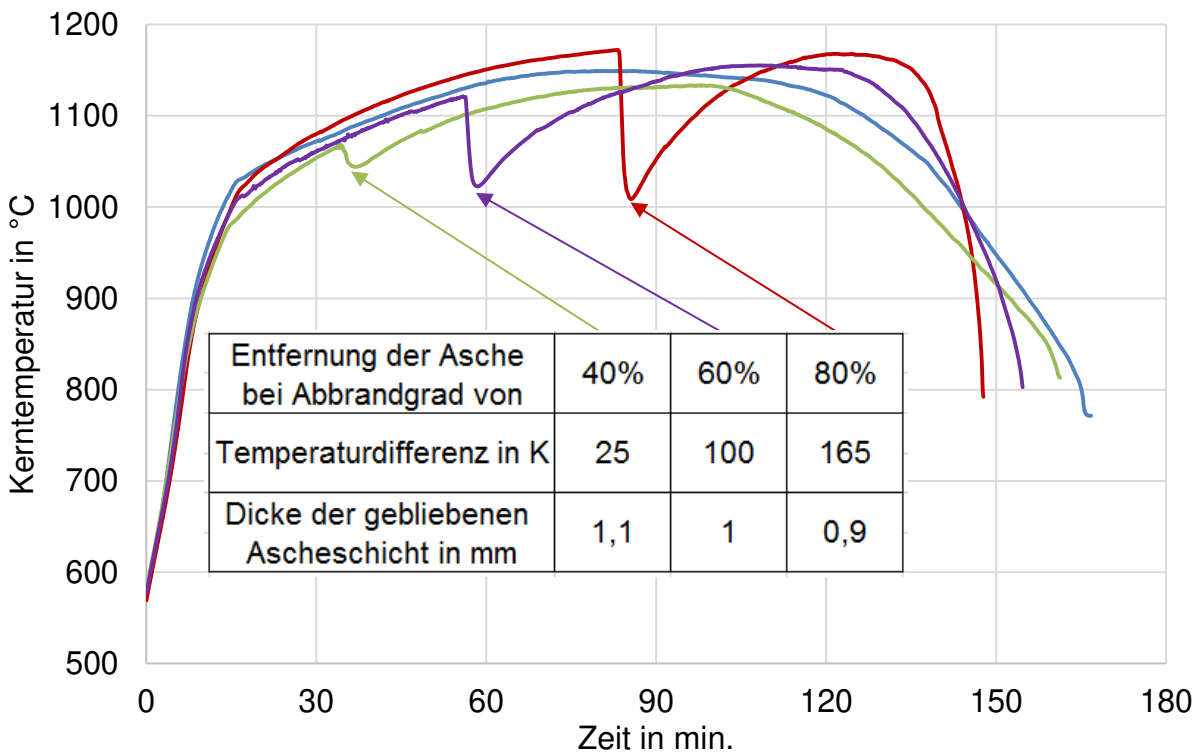


Abbildung 6-38: Einfluss der Ascheschicht auf das Abbrandverhalten des Kokeses.

Um den Einfluss der Ascheschicht zu verdeutlichen, wurden Versuche mit Graphitproben als aschefreier Brennstoff unter unterschiedlichen Ofentemperatur durchgeführt. Die Abbildung 6-39 zeigt die gemessene Kerntemperatur und den Abbrandgrad zweier Versuche unter einer maximalen Ofentemperatur von 820 °C und 950 °C. Die Verbrennung von Graphit startet erst bei einer Kerntemperatur von ca. 680 °C. Beim Vergleich der Kerntemperaturen von Graphit mit den Kerntemperaturen von Koks kann festgestellt werden, dass die Kerntemperatur von Graphit deutlich niedriger als die von Koks ist. Weiterhin beeinflusst die Erhöhung der Ofentemperatur die Verbrennungszeit sehr stark. Die Verbrennungszeit halbiert sich bei Erhöhung der Ofentemperatur von 820 °C auf 950 °C. Beim Koks wurde die Verbrennungszeit bei derselben Änderung der Ofentemperatur nur um 10 % verkürzt. Die Ascheschicht isoliert den noch nicht verbrannten Restkoks. Infolgedessen steigt die Kerntemperatur. Gleichzeitig muss der Sauerstoff durch die Ascheschicht zur Reaktionsfront diffundieren. Die Verbrennungszeit wird stark von der Ascheschicht beeinflusst.

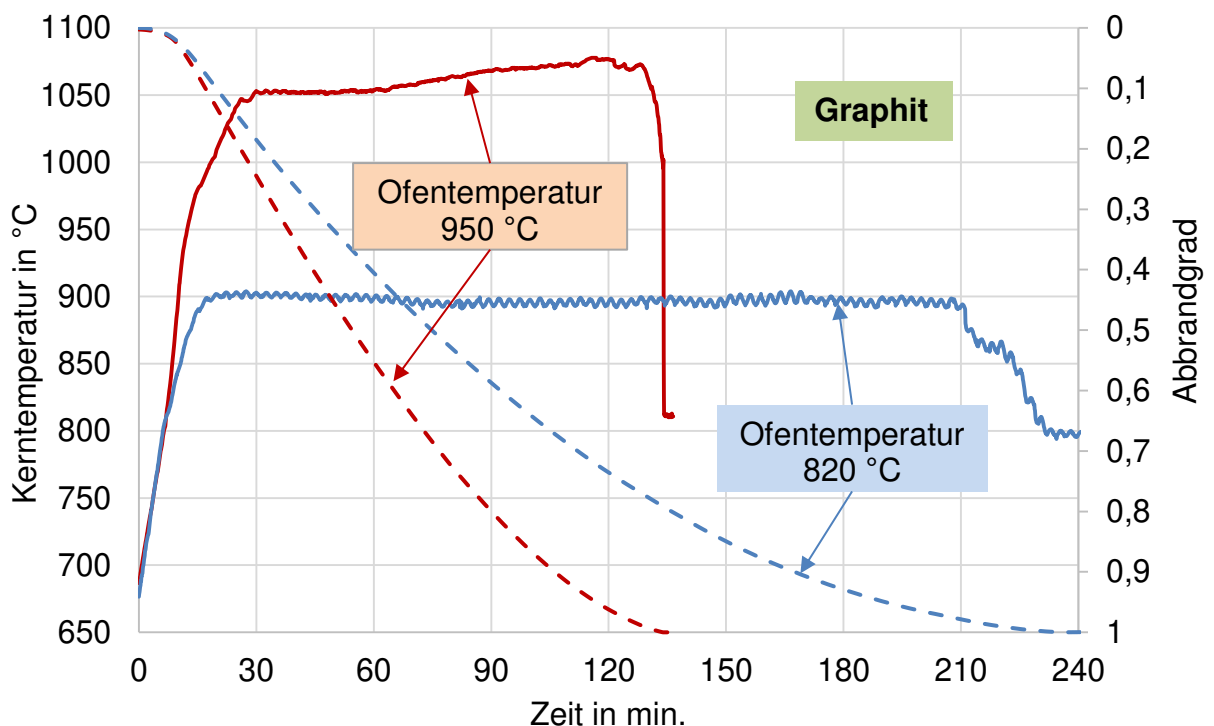


Abbildung 6-39: Einfluss der Ofentemperatur auf das Abbrandverhalten von Graphit.

6.10.2 Form und Porosität der Ascheschicht und Aschegehalt

Wie in der Abbildung 6-40 zu erkennen ist, ist die Form der Asche nach einer vollständigen Verbrennung identisch mit der Ausgangsform der Probe. Die durchgeführten Versuche mit Koksproben unregelmäßiger Form zeigen dies am deutlichsten. Scharfe Kanten, sowie tiefe Kerben sind sowohl im Rohzustand als auch beim Endprodukt zu erkennen. Des Weiteren ist die Größe der Proben im Rohzustand ebenfalls identisch mit der Größe der zurückbleibenden Asche. Es ist anzunehmen, dass die unbrennbaren Bestandteile gleichmäßig im Brennstoff verteilt sind. Sie bilden einen stabilen Mantel um den unverbrannten Kohlenstoffrest im Inneren.



Abbildung 6-40: Koksproben vor und nach der Verbrennung.

Die untersuchten Kokssorten zeigen einen ziemlich homogenen Aschegehalt. Die Kokse hatten einen Aschegehalt von 8 % bis 12 %, wobei die Schwankung je Sorte unter $\pm 20\%$ bezogen auf den Durchschnittswert des Aschegehaltes lag. Die Porosität der Ascheschicht ist bei allen Proben mit über 95% sehr hoch. Die aus der Simulation ermittelte Wärmeleitfähigkeit der Asche lag zwischen 0,2 W/m/K und 0,4 W/m/K. Weiterhin lag der ermittelte Umwegfaktor τ in der Asche zwischen 1,1 und 1,8.

6.10.3 Anwendungsfall

Der Einfluss der Ascheschicht wird mit dem Anwendungsfall der Verbrennung in Schachttöfen erläutert. Hier gilt als Sherwoodfunktion

$$\text{Sh} = \frac{\beta \cdot d}{D_g} \approx 1,12 \cdot \text{Re}^{0,5} \cdot \text{Sc}^{0,33} \cdot \left(\frac{1-\psi}{\psi} \right)^{0,5} \quad (6-23)$$

mit

$$\text{Re} = \frac{w \cdot d}{v_g \cdot \psi} \quad (6-24)$$

Hierin ist ψ der Lückengrad der Schüttung (etwa 0,4) und w die Geschwindigkeit im leeren Schacht. Diese liegt im Bereich von 0,1 m/s bis 0,12 m/s [7] bezogen auf den Normzustand. In einem Schachtofen können die Temperaturen des Festbettes und des Gases als gleich angenommen werden.

6.10.4 Diffusionskontrollierter Abbrand

Zunächst wird die Annahme getroffen, dass die Reaktivität des Kokeses so hoch ist, dass mit $k \rightarrow \infty$ der Abbrand nur vom Stoffübergang und der Porendiffusion kontrolliert wird. Aus den obigen Gleichungen folgt als Abbrandzeit aus dem Kern-Schale-Modell

$$t_{sc} = \frac{R \cdot \rho_c \cdot T_u \cdot d_0}{6 \cdot \tilde{M}_c \cdot p_{O_2,g}} \cdot \left(\frac{\psi}{(1-\psi)^{0,5}} \cdot \frac{1}{1,12 \cdot \text{Sc}^{0,33}} \cdot \left(\frac{v}{w} \right)^{0,5} \cdot \frac{d_0^{0,5}}{D_{O_2}} + \frac{d_0}{4 \cdot D^p} \right) \quad (6-25)$$

Nimmt man zum Vergleich eine aschefreie Kugel an, wie z.B. eine Graphitkugel, so berechnet sich die Verbrennungszeit analog aus dem Kern-Modell (shrinking particle model). Hierbei muss in der Sherwood- und Nusseltfunktion anstatt des Anfangsdurchmessers d_0 der jeweilig zeitabhängige Partikeldurchmesser δ eingesetzt werden. Es ergibt sich dann als Verbrennungszeit

$$t_{sp} = \frac{R \cdot \rho_c \cdot d_0^{1,5}}{3 \cdot \tilde{M}_c \cdot p_{O_2,g} \cdot D_{O_2}} \cdot \frac{\psi}{(1-\psi)^{0,5}} \cdot \left(\frac{v}{w} \right)^{0,5} \cdot \frac{T_u}{1,12 \cdot \text{Sc}^{0,33}} \quad (6-26)$$

In Abbildung 6-41 wird das Verhältnis zwischen den nach dem Kern-Schale-Modell t_{sc} und den nach dem Kern-Modell t_{sp} berechneten Verbrennungszeiten für verschiedene Luftgeschwindigkeiten bei einer Lufttemperatur von 1000 °C in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser gezeigt. Je höher die Luftgeschwindigkeit und je größer der Partikeldurchmesser ist, desto größer ist der Einfluss der Ascheschicht auf die Verbrennungszeit. Bei einem Partikeldurchmesser von 30 mm und einer Luftgeschwindigkeit von 0,12 m/s verlängert die Asche die Verbrennungszeit um das Vierfache. Bei kleinen Partikeln hat die Asche kaum Einfluss auf die Verbrennungsgeschwindigkeit. Weitere Berechnungen zeigen, dass das Verhältnis t_{sc}/t_{sp} umso kleiner ist, je höher die Lufttemperatur ist.

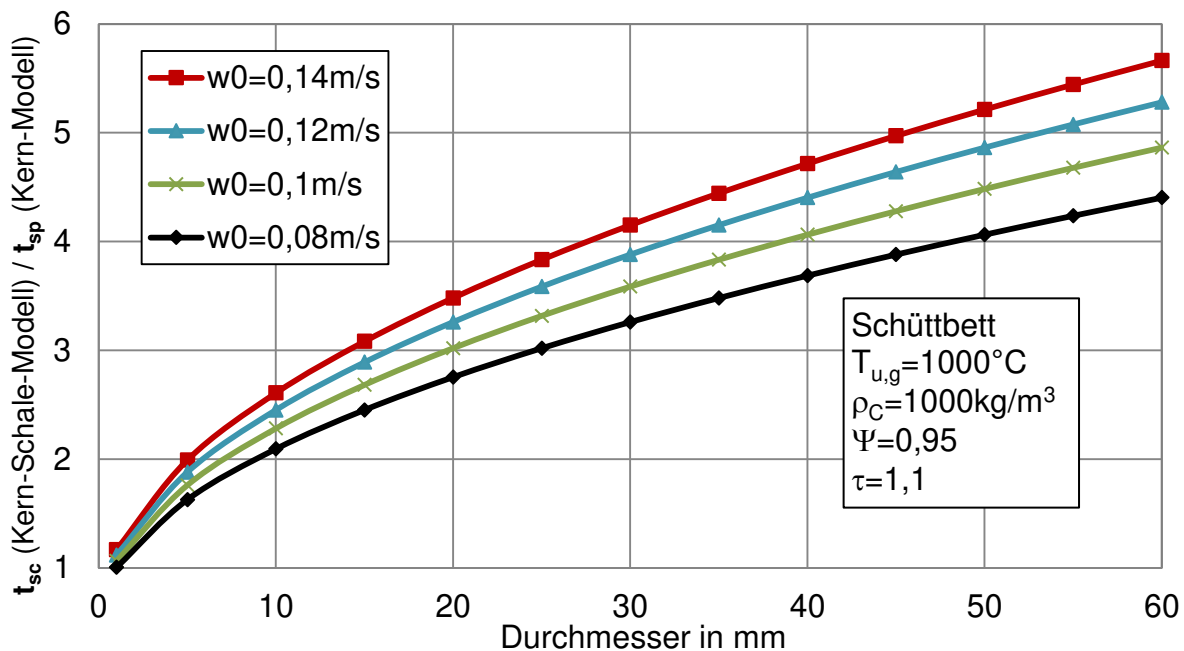


Abbildung 6-41: Verhältnis der Verbrennungszeiten von t_{sc} (Kern-Schale-Modell) zu t_{sp} (Kern-Modell) für verschiedene Luftgeschwindigkeiten

6.10.5 Verbrennungsverhalten unter Einbeziehung der Kinetik

Durch die hohe Wärmeabgabe der Partikel in einer Schüttung liegt die Kerntemperatur bei Werten, bei denen die Reaktionskinetik berücksichtigt werden muss. Die Kerntemperatur verändert sich dann mit dem Abbrand, so dass die Gleichungen nur noch iterativ gelöst werden können. In Abbildung 6-42 sind die Kerntemperatur und der auf die jeweilige Oberfläche bezogene Umsatz in Abhängigkeit von der

Umgebungstemperatur für verschiedene Dicken der Ascheschicht dargestellt. Hierbei wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass die Gastemperatur für den konvektiven Wärmeübergang gleich der Temperatur der Schüttung für den Wärmeübergang durch Strahlung ist. Der Durchmesser der Partikel wurde mit 35 mm und die Gasgeschwindigkeit in Normzustand mit 0,12 m/s angenommen.

Wie die Abbildung 6-42 zeigt, startet die Verbrennung bei einer Temperatur von ca. 550 °C. Je höher die Umgebungstemperatur und die Aschedicke sind, desto höher ist die Kerntemperatur. Mit Erhöhung der Umgebungstemperatur erhöht sich der Umsatz. Bei Umgebungstemperaturen über 700 °C sinkt der Umsatz mit Zunahme der Ascheschichtdicke.

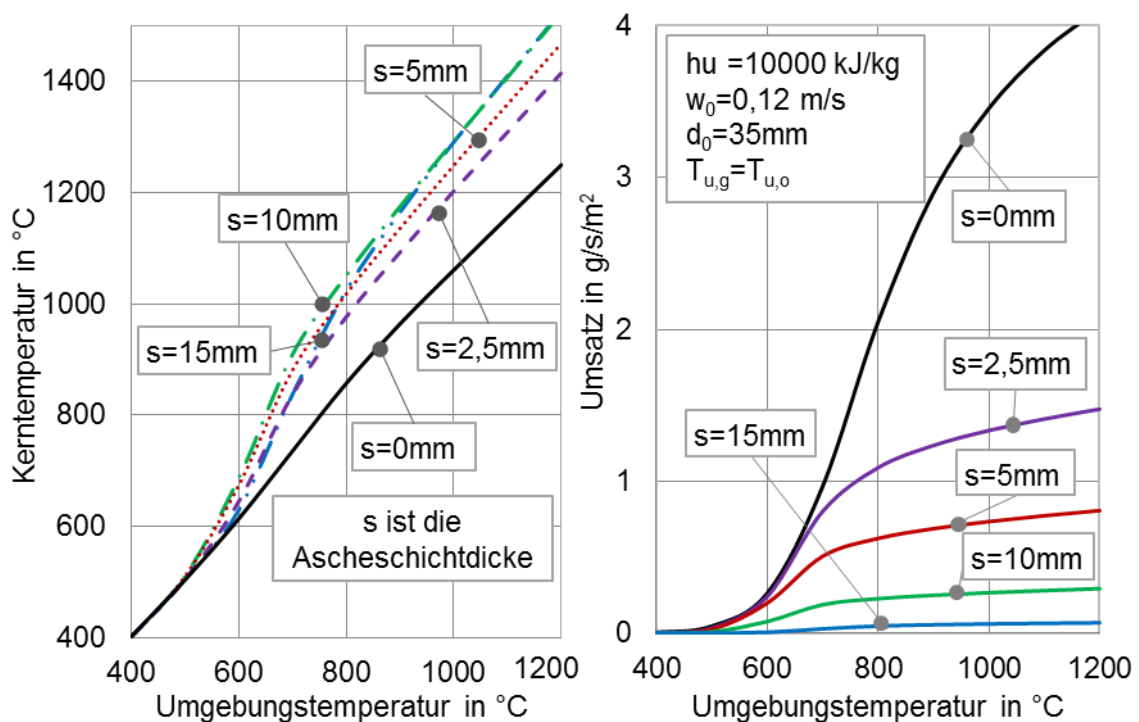


Abbildung 6-42: Kerntemperatur und Umsatz des Kokes für verschiedene Ascheschichtdicken in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur.

Abbildung 6-43 zeigt das Verhältnis zwischen den nach dem Kern-Schale-Modell t_{sc} und den nach dem Kern-Modell t_{sp} berechneten Verbrennungszeiten unter Einbeziehung der Kinetik für verschiedene Umgebungstemperaturen bei einer Luftgeschwindigkeit von 0,12 m/s in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser. Bei einer Umgebungstemperatur von 1000°C steigt der Einfluss der Ascheschicht auf die Verbrennungszeit mit größerem Partikeldurchmesser. Im Vergleich zu Abbildung 6-41 beträgt das Verhältnis t_{sc}/t_{sp} nur noch die Hälfte aufgrund des Isolierungseffektes der

Ascheschicht, der zur Erhöhung der Kerntemperatur und somit der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Bei niedrigeren Umgebungstemperaturen führt dieser Effekt sogar zur Beschleunigung der Verbrennung.

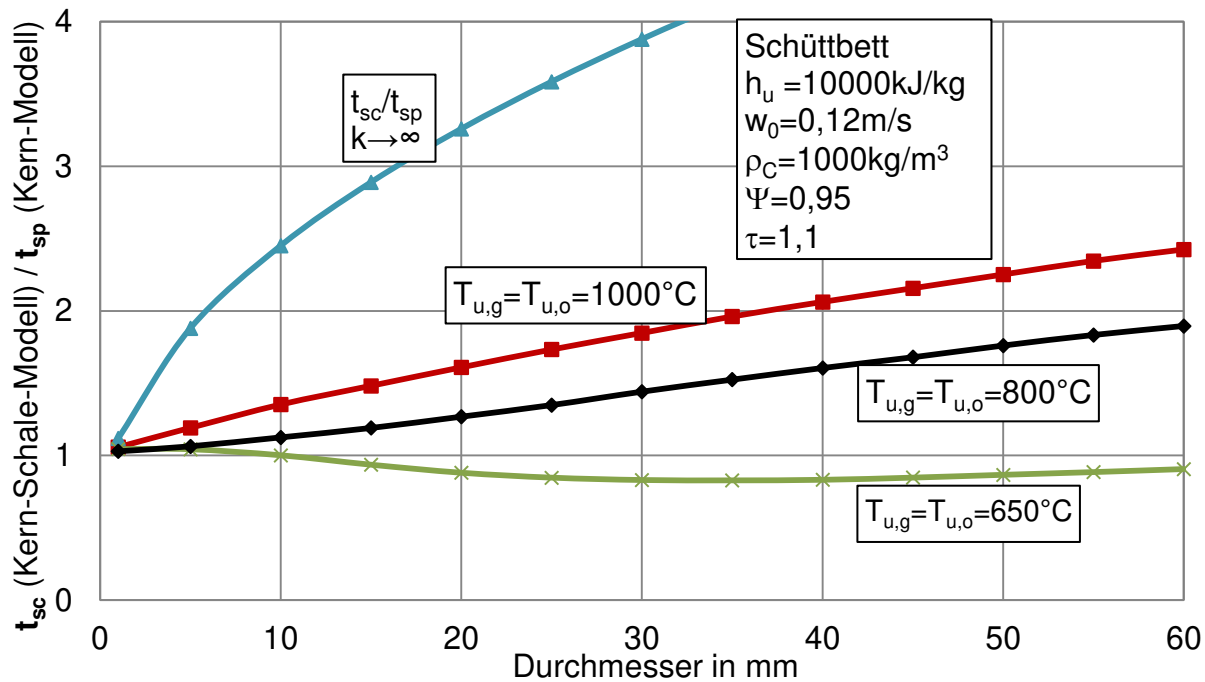


Abbildung 6-43: Verhältnis der Verbrennungszeiten von t_{sc} (Kern-Schale-Modell) zu t_{sp} (Kern-Modell) für verschiedene Umgebungstemperaturen und Partikeldurchmesser

6.10.6 Entfernung der Ascheschicht im mischgefeuerten Schachtöfen

Wie stabil die Ascheschicht von Koksstücken unter der Last der Steinschüttung im Ofen ist, ist nicht bekannt und kann experimentell auch nicht bestimmt werden. Man kann jedoch davon ausgehen, dass die Ascheschicht an den Berührungsstellen mit den Steinstücken bei periodischen, ruckartigen Absinken der Schüttung abgerieben wird. Danach baut sich jedoch wieder eine Ascheschicht auf, wie die Vorversuche zeigen. Die Schicht zum Bereich des Gasraumes dürfte jedoch stets erhalten bleiben. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Koksstücke zumindest teilweise stets mit Asche bedeckt sind. Kleinere Koksstücke lagern sich in den Lücken von Steinen an. Die aufgegebenen Koksstücke sind in der Regel nur halb so groß wie die Steinstücke. In Lücken erfahren die Koksstücke keine starke Last von den Steinen. Daher dürfte bei kleinen Koksstücken die Ascheschicht erhalten bleiben. In gewissem

Maße muss also stets ein Einfluss der Ascheschicht berücksichtigt werden. Die Abbildung 6-44 zeigt der Einfluss der nach der ständigen Entfernung zurückgebliebenen Ascheschicht mit verschiedenen Dicken auf die Verbrennungszeit. Bereits dünne Ascheschichten von 1 mm behindern den Sauerstofftransport zur Reaktionsfront beträchtlich und verlängern die Verbrennungszeit um 26%. Es ist zu erkennen, dass dieser Einfluss bei Partikeln größer als 20 mm vom Partikeldurchmesser unabhängig ist. Ascheschichten von 2 mm verlängern die Verbrennungszeit um 45%.

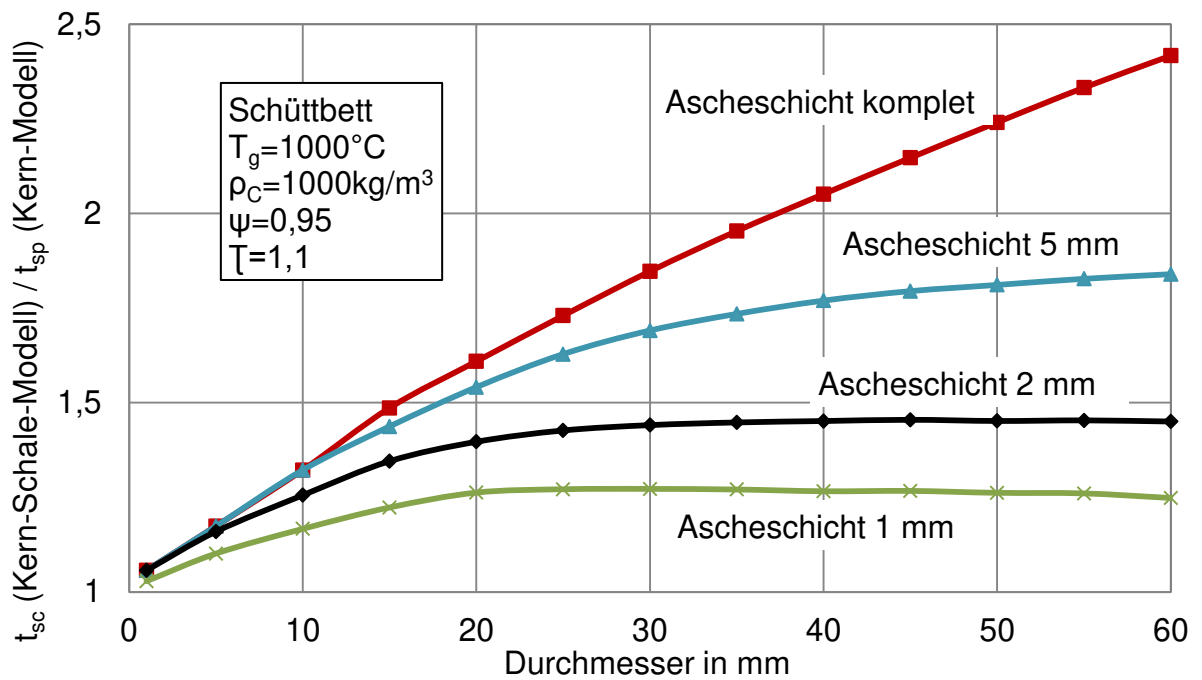


Abbildung 6-44: Verhältnis der Verbrennungszeiten von t_{sc} (Kern-Schale-Modell) zu t_{sp} (Kern-Modell) bei ständige Entfernung der Ascheschicht.

Kapitel 7

Simulation der Kalksteinkalzinierung in mischgefeuerten Kalkschachtöfen

7.1 Einleitung und Literaturübersicht

Der sogenannte mischgefeuerte Normalschachtofen (NSO) ist einer der ältesten Kalkschachtöfen, in dem aus Kalkstein durch Austreiben des Kohlendioxidgases Kalk gewonnen wird. Dieser Ofen wird mit stückigen Festbrennstoffen betrieben. Daraus ergeben sich spezielle Besonderheiten, die den Ofen verfahrenstechnisch komplex machen. Dieser Ofentyp wird in der Kalkindustrie eingesetzt, um sogenannten Mittel- bis Hartbrannt herzustellen. In der Zucker- und Sodaindustrie ist dieser Ofen hauptsächlich anzutreffen. Hierbei wird Kalk zur Herstellung von Kalkmilch in Löschtrommeln und Kohlendioxidgas aus dem Ofenabgas verwendet. Aufgrund des Einsatzes von stückigem Festbrennstoff ist ein hoher Anteil an Kohlendioxidgas gegeben. Eine Besonderheit bei Koksschachtöfen in der Sodaindustrie besteht teilweise darin, dass nur Kalksteine mit niedrigen Karbonatanteilen zur Verfügung stehen. Das bedeutet, dass diese Kalksteine einen hohen Anteil an inerten Bestandteilen enthalten, die bis zu 15 % betragen können. Ein weiteres Merkmal bei den Prozessen der Sodaindustrie besteht auch darin, dass ein breites Kornband eingesetzt wird und dass der Rest-CO₂-Gehalt bis zu 20 % betragen kann. Nach dem Löschen des Kalkes werden die größeren, nicht reagierten Kerne der Steine wieder dem Ofen zugegeben.

Eine Besonderheit dieses Ofentyps besteht darin, dass der Brennstoff im Gegenstrom zur Luft verbrannt wird. Bei allen anderen Ofentypen wird dagegen, wie auch bei Feuerungen der Energietechnik, der Brennstoff im Gleichstrom mit der Luft umgesetzt. Hierbei ist Beginn und Ende der Flamme weitgehend vorgegeben. Beim Koksschachtofen hängen dagegen die Länge und die Lage der Verbrennungszone entscheidend von der Luftzahl, der Dichte, der Reaktivität, dem Ascheverhalten und der Korngrößenverteilung des Festbrennstoffs ab. Daher muss der Koksschachtofen stets mit Luftzahlen um eins betrieben werden, um ausreichend lange Verbrennungszeiten des Koks zu gewährleisten. Bei Luftzahlen größer als 1,05 wird

die Verbrennungszone zu weit zum Ofenkopf verschoben, wodurch nicht mehr genug Wärme in der Kalzinationszone zur Verfügung steht und es entstehen sehr hohe Abgastemperaturen. Bei Luftzahlen kleiner als eins kann der Brennstoff nicht mehr vollständig oxidiert werden, was zu hohen CO-Konzentrationen im Abgas führt. Dies führt wiederum zu einem höheren Energieverbrauch und zu einem geringeren Kalzinierungsgrad. Im Abgas von Koksschächtofen kann sowohl CO als auch O₂ enthalten sein. Dies kann zum einen in einer ungleichmäßigen Durchströmung der Schüttung bzw. in einer ungleichmäßigen Brennstoffverteilung im Ofenquerschnitt begründet sein, wodurch Zonen mit über- und unterstöchiometrischen Bedingungen auftreten können. Zum anderen kann dies auch in dem speziellen Reaktionsverhalten des Festbrennstoffes begründet sein. Der stückige Brennstoff befindet sich beim Eintritt in die Brennzona in einer sauerstoffarmen Zone. Damit besteht je nach Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsluft und je nach Gastemperatur die Möglichkeit das der Feststoff bzw. das primär gebildete Kohlenmonoxid unvollständig verbrennt. Die Vorgänge im unterstöchiometrisch betriebenen mischgefeuerten Schachtofen werden mit der Abbildung 7-1 erläutert. Der Ofen ist gedanklich in die Horizontale gekippt, so dass die Feststoffe von links (A) nach rechts (F) fließen. Dargestellt sind die Verläufe der Brennstoffreaktionen, der Kalksteinzersetzung, der Sauerstoff- und Kohlendioxidkonzentration sowie der mittleren Gas-, Koks- und Steintemperatur. Der Kalkstein und der Koks werden mit Umgebungstemperatur zugeführt und vom Abgas erwärmt. Bei C soll die Verbrennung des Kokes bzw. der Anthrazitstücke beginnen und bis E werden diese verbrannt. Die Kalksteinzersetzung beginnt erst wenn die Kalksteine die Zersetzungstemperatur erreicht haben. Dies geschieht je nach Betriebsparameter vor oder erst nach C. In der anschließenden Kühlzone wird die Umgebungsluft am Fuß des Ofens bei F zugeführt und kühlt den gebrannten Kalk. Der Kapazitätsstrom der Luft ist dabei größer als der des Kalkes.

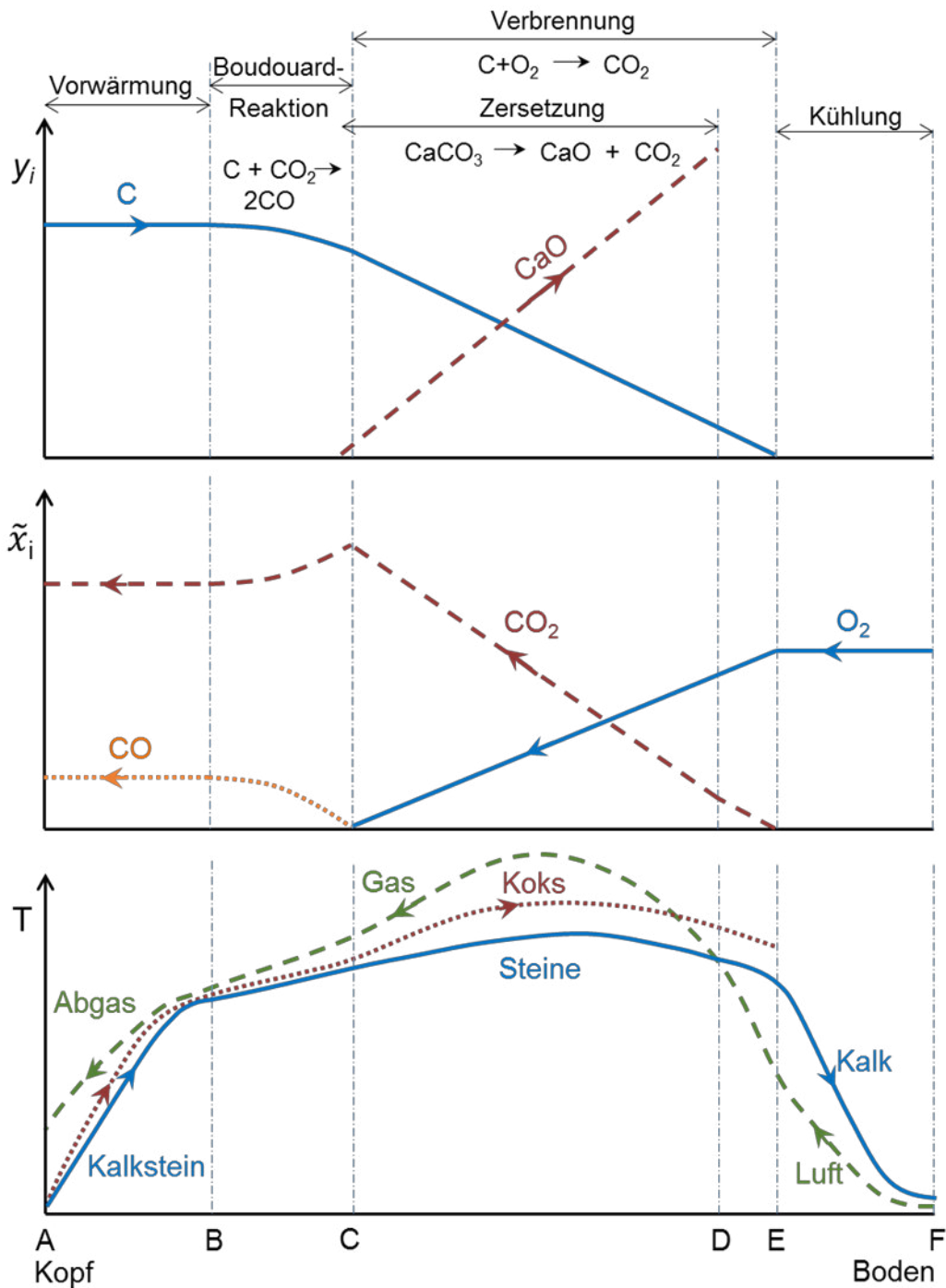


Abbildung 7-1: Vorgänge im mischgefeuerten Schachtofen.

Ab E wird die Temperatur der Luft durch die nun beginnende Verbrennung stark erhöht. Bei C ist der Sauerstoff verbraucht und die Verbrennung abgeschlossen. Das aus der Verbrennung und der Zersetzung entstandene Kohlendioxid reagiert nun mit dem Festbrennstoff entsprechend der Boudouard-Reaktion $C + CO_2 \rightarrow 2CO$. Da diese Reaktion endotherm ist, kühlt sich das Gas ab. Die Brennstoffstücke haben in der Vorwärmzone eine höhere Temperatur als die Steine, da deren Korngröße kleiner

und somit der konvektive Wärmeübergang höher ist. Die Verbrennung läuft in zwei Stufen ab. Primär reagiert der Kohlenstoff zum Kohlenmonoxid CO ($C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$). Dieses CO reagiert dann in der Gasphase weiter zu CO₂ ($CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$). In der Gasphase wird daher mehr Wärme freigesetzt als an den Brennstoffstücken. Da diese zudem Wärme stark abstrahlen, ist die Temperatur des Gases höher als die des Brennstoffs.

Der mischgefeuerte Schachtofen ist zwar von seiner Bauart her der einfachste Schachtofen, von seiner Betriebsweise her jedoch der komplizierteste Ofen. Dies ist darin begründet, dass die Abbrandlänge des Festbrennstoffes nicht bekannt ist und daher nicht gezielt geregelt oder eingestellt werden kann. Hallak et al. [58] [59] haben durch die Massen- und Energiebilanz über den gesamten Koksschachtofen den Einfluss der Kalksteinqualität und der Betriebsparameter auf den Energieverbrauch und CO₂-Gehalt im Abgas analysiert. Der Energieverbrauch bezogen auf die Masse des produzierten Kalziumoxids (CaO) und der CO₂-Gehalt im Abgas sind vom Rest-CO₂ im Kalk fast unabhängig. Demgegenüber übt die Luftzahl im überstöchiometrischen Bereich einen wesentlichen Einfluss auf den Energieverbrauch und den CO₂-Gehalt im Abgas aus. So führt eine Erhöhung der Luftmenge zu einer Verringerung des CO₂-Gehaltes und zu einer Erhöhung des Energieverbrauches. Im unterstöchiometrischen Bereich von Luftzahlen 0,95 bis 1 erhöht sich der spezifische Energieverbrauch steil linear mit abnehmender Luftzahl. Die CO₂-Konzentration ist in diesem Bereich jedoch nahezu unabhängig von der Luftzahl. Mit dem Anstieg der CO-Konzentration im Abgas steigt der Energieverbrauch und der CO₂-Gehalt im Abgas sinkt. Der CO₂-Anteil im Kalkstein hat keinen Einfluss auf den CO₂-Gehalt im Abgas und den Energieverbrauch, bezogen auf die Masse des produzierten Kalziumoxids (CaO). Hallak et al. [100] haben den Einfluss der Luftzahl auf die Verbrennungskurve des Kokes unter den Bedingungen im mischgefeuerten Schachtofen diskutiert. Die Abbrandzeit wird stark von der Luftzahl und der Boudouard-Reaktion beeinflusst. Die Verbrennungszone des Kokes wird mit Erhöhung der Luftzahl einige Meter nach oben verschoben.

Hallak et al. [99] haben den Einfluss der Herkunft des Kokes auf die Verbrennungskurve des Kokes unter den Bedingungen im mischgefeuerten Schachtofen diskutiert. Die Herkunft des Kokes hat einen großen Einfluss auf das

Verbrennungsverhalten im Schüttbett. Unterschiedliche Koksarten haben unterschiedliche Dichte und Reaktivität. Die Verbrennungszone des Kokses wird je nach Reaktivität des Kokses einige Meter nach oben oder unten verschoben.

El-Fakharany [105] entwickelte ein numerisches Modell für mischgefeuerte Schachtöfen mit einer Monodispersen-Schüttung, das den Wärme- und Stoffübergang berücksichtigt, um die Temperaturprofile von dem Gas und dem Stein und das Umwandlungsprofil des Steins im überstöchiometrischen Bereich zu berechnen. Der Einfluss verschiedener Parameter wurde diskutiert.

In den mischgefeuerten Schachtöfen werden allerdings Kalksteine und Kokse unterschiedlicher Größe verwendet. Die Partikelgrößenverteilung des Kalksteines und des Kokses übt einen großen Einfluss auf den Ofenprozess aus. Ein geeignetes Modell zur Beschreibung des Kalkbrennens in der Polydispersen-Schüttung des mischgefeuerten Schachtofens ist nach heutigen Erkenntnissen noch nicht veröffentlicht. Daher wird nachfolgend ein mathematisches Modell zur Simulation der Kalzinierung des Kalkes in der Polydispersen-Schüttung des mischgefeuerten Schachtofens vorgestellt.

7.2 Mathematisches Modell

Es wird ein mathematisches Modell zur Beschreibung und Simulation des Kalzinierungsprozesses von Polydispersen-Schüttungen in mischgefeuerten Kalkschachtöfen vorgestellt. Das Modell besteht im Wesentlichen aus einem System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen, die auf Energie- und Massenbilanzen beruhen, gekoppelt mit diskreten Zersetzungsmodell basierend auf dem Kern-Schale-Modell und zwei Verbrennungsmodelle basierend auf dem Kern-Schale-Modell und dem Porenmodell.

7.2.1 Voraussetzungen

Für die Modellierung wird angenommen, dass der Brennstoff gleichmäßig im Querschnitt verteilt ist. Weiterhin wird angenommen, dass der Ofen gleichmäßig

durchströmt wird. Dementsprechend stellt sich im Ofenquerschnitt eine konstante Temperatur des Gases ein. Die Kalkstein- und Kokspartikel werden vereinfacht als kugelförmig angenommen.

7.2.2 Energiebilanz

Die axialen Verläufe der Temperatur des Gases und des Solides ergeben sich aus der differenziellen Energiebilanz für ein Längenelement dz . Für die Partikelklasse j des Kokses ergibt sich entsprechend

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{B(z)j} \cdot c_{p,B(z)j} \cdot T_{B(z)j}] = \alpha_{(z)j} \cdot A_F \cdot A_j \cdot [T_{g(z)} - T_{B(z)j}] + \frac{d\dot{M}_{B(z),Ox}}{dz} \cdot h_{u,Ox} - \frac{d\dot{M}_{B(z)Bou}}{dz} \cdot h_{u,Bou} \quad (7-1)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes der Partikelklasse j des Kokses ist gleich der vom Gas an den Brennstoff übertragenen Wärme, der für die Boudouard-Reaktion benötigten Enthalpie und der durch die Verbrennung des Brennstoffs erzeugten Wärme. In der Gleichung sind \dot{M}_{Bj} der Massenstrom, $c_{p,Bj}$ die spezifische Wärmekapazität, T_{Bj} die mittlere Temperatur der Partikelklasse des Kokses j , A_j die spezifische Oberfläche der Partikelklasse j des Kokses in m^2/m^3 im gesamten Schüttbett (Gleichung 2-23), $d\dot{M}_{B,Ox}$ die Änderung des Massenstromes des Kokses infolge der Verbrennung, $d\dot{M}_{B,Bou}$ die Änderung des Massenstromes des Kokses infolge der Boudouard-Reaktion, $h_{u,Ox}$ der Heizwert der Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlenmonoxid und $h_{u,Bou}$ die Enthalpie der Boudouard-Reaktion. Die Berechnung der lokalen Änderungen des Massenstromes des Kokses ($d\dot{M}_{B(z),Ox}$ und $d\dot{M}_{B,Bou}$) stellt die Kopplung zwischen den Differenzialgleichungen, dem basierend auf dem Kern-Schale-Modell diskreten Reaktionsmodell und dem Porenmodell, die im Kapitel 6 beschrieben wurden, dar. Die Strahlung zwischen dem Koks und dem Kalkstein wird vernachlässigt.

Für das Gas gilt

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{g(z)} \cdot c_{p,g(z)} \cdot T_{g(z)}] = \frac{d\dot{M}_{B(z),Ox} + d\dot{M}_{B(z),Bou}}{dz} \cdot \frac{\tilde{M}_{CO}}{\tilde{M}_C} \cdot h_{u,CO} - \sum \{ \alpha_{(z)i} \cdot A_F \cdot A_i \cdot [T_{g(z)} - T_{sw(z)i}] \} \\ - \sum \{ \alpha_{(z)j} \cdot A_F \cdot A_j \cdot [T_{g(z)} - T_{B(z)j}] \} + \frac{d\dot{Q}_w(z)}{dz} \quad (7-2)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes des Gases ist gleich der durch die Verbrennung des entstehenden Kohlenmonoxids erzeugten Wärme, der vom Gas an den Kalkstein übertragenen Wärme, der vom Gas an den Koks übertragenen Wärme und der örtlichen Wandverluste. In der Gleichung sind $h_{u,CO}$ der Heizwert des entstehenden Kohlenmonoxids in der Verbrennungszone, A_i die spezifische Oberfläche der Partikelklasse i des Kalksteins in m^2/m^3 im gesamten Schüttbett (Gleichung 2-23) und \dot{Q}_w der örtliche Verlustwärmestrom durch die Ofenwand. Weiterhin werden die Partikelklassen des Kalksteines mit i und die Partikelklassen des Kokes mit j bezeichnet. In der Vorwärm- und der Kühlzone ist die Verbrennungswärme entsprechend null. Bei der unterstöchiometrischen Fahrweise ist diese Verbrennungswärme in der Boudouard-Zone aufgrund des fehlenden Sauerstoffs auch null.

Der axiale Verlauf der Temperatur der Partikelklasse i des Kalksteines ergibt sich aus der differentiellen Energiebilanz für ein Längenelement dz

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{s(z)i} \cdot c_{p,s(z)i} \cdot T_{s(z)i}] = \alpha_{(z)i} \cdot A_F \cdot A_i \cdot [T_{g(z)} - T_{sw(z)i}] \\ + \sum [\varepsilon_{ik} \cdot A_i \cdot \sigma \cdot (T_{sw(z)i}^4 - T_{sw(z)k}^4)] - \dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot \frac{dX_{(z)i}}{dz} \cdot \Delta h_{CO_2} \quad (7-3)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes der Partikelklasse i des Kalksteines ist gleich der vom Gas an das Solid übertragenen Wärme und der für die Zersetzung benötigten Enthalpie. Die Symbole in der Gleichung wurden schon im Abschnitt 4-2 erläutert. In der Vorwärm- und Kühlzone findet keine Zersetzung statt und der Term $(\dot{M}_{CO_2,t} \cdot dX_{(z)} \cdot \Delta h_{CO_2})$ ist entsprechend null. Die Berechnung der lokalen Änderung des Zersetzungsgrades des Kalksteins $dX_{(z)}$ stellt die Kopplung zwischen den

Differenzialgleichungen und dem basierend auf dem Kern-Schale-Modell diskreten Reaktionsmodell, das im Kapitel 2 beschrieben wurde, dar.

7.2.3 Massenbilanz

Es wird vereinfacht angenommen, dass der Koks nur aus Kohlenstoff und Asche besteht. Die Asche wird komplett mit dem Kalk ausgetragen. Der Massenstrom des Gases setzt sich aus der Verbrennungsluft, dem erzeugten Kohlendioxid aus der Zersetzung und dem reagierten Kohlenstoff aus dem Brennstoff zusammen:

$$\dot{M}_{g(z)} = \dot{M}_a + \sum \dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot X_{(z)i} + \sum \dot{M}_{C(z)j} \quad (7-4)$$

mit

$$\dot{M}_{CO_2,(t)i} = \dot{M}_{s0i} \cdot Y_{CO_2} = Y_i \cdot \dot{M}_{s0} \cdot Y_{CO_2} \quad (7-5)$$

und

$$\dot{M}_{C(z)j} = \dot{M}_{B(z)j} - \dot{M}_{ash,j} = \dot{M}_{B(z)j} - \dot{M}_{B0,j} \cdot X_{ash} \quad (7-6)$$

In den Gleichungen sind \dot{M}_a der Massenstrom der Luft, $X_{(z)}$ der lokale Zersetzungsgrad des Kalksteins, \dot{M}_{s0i} der Massenstrom der Partikelklasse i am Ofenkopf, Y_i der Massenanteil der Partikelklasse i , $\dot{M}_{B0,j}$ der Massenstrom der Partikelklasse j des Kokes am Ofenkopf, $\dot{M}_{C,j}$ der Massenstrom des Kohlenstoffes in der Partikelklasse j , $\dot{M}_{ash,j}$ der Massenstrom der Asche in der Partikelklasse j und X_{ash} der Massenanteil der Asche im Koks. In der Kühlzone besteht der Massenstrom des Gases lediglich aus der Kühlluft. Der Massenstrom des Kalksteins verringert sich infolge der Zersetzung gemäß der Gleichung 4-6. Die Massenströme des Gases und des Solides sind in der Vorwärm- und Kühlzone konstant. Aufgrund der Zersetzung ändert sich der Massenanteil an Kohlendioxid im Stein je nach Durchmesser. Der Massenanteil an Kohlendioxid in der Partikelklasse i entlang des Schachtofens wird gemäß der Gleichung 4-7 berechnet. Der Massenanteil an Kohlendioxid im Austrag ist der sogenannte Rest-CO₂-Gehalt.

Aufgrund der Oxidation und der Boudouard-Reaktion ändert sich der Massenstrom des Kohlenstoffes $\dot{M}_{C(z),j}$ je nach Durchmesser. Gleichzeitig ändert sich der Massenstrom des Sauerstoffes und des Kohlendioxids.

7.2.4 Verbrennungsverhalten bzw. Verbrennungskurve bei der stöchiometrischen und überstöchiometrischen Fahrweise des Schachtofens

Das Abbrandverhalten von Koks unter den Schachtofenbedingungen wurde ausführlich im Kapitel 6 erläutert. Für die Berechnung der Verbrennungskurve wird angenommen, dass beide Reaktionen, Oxidation und Boudouard, gleichzeitig stattfinden.

$$\frac{d\dot{M}_{B(z)}}{dz} = \frac{d\dot{M}_{B(z),Ox}}{dz} + \frac{d\dot{M}_{B(z),Bou}}{dz} = \sum \frac{d\dot{M}_{B(z),Ox,j}}{dz} + \sum \frac{d\dot{M}_{B(z),Bou,j}}{dz} \quad (7-7)$$

Es wird davon ausgegangen, dass das entstehende Kohlenmonoxid gleich und vollständig zu Kohlendioxid verbrennt. Somit wird der Massenstrom des Sauerstoffes entlang des Ofens wie folgt berechnet

$$\dot{M}_{O_2(z)} = \dot{M}_{O_2,a} - \dot{M}_{C(z)} \cdot \frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_C} = (\lambda \cdot \dot{M}_{C(z=0)} - \dot{M}_{C(z)}) \cdot \frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_C} \quad (7-8)$$

Der Massenstrom des Kohlendioxids aus der Koksverbrennung wird entsprechend wie folgt berechnet

$$\dot{M}_{CO_2(z),V} = \dot{M}_{C(z)} \cdot \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_C} \quad (7-9)$$

Der gesamte Massenstrom des Kohlendioxids entlang des Ofens ändert sich auf Grund der Verbrennung des Kokes und der Kalzination des Kalksteines

$$\dot{M}_{CO_2(z)} = \dot{M}_{CO_2(z),V} + \sum [\dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot (X_{(z=L)i} - X_{(z)i})] \quad (7-10)$$

Der Massenstrom des Stickstoffes ist konstant und beträgt

$$\dot{M}_{N_2} = \dot{M}_a \cdot x_{N_2,a} = \dot{M}_{C(z=0)} \cdot \lambda \cdot L \cdot x_{N_2,a} \quad (7-11)$$

Aus den Massenströmen des Sauerstoffes, des Kohlendioxids und des Stickstoffes entlang des Ofens werden die Partialdrücke berechnet. Aufgrund der Boudouard-Reaktion verringert sich die Dichte der Partikel (Gleichung 6-18). Aufgrund der Oxidation verringert sich der Durchmesser der Partikel (Gleichung 6-14).

7.2.5 Verbrennungsverhalten bzw. Verbrennungskurve bei der unterstöchiometrischen Fahrweise

Bei der unterstöchiometrischen Fahrweise entsteht eine Boudouard-Zone, in der der Partialdruck des Sauerstoffes gleich null ist. Somit ist die Luftzahl in der Verbrennungszone stets gleich 1.

In der Verbrennungszone herrschen stöchiometrische Verbrennungsbedingungen. Für die Berechnung der Verbrennungskurve in dieser Zone wird Gleichung (7-7) verwendet. Die Masse des Kokes wird in der Boudouard-Zone in Folge der Boudouard-Reaktion verringert. Der Massestrom des Kokes am Ende der Boudouard-Zone \dot{M}_{C1} beträgt

$$\dot{M}_{C1} = \lambda \cdot \dot{M}_{C(z=0)} \quad (7-12)$$

Somit wird der Massenstrom des Sauerstoffes entlang der Verbrennungszone wie folgt berechnet

$$\dot{M}_{O_2(z)} = \dot{M}_{O_2,L} - \dot{M}_{C(z)} \cdot \frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_C} = (\dot{M}_{C1} - \dot{M}_{C(z)}) \cdot \frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_C} \quad (7-13)$$

Die Massenströme des Kohlendioxids und des Stickstoffes werden durch die Gleichungen (7-10) und (7-11) berechnet. Der Massenstrom des Kohlendioxids am Ende der Boudouard-Zone beträgt

$$\dot{M}_{CO_2(1)} = \dot{M}_{C1} \cdot \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_C} + \sum [\dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot (X_{(z=L)i} - X_{(z)i})] \quad (7-14)$$

In der Boudouard-Zone sinkt die Masse des Kokes nur in Folge der Boudouard-Reaktion. Für die Berechnung der Umwandlungskurve in dieser Zone wird folgende Gleichung verwendet

$$\frac{d\dot{M}_{B(z)}}{dz} = \frac{d\dot{M}_{B(z),Bou}}{dz} = \sum \frac{d\dot{M}_{B(z),Bou,j}}{dz}. \quad (7-15)$$

Weiterhin sinkt der Massenstrom des Kohlendioxids

$$\dot{M}_{CO_2(z)} = \sum [\dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot (X_{(z=L)i} - X_{(z)i})] + [\dot{M}_{Cl} - (\dot{M}_{C(z)} - \dot{M}_{Cl})] \cdot \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_C}. \quad (7-16)$$

$$\dot{M}_{CO_2(z)} = \sum [\dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot (X_{(z=L)i} - X_{(z)i})] + [(2 \cdot \lambda \cdot \dot{M}_{C(z=0)} - \dot{M}_{C(z)})] \cdot \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_C}. \quad (7-17)$$

Der Massenstrom des entstehenden Kohlenmonoxids wird wie folgt berechnet

$$\dot{M}_{CO(z)} = 2 \cdot (\dot{M}_{C(z)} - \dot{M}_{Cl}) \cdot \frac{\tilde{M}_{CO}}{\tilde{M}_C} = 2 \cdot (\dot{M}_{C(z)} - \lambda \cdot \dot{M}_{C(z=0)}) \cdot \frac{\tilde{M}_{CO}}{\tilde{M}_C}. \quad (7-18)$$

Aus den Massenströmen des Sauerstoffes, des Kohlendioxids, des Kohlenmonoxids und des Stickstoffes entlang des Ofens werden die Partialdrücke berechnet. Aufgrund der Boudouard-Reaktion verringert sich die Dichte der Partikel (Gleichung 6-18). Der Durchmesser der Partikel verringert sich aufgrund der Oxidation (Gleichung 6-14).

7.2.6 Lösungsverfahren, Beschreibung der Berechnungsmethode

Das Modell besteht im Wesentlichen aus einem System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen, die auf Energie- und Massenbilanzen beruhen, gekoppelt mit zwei diskreten Reaktionsmodellen basierend auf dem Kern-Schale-Modell und einem diskreten Reaktionsmodell basierend auf dem Porenmodell. Durch die Lösung dieser Gleichungen erhält man die Temperaturprofile des Gases, der mittleren Kalksteintemperatur, den Umwandlungsgrad des Brennstoffes und den Umwandlungsgrad des Kalksteines. Die notwendigen Parameter für die Lösung sind in der Tabelle 7-1 zusammengefasst.

In der Berechnung wird die Oberkante des Schüttbettes als $z=0$ festgelegt. Die Höhe des gesamten Schüttbettes wird mit L bezeichnet und ist ein variabler Betriebsparameter.

Der mischgefeuerte Schachtofen wird als eine Zone betrachtet. In dieser Zone laufen verschiedene Prozesse gleichzeitig ab. Dazu zählen die Verbrennung des Brennstoffes, die Boudouard-Reaktion, die Zersetzung des Kalksteines, die Wärmeübertragung zwischen dem Gas und den Steinen und der Wärmeverlust durch die Wand.

Tabelle 7-1: Eingabeparameter für die Simulation

Ofenparameter	Betriebsparameter	Materialeigenschaften (Kalkstein und Koks)
Innendurchmesser	Massenstrom des Kalksteins und des Brennstoffes	Dichte
Höhe des Schüttbettes	Zusammensetzung des Kalksteins und des Brennstoffes	Spezifische Wärmekapazität
Feuerfestmaterial	Partikeldurchmesser	Wärmeleitfähigkeit
	Lückengrad	Porendiffusionskoeffizient
	Volumenstrom der Kühlluft	Reaktionskoeffizient
Eintrittstemperaturen		Emissionsgrad

Der Einfluss der Prozesse auf die Temperaturen wird durch die Differenzialgleichungen 7-1 bis 7-3 beschrieben. Die Randwerte für die Lösung dieser Gleichungen sind gegeben als:

$$T_{s,i}(z=0) = T_{s,in} \quad (7-19)$$

$$T_{B,j}(z=0) = T_{B,in} \quad (7-20)$$

$$T_g(z=L) = T_{a,in} \quad (7-21)$$

Der Einfluss der Prozesse auf den Umwandlungsgrad des Kalksteines wird durch die Differenzialgleichung 4-3 beschrieben. Der Randwert für die Lösung dieser Gleichung ist gegeben als:

$$X_i(z=0) = 0 \quad (7-22)$$

Der Einfluss der Prozesse auf den Umwandlungsgrad des Kokes bei der stöchiometrischen und überstöchiometrischen Fahrweise wird durch die Differenzialgleichung 7-7 beschrieben. Die Randwerte für die Lösung dieser Gleichung ist gegeben als:

$$\dot{M}_{B,Ox,j}(z=0) = \dot{M}_{B,Bou,j}(z=0) = \dot{M}_{C,j(z=0)} \quad (7-23)$$

Der Einfluss der Prozesse auf den Umwandlungsgrad des Kokes bei der unterstöchiometrischen Fahrweise wird in der Boudouard-Zone durch die Differenzialgleichung 7-15 und in der Oxidationszone durch die Differenzialgleichung 7-17 beschrieben. Die Randwerte für die Lösung dieser Gleichung sind gegeben als:

$$\dot{M}_{B,Bou,j}(z=0) = \dot{M}_{C,j(z=0)} \quad (7-24)$$

$$\dot{M}_{B,Ox,j}(z=L_{Bou.}) = \dot{M}_{B,Bou,j}(z=L_{Bou.}) = \dot{M}_{C1} \quad (7-25)$$

In der Abbildung 7-2 ist die Berechnungsmethode über dem gesamten Ofen dargestellt. In der Abbildung 7-3 ist die Berechnungsmethode des Unterprogramms verdeutlicht. Für die erste Iteration werden die Temperaturen und die Partialdrücke einer früheren Berechnung verwendet. Danach wird die Energiebilanz des gesamten Ofens überprüft. Wenn die zugeführten mit den abgeführten Energien nicht übereinstimmen, werden die neu berechneten Temperaturen und die Partialdrücke als Startwert der nächsten Iteration verwendet. Ist die Energiebilanz genau genug (Fehler unter 0,2 %), wird die Iteration beendet und die Lösung für weitere Berechnungen in das Programm übernommen. Dazu zählen der Druckverlust, die Zusammensetzung des Abgases und die bei feuchten Steinen verringerte Abgastemperatur.

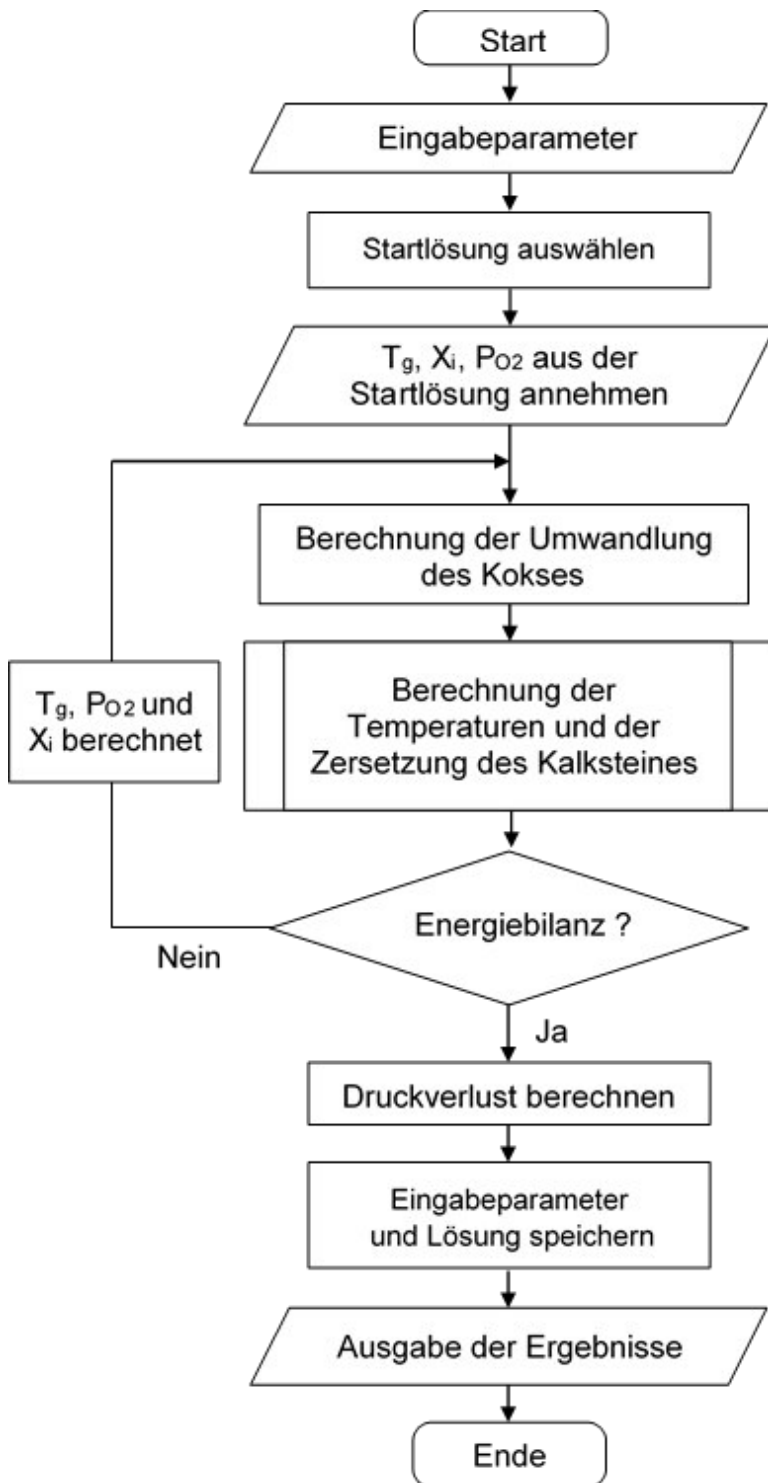


Abbildung 7-2: Beschreibung der Berechnungsmethode des mischgefeuerten Koksschachtofens.

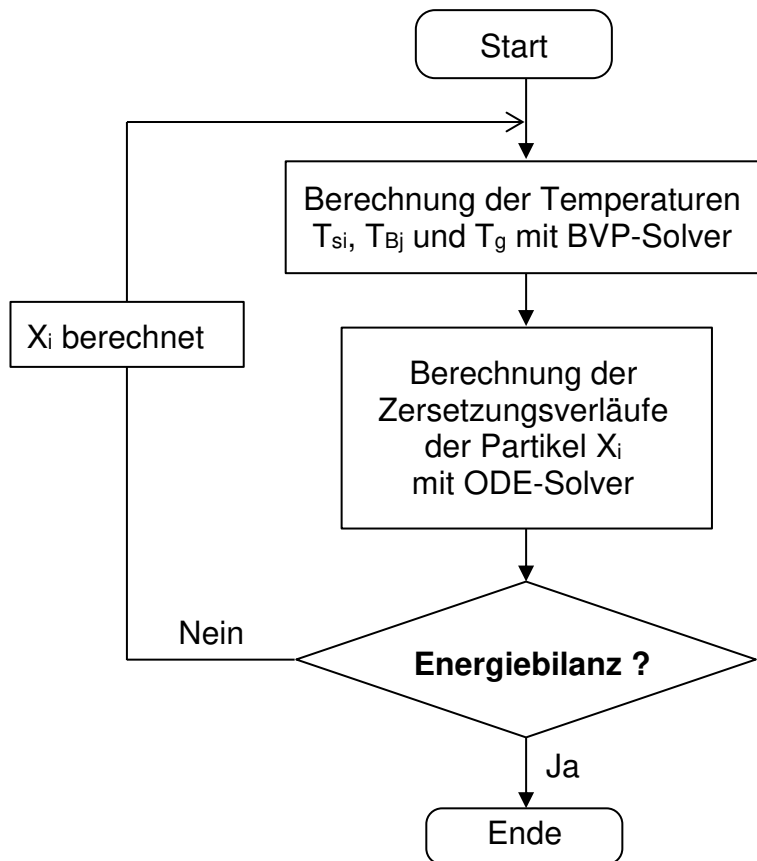


Abbildung 7-3: Beschreibung der Berechnungsmethode in der Zersetzungszone.

Die Auswahl einer geeigneten Startlösung ist für die Stabilität des Simulationsprogramms von Vorteil. Deswegen werden die Eingangsparameter und Simulationsergebnisse aller Berechnungen gespeichert. Vor dem Beginn einer neuen Simulation werden die neuen Eingangsparameter mit allen gespeicherten verglichen. Die Lösung mit den ähnlichsten Parametern wird als geeignete Startlösung ausgewählt.

7.3 Simulationsergebnisse

7.3.1 Eingabeparameter für die Simulation

Zur Analyse des Brennprozesses von Kalkstein in mischgefeuerten Schachtöfen wurde ein Referenzofen mit einem inneren Durchmesser von 4 m und einer gesamten Schüttbetthöhe von 16 m verwendet. Die angenommenen Werte für die Simulation

sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst. Der Ofendurchsatz des Kalksteins beträgt 180 t/d. Es wird angenommen, dass der Kalkstein trocken ist. Der Kalkstein besteht aus 95 Gew.-% Kalziumkarbonat (CaCO_3) und 5 Gew.-% Inerte. Der CO_2 -Anteil (Gewichtsverlust) beträgt somit 41,8 Gew.-%. Die Verteilung der Partikelgröße wird in fünf Klassen von 55 mm bis 105 mm unterteilt. In der Tabelle 7-3 sind die Partikelklassen und die zugehörigen Durchmesser, Massenanteile und Massenströme des Kalksteines zusammengefasst. Der Sauter-Durchmesser dieses Kalksteines beträgt 80 mm. Der mittlere Lückengrad des Schüttbettes beträgt 0,42. Weiterhin liegt der Wärmeleitkoeffizient des Kalkes bei 0,6 W/(m·K) und der Emissionsgrad bei 0,4.

Tabelle 7-2: Angenommene Werte für die Simulation.

Ofen-abmessung	Schüttbetthöhe	16	m
	Innerer Durchmesser des Ofens	4	m
Verbrennungs-parameter	Brennstoffart	Koks	-
	Massenstrom des Brennstoffes	470	kg/h
	Heizwert des Brennstoffes	30,1	MJ/kg
Betriebs-parameter	Massenstrom des Kalksteines (Trocken)	180	t/d
	Volumenstrom der Verbrennungsluft	3800	$\text{m}^3_{\text{STP}}/\text{h}$
	Eintrittstemperatur des Kalksteines und des Kokes	10	$^{\circ}\text{C}$
	Eintrittstemperatur der Luft	30	$^{\circ}\text{C}$
Parameter der Steine	CO_2 -Anteil im Kalkstein (Y_{CO_2})	0,418	-
	Lückengrad im Schüttbett	0,42	-
	Wärmeleitkoeffizient des Kalkes	0,6	W/(m·K)
	Emissionsgrad des Kalkes	0,4	-

Der zugeführte Brennstoff ist Koks aus der Kokssorte 1 (Kapitel 6), der aus 90 Gew.-% Kohlenstoff und 10 Gew.-% Asche besteht. Somit besitzt dieser Koks einen Heizwert von 30,1 MJ/kg. Der Massenstrom des Kokes beträgt 470 kg/h. Somit beträgt das Massenverhältnis des Kokes zum Kalkstein 6,3 %. Das Volumenverhältnis beträgt hingegen 16 %, da die Dichte des Kokes mit 1050 kg/m^3 deutlich niedriger als die 2700 kg/m^3 von Kalkstein. In der Tabelle 7-4 sind die Partikelklassen und die zugehörigen Durchmesser, Massenanteile und Massenströme des Kokes zusammengefasst. Der Sauter-Durchmesser des Kokes beträgt 52 mm.

Weiterhin wird eine Luftzahl von 1,01 angenommen. Diese ergibt einen Volumenstrom der Luft von 3800 Nm³/h.

Tabelle 7-3: Angenommene Partikelgrößenverteilung des Kalksteins.

Partikelklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	55	67	80	92	105
Massenanteil	%	10	15	33	24	18
Durchsatz des Kalksteins	t/d	18	27	59,4	43,2	32,4

Tabelle 7-4: Angenommene Partikelgrößenverteilung des Koks.

Partikelklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	30	43	55	67	80
Massenanteil	%	6	30	32	18	14
Durchsatz des Koks	t/d	0,68	3,38	3,61	2,03	1,58

7.3.2 Temperaturprofile und Umwandlungsgrade

Abbildung 7-4 zeigt die berechneten Temperaturprofile des Gases und der Oberflächen des Kalksteins in vertikaler Richtung des Ofens. In der Abbildung 7-5 sind die axialen Profile der Kerntemperatur des Kalksteins für jede Klasse und die Gastemperatur dargestellt. Die zugehörigen Zersetzungsverläufe sind in Abbildung 7-6 erfasst. Zum besseren Verständnis stellt die horizontale Achse die vertikale Richtung dar. Die Koordinate 0 m ist die Oberseite des Schüttbettes. In Tabelle 7-5 sind charakteristische Werte der fünf Steinklassen aufgeführt. In der Tabelle 7-6 sind charakteristische Werte des Prozesses zusammengefasst.

Der Kalkstein wird von oben in den Ofen mit der Umgebungstemperatur von 10 °C geleitet. Die Steine werden in der Vorwärmzone erwärmt. Die kleineren Partikel heizen sich schneller auf als die größeren Partikel und erreichen somit die Zersetzungstemperatur nach ca. 1,8 m. Die Zersetzungstemperatur beträgt hier ca. 860 °C aufgrund der höheren Kohlendioxidkonzentration im Abgas. Danach steigt die Temperatur langsamer und erreicht ein Maximum von 1210 °C bei 5,1 m. Die Temperatur der Steine sinkt danach viel schneller als bei den anderen beiden Schachtöfen, da die Gesamtmenge der Luft von unten injiziert wird, was zu einem Gas zu Kalk Kapazitätsstromverhältnis von ca. zwei führt. Bei 8 m haben die Steine nur noch ca. 150 °C. Weiterhin kühlen sich die kleineren Partikel schneller ab als die

größeren Partikel. Während der Zersetzung sind jedoch die Oberflächentemperaturen der Steine nahezu gleich. Das liegt wie schon erläutert wurde daran, dass zwischen den Steinen ein sehr hoher Wärmeaustausch durch Strahlung stattfindet. Die kleinen Steine erhalten vom Gas erheblich mehr Wärme durch Konvektion als die großen Steine. Sie strahlen die Wärme jedoch sofort wieder an die größeren Steine ab. Große Steine zersetzen sich also in einer Polydispersen-Schüttung schneller als in einer Monodispersen-Schüttung. Kurz vor Ende der Zersetzung werden die höchsten Temperaturen erreicht. Die Kühlzone ist sehr lang. Bei 12 m ist die Temperatur aller Partikelgrößen mit 30 °C gleich der Eintrittstemperatur der Luft. Danach ändern sich die Temperaturen nicht mehr.

Die Kerntemperaturen der verschiedenen Klassen unterscheiden sich im Gegensatz zu den Oberflächentemperaturen erheblich voneinander. Gleichzeitig besteht eine sehr hohe Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern der Steine. Dies kann unterschiedliche Reaktivitäten der Steinklassen zur Folge haben. Die kleinste Klasse mit 55 mm erreicht die Zersetzungstemperatur zuerst und zwar nach 1,8 m und wird nach etwa 4,4 m zuerst zersetzt. Die Kerntemperatur steigt dann bis zur Oberflächentemperatur. Nach 4,8 m wird die 67 mm Klasse zersetzt. Die Kerntemperatur steigt dann wieder steil an. Entsprechend verhält sich die 80 mm Klasse. Hier ist die Gastemperatur noch im Anstieg begriffen und deutlich niedriger als der Maximalwert. Folglich erreicht die Kerntemperatur der 80 mm Klasse nicht so hohe Werte wie die kleineren Klassen. Die 92 und 105 mm Steine werden nicht mehr vollständig zersetzt und weisen einen Rest-CO₂-Gehalt von 1,14 % und 5,23 % auf. Der Kern dieser Steine weist deutlich geringere Temperaturen auf als der der anderen Steine. Der Kalkaustrag ist vom Durchsatz des Kalksteines und dem Rest-CO₂-Gehalt abhängig.

Weiterhin ist der Wärmeverlust durch die Wand 3,8 % des Primärenergieeintrags. Der ermittelte Druckverlust im simulierten Schüttbett beträgt nur 2 mbar. Das ofenfallende Produkt beträgt hier 106 t/d, wodurch sich ein spezifischer Energieverbrauch von 3,61 MJ/kg_{CaO}.

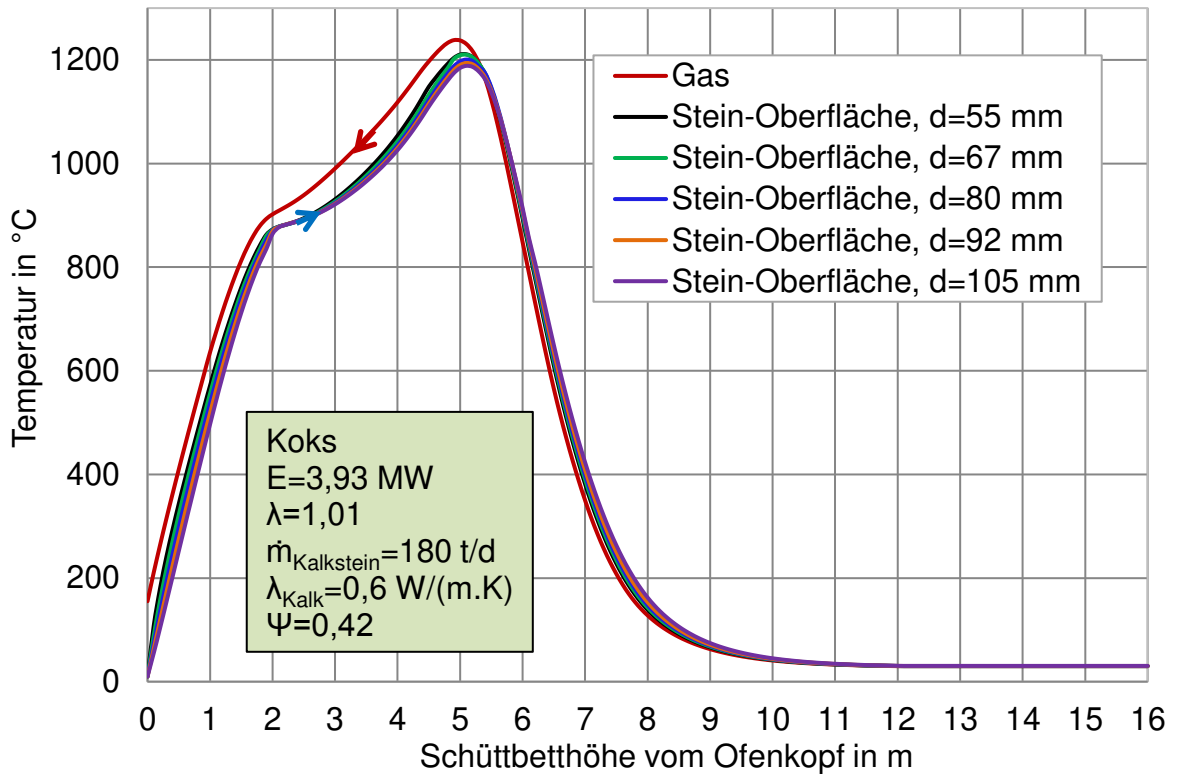


Abbildung 7-4: Temperaturprofile des Gases und der Oberflächen der Partikel.

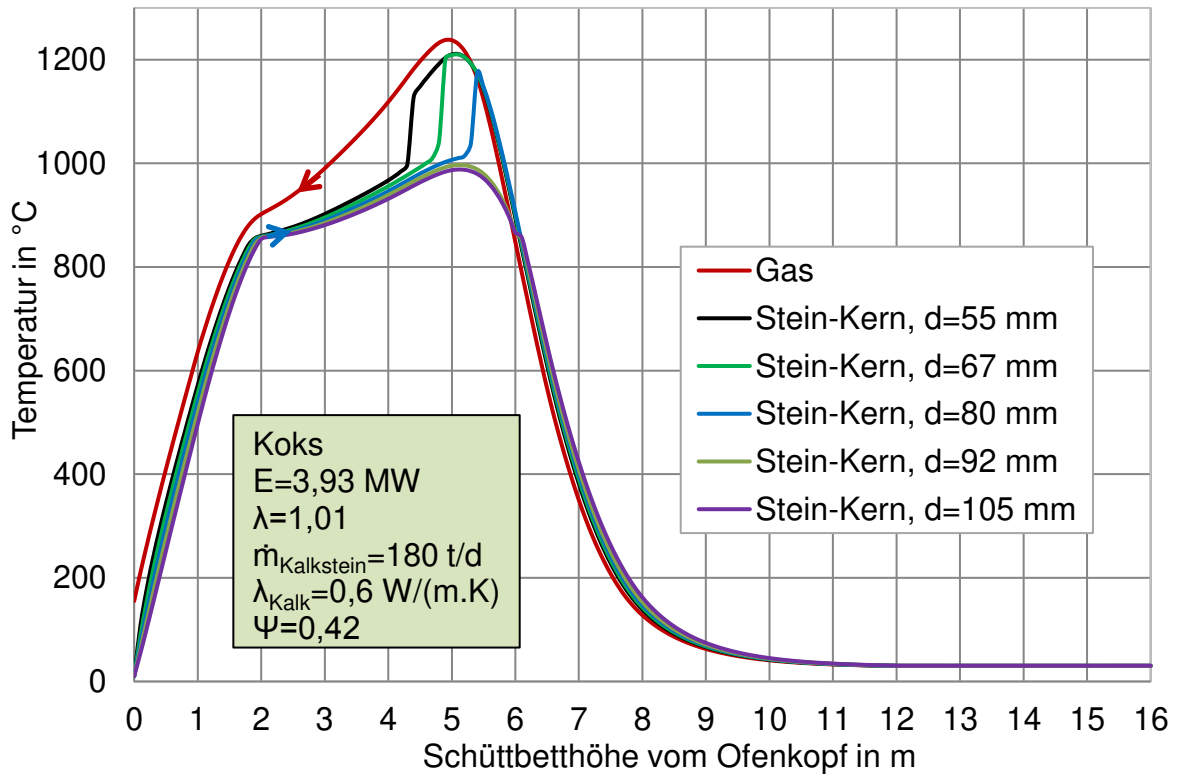


Abbildung 7-5: Temperaturprofile des Gases und der Kerne der Partikel.

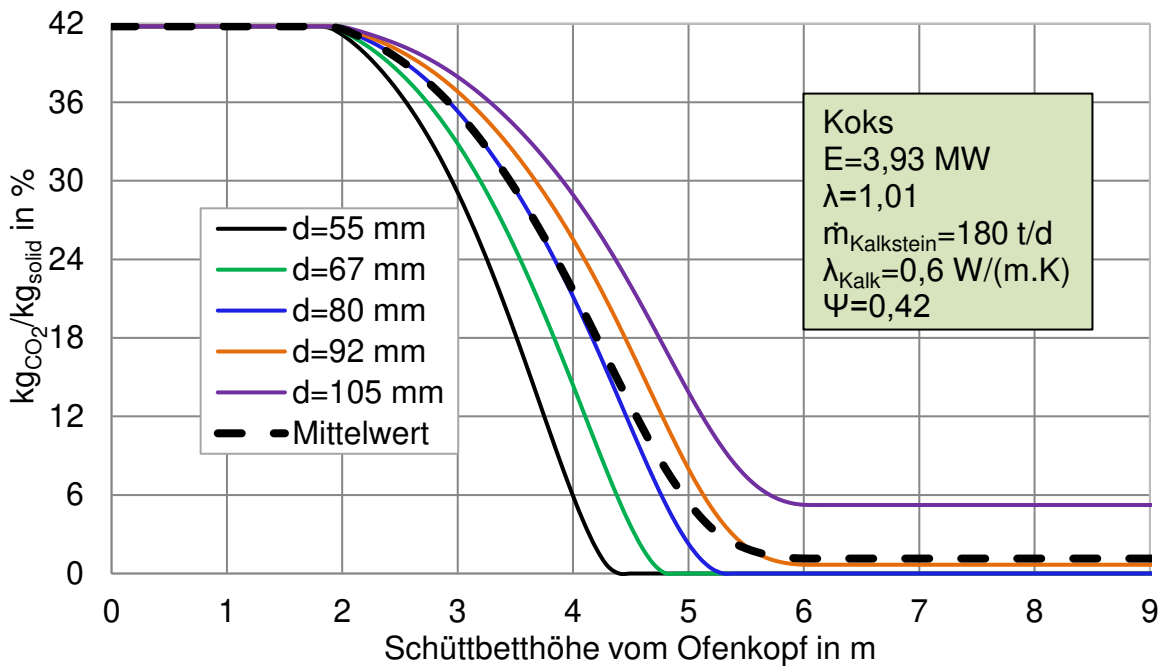


Abbildung 7-6: CO₂-Gehalt in den Steinen.

Tabelle 7-5: Charakteristische Werte der fünf Steinklassen.

Steinklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	55	67	80	92	105
Massenanteil	%	10	15	33	24	18
Durchsatz des Kalksteines	t/d	18	27	59,4	43,2	32,4
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,00	0,00	0,00	0,67	5,23
Zersetzungsgrad	%	100,0	100,0	100,0	99,1	92,3
Durchsatz des Kalkes	t/d	10,48	15,71	34,57	25,31	19,90
Austragtemperatur	°C	30	30	30	30	30
Max. Kerntemperatur	°C	1211	1210	1175	997	988
Max. Oberflächentemperatur	°C	1211	1210	1201	1194	1189

Tabelle 7-6: Charakteristische Werte des Prozesses.

Partikel- durchmesser	Kalkstein	mm	55-105
	Koks		30-80
Energiezufuhr	MW		3,94
Durchsatz des Kalksteines	t/d		180
Schüttbetthöhe	m		16
Rest-CO ₂ -Gehalt	%		1,14
Zersetzungsgrad	%		98,4
Kalkdurchsatz	t/d		106

Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}	3,21
	MJ/kg _{CaO}	3,61
Abgastemperatur	°C	155
Maximale Gastemperatur	°C	1238
Wärmeverlust durch die Wand	%	3,8
Druckverlust	mbar	2

Der Koks wird von oben in den Ofen mit dem Kalkstein geleitet. Es wird eine perfekte Verteilung des Kokses sowie des Kalksteines im Querschnitt angenommen. Abbildung 7-7 zeigt die berechneten Profile der Kerntemperatur des Kokses für jede Klasse und die Gastemperatur in vertikaler Richtung des Ofens. In Abbildung 7-8 sind die berechneten Temperaturprofile des Gases und der Oberflächen des Kokses erfasst. Die zugehörigen Abbrandverläufe sind in Abbildung 7-9 dargestellt. Die Kokspartikel werden in der Vorwärmzone schneller als die Kalksteinpartikel erwärmt, da der Koks eine kleinere Dichte als der Kalkstein besitzt. Die kleineren Partikel heizen sich schneller auf als die größeren Partikel und erreichen somit die Verbrennungstemperatur nach ca. 0,9 m. Nach der Zündung steigt die Temperatur erstmal langsam aufgrund des sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrucks im Gas. Auf dem Weg nach unten steigen der Sauerstoffpartialdruck im Gas und die Dicke der durch die fortschreitende Verbrennung entstehenden Ascheschicht. Dadurch steigt die Kerntemperatur ab ca. 2,3 m schneller. Kurz vor Ende der Verbrennung der 30 mm Kokspartikel erreicht die Kerntemperatur dieser Partikel ein Maximum von 1320 °C bei 4,8 m. Die Kerntemperatur sinkt dann bis zur Gastemperatur. Nach 4,9 m erreicht die Kerntemperatur der 43 mm Kokspartikel ihr Maximum von 1400 °C. Der Abbrandgrad dieser Partikel beträgt dabei ca. 87 %. Die vollständige Verbrennung dieser Partikel erfolgt erst bei 5,9 m. Danach sinkt die Kerntemperatur, da die Gastemperatur und die Verbrennungsgeschwindigkeit sinken. Durch die fortschreitende Verbrennung wird die Ascheschicht, der limitierende Faktor des Stoffübergangskoeffizienten, immer stärker und gleichzeitig die Oberfläche des Rest-Kokspartikels immer kleiner.

Die Kerntemperatur der 80 mm Kokspartikel erreicht ihr Maximum von 1450 °C nach 5,2 m. Der Abbrandgrad dieser Partikel beträgt dabei nur ca. 60 %. Die vollständige Verbrennung dieser Partikel erfolgt erst bei 7,8 m. An diese Stelle beträgt die

Lufttemperatur 180 °C. Die Oberflächentemperaturen der Kokspartikel sind niedriger als die Kerntemperaturen. Nach Ende der Zersetzung bei ca. 6 m brennen immer noch ca. 8 % der gesamten Koksmenge und erwärmen die von unten zugeführte Kühlluft. Das Gas wird auf dem Weg nach oben sowohl durch die Verbrennung als auch durch die Wärmeübertragung durch die Steine schnell erwärmt. Wenn die Gastemperatur die Oberflächentemperatur der Steine überschritten hat, wird Wärme vom Gas zur endothermen Zersetzungsreaktion übertragen. In der Zersetzungszone liegt die Gastemperatur etwas höher als die Oberflächentemperatur des Kalksteines und etwas niedriger als die Oberflächentemperatur des Kokses, da der konvektive Wärmeübergang in Schüttungen relativ groß ist. In der Vorwärmzone werden der Kalkstein und der Koks erwärmt. Die Gastemperatur sinkt und das Gas verlässt das Schüttbett mit einer Temperatur von 155 °C.

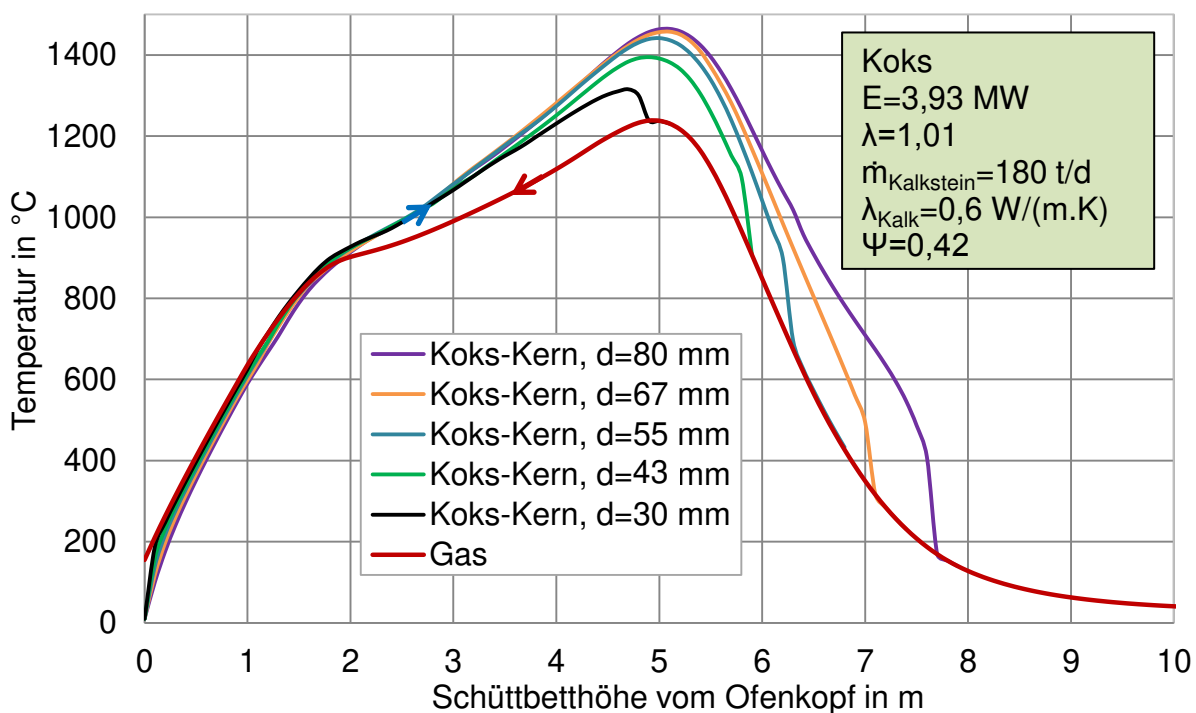


Abbildung 7-7: Temperaturprofile des Gases und der Kerne der Kokspartikel.

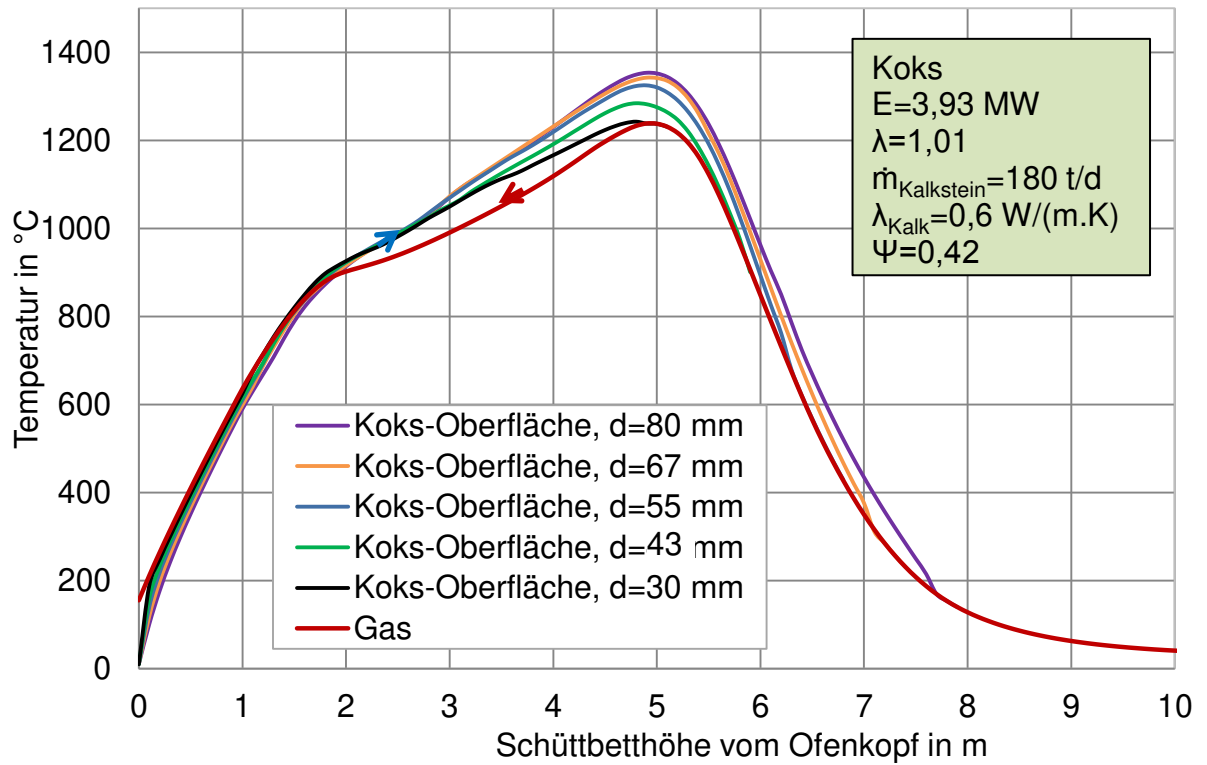


Abbildung 7-8: Temperaturprofile des Gases und der Oberfläche der Kokspartikel.

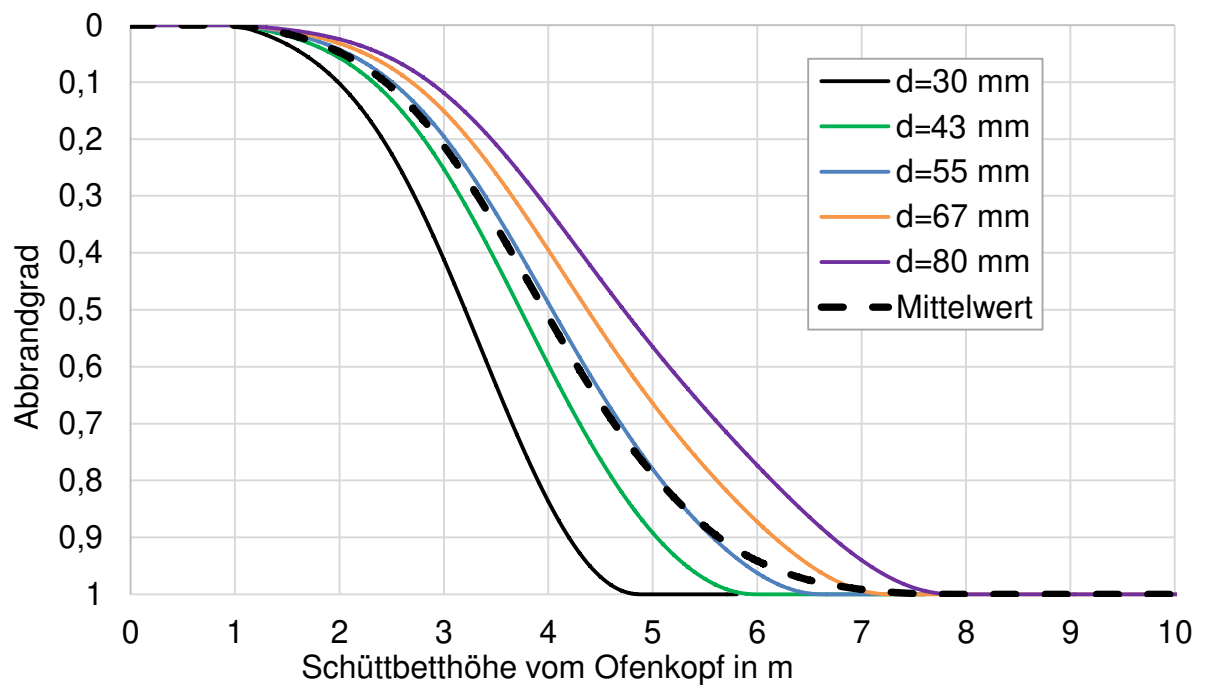


Abbildung 7-9: Abbrandgrade der Kokspartikel.

Durch die niedrige Wärmeleitfähigkeit der Asche von 0,35 W/m/K besteht eine sehr hohe Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern des Kokes. Diese Temperaturdifferenz ist höher je höher der Abbrandgrad bzw. je dicker die Ascheschicht der Partikel ist. Abbildung 7-10 zeigt die Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern des Kokes für jede Klasse in vertikaler Richtung des Ofens. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern der 30 mm Kokspartikel beträgt ca. 80 °C. Bei dem Kern der 80 mm Kokspartikel ist diese mit 275 °C deutlich höher.

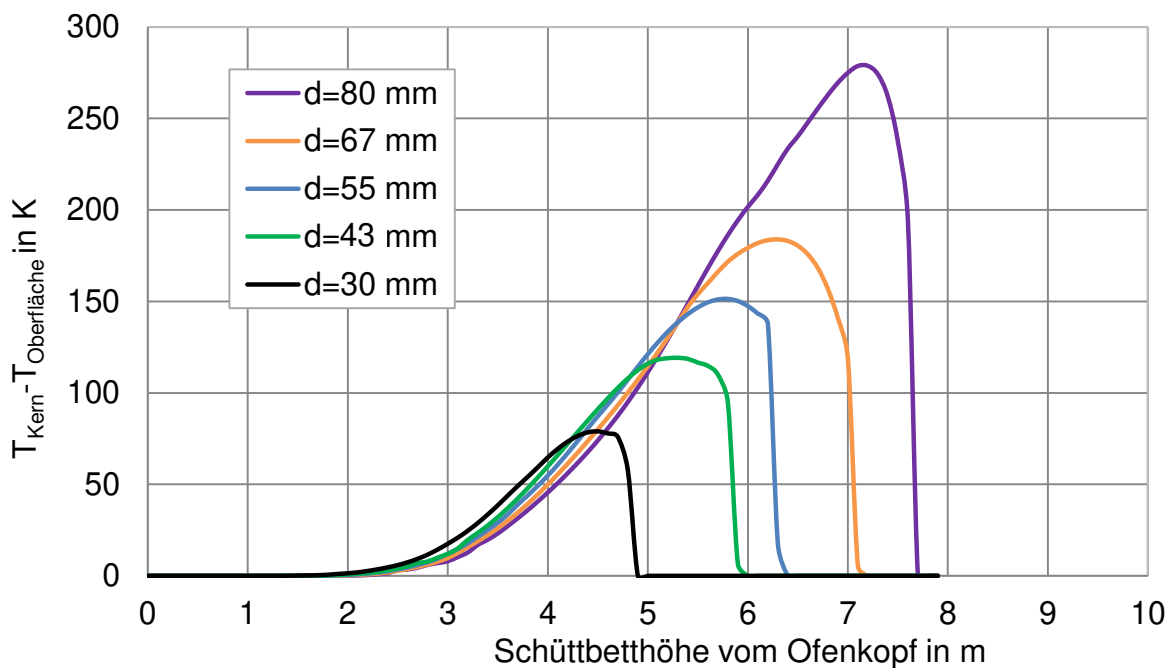


Abbildung 7-10: Differenz zwischen der Kern- und der Oberflächentemperatur der Kokspartikel.

Auf dem Weg nach unten sinken die Masse der Steine aufgrund der Zersetzung und die Masse des Kokes aufgrund der Verbrennung. Die Masse des Sauerstoffes wird auf dem Weg nach oben aufgrund der Verbrennung sinken. Hingegen wird die Masse des Kohlendioxids infolge der Verbrennung und der Zersetzung steigen. Die Masse des gesamten Gases wird auf dem Weg nach oben steigen. In Abbildung 7-11 ist die Änderung der Massenströme der Steine, des Kokes, des Sauerstoffes, des Kohlendioxids und des gesamten Gases entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens dargestellt.

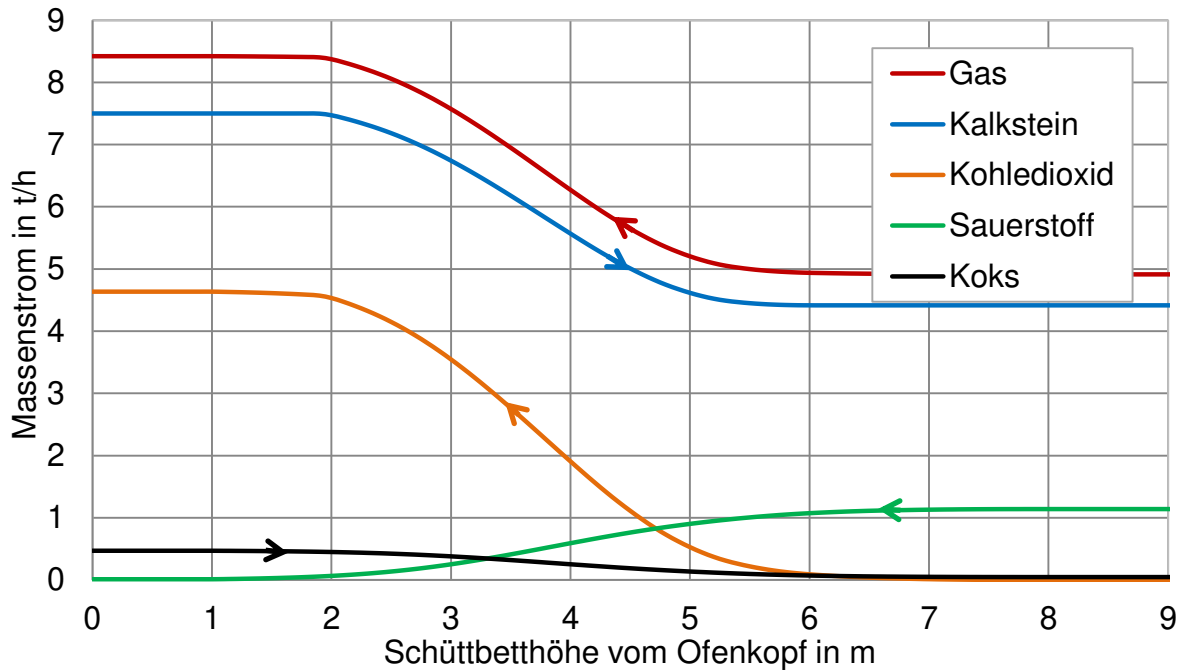


Abbildung 7-11: Massenströme entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens.

Die Zusammensetzung des Abgases ist in Tabelle 7-7 aufgeführt. Die Konzentrationen der Gaskomponente entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens sind in Abbildung 7-12 dargestellt. Die Konzentrationen sind in der Vorwärm- und Kühlzone konstant. Die Konzentration des Kohlendioxids im Abgas beträgt 43,6 %. Das Kohlendioxid aus der Verbrennung macht ca. 34 % des gesamten Kohlendioxids im Abgas.

Tabelle 7-7: Zusammensetzung des Abgases.

Abgaskomponente	%
CO ₂	43,6
H ₂ O	0,0
O ₂	0,2
N ₂	56,2

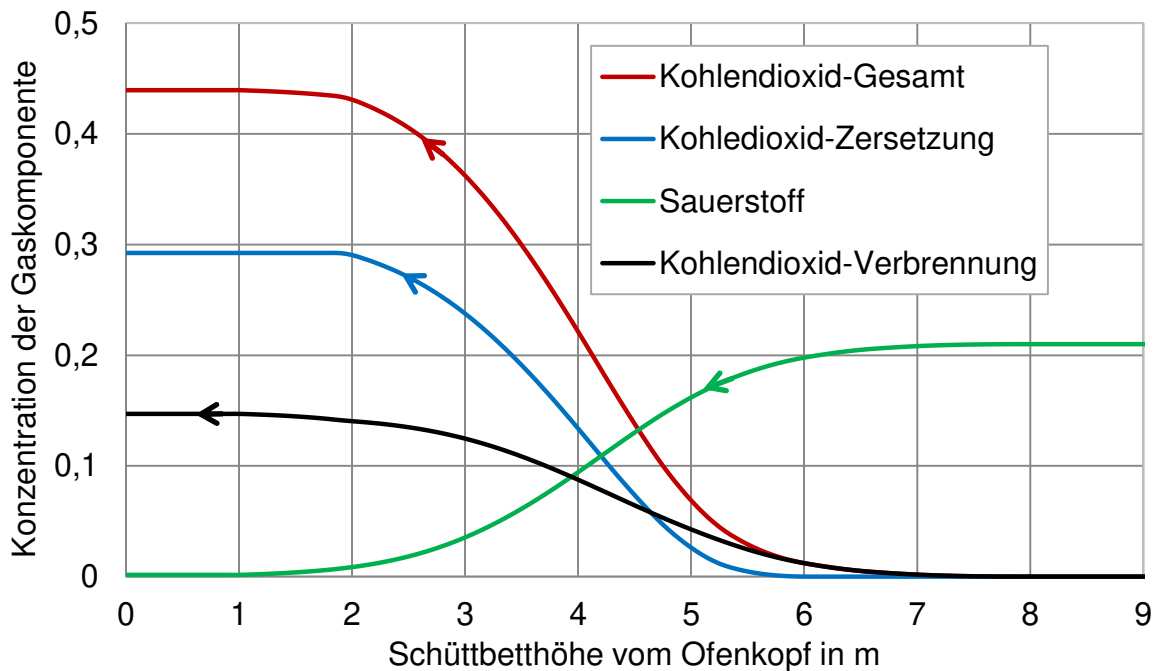


Abbildung 7-12: Die Konzentrationen der Gaskomponente entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens

7.3.3 Temperaturprofile und Umwandlungsgrad in einer Monodispersen-Schüttung

Zur Analyse des Einflusses der Partikelgrößenverteilung auf den Brennprozess von Kalkstein in einem mischgefeuerten Koksschachtofen wird der Prozess in demselben Schachtofen mit einer Monodispersen-Schüttung noch einmal berechnet. Alle Eingabeparameter wurden schon in der Tabelle 7-2 aufgeführt. Der Durchmesser der Kalksteinpartikel ist mit 80 mm gleich dem Sauter-Durchmesser der Partikelgrößenverteilung in der Tabelle 7-3. Der Durchmesser der Kokspartikel ist mit 52 mm gleich dem Sauter-Durchmesser der Partikelgrößenverteilung in der Tabelle 7-4. In Abbildung 7-13 sind die berechneten Temperaturprofile des Gases, der Oberfläche und des Partikelkerns des Kalksteins und des Kokses in vertikaler Richtung des Ofens dargestellt. Der Verlauf der Kurven entlang des Ofens ist ähnlich wie bei der Partikelgrößenverteilung. Die maximalen Temperaturen in der Monodispersen-Schüttung sind allerdings niedriger. In der Abbildung 7-14 werden die Abbrandgrad- und Zersetzungskurven der Monodispersen und der Polydispersen-Schüttung verglichen. In Tabelle 4-7 sind die charakteristischen Werte des Prozesses für die Monodispersen und Polydispersen-Schüttung aufgeführt. Der Rest-CO₂-Gehalt des

gesamten Austrages sinkt auf 0,7 %. Die großen Steine in der Schüttung sind schwieriger zu zersetzen und besitzen eine kleinere spezifische Oberfläche. Diese Steine verursachen den höheren Rest-CO₂-Gehalt im Austrag, verlängern die Zersetzungszone und erhöhen die Temperaturen. Die großen Kokspartikel in der Schüttung sind schwieriger zu verbrennen und besitzen eine kleinere spezifische Oberfläche. Diese Kokspartikel verlängern die Verbrennungszone um 1,2 m, verringern die Verbrennungsgeschwindigkeit am Ende der Verbrennungszone und sinken die Temperaturen. Aufgrund der umgekehrten Wirkung von Koks und Kalkstein auf die Temperaturen liegen die maximalen Gas- und Oberflächentemperaturen der Steine nur ca. 60 °C unter den maximalen Temperaturen in der Polydispersen-Schüttung.

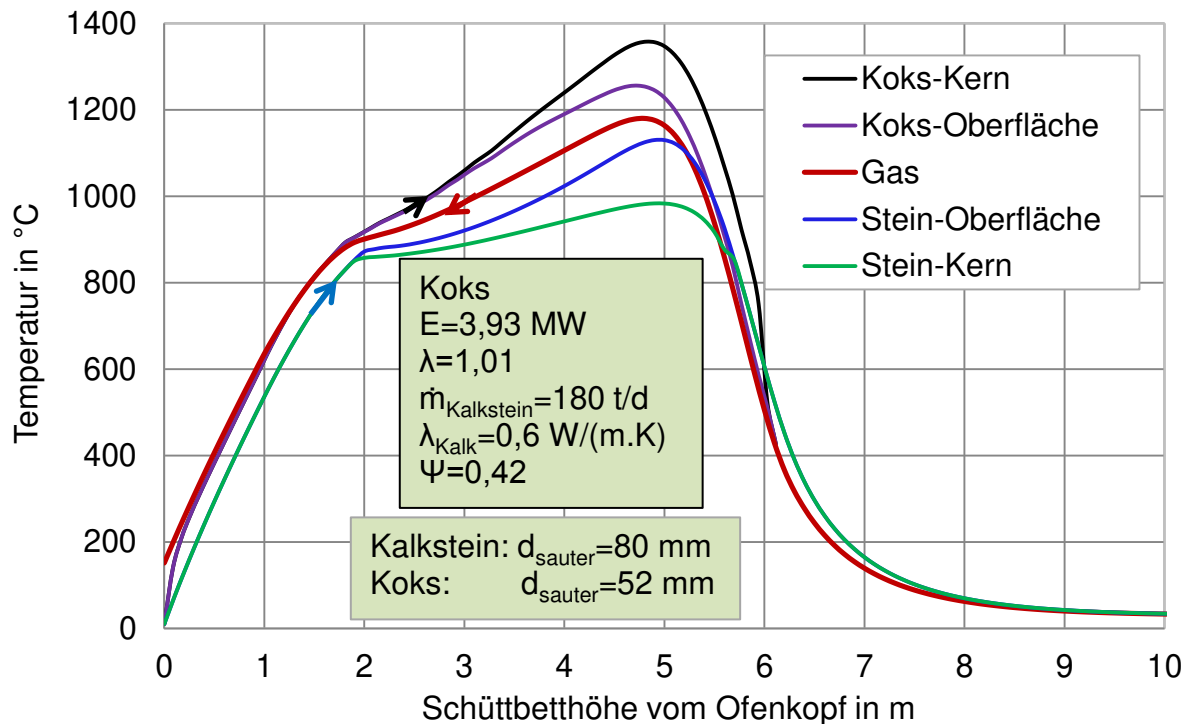


Abbildung 7-13: Temperaturprofile im mischgefeuerten Koksschachtofen mit einer Monodispersen-Schüttung

Um den Prozess im Normal-Schachtofen, insbesondere die maximalen Temperaturen und den Rest-CO₂-Gehalt, präzise simulieren zu können, muss die Partikelgrößenverteilung der Steine berücksichtigt werden. Daher wird der Einfluss der Parameter mit einer Polydispersen-Schüttung sowie der Einfluss der Änderung der Partikelgrößenverteilung auf den Prozess im Normalen-Schachtofen diskutiert.

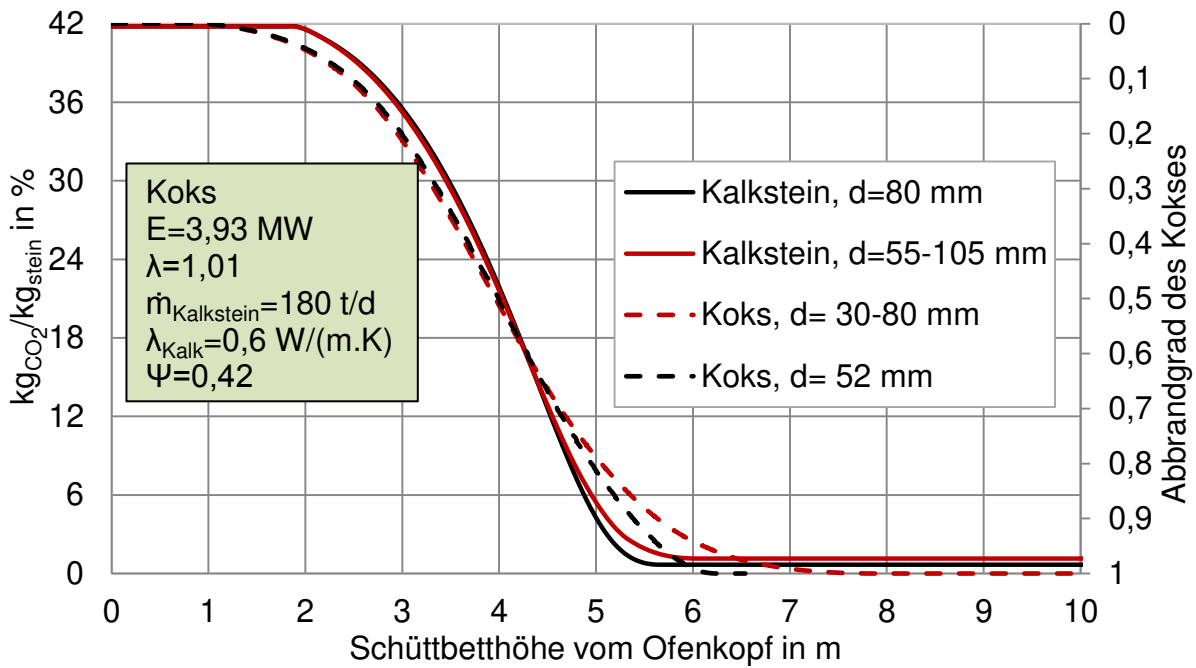


Abbildung 7-14: Vergleich der Abbrandgrad- und Zersetzungskurven der Monodispersen und der Polydispersen-Schüttung

Tabelle 7-8: Simulationsergebnisse der Monodispersen und der Polydispersen-Schüttung

Partikel-durchmesser	Kalkstein	mm	55-105	80
	Koks		30-80	52
Energiezufuhr		MW	3,94	3,94
Durchsatz des Kalksteines		t/d	180	180
Schüttbetthöhe		m	16	16
Rest-CO ₂ -Gehalt		%	1,14	0,7
Zersetzungsgrad		%	98,4	99,1
Kalkdurchsatz		t/d	106	105,5
Energieverbrauch		MJ/kg _{Kalk}	3,21	3,22
		MJ/kg _{CaO}	3,61	3,58
Abgastemperatur		°C	155	152
Maximale Gastemperatur		°C	1238	1180
Wärmeverlust durch die Wand		%	3,8	3,6
Druckverlust		mbar	2	2

7.4 Einfluss der Luftzufuhr

7.4.1 Überstöchiometrische Fahrweise des Koksschachtofens

Zur Analyse des Einflusses der Luftzufuhr auf den Brennprozess von Kalkstein in einem mischgefeuerten Koksschachtofen bei überstöchiometrischen Fahrweise werden zwei Fälle berechnet und die Ergebnisse diskutiert:

Fall 1: Die zugeführte Luftmenge in demselben Koksschachtofen wird um 4 % auf 3950 m³/h erhöht, somit beträgt die Luftzahl in diesem Fall $\lambda = 1,05$.

Fall 2: Die Energiezufuhr und die zugeführte Luftmenge werden erhöht, um den Rest-CO₂-Gehalt auf den gewünschten Wert von 1,1 % herabzusenken. Weiterhin beträgt hier die Luftzahl $\lambda = 1,05$.

In Abbildung 7-15 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Klasse des Kalksteins mit 55 mm dargestellt. In Abbildung 7-16 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. In Abbildung 7-17 sind die axialen Verläufe der Kerntemperaturen der größten Klasse des Kokes mit 80 mm dargestellt. Die Abbildung 7-18 zeigt die zugehörigen mittleren Abbrandverläufe. Zusätzlich werden in Abbildung 7-18 die aus dem Fall 2 berechneten Abbrandverläufe der größten Klasse mit 80 mm und der kleinsten Klasse mit 30 mm dargestellt. In allen Bildern sind strichpunktartig die Verläufe des Referenzfalles mitaufgeführt.

Zuerst werden die berechneten Ergebnisse des Falles 1 diskutiert. Mit zunehmender Luftzufuhr steigt die Verbrennungsgeschwindigkeit, da der Partialdruck des Sauerstoffes im Gas und die Gasgeschwindigkeit steigen. Die Verbrennungszone und die damit verbundenen Zersetzungszone werden in Richtung Ofenkopf verschoben. Die Koksverbrennung startet ca. 0,5 m unter dem Steinspiegel. Während die Gasmenge steigt, sinken die maximalen Gas-, Stein- und Kokstemperaturen. Aufgrund der höheren Gasmenge und der Verschiebung der Verbrennungszone nach oben, steigt die Abgastemperatur deutlich auf 273 °C und somit auch der damit verbundene Energieverlust. Der Rest-CO₂-Gehalt steigt auf 6 %.

Um den Rest-CO₂-Gehalt auf 1,1 herabzusenken, muss im Fall 2 bei gleichbleibender Luftzahl die Energiezufuhr um ca. 15 % von 3,93 MW auf 4,5 MW erhöht werden.

Diese entspricht einer Koksmenge von 537 kg/h. Somit erhöht sich die Schüttbettgeschwindigkeit minimal um ca. 1 cm/h. Mit zunehmender Brennstoffzufuhr steigt die Kokstemperatur und somit die Gastemperatur (hier nicht dargestellt) und die Steintemperatur. Dadurch beginnt die Zersetzung früher und es wird ein höherer Zersetzungsgrad erreicht. In Tabelle 7-9 sind die charakteristischen Simulationsergebnisse wiederum als Zahlenwerte angegeben. Der spezifische Energieverbrauch, die Abgastemperatur, die maximale Gastemperatur und die maximale Steintemperatur steigen mit der Brennstoffzufuhr. Die Gastemperatur erreicht ein Maximum von 1316 °C. Diese ist nur 80 K höher als bei dem Referenzfall. Hingegen ist beim Fall 2 die Gastemperatur 3 Meter unter dem Steinspiegel ca. 340 K höher. Die Abgastemperatur ist mit 358 °C erheblich hoch. Die Koksverbrennung startet ca. 0,35 m unter dem Steinspiegel. Die 30 mm Kokspartikel werden innerhalb von 2,8 m vollständig verbrannt. Die 80 mm Kokspartikel brauchen hingegen ca. 5 m.

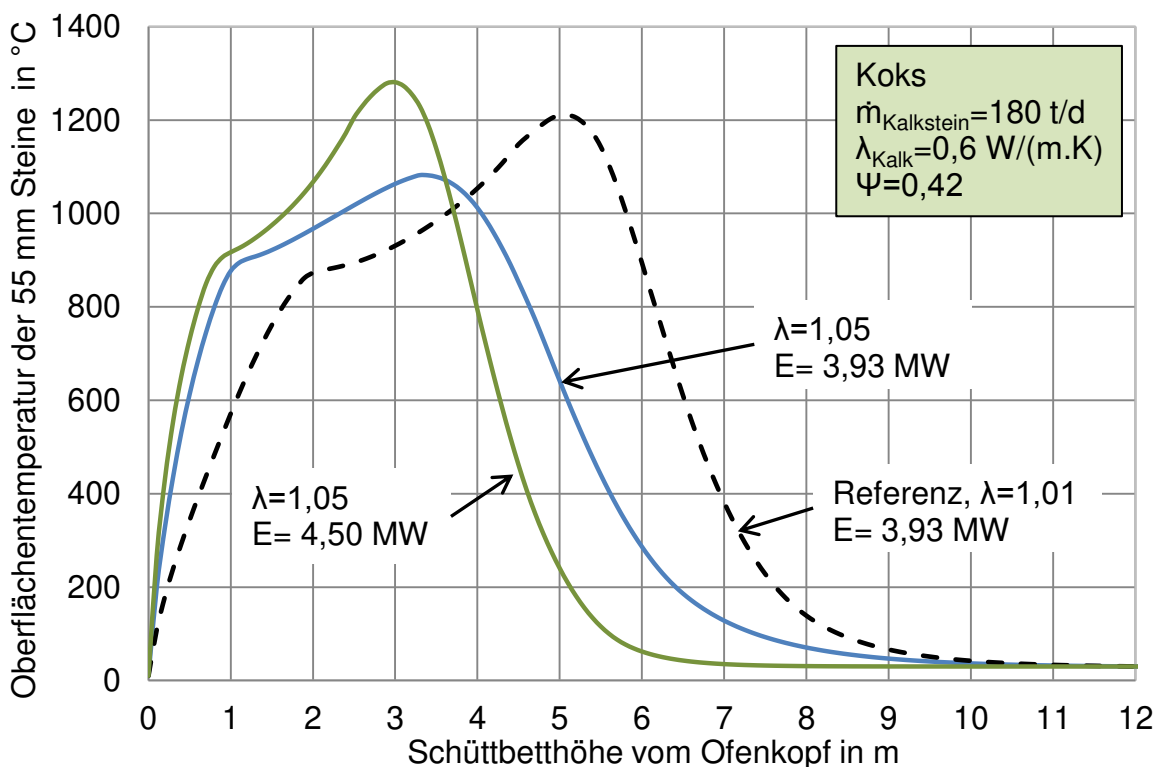


Abbildung 7-15: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf die Oberflächentemperatur der kleinsten 55 mm Steine.

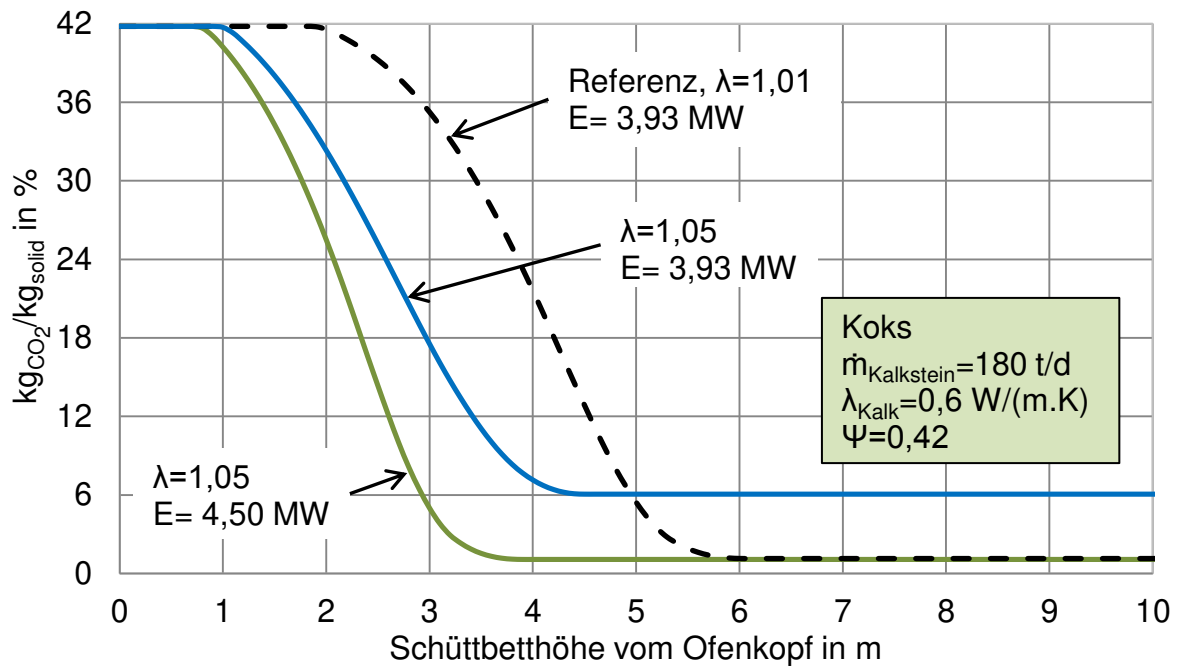


Abbildung 7-16: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den CO₂-Gehalt.

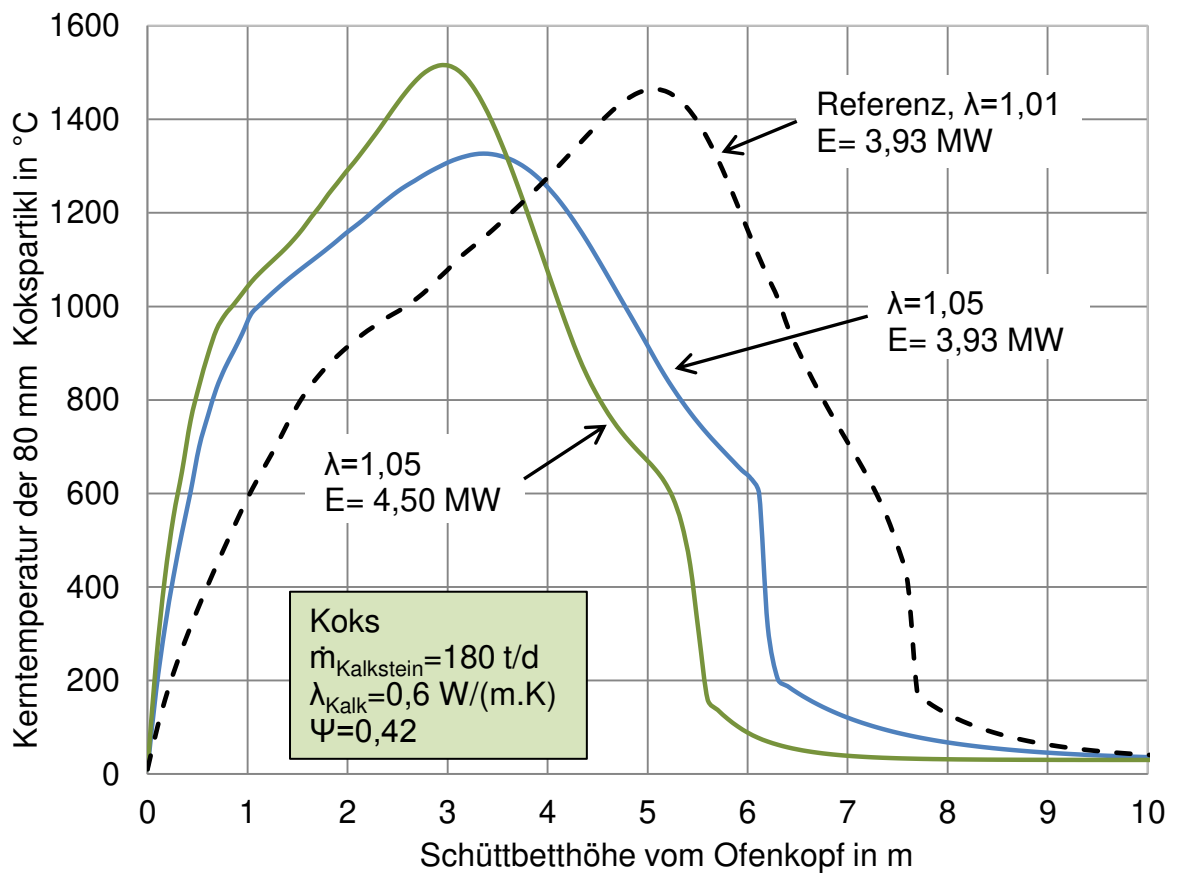


Abbildung 7-17: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf die Kerntemperatur der größten 80 mm Kokspartikel.

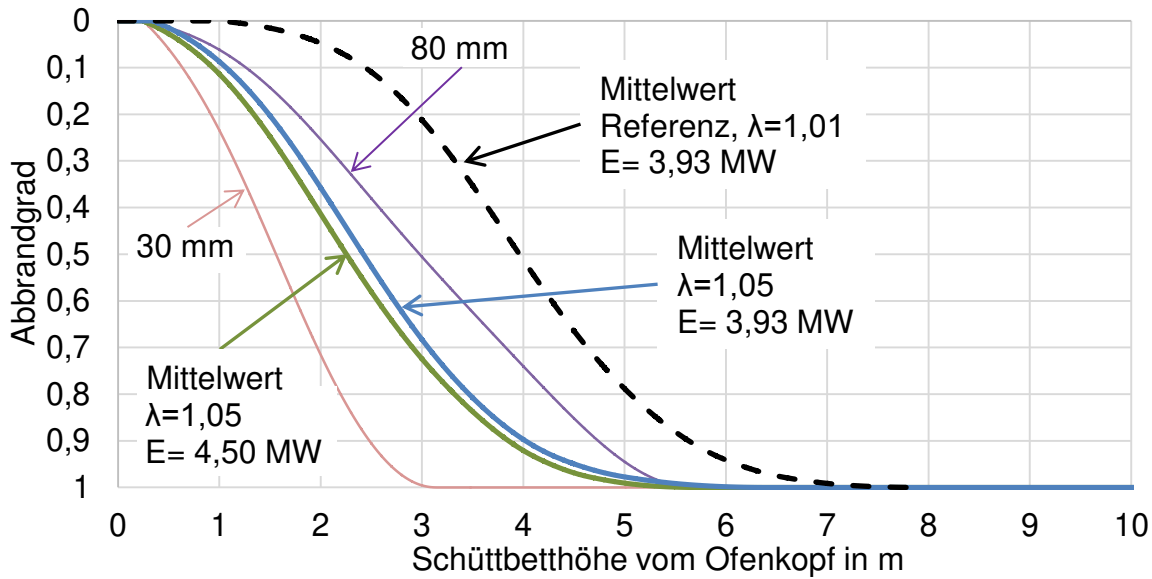


Abbildung 7-18: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den Abbrandgrad.

Tabelle 7-9: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr.

Partikel- durchmesser	Kalkstein	mm	55-105	55-105	55-105
	Koks		30-80	30-80	30-80
Energiezufuhr		MW	3,94	3,94	4,5
Luftzahl		-	1,01	1,05	1,05
Durchsatz des Kalksteines		t/d	180		
Rest-CO ₂ -Gehalt		%	1,14	6,1	1,14
Zersetzungsgrad		%	98,4	91,0	98,4
Kalkdurchsatz		t/d	106	111,5	106
Energieverbrauch		MJ/kg _{Kalk}	3,21	3,05	3,67
		MJ/kg _{CaO}	3,61	3,90	4,13
Abgastemperatur		°C	155	273	358
Maximale Gastemperatur		°C	1238	1112	1316
Wärmeverlust durch die Wand		%	3,8	3,3	2,8
Druckverlust		mbar	2	2	2
O ₂ -konzentration im Abgas		%	0,2	0,73	0,67
CO ₂ -konzentration im Abgas		%	43,6	41,4	40,6

7.4.2 Unterstöchiometrische Fahrweise des Koksschachtofens

Zur Analyse des Einflusses der Luftzufuhr auf den Brennprozess von Kalkstein in einem mischgefeuerten Koksschachtofen bei unterstöchiometrischen Fahrweise werden zwei Fälle, Fall 3 und Fall 4, berechnet und die Ergebnisse diskutiert:

Fall 3: Die zugeführte Luftmenge in demselben Koksschachtofen wird um 5 % auf 3600 m³/h verringert, somit beträgt die Luftzahl in diesem Fall $\lambda = 0,96$.

Fall 4: Die Energiezufuhr und die zugeführte Luftmenge werden erhöht, um den Rest-CO₂-Gehalt auf den gewünschten Wert von 1,1 % herabzusetzen. Weiterhin beträgt hier die Luftzahl $\lambda = 0,96$.

Um den Brennprozess von Kalkstein in einem mischgefeuerten Koksschachtofen bei unterstöchiometrischer Fahrweise zu erläutern, werden zuerst die berechneten Ergebnisse des Falles 3 diskutiert. In Abbildung 7-19 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperatur der kleinsten Klasse des Kalksteins mit 55 mm, der Kerntemperaturen der größten Klasse des Kokes mit 80 mm und die Gastemperatur dargestellt. Die Gastemperatur vom Referenzfall ist strichpunktartig mit aufgeführt.

Der Kalkstein wird von oben in den Ofen mit der Umgebungstemperatur von 10 °C geleitet. Die Steine werden in der Vorwärmzone erwärmt. Die Vorwärmzone wird deutlich länger, da der Massenstrom des Gases kleiner ist und die Verbrennung des Kokes aufgrund der Abwesenheit des Sauerstoffes erst später startet. Die Kalksteine erreichen die Zersetzungstemperatur erst nach ca. 9,2 m. Danach steigt die Temperatur langsamer und erreicht ein Maximum von 1085 °C bei 11,8 m. Danach sinkt die Temperatur der Steine. Die Austragtemperatur beträgt ca. 40 °C.

Der Koks wird mit dem Kalkstein von oben in den Ofen geleitet. Die größte Klasse des Kokes mit 80 mm wird in der Vorwärmzone bis zu einer Temperatur von ca. 700 °C genauso schnell wie die kleinste Klasse des Kalksteins mit 55 mm erwärmt. Bei 700 °C startet die Boudouard-Reaktion und die Kokstemperatur liegt unter der Kalksteintemperatur. Am Ende der Boudouard-Zone beginnt die Verbrennung des Kokes. Nach der Zündung steigt die Temperatur des Kokes über die Gas- und Kalksteintemperatur. Die Kerntemperatur der 80 mm Kokspartikel erreicht ihr

Maximum von 1350 °C nach 11,9 m. Die vollständige Verbrennung dieser Partikel erfolgt erst bei 14,6 m.

Nach Ende der Zersetzung bei ca. 12,8 m brennen immer noch ca. 8 % der gesamten Koksmenge und erwärmen die von unten zugeführte Kuhlufte. Das Gas wird auf dem Weg nach oben sowohl durch die Verbrennung als auch durch die Wärmeübertragung durch die Steine schnell erwärmt. Wenn die Gastemperatur die Oberflächentemperatur der Steine überschritten hat, wird Wärme vom Gas zur endothermen Zersetzungsreaktion übertragen. In der Zersetzungszone liegt die Gastemperatur etwas höher als die Oberflächentemperatur des Kalksteines und etwas niedriger als die Oberflächentemperatur des Kokses (hier nicht dargestellt), da der konvektive Wärmeübergang in Schüttungen relativ groß ist. In der Vorwärmzone werden der Kalkstein und der Koks erwärmt. Die Gastemperatur sinkt und das Gas verlässt das Schüttbett mit einer Temperatur von 75 °C.

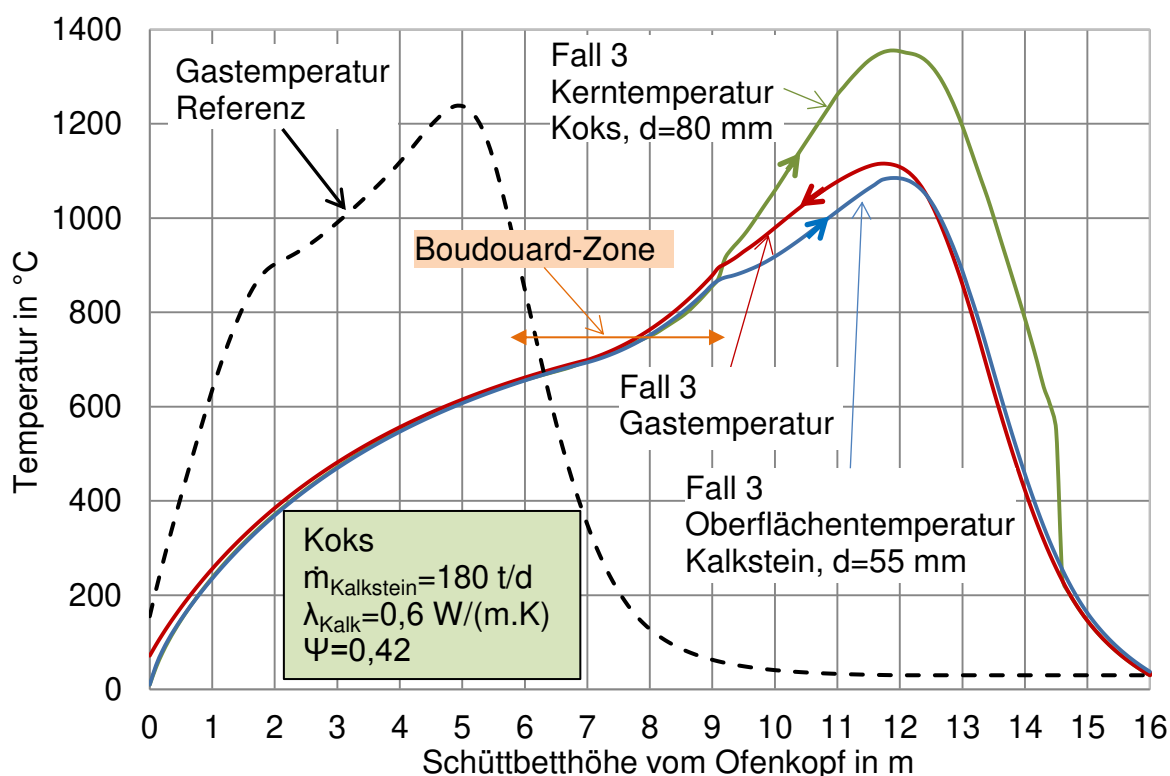


Abbildung 7-19: Temperaturprofile vom Fall 3.

Die den Fall 3 zugehörigen Umwandlungsverläufe sind in Abbildung 7-20 dargestellt. Am Ende der Boudouard-Zone hat die kleinste Klasse des Kokses mit 30 mm ca. 6 % ihrer Masse verloren. Hingegen hat die größte Klasse des Kokses mit 80 mm nur ca.

2 % ihrer Masse verloren. Der Koks hat insgesamt ca. 4 % seiner Masse in der Boudouard-Zone verloren. Diese Abnahme verursacht das Kohlenmonoxid im Abgas. Die Konzentrationen der Gaskomponente entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens sind in Abbildung 7-21 dargestellt. Die Konzentrationen sind in der Vorwärm- und Kühlzone konstant. Die Konzentration des Kohlendioxids erreicht am Ende der Boudouard-Zone mit 43 % ihr Maximum. Auf dem Weg nach oben verringert sich die Konzentration des Kohlendioxids und die Konzentration des Kohlenmonoxids steigt infolge der Boudouard-Reaktion. Die Konzentration des Kohlenmonoxids im Abgas beträgt ca. 1,2 %. Die Konzentration des Kohlendioxids im Abgas beträgt ca. 42,3 %.

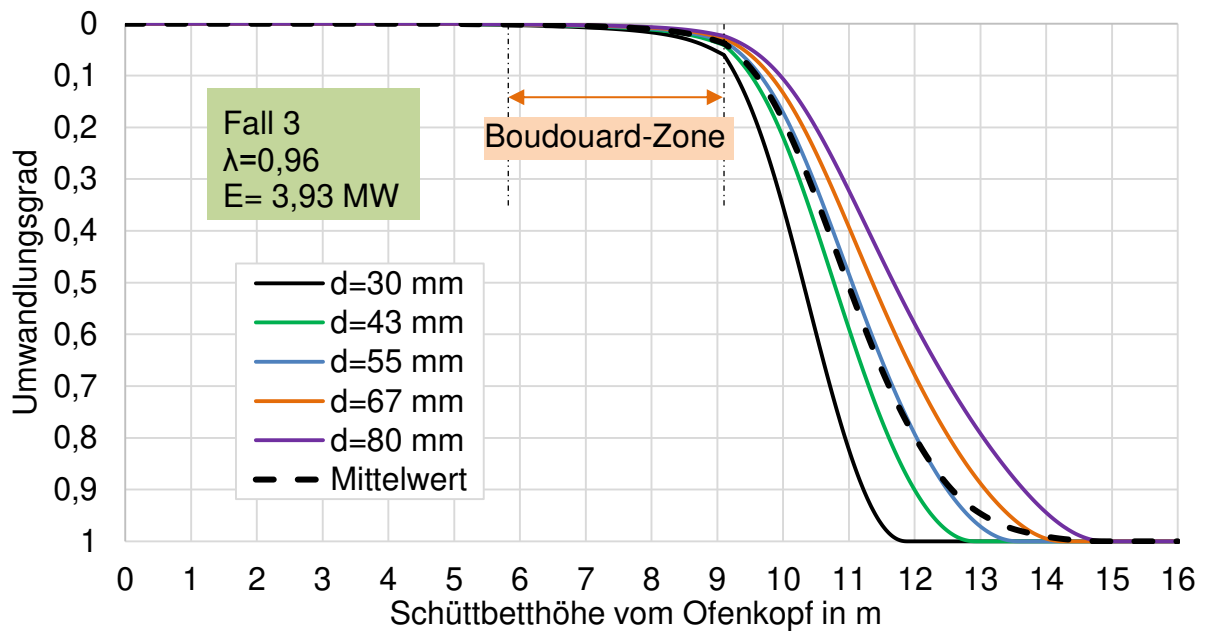


Abbildung 7-20: Umwandlungsgrade der Kokspartikel aus dem Fall 3.

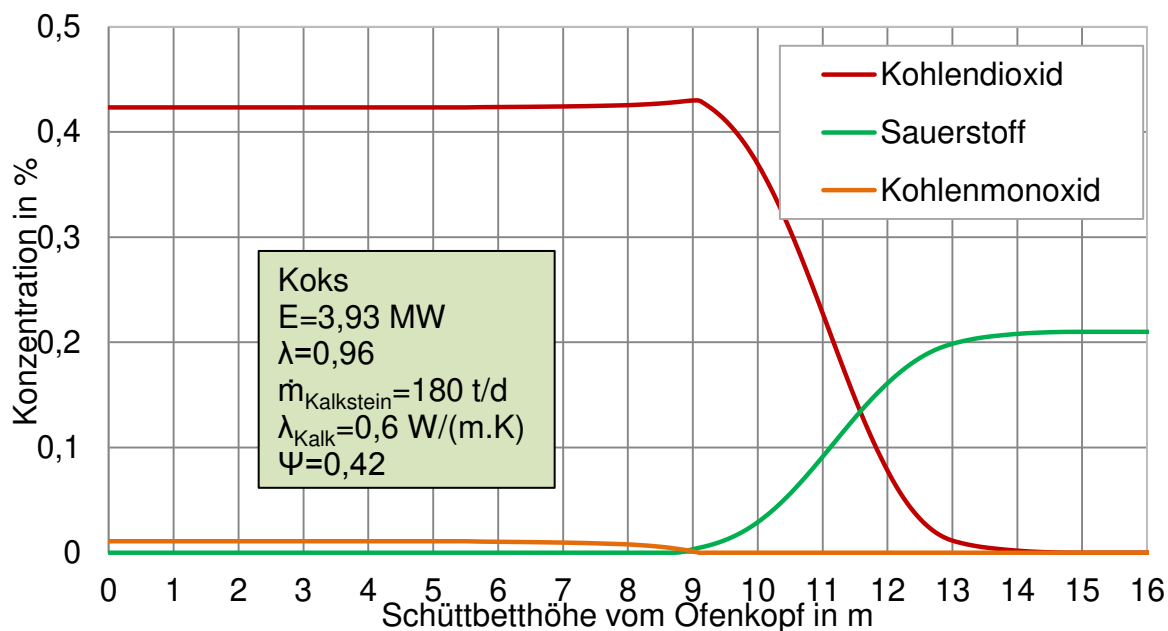


Abbildung 7-21: Die Konzentrationen der Gaskomponente entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens

In den folgenden Abbildungen werden die Ergebnisse der beiden Fälle 3 und 4 mit dem Referenzfall verglichen. In Abbildung 7-22 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Klasse des Kalksteins mit 55 mm dargestellt. In Abbildung 7-23 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. Die axialen Verläufe der Kerntemperaturen der größten Klasse des Kokses mit 80 mm sind in Abbildung 7-24 dargestellt. Die Abbildung 7-25 zeigt die zugehörigen mittleren Abbrandverläufe. In allen Bildern sind strichpunktartig die Verläufe des Referenzfalles mit aufgeführt.

Im Fall 3 steigen die Energieverluste erstens durch die Ofenwand, wegen der Verschiebung der Zonen auf 6,3 % und zweitens durch die CO-Konzentration im Abgas. Diese führten wiederum zu einem höheren Energieverbrauch und zu einem geringeren Kalzinierungsgrad. Der Rest-CO₂-Gehalt steigt auf 4,9 %.

Um den Rest-CO₂-Gehalt auf 1,1 % herabzusenken, muss im Fall 4 bei gleichbleibender Luftzahl der Energiezufuhr um ca. 10 % von 3,93 MW auf 4,28 MW erhöht werden. Dies entspricht einer Koksmenge von 513 kg/h. Somit erhöht sich die Schüttbettgeschwindigkeit minimal um ca. 1 cm/h. Mit zunehmender Brennstoffzufuhr

steigt die Kokstemperatur und somit die Gastemperatur (hier nicht dargestellt) und die Steintemperatur. Dadurch beginnt die Zersetzung früher und es wird ein höherer Zersetzungsgrad erreicht. In Tabelle 7-10 sind die charakteristischen Simulationsergebnisse wiederum als Zahlenwerte angegeben. Der spezifische Energieverbrauch, die Abgastemperatur, die maximale Gastemperatur und die maximale Steintemperatur steigen mit der Brennstoffzufuhr. Die Gastemperatur erreicht ein Maximum von 1265 °C. Diese ist nur 25 K höher als bei dem Referenzfall. Hingegen ist beim Fall 4 die Gastemperatur 5 Meter unter dem Steinspiegel ca. 500 K niedriger. Die Abgastemperatur ist mit 117 °C etwas niedriger als beim Referenzfall.

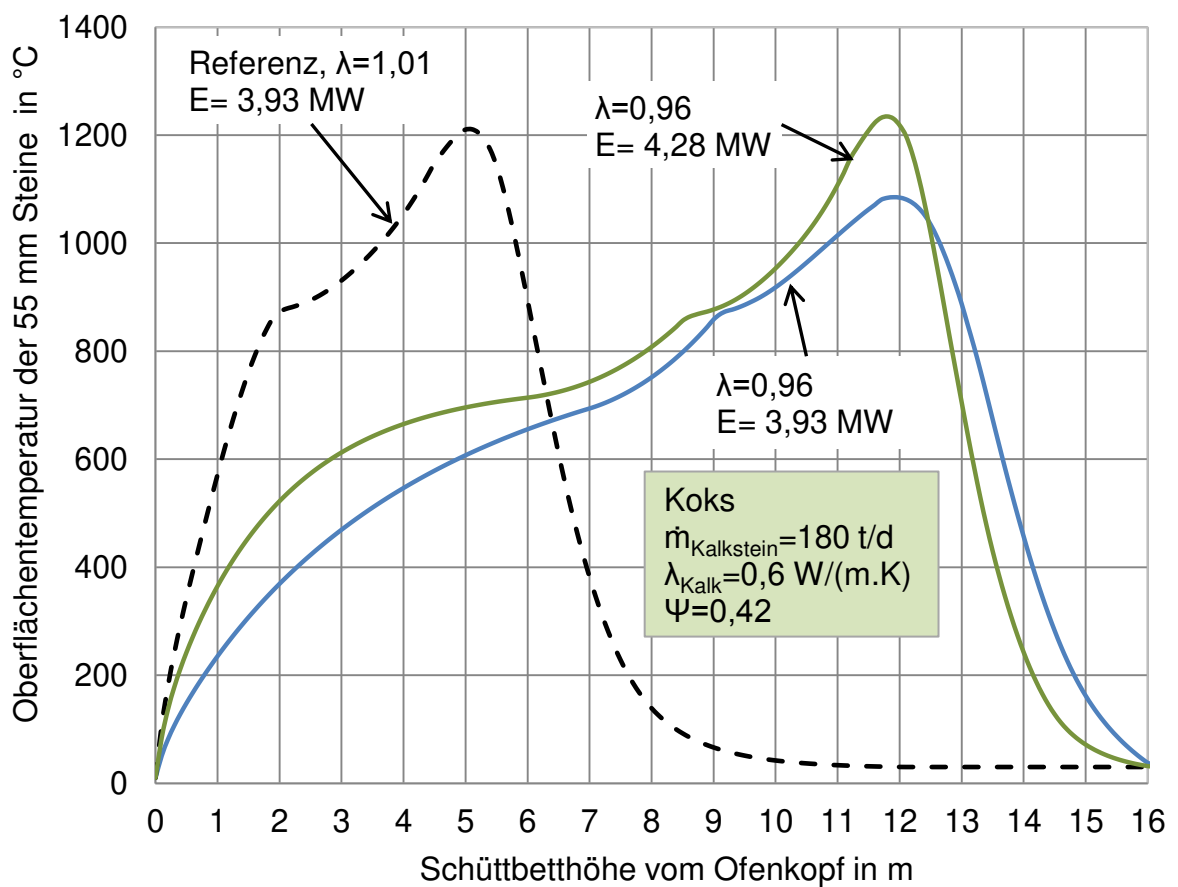


Abbildung 7-22: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf die Oberflächentemperatur der kleinsten 55 mm Steine.

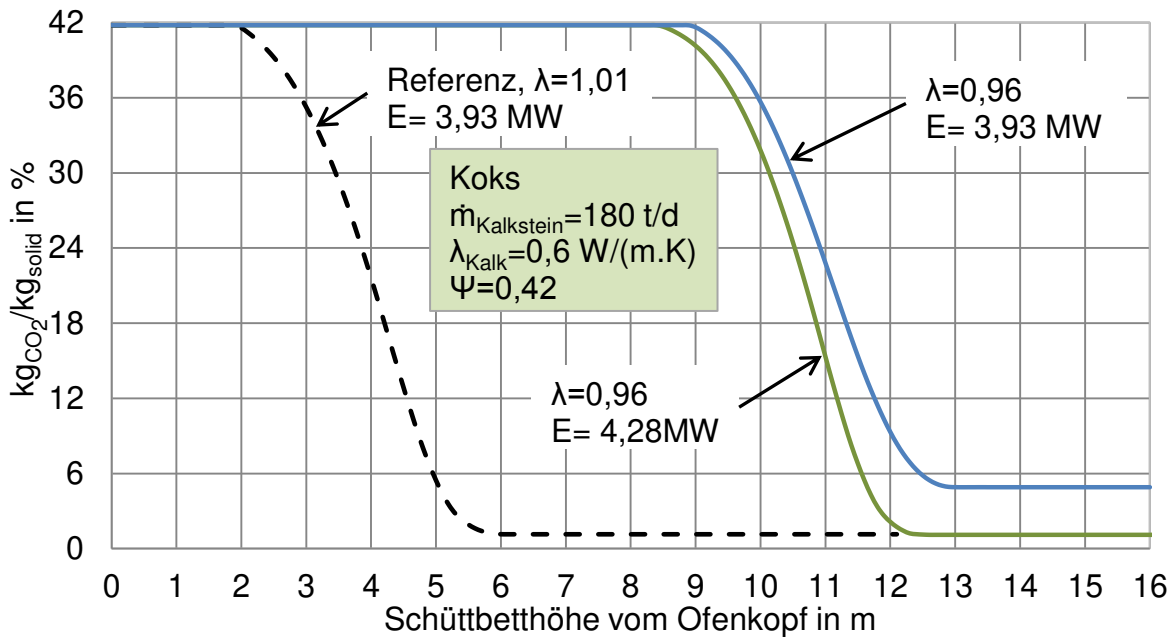


Abbildung 7-23: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den CO₂-Gehalt.

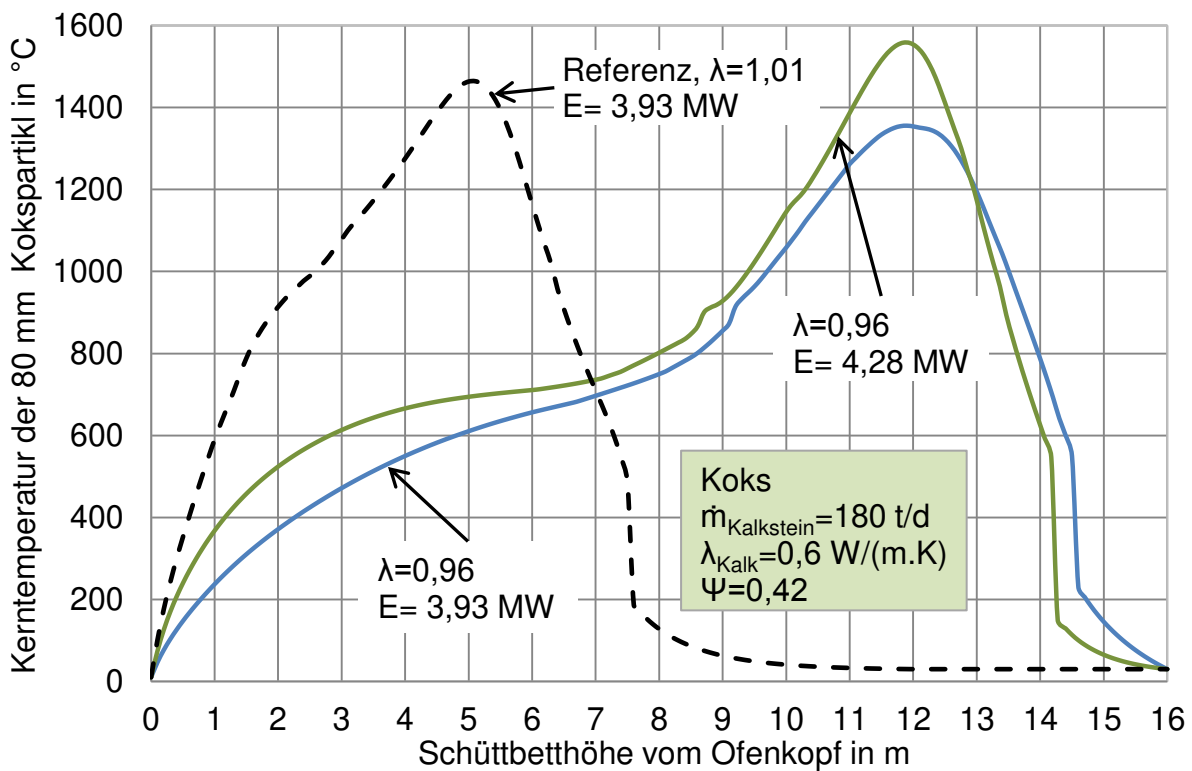


Abbildung 7-24: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf die Kerntemperatur der größten 80 mm Kokspartikel.

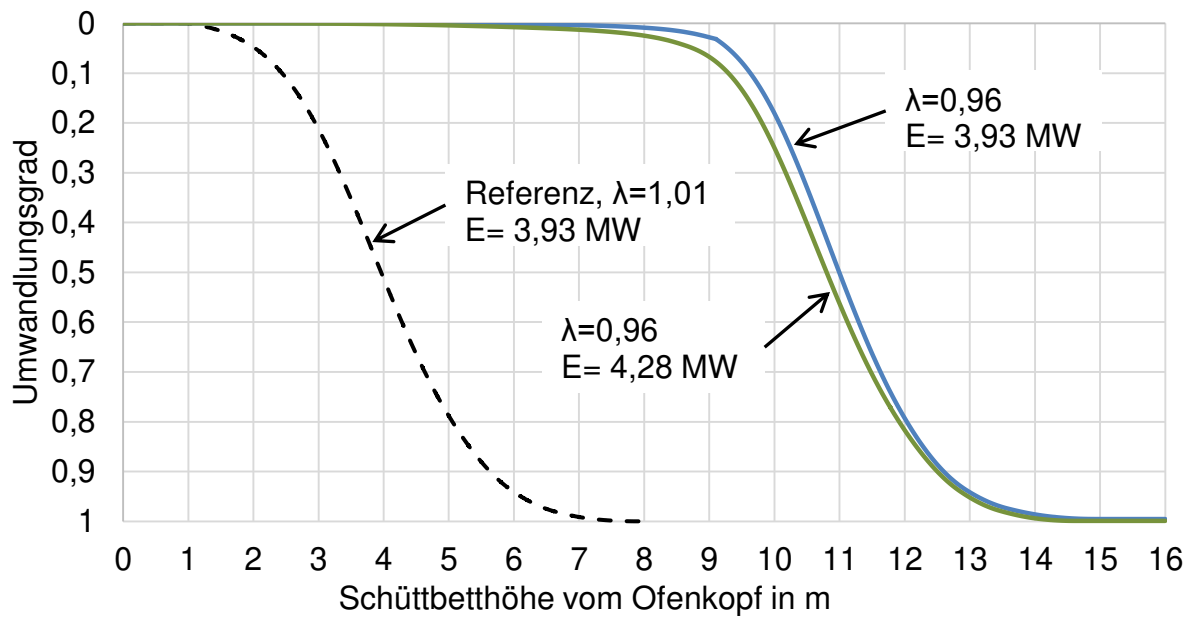


Abbildung 7-25: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den Umwandlungsgrad.

Tabelle 7-10: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr.

Partikel- durchmesser	Kalkstein	mm	55-105	55-105	55-105
	Koks		30-80	30-80	30-80
Energiezufuhr		MW	3,94	3,94	4,28
Luftzahl		-	1,01	1,05	0,96
Durchsatz des Kalksteines		t/d	180		
Rest-CO ₂ -Gehalt		%	1,14	4,9	1,14
Zersetzungsgang		%	98,4	92,8	98,4
Kalkdurchsatz		t/d	106	109,5	106
Energieverbrauch		MJ/kg _{Kalk}	3,21	3,09	3,50
		MJ/kg _{CaO}	3,61	3,83	3,92
Abgastemperatur		°C	155	72	117
Maximale Gastemperatur		°C	1238	1115	1265
Wärmeverlust durch die Wand		%	3,8	6,3	6,1
Druckverlust		mbar	2	3	4
O ₂ -konzentration im Abgas		%	0,2	0	0,0
CO ₂ -konzentration im Abgas		%	43,6	40,6	42,6

7.5 Einfluss der Erhöhung der Energiezufuhr bei gleichbleibender Luftzahl

Mit zunehmender Energie- und Luftzufuhr steigt der Massenstrom des Gases im Schachtofen. Aufgrund der höheren Gasmenge kann das Gas mehr Energie in Richtung Ofenkopf transportieren. Die Verbrennungszone und die damit verbundene Zersetzungszone werden in Richtung Ofenkopf verschoben.

Bei überstöchiometrischer Fahrweise des Koksschachtofens startet die Koksverbrennung nah dem Steinspiegel und die maximalen Temperaturen werden in Richtung Ofenkopf verschoben. Die Abgastemperatur erhöht sich erheblich.

Bei unterstöchiometrischer Fahrweise des Koksschachtofens wird zur Analyse des Einflusses der Erhöhung der Energiezufuhr bei gleichbleibender Luftzahl auf den Brennprozess von Kalkstein ein weiterer Fall, Fall 5, berechnet und die Ergebnisse diskutiert:

Fall 5: Die Energiezufuhr und die zugeführte Luftmenge des Falles 4 werden erhöht, um den Rest-CO₂-Gehalt auf null herabzusenken. Weiterhin beträgt hier die Luftzahl $\lambda = 0,96$.

In Abbildung 7-26 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Klasse des Kalksteins mit 55 mm aus den Fällen 3, 4 und 5 dargestellt. In Abbildung 7-27 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. Die Abbildung 7-28 zeigt die zugehörigen mittleren Umwandlungsverläufe des Kokes. In allen Bildern sind strichpunktartig die Verläufe des Referenzfalles mitaufgeführt.

Um den Rest-CO₂-Gehalt auf null herabzusenken, muss im Fall 5 bei gleichbleibender Luftzahl die Energiezufuhr um ca. 3,4 % von 4,28 MW im Fall 4 auf 4,42 MW erhöht werden. Dies entspricht eine Koksmenge von 530 kg/h. Mit zunehmender Brennstoffzufuhr steigt die Kokstemperatur und somit die Gastemperatur (hier nicht dargestellt) und die Steintemperatur. Dadurch beginnt die Zersetzung früher und es wird ein höherer Zersetzungsgrad erreicht. Die Kalksteine erreichen die Zersetzungstemperatur nach ca. 6,2 m. Danach steigt die Temperatur schnell und erreicht ein Maximum von 1830 °C bei 9,8 m. Dieses Maximum ist ca. 600 °C höher als beim Fall 4. Die Reaktivität des Kalkes ist von der Prozesstemperatur stark

abhängig. Eine höhere Temperatur bedeutet eine niedrigere Reaktivität. An dieser Stelle, bei 9,8 m, ist der Zersetzung auch beendet.

Der Koks wird mit dem Kalkstein von oben in den Ofen geleitet und die Boudouard-Reaktion startet nach ca. 2,5 m. Am Ende der Boudouard-Zone bei 6,3 m beginnt die Verbrennung des Kokes. Die Koksverbrennung startet nach der Zersetzung. Das Gas hat am Ende der Boudouard-Zone mehr Energie als für die Boudouard-Reaktion notwendig ist. Nach der Zündung steigt die Temperatur des Kokes (hier nicht dargestellt) sehr schnell und erreicht ein Maximum von ca. 2040 °C bei 9,8 m.

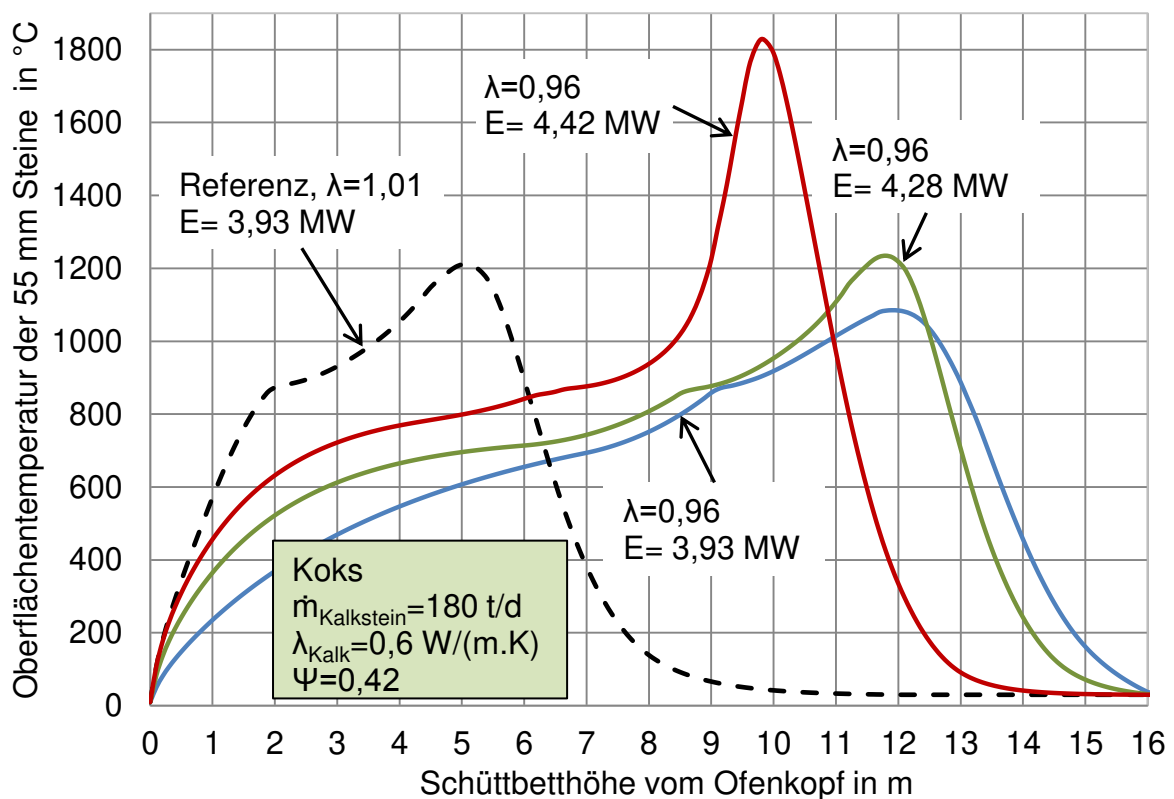


Abbildung 7-26: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf die Oberflächentemperatur der kleinsten 55 mm Steine.

Das Gas wird auf dem Weg nach oben sowohl durch die Verbrennung als auch durch die Wärmeübertragung durch die Steine schnell erwärmt. Nach Ende der Zersetzung bei ca. 9,8 m brennen immer noch ca. 31 % (bei Fall 4 sind nur 8%) der gesamten Koksmenge und erwärmen die von unten zugeführte Kühlluft auf ein Maximum von 1860 °C. In der Vorwärmzone werden der Kalkstein und der Koks erwärmt. Die Gastemperatur sinkt und das Gas verlässt das Schüttbett mit einer Temperatur von 151 °C.

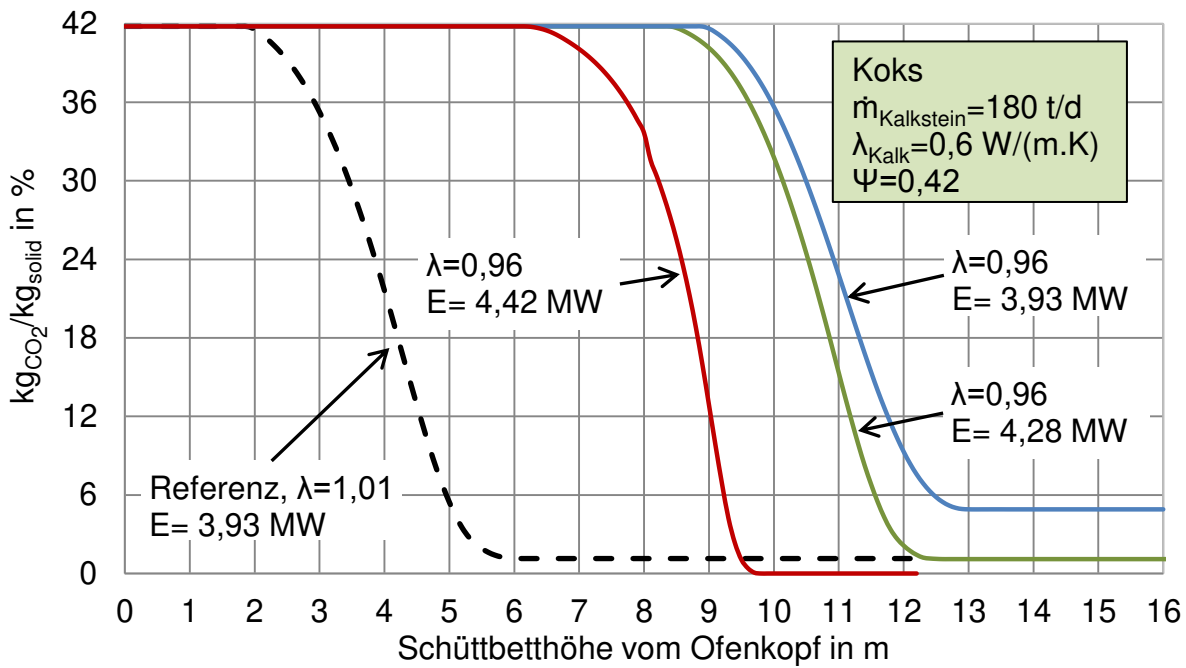


Abbildung 7-27: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den CO₂-Gehalt.

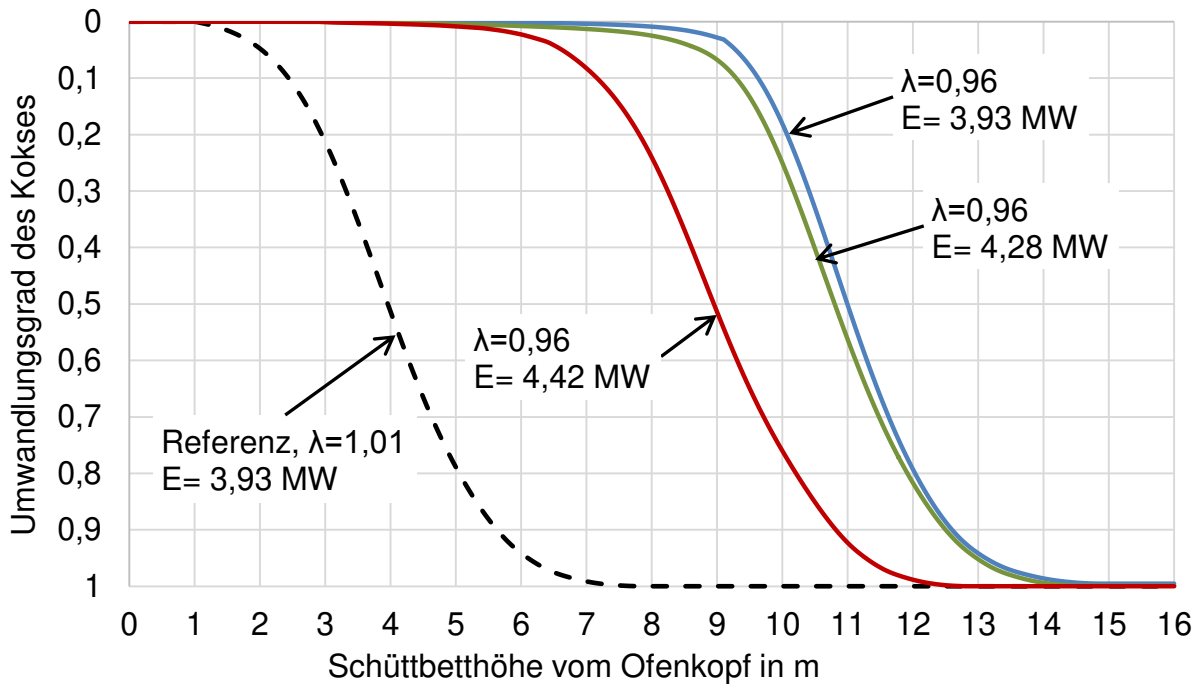


Abbildung 7-28: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den Umwandlungsgrad.

7.6 Einfluss der Herkunft des Kokses

Die Untersuchungen im Kapitel 6 haben gezeigt, dass Kokse unterschiedlicher Herkunft in ihrem Brennverhalten und ihrer Reaktivität voneinander abweichen. Der Abbrand von Koks wird sowohl von der Kinetik der chemischen Reaktion als auch von dem durch Diffusion bedingten Transport des Sauerstoffs bzw. Kohlendioxids an die Verbrennungsoberfläche gesteuert. Die Kinetik ist von der Temperatur abhängig. Die Diffusion hängt hingegen von der Temperatur, der Gasgeschwindigkeit und dem Partikeldurchmesser ab. Die Kinetik der Oxidation ist nur am Anfang im Temperaturbereich von 550 °C bis 850 °C von Bedeutung. Hingegen wird die Geschwindigkeit der Boudouard-Reaktion von der Kinetik gesteuert.

Bei überstöchiometrischer Fahrweise des Koksschachtofens spielt die Reaktivität des Kokses eine kleine Rolle, da die Temperaturen in der Vorwärmzone schnell ansteigen.

Bei unterstöchiometrischer Fahrweise des Koksschachtofens spielt die Herkunft des Kokses eine sehr wichtige Rolle, da die Temperaturen in der Vorwärmzone langsamer ansteigen und die Länge der Boudouard-Zone und somit die Position der Zersetzung und Verbrennungszone von der Kinetik des Kokses gesteuert wird. Zur Analyse des Einflusses der Herkunft des Kokses auf den Brennprozess von Kalkstein in einem mischgefeuerten Koksschachtofen bei unterstöchiometrischer Fahrweise wird der Fall 4 mit den Daten der Kokssorte 3 (siehe Kapitel 6) neu berechnet. In Abbildung 7-29 sind die mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. Die Abbildung 7-30 zeigt die zugehörigen mittleren Umwandlungsverläufe des Kokses. Kokssorte 3 besitzt eine niedrigere Reaktivität als Kokssorte 1. Die Boudouard-Reaktion startet erst ca. 0,5 m tiefer und die Boudouard-Zone ist ca. 1,5 m länger. Die Verbrennungszone ist somit um ca. 2 m in Richtung Ofenboden verschoben. Die Verbrennung des Kokses ist erst bei 15,3 m beendet. Der Kokssorte 2 regiert mit dem Kohlendioxid langsamer als Kokssorte 1 bzw. Kokssorte 3. Kommt Kokssorte 2 in diesem Koksschachtofen unter der Bedingungen von Fall 4 zum Einsatz, wird diese Kokssorte innerhalb der 16 m Schüttung nicht vollständig verbrannt.

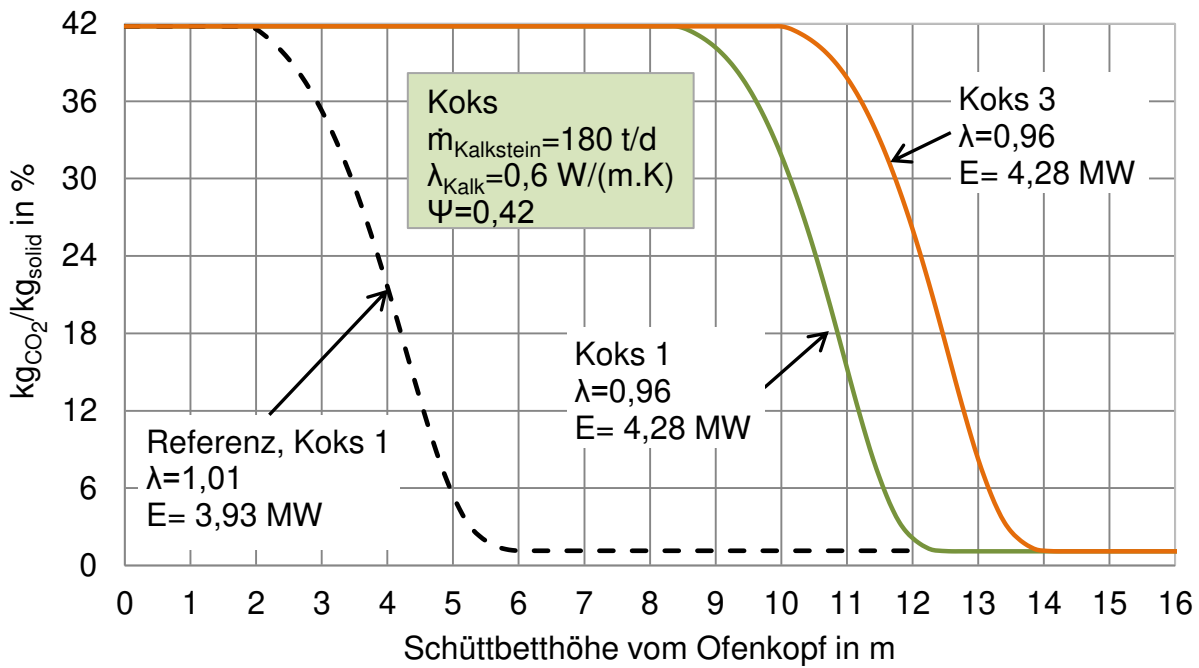


Abbildung 7-29: Einfluss der Herkunft des Kokes auf den CO₂-Gehalt.

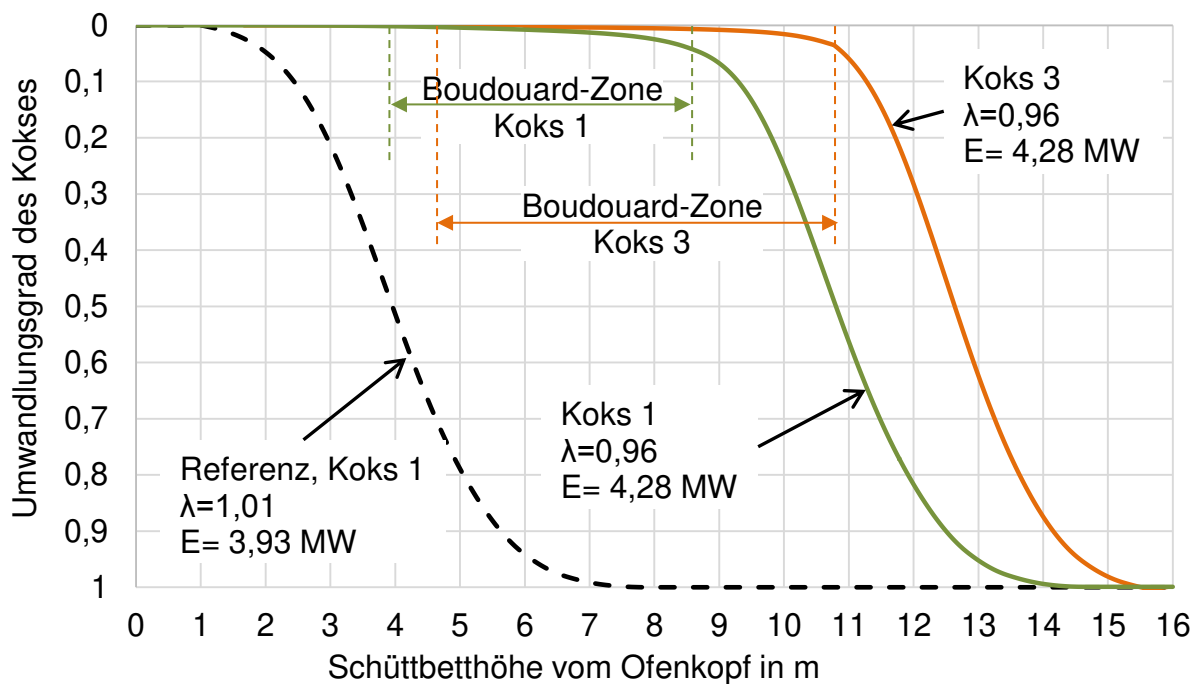


Abbildung 7-30: Einfluss der Herkunft des Kokes auf den Umwandlungsgrad.

Literaturverzeichnis

- [1] Lisa A. Lime. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2017. 98-99.
- [2] Marbun, B.: Kinetik der Hydratation von CaO und MgO, Dissertation, Technischen Universität Clausthal, 2006.
- [3] Shwertmann, T.: Untersuchung des Optimierungspotentials des Ringschachtofens zum Brennen von carbonatischem Gestein, Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, 2007.
- [4] Piringer, H.: Lime Shaft Kilns, Energy Procedia 120 (2017): 75-95.
- [5] E. T. Turkdogan, R. G. Olsson, H. A. Wriedt, and L. Darken, Calcination of Limestone, vol. 254. Society of Mining Engineers, 1973.
- [6] Lehmann, H., Wuhrer, J. & Lahl, W. : Das Brennverhalten von Kalksteinen aus unterschiedlichen geologischen Formationen. TIZ International 82 (1958b): 486-489.
- [7] Specht, E.: Wärme- und Stoffübertragung in der Thermoprozesstechnik - Grundlagen, Berechnungen, Prozesse, Essen: Vulkan-Verl., 2014.
- [8] Szekely, J., Evans, J.W, Sohn, H.Y.: Gas-Solid-Reactions, Academic press, New York 1976.
- [9] Kainer, H., Specht, E., Jeschar, R.: Die Porendiffusions-, Reactions- und Wärmeleitkoeffizienten verschiedener Kalksteine und ihr Einfluss auf die Zersetzungszeit, Cement Lime Gypsum, Vol. 39, pp. 214-219, 1986.
- [10] M. Silva, Experimental investigation of the thermophysical properties of new and representative materials from room temperature up to 1300 °C. Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2009.
- [11] E. T. Turkdogan, R. G. Olsson, H. A. Wriedt, and L. Darken, Calcination of Limestone, vol. 254. Society of Mining Engineers, 1973.
- [12] Sandaka, G.: Calcination behavior of lumpy limestones from different origins, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2015.
- [13] D. Hai Do, Simulation of Lime Calcination in Normal Shaft and Parallel Flow Regenerative Kilns, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2012.

- [14] C. Cheng, E. Specht, and G. Kehse, "Influences of the origin and material properties of limestone on its decomposition behaviour in shaft kilns." ZKG International, Vol. 60, no.1, pp. 51-61, 2007.
- [15] Specht, E.: Kinetik der Abbaureaktionen. Cuvillier Verlag, Göttingen, 1993.
- [16] M. Silva, E. Specht, and J. Schmidt, Thermophysical properties of limestone as a function of origin (Part 1): Specific heat capacities, II vol. 63, no. 2, pp. 55–62, 2010.
- [17] Landolt and Börnstein, Thermodynamic Properties of Inorganic Materials: Pure Substances, New Series. Berlin: Springer, 2002.
- [18] K. Hild and K. Mitt, Thermophysical Properties of Matter, Thermal Radiative Properties, Nonmetallic Solids, Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseld., 1932.
- [19] A. W. D. Hills, The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate, Chem. Eng. Sci., vol. 23, pp. 297–320, 1968.
- [20] W. Bauer, Bauer_wolfgang, II Universität Duisburg - Essen.
- [21] Jeschar, R.: Heat transfer in pelletizing with mixed feed. Archive für das Eisenhüttenwesen, 35, H.6, 1964
- [22] Schlünder, E.-U.: Heat transfer to packed and stirred beds from the surface of immersed bodies. Chem. Eng. Process. 18 (1984), S. 31/53.
- [23] Knebel, T., Schlünder, E.-U.: Retention of volatiles in contact drying combined with membrane separation. Chem. Eng. Process. 34 (1995), S. 219/27.
- [24] Ergun, S.: Fluid flow through packed columns, Chem. Eng. Prog. 48 (1952) 89–94.
- [25] Brauer, H.: Eigenschaften der Zweiphasen-Strömung bei der Rektifikation in Füllkörpersäulen. Dechema Monographien 37 (1960) 7–78.
- [26] Carman, P.C.: Fluid flow through granular beds, Trans. Inst. Chem. Eng. 15 (1937) S32–S48.
- [27] Lee, J.S. and Ogawa, K.: Pressure drop through packed bed, J. Chem. Eng. Jpn. 27 (1994) 691–693.
- [28] Wentz, C.A. and Thodos, G.: Pressure drops in the flow of gases through packed and distended beds of spherical particles, AIChE J. 9 (1963) 81–84.
- [29] Jones, D.P. and Krier, H.: Gas flow resistance measurements through packed beds at high Reynolds numbers, ASME J. Fluids Eng. (1983) 168–172.

- [30] Stankiewicz, A.: Reactive separations for process intensification: an industrial perspective [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2003, 42(3): 137-144.
- [31] Bebenati, R.F. and Brosilow, C.R.: Void fraction distribution in beds of sphere. *AIChE J.* 8, 1962, 359-361.
- [32] Zobel N, Eppinger T, Behrendt F, et al.: Influence of the wall structure on the void fraction distribution in packed beds [J]. *Chemical engineering science*, 2012, 71: 212-219.
- [33] Specht, E.: *Heat and Mass Transfer in Thermoprocessing*. Vulkan Verlag 2017.
- [34] Furnas, C.C.: Flow of gases through beds of broken solids, Bull. 307, U.S. Bureau of Mines, 1929.
- [35] Tsotsas, E.: *VDI Heat Atlas, 2nd Edition 2011*. Heat conduction and dispersion in packed beds. Vulkan Verlag.
- [36] Gary E. Mueller.: Radial void fraction distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers, *Powder Technology* 1992, 72(3):269 - 275.
- [37] de Klerk, A.: Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio. *AIChE J.* **49**(8), 2003, 2022-2029.
- [38] Lamb, D. E. and Wilhelm, R. H.: Effect of packed bed properties on local concentration and temperature patterns, *Ind. Eng. Chem. (fund)*, 2 (1963), pp 193.
- [39] Macrae, J. C. and Gray, W. A.: Significance of the properties of materials in the packing of real spherical particles, *British J. Appl. Phys.*, 12 (1961), pp 164.
- [40] Moallemi, H. A.: Predictive characterisation of packed bed structure, Ph. D. Thesis, University of Leeds, (1989).
- [41] Allen, K.G.; Von Backstrom, T.W.; Kroger, D.G.: Packed Beds of Rock for Thermal Storage, The First Southern African Solar Energy Conference (SASEC), Stellenbosch, 2012
- [42] Allen, K.G.; Von Backstrom, T.W.; Kroger, D.G.: Packed bed pressure drop dependence on particle shape, size distribution, packing arrangement and roughness. *Powder Technology* 246 (2013) 590-600
- [43] Allen, K.G., Von Backstrom, T.W.; Kroger, D.G.: Rock bed pressure drop and transfer: Simple design correlations. *Solar Energy* 115 (2015) 525-536

- [44] Hisieh, C. L.: Evaluating the energy performance of a lime kiln, *Tappi Journal*, Vol. 66, pp. 77- 79, 1983.
- [45] Zuideveld, P. L., Berg, P. J.: Design of lime shaft kiln, *Chemical Engineering Science* Vol. 26, pp. 875-883, 1970.
- [46] Schwertmann, T.: Thermodynamic aspects of the counterflow lime burning process (Part 1), *Cement Lime Gypsum*, Vol. 57, pp. 48-58, 2004.
- [47] Schwertmann, T.: Thermodynamic aspects of the counter flow lime burning process (Part 2), *Cement Lime Gypsum* Vol. 57, pp. 64-67, 2004.
- [48] Piringer, H.: Fuel gases with low calorific value for firing PFR lime shaft kilns, *Cement Lime Gypsum*, Vol. 56, pp. 66 - 72, 2003.
- [49] Lucian, P.: Lime production - The vertical process, *Pit and Quarry Journal*, Vol. 81, pp. 34 – 38, 1998.
- [50] Lang, G., Bao, C., Gao, S., Logan, R.L., Li, Y.: Study on the energy-saving technology of Chinese shaft calciners, *The Minerals, Metals & Materials Society, Wiley- VCH* 2011.
- [51] Senegacnik, A., Oman, J., Brane, S.: Analysis calcination parameter and temperature profile in an annular shaft kiln. Part 1: Theoretical survey, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 27, pp. 1467-1472, 2007.
- [52] Senegacnik, A., Oman, J., Brane, S.: Analysis calcination parameter and temperature profile in an annular shaft kiln. Part 2: Results of test, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 27, pp. 1473-1482, 2007.
- [53] T. Bluhm-Drenhaus, E. Simsek, S. Wirtz, and V. Scherer: A coupled fluid dynamic-discrete element simulation of heat and mass transfer in a lime shaft kiln. *Chemical Engineering Science*, vol. 65 (2010) pp. 2821-2834.
- [54] X. Zhiguo: Reduced model for flow simulation in the burner region of lime shaft kilns." Ph.D. dissertation, Otto von Guericke University, Magdeburg, 2010.
- [55] B. Krause, B. Liedmann, J. Wiese, S. Wirtz and V. Scherer: Coupled three dimensional DEM–CFD simulation of a lime shaft kiln—Calcination, particle movement and gas phase flow field. *Chemical Engineering Science* 134(2015) 834–849.
- [56] A. Bes: Dynamic process simulation of limestone calcination in normal shaft kilns. Ph.D. dissertation, Otto von Guericke University, Magdeburg, 2006.
- [57] D. Hai Do and E. Specht: Numerical simulation of heat and mass transfer of limestone decomposition in normal shaft kiln. *ASME/JSME 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference (AJTEC2011)* 2011, Honolulu, Hawaii, USA.

- [58] Hallak, B.; Herz, F.; Specht, E.; Kehse, G., Energy consumption and CO₂ content in the flue gas of normal shaft kilns: Part 1: Influence of the air excess number, ZKG International 11, pp. 60-66, 2014.
- [59] Hallak, B.; Herz, F.; Specht, E.; Kehse, G., Energy consumption and CO₂ content in the flue gas of normal shaft kilns: Part 2: Influence of the limestone quality and the process parameters, ZKG International 12, pp. 38-41, 2014.
- [60] Bes, A.; Specht, E.; Kehse, G.: Influence of the type of fuel on the energy consumption in lime burning. ZKG International, Vol. 60, 9/2007, pp. 84 – 93.
- [61] Silva, M.; Specht, E.; Schmidt, J.: Thermophysical properties of the limestone as a function of origin (Part 2), Calcination enthalpy and equilibrium temperature. ZKG International, Vol. 63, 6/2010, pp. 51–57.
- [62] B. Krausen et al.: 3D-DEM-CFD simulation of heat and mass transfer, gas combustion and calcination in an intermittent operating lime shaft kiln. International Journal of Thermal Sciences 117 (2017) 121-135.
- [63] D. Hai Do, E. Specht, G. Kehse, O. Schmid and S. Frank: Comparison of simulated and measured temperature profiles in PFR and RCE kilns, ZKG International 7, pp. 64-72, 2012.
- [64] L. D. Timothy, D. Froelich, A. F. Sarofim, and J. M. Beer: Characteristics of Single Particle Coal Combustion, Proc. Combustion Ins., vol. 19, pp. 1123–1130, 1982.
- [65] S. P. Musarra, T. H. Fletcher, S. Nicksa, and H. A. Dwyer: Heat and Mass Transfer in the Vicinity of a Devolatilizing Coal Particle, Combustion Sci. Tech., vol. 45, pp. 289–307, 1986.
- [66] N. C. Beck and A. N. Hayhurst: The Early Stages of the Combustion of Pulverized Coal at High Temperatures I: The Kinetics of Devolatilization, Combustion and Flame, vol. 79, pp. 47–74, 1990.
- [67] R. He, T. Suda, T. Fujimori, and J. Sato: Effects of Particle Sizes on Transport Phenomena in Single Char Combustion, Int. J. Heat Mass Transfer, vol. 46, pp. 3619–3627, 2003.
- [68] Yiannis A. Leventis, Kulbushan Joshi, Reza Khatami, Adel F. Sarofim: Combustion behavior in air of single particles from three different coal ranks and from sugarcane bagasse, Combustion and Flame 158 (2011) 452–465.
- [69] Robert Lewtak, Aleksandra Milewska, Application of different diffusion approaches in oxy-fuel combustion of single coal char particles, Fuel 113 (2013) 844–853.
- [70] X. Du, C. Gopalakrishnan, K. Annamalai: Ignition and combustion of coal particle streams. Fuel Volume 74, Issue 4, April 1995, Pages 487-494.

- [71] Y. Yuan, S. Li, G. Li, N. Wu and Q. Yao: The transition of heterogeneous–homogeneous ignitions of dispersed coal particle streams. *Combustion and Flame* 161 (2014) 2458–2468.
- [72] Chong Pyo Cho, Sangpil Jo, Ho Young Kim & Sam S. Yoon: Numerical Studies on Combustion Characteristics of Interacting Pulverized Coal Particles at Various Oxygen Concentration. *Numerical Heat Transfer, Part A*, 52: 1101–1122, 2007.
- [73] V. M. Gremyachkin: Kinetics of Heterogeneous Reactions of Carbon and Oxygen during Combustion of Porous Carbon Particles in Oxygen, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol.42, No.3, pp.254–263, 2006.
- [74] R. E. Mitchell, L. Ma, B. Kim: On the burning behavior of pulverized coal chars, *Combustion and Flame* 151 (2007) 426–436.
- [75] S. Wang, H. Lu, Y. Zhao, R. Mostofi, H. Y. Kim, and L. Yin: Numerical study of coal particle cluster combustion under quiescent conditions. *Chemical Engineering Science*, vol. 62, pp. 4336-4347, 2007.
- [76] Tiziano Maffei et al.: Experimental and modeling study of single coal particle combustion in O₂/N₂ and Oxy-fuel (O₂/CO₂) atmospheres. *Combustion and Flame* 160 (2013) 2559–2572.
- [77] V. Manovic, M. Komatina and S. Oka: Modeling the temperature in coal char particle during fluidized bed combustion. *Fuel*, vol. 87, pp. 905-914, 2008.
- [78] A. K. Sadhukhan, P. Gupta and R. K. Saha: Modeling and experimental studies on single particle coal devolatilization and residual char combustion in fluidized bed. *Fuel* 90 (2011) 2132–2141.
- [79] P. A. Bejarano and Y. A. Levendis: Single-coal-particle combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments. *Combustion and Flame* 153 (2008) 270–287.
- [80] R. Khatami et al.: Combustion behavior of single particles from three different coal ranks and from sugar cane bagasse in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres. *Combustion and Flame*, Volume 159 (2012) Pages 1253-1271.
- [81] Kehse, G., Zelkowski, J.: *Abbrandverhalten grobkörniger Kokse Messmethoden, Messergebnisse, Auswertung*. 20. Deutscher Flammentag (2001) 617-622.
- [82] J. Moon and V. Sahajwalla: Investigation into the Role of the Boudouard Reaction in Self-Reducing Iron Oxide and Carbon Briquettes. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS*, 37B (2006), 215-221.
- [83] A. S. Jayasekara et al.: The kinetics of reaction of a coke analogue in CO₂ gas. *Fuel* 154 (2015) 45–51.

- [84] Y. Yamazaki et al.: The Effect of Metallic Iron Particle on Coke-Matrix after Coke CO₂ Gasification Reaction. *Journal of Thermal Science and Technology* (2011) 278–288.
- [85] M. S. Ulzama: A theoretical analysis of single coal particle behavior during spontaneous devolatilization and combustion. Ph.D. dissertation, Otto von Guericke University, Magdeburg, 2007.
- [86] R. Zajdlik et al.: Experimental and modelling investigations of single coal particle combustion. *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1355-1361.
- [87] C. Chen and T. Kojima: Single char particle combustion at moderate temperature: effects of ash. *Fuel Processing Technology*, vol. 47 (1996) pp. 215-232.
- [88] Loison P, Foch P, Boyer A: *Coke quality and production*. London: Butterworth & Co Press; 1989. Von The kinetics of reaction of a coke analogue in CO₂ gas.
- [89] Bennett P, Reifenstein A, O'Brien G, Jenkins B.: *Coke reactivity and characterization*, In: ACARP C12057, ACIRL, CSIRO Exploration & Mining, Jenkins-Kwan Technology, 2008.
- [90] Kai Schaefer: Experimentelle Untersuchungen zur Reaktivität und Festigkeit von grobkörnigen Koksen unter Bedingungen von Kalkschachtöfen. Ph.D. dissertation, TU Clausthal, 2005.
- [91] J. Hagen, *Technische Katalyse: Eine Einführung*, VCH, 1996..
- [92] Seidel-Morgenstern, *Vorlesungsmanuskript Reaktionstechnik 2, Kapitel 2: Mehrphasige Reaktionssysteme*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2011.
- [93] B. Remiarova´ at al.: Identification of the mechanism of coal char particle combustion by porous structure characterization. *Fuel Processing Technology* 85, 2004, S. 303-321.
- [94] A. K. Sadhukhan, P. Gupta, and R. K. Saha: Analysis of the dynamics of coal char combustion with ignition and extinction phenomena: shrinking core model. *Int J Chem Kin* (2007) 40(9):569–582.
- [95] Sadhukhan, Gupta, Saha, *Fuel* 90: Modellierung und experimentelle Studien der Einzelpartikelentgasung und Restkoksverbrennung, Elsevier 2011, S. 9, Q11-12.
- [96] Haas, J.: Experimentelle Untersuchungen der Reaktivität von Kohlenkoks zur Modellierung seines Verbrennungsverhaltens in Staubfeuerungen. Ph.D. dissertation, TU Clausthal, 1999.
- [97] E. Specht: *Kinetik der Abbaureaktionen*. Cuvillier Verlag, Göttingen, 1993.

- [98] D. Vamvuka and E. T. Woodburn: A model of the combustion of a single small coal particle using kinetic parameters based on thermogravimetric analysis. *Int.J.Energy Res.*, 22, 657–670 (1998)
- [99] Hallak, B.; Linn, N.N.; Specht, E.; Herz, F.: Combustion Behavior of Lumpy Coke in Packed Bed in a Counter Current Air Flow. 3rd Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC), March 4-7, 2018, Fort Lauderdale, FL, USA.
- [100] Hallak, B.; Linn, N.N.; Specht, E.; Herz, F.: Combustion Behavior of Coke in Shaft Kilns with Hypostoichiometric Air Flow. *Energy procedia - Amsterdam [u.a.]*: Elsevier, Bd. 120.2017, S. 612-619.
- [101] E. Specht: Vorlesungsmanuskript Verbrennungstechnik. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
- [102] W. Xia, G. Xie: Comparison Of Surface Properties Of Anthracite Coals Before And After High Temperature Heating Process. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 51(1), (2015), 205–212.
- [103] John W., Michael R. Velez: Development of surface area and pore structure for activation of anthracite coal. *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 369–374.
- [104] VDI Wärmeatlas: VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2006, 10. Auflage.
- [105] M. El-Fakharany: Process Simulation of Lime Calcination in Mixed Feed Shaft Kilns. Ph.D. dissertation, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2012.

Publikationen

1. Specht, E.; Woche, H.; Hallak, B.: Zünd- und Abbrandverhalten stückiger Kokse und Anthrazite unter Schachtofenbedingungen. VDI-Berichte 2119 (25. Deutscher Flammentag), 95-100.
2. Hallak, B.; Herz, F.; Specht, E.; Kehse, G.: Energy Consumption and CO₂ Content in the Flue Gas of Normal Shaft Kilns: Part 1: Influence of the Excess Air Number. Cement, Lime, Gypsum, 11, 2014, 60-66.
3. Hallak, B.; Herz, F.; Specht, E.; Kehse, G.: Energy Consumption and CO₂ Content in the Flue Gas of Normal Shaft Kilns: Part 2: Influence of the Limestone Quality and the Process Parameter. Cement, Lime, Gypsum, 12, 2014, 38-41.
4. Herz, F.; Hallak, B.; Specht, E.: Experimental study of the combustion of lumpy coke and anthracite particles. 10th European conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB). Gaia (Porto) – Portugal, 07.-10.04.2015. (ISBN: 978-972-99309-7-3).
5. Herz, F.; Hallak, B.; Specht, E.; Gröpler R.; Warnecke, G.: Simulation of the limestone calcination in normal shaft kilns. 10th European conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB).Gaia (Porto) – Portugal, 07.-10.04.2015. (ISBN: 978-972-99309-7-3).
6. Hallak, B.; Specht, E.; Herz, F.; Gröpler, R.; Warnecke, G.: Simulation of lime calcination in Normal Shaft Kilns – Mathematical Model. Int. Journal of Cement Lime Gypsum 9 (2015) 66-71.
7. Hallak, B.; Specht, E.; Herz, F.; Gröpler, R.; Warnecke, G.: Simulation of lime calcination in Normal Shaft Kilns – Influence of process parameters. Int. Journal of Cement Lime Gypsum 10 (2015) 46-50.
8. Hallak, B.; Herz, F.; Specht, E.; Gröpler, R., Warnecke, G.: Simulation of limestone calcination in normal shaft kilns – Part 3: Influence of particle size distribution and type of limestone. Int. Journal of Cement Lime Gypsum 3 (2016), 64-68.
9. Hallak, B.; Specht, E.; Herz, F.; Gröpler, R., Warnecke, G.: Influence of Particle Size Distribution on the Limestone Decomposition in Single Shaft Kilns. Energy Energy procedia - Amsterdam [u.a.]: Elsevier, Bd. 120.2017, S. 604-611.

10. Hallak, B.; Linn, N.N.; Specht, E.; Herz, F.: Combustion Behavior of Coke in Shaft Kilns with Hypostoichiometric Air Flow. Energy procedia - Amsterdam [u.a.]: Elsevier, Bd. 120.2017, S. 612-619.
11. Hallak, B.; Linn, N.N.; Specht, E.; Herz, F.: Combustion Behavior of Lumpy Coke in Packed Bed in a Counter Current Air Flow. 3rd Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC), March 4-7, 2018, Fort Lauderdale, FL, USA.
12. Hallak, B.; Specht, E.: Influence of Particle Shape on the Void Fraction of Randomly Packed Beds. 4rd Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC), April 14-17, 2019, Las Vegas, NV, USA.