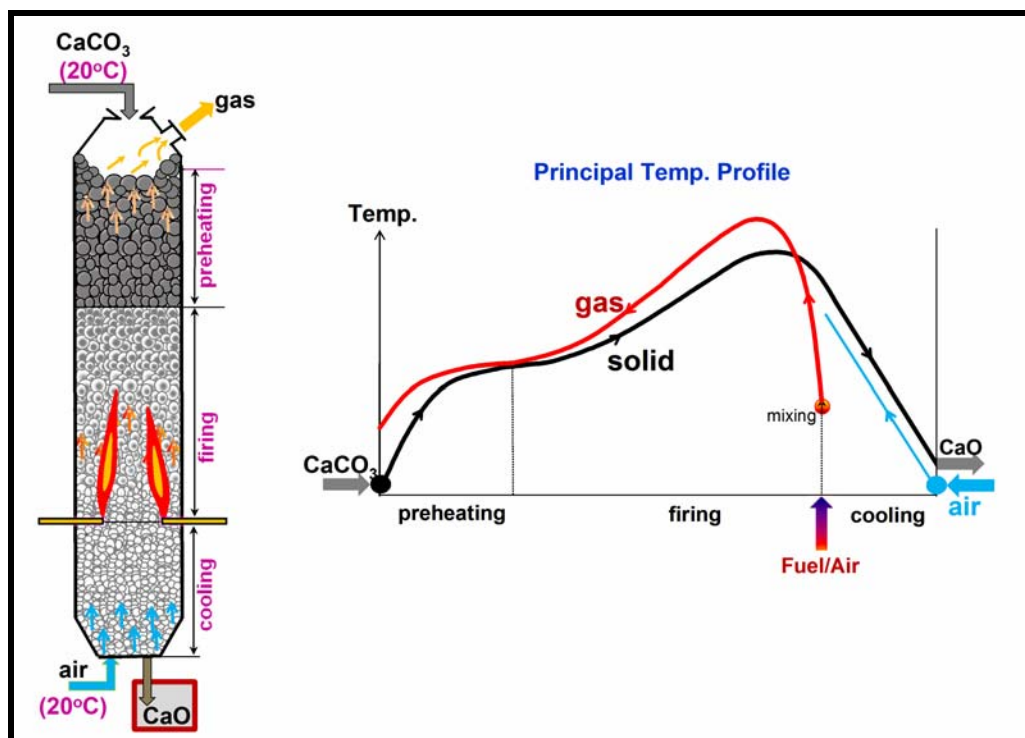


Untersuchung des Einflusses der Korngrößenverteilung und der Betriebsbedingungen auf die Qualität und den Energieverbrauch beim Brennen von Kalk in Schachtöfen

E. Specht, G. Warnecke, D. Hai Do, O.-S. Schmidt



Forschungsgemeinschaft



Kalk und Mörtel e.V.



Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AiF-Nr. 16132 N
Untersuchung des Einflusses der Korngrößenverteilung und der Betriebsbedingungen
auf die Qualität und den Energieverbrauch beim Brennen von Kalk in Schächtföfen

Forschungsstelle 1:

Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft
Kalk und Mörtel e.V.
Annastr. 67-71
50968 Köln



Forschungsstelle 2

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Institut für Strömungstechnik und Thermodynamik
Universitätsplatz 2
39106 Magdeburg

Forschungsstelle 3

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Institut für Analysis und Numerik
Universitätsplatz 2
39106 Magdeburg

Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlichungen und Vervielfältigungen
- auch auszugsweise - nur mit Genehmigung der
Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Diese Forschungsarbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft (BMWi) im Rahmen eines von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) durchgeführten Forschungsvorhabens gefördert.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	3
1. Mathematisches Modell.....	4
1.1 Problemstellung	4
1.2 Ofenprozess	8
1.3 Differenzialgleichungssystem	10
2. Lösungsverfahren.....	12
2.1 Zersetzungsmodell von Kalkstein	12
2.2 Analytische Betrachtungen	14
2.2.1 Analytische Lösung für konstante Fronttemperatur	15
2.2.2 Existenz und Eindeutigkeit.....	16
2.3 Numerische Betrachtungen	18
2.3.1 Matlab-Solver ode15s.....	18
2.3.2 Matlab-Solver ode45 und fzero.....	19
2.3.3 Matlab-Solver ode45 und das Newton-Verfahren.....	19
3. Lösungsverfahren.....	21
3.1 Energiebilanzgleichungen	22
3.2 Analytische Betrachtungen	24
3.2.1 Analytische Lösung für die Vorwärm- und Kühlzone	24
3.2.2 Analytische Lösung für die Brennzonen.....	26
3.2.3 Existenz und Eindeutigkeit.....	29
3.3 Numerische Betrachtungen	30
3.3.1 Der Matlab-Solver bvp4c	30
3.3.2 Das Schießverfahren	32
3.3.3 Eindeutigkeitsproblem.....	36
3.3.4 Die axiale Wärmeleitung.....	39
3.3.5 Mehrkornschüttung	41
3.3.6 Parametervariationen.....	44
3.3.7 Programm in C++	46
3.4 Schlussfolgerung.....	48
3.5 Symbolverzeichnis	50
4. Brennprozess in RCE-Schachtöfen	51
4.1 Basisofen.....	51
4.2 Einfluss Betriebsparameter	54
4.3 Einfluss des Kalksteins	58
4.4 Einfluss der Verbrennungsbedingungen	62

4.5	Schlussfolgerungen	65
5.	Brennprozess in GGR-Öfen	66
5.1	GGR-Ofen	66
5.2	Energiebilanzgleichungen	67
5.3	Basisofen	70
5.4	Betriebsbedingungen	76
5.5	Einfluss der Kalksteinart	79
5.6	Einfluss der Verbrennungsbedingungen	82
5.7	Einfluss der Ofenlänge	85
5.8	Schlussfolgerungen	86
6.	Validierung mit Betriebsmessungen	86
7.	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	94
	Literaturverzeichnis	95
	Anhänge	98

Untersuchung des Einflusses der Korngrößenverteilung und der Betriebsbedingungen auf die Qualität und den Energieverbrauch beim Brennen von Kalk in Schachtöfen

Kurzfassung

Zur Berechnung der axialen Temperaturverläufe der Feststoffpartikel und des Gases, des Zersetzungsverlaufes und des Druckverlustes wurden für den Normalschachofen und den GGR-Ofen mathematische Modelle entwickelt, die auf differenziellen Energie-, Massen- und Stoffbilanzen basieren. Für das gekoppelte Differenzialgleichungssystem zweiter Ordnung mit Randproblemen unter Berücksichtigung von Steingrößenklassen wurde ein spezielles Lösungsverfahren entwickelt. Mit dem erstellten Modell können die Einflüsse der Betriebsbedingungen (spezifischer Durchsatz, spezifischer Energieverbrauch, Luftzahl), der Art des Brennstoffs (gasförmig, fest, Heizwert, Luftbedarf, Verbrennungsgeschwindigkeit), der Art und Genese des Kalksteins (Wärmeleitfähigkeit, Porendiffusion, Reaktionskoeffizient, CO₂-Gehalt) und der Korngröße (mittlerer Durchmesser, Größenklassen) auf den Zersetzungsverlauf (Rest-CO₂-Gehalt, maximale Oberflächentemperatur, maximale Kerntemperatur, Verweilzeit) und auf den spezifischen Energieverbrauch beschrieben werden. Die Ergebnisse wurden mit Betriebsmessungen validiert.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

1. Mathematisches Modell

1.1 Problemstellung

Zur Herstellung von Kalk wird der Rohstoff Kalkstein auf Temperaturen oberhalb 1000 °C erwärmt um das Kohlendioxid abzuspalten ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Bei diesem Prozess betragen die Kosten für Energie bis zu 50 % der gesamten Herstellungskosten, da Kalk als Massenprodukt nur eine geringe Wertschöpfung besitzt. Da die Preise für Energie weiterhin steigen werden, besteht der Zwang zum einen die Prozesse verstärkt energetisch zu optimieren und zum anderen preiswerte Sekundärbrennstoffe einzusetzen. Darüber hinaus steigen die Qualitätsanforderungen der Kunden. Unter der Qualität wird vornehmlich die Reaktivität des Branntkalkes und der Rest- CO_2 -Gehaltes verstanden. Je nach Anwendungsgebiet werden Kalke mit hoher Reaktivität, wie z. B. in der Stahlindustrie und bei der Rauchgasentschwefelung, mit geringer Reaktivität, wie z. B. in der Bauindustrie, und mit mittlerer Reaktivität, wie z. B. in der Papier-, Lebensmittel- und Pharmazeutischen Industrie eingesetzt. Kalkstein ist ein Naturprodukt und weist daher je nach Herkunft und Genese stark unterschiedliche Brenneigenschaften auf. Dennoch wird nach dem Brennprozess vom Kunden eine homogene Kalkqualität erwartet. Der Ofenprozess muss somit auf die spezifischen Kalksteineigenschaften ausgerichtet werden. Die Reaktivität muss z. B. über die Brenntemperatur eingestellt werden. Je höher diese ist, desto härter wird der Kalk gebrannt und desto geringer ist die Reaktivität. Wird der Kalkstein nicht vollständig zersetzt, enthält der aus dem Ofen fallende Kalk entsprechend noch CO_2 , was sich nachteilig auf nachfolgende Anwendungsprozesse auswirkt.

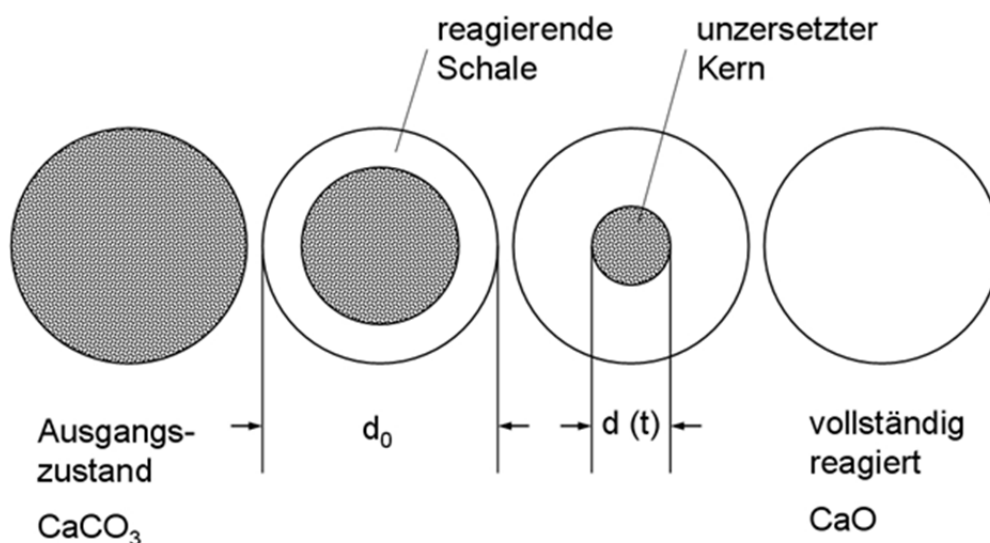


Bild 1: Schema der topchemischen Reaktion

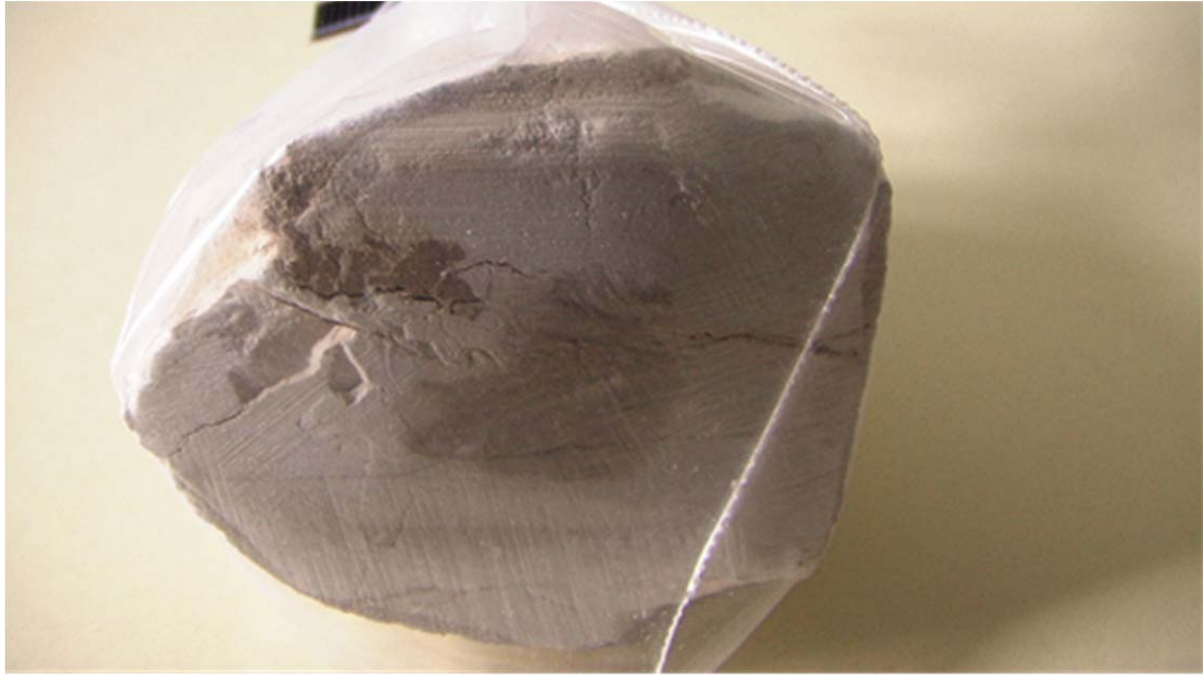


Bild 2: Foto eines Kalkpartikels mit unzersetztem Kern

Die Zersetzung von Kalkstein ist eine topochemische Reaktion, d. h. es bildet sich eine von außen nach innen wandernde Reaktionsfront aus, wie in **Bild 1** schematisch dargestellt ist. Reicht die Verweilzeit im Ofen nicht aus, enthält also der Kern der Partikel noch Kalkstein, den man als Mops bezeichnet. In **Bild 2** ist das Foto eines aufgeschnittenen Kalkpartikels gezeigt. Im Kern ist der Rest des grauen Kalksteins zu erkennen, während außen herum der weiße Kalk sichtbar ist. Kleine Partikel reagieren schneller als große Partikel. Rest-CO₂ ist also vornehmlich in größeren Partikeln enthalten. Da die kleinen Partikel schneller als die großen Partikel zersetzt sind, verweilen die Partikel länger im Bereich der hohen Temperaturen. Diese sind also damit härter gebrannt als die großen Partikel.

Ideal wäre folglich der Betrieb des Ofens mit Partikeln gleicher Größe. Im Steinbruch wird bei der Sprengung jedoch eine breite Verteilung der Kalkstücke erzeugt. Zu große Stücke werden in Brechern zerkleinert. Danach wird eine Siebung der Partikel durchgeführt. Diese hat ausschließlich den Zweck, den Druckverlust in der Ofenschüttung gering zu halten. Der Druckverlust einer Schüttung hängt vom Lückengrad mit der Potenz drei ab. Bei einer Korngrößenverteilung fallen die kleinen Partikel in die Lücken der großen Partikel, wodurch der Lückengrad erheblich verringert wird. Im **Bild 3** ist der Lückengrad für eine Schüttung aus Kugeln mit zwei unterschiedlichen Durchmessern gezeigt. Man erkennt, dass die Abnahme des Lückengrades umso

stärker ist, je mehr sich die Durchmesser der beiden Kugelklassen unterscheiden. Bei einem Durchmesser Verhältnis von zwei fällt die Abnahme noch relativ gering aus. Daher wird die Siebung derart durchgeführt, dass das Verhältnis der Maschenweite einer Klasse nicht größer als zwei ist. Zur Minimierung des Druckverlustes ist eine feinere Klassifizierung nicht notwendig. Stichproben einer solchen Klassifizierung ergaben, dass das Verhältnis der Massen der größten und der kleinsten Partikel jedoch bis zum Faktor acht betragen können. Dies ist in der sehr unterschiedlichen Partikelform begründet. Es gibt flache Partikel, die ein geringes Gewicht aufweisen, und sehr längliche, so genannte fischige Partikel, die entsprechend bei ähnlicher Querschnittsfläche ein relativ hohes Gewicht aufweisen. Der Einfluss der Korngrößenverteilung auf den Brennverlauf ist bisher noch nicht untersucht worden. Daher kann auch nicht vorhergesagt werden, ob ein erhöhter Aufwand für die Klassifizierung sich positiv auf die Qualität auswirkt.

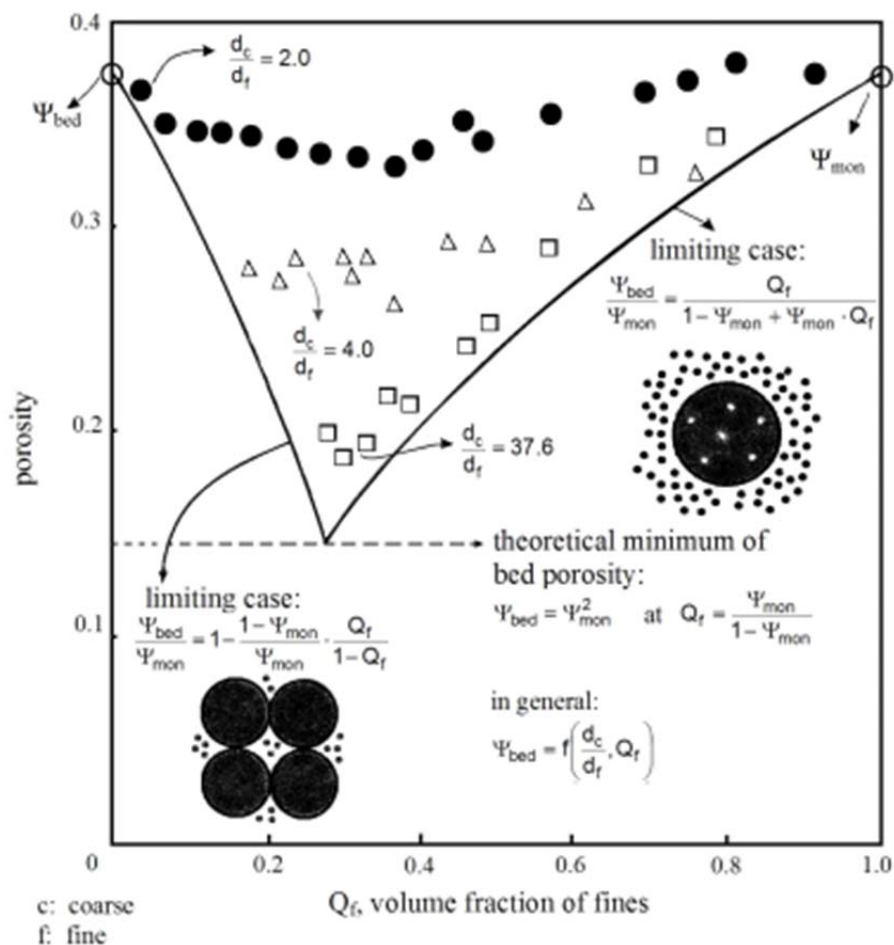


Bild 3: Lückengrad einer Zweikornschtüttung aus Kugeln

Kalköfen sind bisher ausschließlich auf empirischem Wege optimiert worden, und zwar bei einem konstantem Brennstoff. Eine empirische Optimierung ist jedoch äußerst schwer, da im Ofen und damit im Prozess nicht gemessen werden kann. Schachtöfen haben einen Durchmesser von mehreren Metern, in der Regel bis zu 4 m, und eine Betthöhe von mehr als 15 m. In radialer Richtung können keine Sonden oder Thermoelemente eingeführt werden, da diese von der abfallenden Schüttung abgeschert würden. Zum anderen ist das Feuerfestmaterial nach Anfahren, d.h. nach Ausdehnung des Feuerfestmaterials, anzubohren, was zu Feuerfestschäden führen kann. Vereinzelt wurde versucht, Thermoelemente von oben mit der Schüttung durch den Ofen zu führen. Eine solche Ofenreise liegt in der Größenordnung bis zu einem Tag. Die Belastung der Thermoelemente in der bewegenden Schüttung ist jedoch so hoch, dass diese meist in der Brennzone, die die entscheidende Zone ist, ausfallen. Solche Messungen können auch bei optimierter Messtechnik prinzipiell nicht kontinuierlich durchgeführt werden. Dadurch ist die Regelung von Schachtöfen nach internen Prozessdaten nicht möglich. Auf diese Messung wird an späterer Stelle noch ausführlich eingegangen.

Zur Untersuchung und Optimierung des Kalksbrennens wurde daher ein mathematisches Modell entwickelt, mit dem der Prozess im Ofen berechnet werden kann. Die maßgebenden Differenzialgleichungen werden an späterer Stelle erläutert. Die Herausforderung bestand in der Lösung der Differenzialgleichungen, da diese stark nichtlineare Terme enthalten, extrem steif sind und ein Randwertproblem besitzen. In der Mitte des Ofens laufen die Zersetzungsreaktionen ab, die mit den Verbrennungsreaktionen gekoppelt sind. Diese Reaktionen hängen entsprechend dem Arrhenius-Ansatz stark von der Temperatur ab. Im oberen Teil des Ofens, der Vorwärmzone, und im unteren Teil des Ofens, der Kühlzone, finden keine wesentlichen Reaktionen, bis auf die Verdampfungsreaktion des anhaftenden Wassers am Kalkstein in der Vorwärmzone, statt. Ein solches Verhalten mit Zonen starker und schwacher Änderungen wird mathematisch als steif bezeichnet. Als Anfangswerte zur Lösung der Differenzialgleichungen sind die Temperaturen des aufgegebenen Kalksteins und der zugeführten Kühlluft bekannt. Beide haben Umgebungszustand. Aufgrund des Gegenstromprinzips liegen die Anfangsbedingungen auf unterschiedlichen Rändern vor. Beim Start von beiden Seiten ist also nicht bekannt, wie bei der Wärmeübertragung die Temperatur der anderen Phase ist, da deren Verhalten im Wesentlichen von der

Brennzone geprägt wird. Aus diesen Gründen kann keine kommerzielle Software zur Lösung verwendet werden.

Zur Erarbeitung des Programms haben drei Forschungsstellen zusammen gearbeitet. Die Forschungsstelle 2 (Institut für Strömungstechnik und Thermodynamik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) erstellte das mathematische Modell und war für die Validierung zuständig, die Forschungsstelle 3 (Institut für Analysis und Numerik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) entwickelte das Lösungsverfahren und die Forschungsstelle 1 (Institut für Kalk und Mörtel) führte die Qualitätsuntersuchungen durch.

1.2 Ofenprozess

Im Folgenden wird kurz der Ofenprozess beschrieben, bevor auf die mathematische Modellierung eingegangen wird. In **Bild 4** ist ein aufgeschnittener leerer Normalschachtofen gezeigt. Die Kalksteine werden von oben aufgegeben. Auf dem Weg nach unten werden diese vom entgegenströmenden Gas erwärmt, bis die Oberfläche die Gleichgewichtstemperatur erreicht hat, die von der CO₂-Konzentration im Gas abhängt. Diese Temperatur liegt im Bereich von 820 °C bis 870 °C, da der CO₂-Gehalt je nach Art des Brennstoffs, eingestellter Luftzahl und CO₂-Gehalt des Kalksteins variieren kann. Nach dieser sogenannten Vorwärmzone schließt sich die Brennzone an. Am unteren Ende dieser Zone wird Brennstoff und ein Teil der Verbrennungsluft durch zwei übereinander angeordnete Lanzenreihen zugeführt. Von unten strömt vorgewärmte Luft aus der Kühlzone mit in die Brennzone. Die Lanzen ragen etwas in den Ofen hinein, damit das einströmende Gas mit der Kühlluft intensiv vermischt wird und sich über dem Querschnitt möglichst homogene Temperaturen einstellen. Das heiße Verbrennungsgas liefert dann auf dem Weg nach oben die zur Zersetzung notwendige Enthalpie.

An der Schnittstelle zwischen Vorwärm- und Brennzone muss beachtet werden, dass die Gastemperatur stets höher als die Steintemperatur sein muss (sogenannter pinch point). Dadurch ergibt sich in der Vorwärmzone ein Kapazitätsstromverhältnis von Gas zu Feststoff, das viel größer als eins ist. Dieses hat hohe Abgastemperaturen zur Folge, die in der Größenordnung von 300 °C bis 400 °C liegen. Der Energieverbrauch hängt von der Höhe der Gastemperatur am „pinch point“ ab, die wiederum

von der Gleichgewichtstemperatur beeinflusst wird. Damit bestimmt auch die Art des Brennstoffs über die CO_2 -Konzentration den Energieverbrauch. Diese Zusammenhänge sind kürzlich von Bes, Specht, Kehse [1] in der Zeitschrift *Zement Kalk Gips* publiziert worden. Auf den Temperaturverlauf wird an späterer Stelle noch ausführlicher eingegangen.

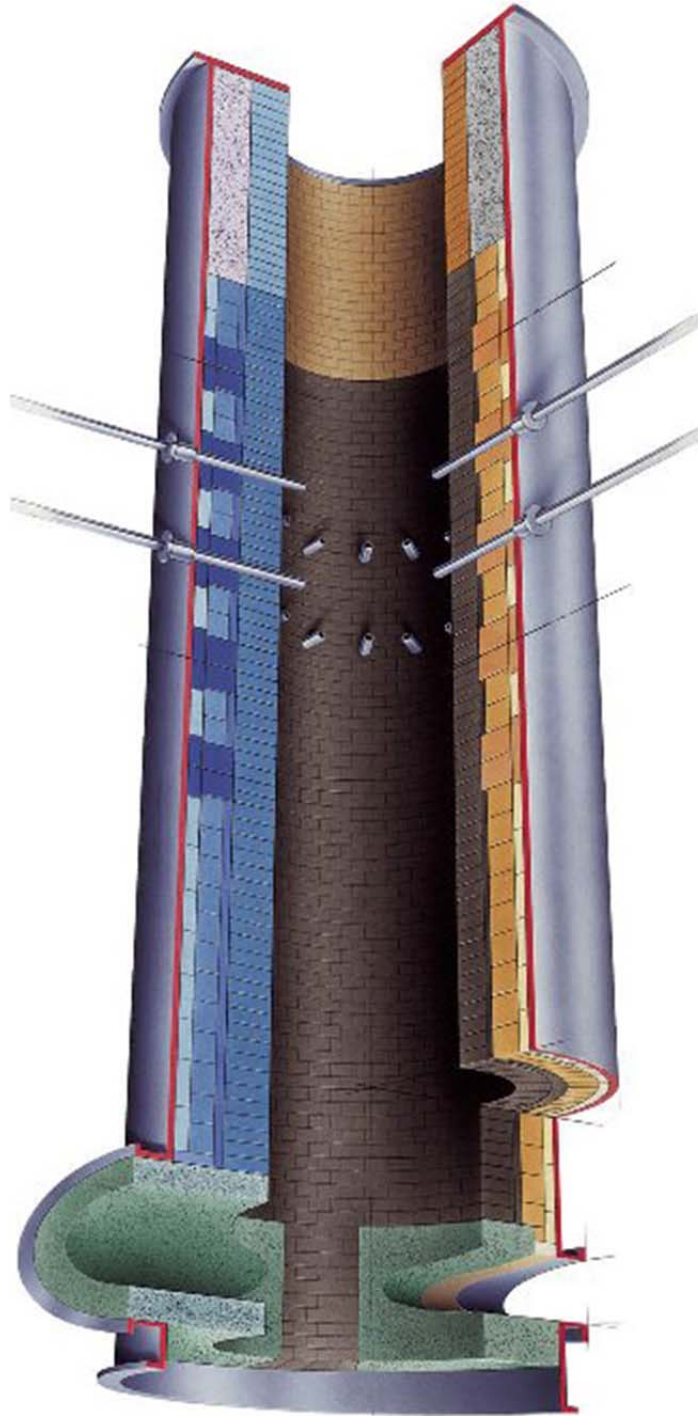


Bild 4: Aufbau eines RCE-Kalkschachtofens

1.3 Differenzialgleichungssystem

Im Folgenden werden die Basisgleichungen zur mathematischen Modellierung mit der Lösungsproblematik vorgestellt. Diese beruhen auf Energie-, Stoff- und Massenbilanzen für eine differenzielle Ofenlänge dz . Für die Änderung der Gastemperatur mit der Ofenlänge dz gilt die differentielle Energiebilanz

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_g(z) \cdot c_{pg} \cdot T_g(z)] = \frac{d\dot{M}_B}{dz} \cdot h_u - \sum_{i=1}^N \alpha_i(z) \cdot A_Q \cdot O_i \cdot (1-\psi) \cdot (T_g - T_{sw_i}) - \frac{d\dot{Q}_w}{dz} \quad (1)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes des Gases ist gleich der durch die Umsetzung des Brennstoffs erzeugten Wärme minus der von Gas an das Solid übertragenen Wärme und minus der örtlichen Wandverluste. In der Gleichung bedeuten \dot{M}_g des Massenstrom des Gases, c_{pg} die spezifische Wärmekapazität, T_g die Gastemperatur, \dot{M}_B der Brennstoffmassenstrom, h_u der Heizwert, α der Wärmeübergangskoeffizient, A_Q die Querschnittsfläche des Ofens, O die spezifische Oberfläche der Steine in m^2/m^3 (gleich $6/d$ bei Kugeln), ψ der Lückengrad der Schüttung, \dot{Q}_w der örtliche Verlustwärmestrom durch die Wand und T_{sw} die mittlere Oberflächentemperatur der Partikel. Der Index i bedeutet, dass diese Parameter von der Größe der Kalksteine abhängen. Der insgesamt konvektiv übertragene Wärmestrom muss daher über die Anzahl N der Steingrößenklassen aufsummiert werden.

Für die differentielle Energiebilanz des Solids gilt

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{si}(z) \cdot c_{ps} \cdot \bar{T}_{si}(z)] = \alpha_i(z) \cdot A_Q \cdot O_i \cdot (1-\psi) \cdot (T_g - T_{sw_i}) - \frac{d\dot{M}_{CO_2i}}{dz} \cdot \Delta h_{CO_2} + \lambda_{ax} \cdot \frac{d^2 T_{sw_i}}{dz^2} \cdot A_Q \quad (2)$$

Die Änderung des Enthalpiestroms des Solids ist gleich der übertragenen Wärme minus der Zersetzungsenthalpie plus der axialen Wärmeleitung. Hierin bedeuten \dot{M}_{si} der Solidmassenstrom, c_{ps} die spezifische Wärmekapazität, \bar{T}_{si} die mittlere Temperatur, α_i der individuelle Wärmeübergangskoeffizient, T_{sw_i} die Oberflächentemperatur, \dot{M}_{CO_2i} der zersetzte CO_2 -Massenstrom, Δh_{CO_2} die spezifische Zersetzungsenthalpie, λ_{ax} die axiale Wärmeleitung der Schüttung und A_Q die Querschnittsfläche des Ofens. Diese Differentialgleichung für das Solid muss für jede Steinklasse aufgeschrieben werden. Über Mittelwerte sowie Stoff- und Massenbilanzen sind alle Gleichungen gekoppelt. Die Massenströme des Gases und des Solids ändern sich auf Grund der Zersetzung (CO_2 Freisetzung) und der Brennstoffumsetzung. Die Zersetzungskinetik

hängt von der CO₂-Konzentration im Gas ab. Diese hängt wiederum von der Art des Brennstoffs und den Verbrennungsbedingungen (Ausbrandverlauf, Luftzahl) ab. Zur Bestimmung der Konzentrationsverläufe müssen örtliche Stoffbilanzen entsprechend der Verbrennungsbedingungen durchgeführt werden. Die Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten hängen von den örtlichen Geschwindigkeiten und damit von den örtlichen Massen- und Temperaturverläufen ab. Das gesamte mathematische Modell mit den Massen- und Stoffbilanzen, den Nusselt- und Sherwoodfunktion sowie der Druckverlustgleichung sind ausführlich im Anhang beschrieben.

Die Zersetzungskinetik der Kalksteine hängt neben dem Wärme- und Stoffübergang, der durch den Ofenprozess bestimmt wird, noch von den drei Stoffwerten Wärmeleitung durch die poröse Kalkschicht, Porendiffusionskoeffizient und Reaktionskoeffizient der CO₂-Abspaltung ab. Diese Stoffwerte wurden für charakteristische Kalksteine in einer gesonderten Laboranlage gemessen. Diese Laboranlage einschließlich Messtechnik und Auswertung ist im Anhang beschrieben. Als charakteristische Kalksteine wurden unter anderem solche untersucht, die nach der Zersetzung eine sehr hohe und eine sehr geringe Reaktivität aufweisen. Der kristalline Aufbau dieser Kalksteine wurde in einem vorherigen AiF-Vorhaben einer anderen Forschungsstelle (TU Clausthal) untersucht. Die axiale Wärmeleitfähigkeit kann durch die Gleichung

$$\lambda_{ax} = 4 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_{sw}^3 \cdot d_{ch} \quad (3)$$

angenähert werden. Hierin sind d_{ch} eine charakteristische mittlere Steingröße und ε der Emissionsgrad des Kalkes. Dessen Wert und Temperaturabhängigkeit war noch nicht bekannt. Daher wurde der Emissionsgrad als Leistung Dritter von der Universität Duisburg-Essen (Prof. W. Bauer) gemessen. Die Untersuchung ist im Anhang beigefügt.

2 Lösungsverfahren

2.1 Zersetzungsmodell von Kalkstein

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. Zur Berechnung der chemischen Umwandlung richten wir uns nach Cheng und Specht [4]. Die Zersetzungskinetik wird durch 5 Teilvorgänge beschrieben.

Betrachten wir einen teilzersetzten Kalkstein mit dem Gesamtradius r_s und dem Radius der Reaktionsfront r_f . Für den Wärmetransport von der Umgebung zur Reaktionsfront (durch Konvektion und Leitung) gilt

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

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

$$\dot{m} = \frac{D_p}{r_f^2 \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_s} + \frac{D_p}{\beta r_s^2} \right)} \frac{1}{R_C} \left(\frac{p_f}{T_f} - \frac{p_g}{T_g} \right). \quad (2)$$

Für die chemische Zersetzungsreaktion an der Front gilt

$$\dot{m} = \frac{k}{R_C T_f} (p_{eq} - p_f), \quad (3)$$

Wärme- und Stofftransport sind verbunden durch die Energiebilanz

$$\dot{q} = \Delta h_R \dot{m} \quad (4)$$

und für den Massentransport des CO_2 durch die Schrumpfung der Reaktionsfront gilt

$$\dot{m} = -K_C \frac{dr_f}{dt}. \quad (5)$$

Der Umwandlungsgrad eines kugelförmigen Partikels berechnet sich aus dem Massen- (und damit Volumen-)verlust des CO_2

$$X(t) = \frac{M_C(0) - M_C(t)}{M_C(0)} = 1 - \left(\frac{r_f}{r_s}\right)^3. \quad (6)$$

Zu Beginn der Reaktion gilt $X(0)=0$ und bei vollständiger Umsetzung erreichen wir $X(t_{\max})=1$. Damit haben wir 6 Gleichungen für die 6 Unbekannten $\dot{q}, \dot{m}, T_f, p_f, r_f$ und X .

Aus dem obigen System erhalten wir durch Umformungen zwei gekoppelte Differentialgleichungen für den Umwandlungsgrad X und die Fronttemperatur T_f

$$\frac{dX}{dt} (R_\alpha + R_\lambda f_1(X)) = 1, \quad (7)$$

$$\frac{dX}{dt} (R_\beta + R_D f_1(X) + R_k f_2(X)) = 1, \quad (8)$$

wenn wir annehmen, dass in (8) näherungsweise $T_g \approx T_f$ gilt. Die Formfunktionen sind gegeben durch

$$f_1(X) = 2 \left((1-X)^{-1/3} - 1 \right), \quad f_2(X) = \frac{1}{3} (1-X)^{-2/3} \quad (9)$$

und die Widerstände, die von T_f abhängen, sind gegeben durch

$$\begin{aligned} R_\alpha &= \frac{\Delta h_R K_C r_s}{T_g - T_f 3\alpha}, & R_\lambda &= \frac{\Delta h_R K_C r_s^2}{T_g - T_f 6\lambda}, \\ R_\beta &= \frac{K_C R_C T_f r_s}{p_{eq} - p_g 3\beta}, & R_D &= \frac{K_C R_C T_f r_s^2}{p_{eq} - p_g 6D_p}, & R_k &= \frac{K_C R_C T_f r_s}{p_{eq} - p_g k}. \end{aligned} \quad (10)$$

Die benötigten physikalischen Werte wurden nach sowie in Absprache mit der Forschungsstelle 2 verwendet und sind in 3.5 erklärt. Der Gleichgewichtspartialdruck wird angenähert durch

$$p_{eq} = p_{\max} e^{-\Delta H_R / (R T_f)}. \quad (11)$$

Die Reaktion kann nur stattfinden, wenn eine Gleichgewichtsabweichung ($p_{eq} - p_g$) des Drucks vorliegt, also wenn p_{eq} größer ist als p_g . Das heißt, die minimale Fronttemperatur zum Ablauf der Reaktion ergibt sich aus (11) zu

$$T_{f,\min} = \frac{\Delta H_R}{R \ln(\rho_{\max}/\rho_g)}. \quad (12)$$

Die Fronttemperatur kann die Umgebungstemperatur nicht übersteigen, d.h. $T_{f,\max} = T_g$.

2.2 Analytische Betrachtungen

Durch Gleichsetzen von (7) und (8) erhalten wir die algebraische Gleichung

$$R_\alpha + R_\lambda f_1(X) = R_\beta + R_D f_1(X) + R_k f_2(X). \quad (13)$$

Zusammen mit einer der Gleichungen (7) oder (8) entsteht damit ein sogenanntes *differential-algebraisches Gleichungssystem* (DAE). Das heißt, zu lösen ist

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= (R_\alpha + R_\lambda f_1(X))^{-1}, \\ 0 &= R_\alpha + R_\lambda f_1(X) - (R_\beta + R_D f_1(X) + R_k f_2(X)) \end{aligned} \quad (14)$$

für die 2 Unbekannten X und T_f mit der Anfangsbedingung $X(0)=0$. Die rechte Seite von (14b) definieren wir als Nullfunktion

$$\mathcal{O}(T_f) := R_\alpha + R_\lambda f_1(X) - (R_\beta + R_D f_1(X) + R_k f_2(X)), \quad (15)$$

bei der wir für vorgegebenes X nach der Nullstelle abhängig von T_f suchen.

Beispiel 2.1 (Fronttemperatur)

Sei der Radius des Kalksteins $r_s = 2 \text{ cm}$ und die Umgebungstemperatur konstant bei $T_g = 1000^\circ \text{C}$. Bild 2.1 zeigt das Verhalten der Nullfunktion für verschiedene Umwandlungsgrade X .

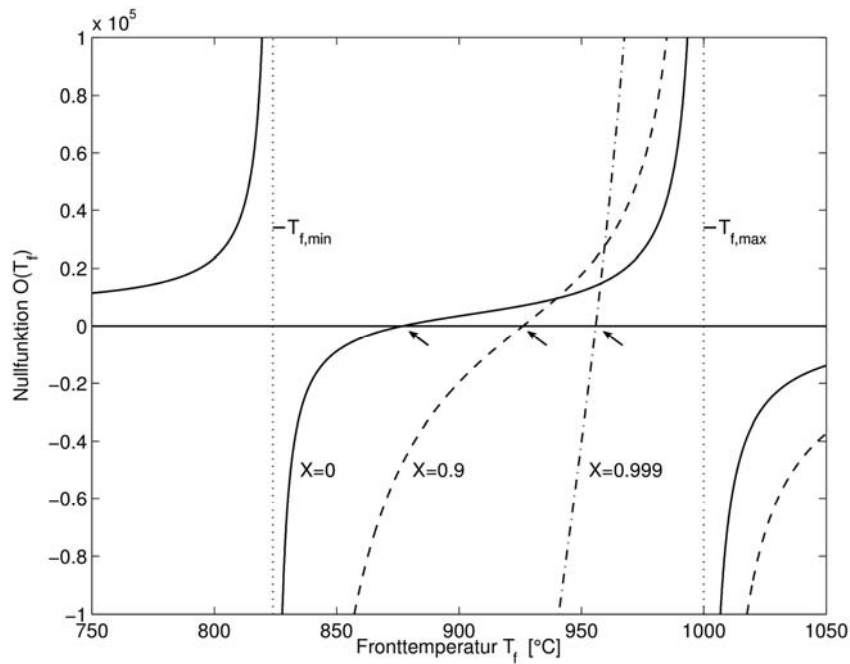


Bild 2.1: Nullfunktion $\mathcal{O}(T_f)$ für $X=0$, $X=0,9$ und $X=0,999$

Offensichtlich wird die Nullfunktion an den Grenzen für T_f singular, da bei $T_{f,min}$ genau $p_{eq} = p_g$ gilt, d.h. R_β , R_D und R_k gegen unendlich gehen, und bei $T_{f,max}$ genau $T_f = T_g$ gilt, was zu einer Singularität in R_α und R_λ führt. Das bedeutet, wir müssen die numerische Nullstellensuche vorsichtig für X nahe 1 ausführen.

2.2.1 Analytische Lösung für konstante Fronttemperatur

Nehmen wir eine konstante Fronttemperatur T_f an, was für einen großen Bereich des Prozesses, $0,1 < X < 0,9$, annähernd erfüllt ist, dann bleiben die Widerstände zeitlich konstant und wir können (7) integrieren. Wir erhalten

$$R_\alpha f_3(X) + R_\lambda f_4(X) = t \quad (16)$$

mit den neuen Formfunktionen

$$f_3(X) = X, \quad f_4(X) = -3((1-X)^{1/3} - 1) - 2X \quad (17)$$

mit $f_3(X=1) = 1$ und $f_4(X=1) = 1$, das heißt die Endzersetzungszeit ist

$$t_{max} = R_\alpha + R_\lambda. \quad (18)$$

Gleichung (16) lautet ausgeschrieben

$$(R_\alpha - 2R_\lambda)X - 3R_\lambda(1-X)^{2/3} + 3R_\lambda = t. \quad (19)$$

Um diese Gleichung nach $X(t)$ umzustellen, müssten wir die Nullstelle eines Polynoms dritten Grades berechnen, was man über die Cardanischen Formeln erreichen könnte. Es genügt aber sich die Umkehrfunktion anzusehen, um den Verlauf der analytischen Lösung zu erhalten. Diese ist durch die linke Seite von (19) bereits gegeben.

Beispiel 2.2 (Umwandlung)

Seien wieder $r_s=2\text{ cm}$ und $T_g=1000^\circ\text{C}$. Die Fronttemperatur liegt nach (14b) bei ungefähr $T_f=920^\circ\text{C}$ für $0,1 < X < 0,9$. Damit ergeben sich für die Widerstände die gerundeten Werte $R_\alpha=8000\text{ s}$ und $R_\lambda=5000\text{ s}$. Das heißt, die gesamte Zersetzungszeit liegt hier nach (18) bei ungefähr 220 Minuten. Vertauscht man die Achsen der analytischen Lösung (19) und setzt die Lösung nach t_{\max} mit $X=1$ fort, so erhält man die in Bild 2.2 dargestellte Kurve.

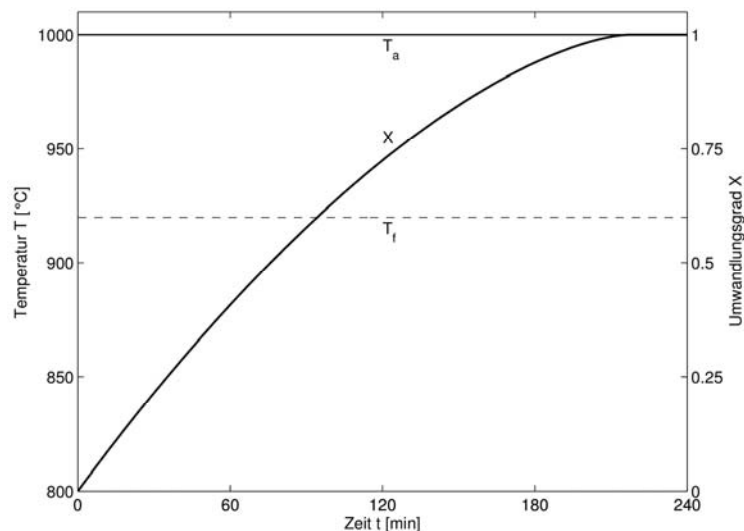


Bild 2.2: Grafische Darstellung der analytischen Lösung für Beispiel 2.2

2.2.2 Existenz und Eindeutigkeit

Wir wollen den *Satz von Picard-Lindelöf* anwenden. Bezeichnen wir dazu die rechte Seite von (14a) als

$$f(t, X) = (R_\alpha + R_\lambda f_1(X))^{-1}. \quad (20)$$

Ist f stetig und erfüllt bezüglich X eine Lipschitz-Bedingung, dann existiert eine eindeutige Lösung des Anfangswertproblems. Ist f bezüglich X differenzierbar und die Ableitung beschränkt, so ist die Lipschitz-Bedingung erfüllt.

Zunächst zeigen wir, dass T_f nach (14b) zwischen $T_{f,\min}$ aus (12) und $T_{f,\max} = T_g$ liegt. Definieren wir dazu die konstanten Werte

$$\begin{aligned} R'_\alpha &= \Delta h_R K_C \frac{r_s}{3\alpha}, & R'_\lambda &= \Delta h_R K_C \frac{r_s^2}{6\lambda}, \\ R'_\beta &= K_C R_C \frac{r_s}{3\beta}, & R'_D &= K_C R_C \frac{r_s^2}{6D_p}, & R'_k &= K_C R_C \frac{r_s}{k}. \end{aligned} \quad (21)$$

Dann lautet Gleichung (14b)

$$0 = \frac{1}{T_g - T_f} (R'_\alpha + R'_\lambda f_1(X)) - \frac{T_f}{p_{eq} - p_g} (R'_\beta + R'_D f_1(X) + R'_k f_2(X)) \quad (22)$$

und separiert nach T_f und X ergibt sich

$$\frac{p_{eq} - p_g}{T_f(T_g - T_f)} = \frac{R'_\beta + R'_D f_1(X) + R'_k f_2(X)}{R'_\alpha + R'_\lambda f_1(X)}. \quad (23)$$

Da die Formfunktionen $f_1(X)$ und $f_2(X)$ nichtnegativ sind, ist die rechte Seite und damit auch die linke Seite von (23) nichtnegativ. Wäre nun $T_f > T_g = T_{f,\max}$, dann müsste $p_{eq} \leq p_g$ sein und mit (12) würde $T_f \leq T_{f,\min}$ folgen, das bedeutet $T_{f,\min} > T_{f,\max}$, was ein Widerspruch zur Annahme ist. Ist also $T_f \leq T_g$, so muss $p_{eq} \geq p_g$ sein und wir erhalten $T_f \geq T_{f,\min}$. Damit gilt

$$T_{f,\min} \leq T_f \leq T_{f,\max}. \quad (24)$$

Jetzt wollen wir die Lipschitz-Bedingung überprüfen. Wir sehen bereits an der Formfunktion $f_1(X)$, dass X den Wert 1 (im Reellen) nicht übersteigen kann, d. h. es gilt $X \leq 1$. Außerdem ist $f(t, X)$ nichtnegativ und $X(t)$ damit monoton wachsend. Nach (18) gibt es einen endlichen Zeitpunkt t_{\max} , zu dem X den Wert 1 annimmt. Sei zunächst $X \leq 1 - \varepsilon$ für ein kleines $\varepsilon > 0$. Die Ableitung der Formfunktion $f_1(X)$ ist

$$f'_1(X) = -\frac{2}{3} (1 - X)^{-4/3} \quad (25)$$

und sie ist beschränkt durch

$$\frac{2}{3} \leq |f'_1(X)| \leq \frac{2}{3} \varepsilon^{-4/3}. \quad (26)$$

Für die Ableitung von $f(t, X)$ gilt damit

$$\left| \frac{\partial}{\partial X} f(t, X) \right| = |T_g - T_f| \left| \frac{-R'_\lambda f'_1(X)}{(R'_\alpha + R'_\lambda f_1(X))^2} \right| \leq (T_{f,\max} - T_{f,\min}) \frac{2}{3} \frac{R'_\lambda \varepsilon^{-4/3}}{R'^2_\alpha}. \quad (27)$$

Da ε beliebig gewählt war, ist die Ableitung beschränkt für $X \in [0, 1)$ und damit existiert eine eindeutige Lösung von (14a) in diesem Bereich. Für den Grenzfall

$$t \rightarrow t_{\max} \quad \text{gilt} \quad X \rightarrow 1 \quad \text{und} \quad \frac{dX}{dt} \rightarrow 0. \quad (28)$$

Setzen wir also die Lösung mit $X=1$ für $t \geq t_{\max}$ fort, dann erfüllt sie (14a) und existiert darüberhinaus eindeutig. Jetzt betrachten wir verschiedene numerische Verfahren, um das System (14) zu lösen.

2.3 Numerische Betrachtungen

2.3.1 Matlab-Solver ode15s

Der Matlab-Solver ode15s kann DAEs einfach lösen. Dazu definieren wir den Vektor $y = (X, T_f)$ und $f(t, y)$ sei durch die rechte Seite von (14) definiert. Dann gilt

$$M y'(t) = f(t, y) \quad \text{mit} \quad M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (29)$$

Die Vorteile dieses Verfahrens sind die einfache Implementierung und die direkte numerische Lösung ohne großen Aufwand. Es gibt aber auch entscheidende Nachteile. Da die Reaktion nach einer bestimmten Zeit beendet ist, muss danach X durch 1 fortgesetzt werden und $dX/dt=0$ gesetzt werden. Gleichzeitig steigt die Fronttemperatur in diesem Bereich sehr stark an, erreicht schließlich die Umgebungstemperatur und wird mit dieser fortgesetzt. Dieser „Sprung“ in den Gleichungen führt oft zum Abbruch der Berechnung und hängt empfindlich von den Toleranzgrenzen des Solvers ab. Nur durch mehrmaliges Anpassen dieser Grenzen erhalten wir eine vollständige Lösung. Damit ist der Solver für die Gesamtzeit nicht geeignet. Außerdem soll nach Beendigung des Projekts ein nichtkommerzieller Code zur Verfügung stehen, was mit dem Matlab-eigenen Solver nicht möglich ist.

2.3.2 Matlab-Solver ode45 und fzero

Die gewöhnliche Differentialgleichung (14a) kann mit dem Matlab-Solver ode45, der ein Runge-Kutta-Verfahren der Ordnung 4 und 5 benutzt, numerisch gelöst werden. Innerhalb dieser Routine wird für vorgegebenes X die Nullstelle der Funktion $O(T_f)$ mit Hilfe des Solvers fzero gesucht. Damit erhalten wir zu dem jeweiligen Zeitschritt

die numerischen Werte für \mathbf{X} und T_f . Das Schema des Algorithmus ist in Bild 2.3 dargestellt.

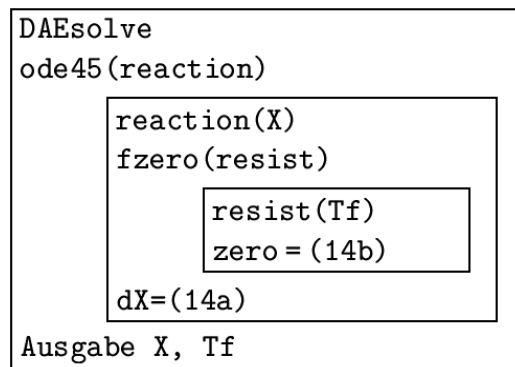


Bild 2.3: Schema des Algorithmus unter Verwendung von ode45 und fzero

Auf diese Weise kann die numerische Lösung direkt und einfach berechnet werden. Außerdem hat diese Variante den Vorteil, dass wir einen variablen Solver für die beiden Teilschritte benutzen können. Das Runge-Kutta-Verfahren kann die Lösung nach Erreichen von $\mathbf{X}=\mathbf{1}$ konstant fortsetzen, so dass es für die gesamte Zeit gut geeignet ist. Zudem kann man solche Solver ohne größeren Aufwand selbst programmieren, wodurch ein nichtkommerzieller Code zur Verfügung gestellt werden kann. Der einzige Nachteil dieser Methode ist, dass die Rechenzeit im Vergleich zur vorigen Methode länger ist.

2.3.3 Matlab-Solver ode45 und das Newton-Verfahren

Der Matlab-eigene Solver fzero nutzt Bisektions- und Interpolationsverfahren ohne Kenntnis der Ableitung der Funktion. Da unsere Nullfunktion aber differenzierbar innerhalb der Grenzen ist, können wir die Ableitung bilden

$$\mathcal{O}'(T_f) = \frac{1}{T_g - T_f} (R_\alpha + R_\lambda f_1(\mathbf{X})) - \left(\frac{1}{T_f} - \frac{p_{eq}}{p_{eq} - p_g} \frac{\Delta H_R}{R T_f^2} \right) (R_\beta + R_D f_1(\mathbf{X}) + R_k f_2(\mathbf{X})) \quad (30)$$

und damit das Newton-Verfahren zur Nullstellensuche verwenden. Dazu iterieren wir

$$T_f^{k+1} = T_f^k - \frac{\mathcal{O}(T_f^k)}{\mathcal{O}'(T_f^k)} \quad \text{für } k=0, 1, 2, \dots \quad \text{mit } T_f^0 = \frac{T_{f,\min} + T_{f,\max}}{2}, \quad (31)$$

bis eine bestimmte Genauigkeit erreicht ist. Da wir die Grenzen der Nullstellensuche durch $T_{f,\min}$ und $T_{f,\max}$ genau kennen, konvergiert das Verfahren (quadratisch).

Bei diesem Verfahren muss zwar in jedem Iterationsschritt zusätzlich die Ableitung berechnet werden, dafür konvergiert es aber schneller. Wir erhalten nach 5 Schritten bereits die gleiche Genauigkeit, die fzero nach ungefähr 13 Schritten erreicht. Damit hat die Kombination aus ode45 und Newton-Verfahren alle Vorteile des vorigen Verfahrens und ist dabei bedeutend schneller.

Beispiel 2.3 (Umwandlung)

Sei wie in Beispiel 2.2 der Radius $r_s=2\text{ cm}$ und die Umgebungstemperatur konstant bei $T_g=1000^\circ\text{C}$. Die numerische Lösung unter Verwendung von ode45 und dem Newton-Verfahren ist im Bild 2.4 dargestellt.

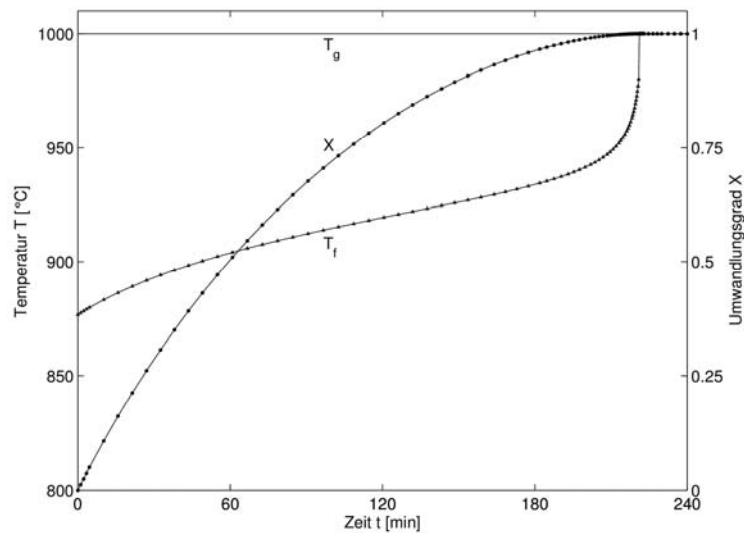


Bild 2.4: Grafische Darstellung der numerischen Lösung für Beispiel

Die Fronttemperatur (linke Achse) bleibt über lange Zeit annähernd konstant und erreicht schließlich durch starkes Ansteigen die Umgebungstemperatur. Der Umwandlungsgrad des Kalksteins (rechte Achse) steigt zunächst stark an, nimmt mit der Zeit aber nur noch leicht zu, bis er nach ca. 220 Minuten die vollständige Umsetzung erreicht. Die numerische Lösung der Reaktionsgleichungen stimmt mit den Messreihen der Forschungsstelle 2 sehr gut überein, siehe [4] zum Vergleich.

Für dieses Beispiel sind in Tabelle 2.1 die Rechenzeiten der 3 Verfahren für verschiedene Anzahlen N von Gitterpunkten aufgelistet. Dafür haben wir einen normalen Rechner mit AMD Opteron 2,1 GHz-Prozessor und 8 GB RAM verwendet. Wie schon erwähnt, ist ode15s schneller als die Kombination aus ode45 und fzero, um einen Faktor von ungefähr 2 bis 3. Allerdings verkürzt sich die Rechenzeit bei Verwendung des Newton-Verfahrens bedeutend und ist damit schneller als das erste Verfahren. Aus diesen berechneten numerischen Lösungen kann man die numerische Konvergenzordnung (EOC) der Verfahren bestimmen. Der Solver ode15s hat eine variable Konvergenzordnung und konvergiert in unserem Fall ungefähr mit der Ordnung 2, ode45 ist erwartungsgemäß 5. Ordnung, wie in Tabelle 2.1 dargestellt ist.

	ode15s	ode45 + fzero	ode45 + Newton
$N=60$	0,10 s	0,25 s	0,09 s
$N=120$	0,17 s	0,32 s	0,10 s
$N=240$	0,25 s	0,47 s	0,13 s
EOC	2,0	5,0	5,0

Tabelle 2.1: Rechenzeit und Konvergenzordnung der 3 verwendeten Verfahren

Für die weiteren Betrachtungen im gesamten Kalkofen nutzen wir also das dritte Verfahren zur Berechnung der chemischen Reaktion.

3 Lösungsverfahren

Wir betrachten die Umwandlung des Kalksteins in einem Schachtofen. Dabei werden die Kalksteine mit Umgebungstemperatur von oben in den Ofen aufgegeben und vom entgegenströmenden Gas in der *Vorwärmzone* erwärmt. Wenn die Steine auf dem Weg nach unten die Zersetzungstemperatur ($T_{f,min}$) erreichen, beginnt die *Brennzone*. Darin findet die chemische Umwandlung statt. Die benötigte Wärme wird einerseits am unteren Ende der Brennzone durch Lanzen, die den Brennstoff und die erhitzte Luft einspritzen, und andererseits aus der darunterliegenden *Kühlzone* durch vorgewärmte Luft zugeführt. Im unteren Teil des Ofens werden die Steine von der Brenntemperatur auf nahezu Umgebungstemperatur abgekühlt und die von unten eingeführte Luft auf dem Weg nach oben dadurch erhitzt.

3.1 Energiebilanzgleichungen

Wir wollen das Temperaturprofil des Kalksteins und des durchströmenden Gases sowie den Umwandlungsgrad der gebrannten Steine bestimmen. Dazu richten wir uns zunächst nach Bes [8]. Nehmen wir eine homogene Wärmeverteilung in einer Höhe z des Ofens an, so kann der Prozess als eindimensional betrachtet werden. Zusätzlich nehmen wir anfangs an, dass die Partikel aus Kugeln gleicher Größe bestehen. Die Basisgleichungen für die Gas- und Steintemperatur lauten demnach in der Brennzona

$$\begin{aligned} \dot{M}_g c_{pg} \frac{dT_g}{dz} &= -\alpha A (T_g - T_s) + \frac{d\dot{M}_f}{dz} h_u, & T_g(L) &= T_{gL}, \\ \dot{M}_s c_{ps} \frac{dT_s}{dz} &= \alpha A (T_g - T_s) - \frac{d\dot{M}_L}{dz} \Delta h_L, & T_s(0) &= T_{s0}. \end{aligned} \quad (32)$$

Die Änderung des Enthalpiestroms wird zum einen durch die konvektive Wärmeübertragung zwischen dem Gas und den Steinen hervorgerufen. Zum anderen nimmt das Gas durch die Verbrennung Energie auf und der Kalkstein verbraucht Energie für die chemische Reaktion.

Die Änderung der Massenströme in (32) berechnen sich durch

$$\frac{d\dot{M}_L}{dz} = \dot{M}_L \frac{dX}{dz}, \quad \frac{d\dot{M}_f}{dz} = \dot{M}_f \frac{dX_f}{dz}. \quad (33)$$

In der Vorwärm- und der Kühlzone findet keine Verbrennung und Zersetzung statt, deshalb verschwinden diese Terme dort und führen auf vereinfachte Gleichungen. Der zeitabhängige Umwandlungsgrad aus Gleichung (14a) muss in eine z -abhängige Größe transformiert werden

$$\frac{dX(t)}{dt} = \frac{dX(z)}{dz} \frac{dz}{dt} = w \frac{dX(z)}{dz}, \quad (34)$$

wobei $w = z/t$ die Geschwindigkeit der Kalksteine im Ofen ist.

Damit ergibt sich ein System von zwei gewöhnlichen Differentialgleichungen (32) erster Ordnung mit Randdaten auf verschiedenen Seiten des Ofens, die wiederum mit der Reaktionsgleichung (14a) über die Umgebungstemperatur T_g gekoppelt sind.

Die Kontaktfläche zwischen Steinen und Gas pro Längeneinheit berechnet sich durch

$$A = A_f O_L (1 - \Psi), \quad (35)$$

mit der Querschnittsfläche A_f des Ofens, dem Lückengrad Ψ und der spezifischen Oberfläche der Schüttung (Fläche pro Volumen der kugelförmigen Steine)

$$O_L = \frac{A_s}{V_s} = \frac{\pi d_s^2}{\frac{\pi}{6} d_s^3} = \frac{6}{d_s}, \quad (36)$$

mit $d_s = 2 r_s$. Den Massenstrom des Kalksteins berechnen wir aus dem Massenstrom des gebrannten Kalks \dot{M}_L durch

$$\dot{M}_{LS} = \frac{\dot{M}_L}{1 - y_C}, \quad (37)$$

wobei y_C der prozentuale Massenanteil des CO_2 im Stein ist. Der Massenstrom des CO_2 hängt vom Umwandlungsgrad in folgender Weise ab

$$\dot{M}_C(z) = \dot{M}_{C,tot} (1 - X(z)), \quad (38)$$

wobei der gesamte CO_2 -Anteil im Kalkstein durch $\dot{M}_{C,tot} = -y_C \dot{M}_{LS}$ gegeben ist. Gleichung (38) beinhaltet die Annahme, dass das gesamte CO_2 in den gasförmigen Zustand übergeht, das heißt der Kalkstein vollständig umgewandelt wird. Der Massenstrom des Brennstoffs ergibt sich aus

$$\dot{M}_f = -\frac{E \dot{M}_L}{h_u}, \quad (39)$$

mit der zugeführten Energie E und dem Heizwert h_u des Brennstoffs. Außerdem gilt

$$\dot{M}_{air} = \lambda_{ex} L_a \dot{M}_f, \quad (40)$$

mit der Luftüberschusszahl λ_{ex} und dem Luftbedarf L_a . Der Massenstrom des Gases in der Brennzone setzt sich aus dem der Luft, des Brennstoffs und des CO_2 zusammen

$$\dot{M}_g(z) = \dot{M}_{air} + \dot{M}_f + \dot{M}_C(z) \quad (41)$$

und der Massenstrom der Steine ist gegeben durch

$$\dot{M}_s(z) = \dot{M}_{LS} + \dot{M}_{C,tot} X(z). \quad (42)$$

mit negativem $\dot{M}_{C,tot}$. Für den Umwandlungsgrad des Brennstoffs nehmen wir eine einfache Funktion an, zum Beispiel der Form e^{-az^b} , so dass $X_f(L) = 0$ und $X_f(0) \approx 1$ gilt, also

$$X_f(z) = 1 - e^{-a(L-z)^b} \quad (43)$$

mit den Brennparametern $a = 0,2$ und $b = 2$. Möchte man lieber die Länge der Flamme L_f als Parameter angeben, so kann man

$$a = \frac{4 \ln(10)}{L_f^2} \quad (44)$$

für $X_f(L - L_f) = 0,999$ setzen. Beispielwerte für alle weiteren benötigten Größen sind in 3.5 erklärt. Für dieses System von drei Differentialgleichungen (32) und (14a) mit gegebenen Randwerten leiten wir nun analytische Lösungen her, um sie dann mit den numerischen Verfahren zu vergleichen.

3.2 Analytische Betrachtungen

3.2.1 Analytische Lösung für die Vorwärm- und Kühlzone

Betrachten wir zuerst die Gleichungen (32) für die Vorwärm- und Kühlzone. Hierbei handelt es sich um einen Gegenstrom-Wärmetauscher, in dem die Massenströme \dot{M}_g und \dot{M}_s konstant sind. Nehmen wir weiterhin an, dass c_{pg} , c_{ps} und α konstant sind, dann können wir eine analytische Lösung herleiten. Seien

$$N_g = -\frac{\alpha A}{\dot{M}_g c_{pg}}, \quad N_s = \frac{\alpha A}{\dot{M}_s c_{ps}}, \quad (45)$$

welches positive Konstanten sind, da $\dot{M}_g < 0$. Damit können wir (32) schreiben als

$$\frac{dT_g}{dz} = N_g(T_g - T_s), \quad T_g(L) = T_{gL}, \quad (46)$$

$$\frac{dT_s}{dz} = N_s(T_g - T_s), \quad T_s(0) = T_{s0}. \quad (47)$$

Für $N_g \neq N_s$ subtrahieren wir (47) von (46) und erhalten

$$\frac{d}{dz}(T_g - T_s) = (N_g - N_s)(T_g - T_s) \quad (48)$$

mit der analytischen Lösung

$$T_g(z) - T_s(z) = (T_{g0} - T_{s0}) e^{(N_g - N_s)z}. \quad (49)$$

Das bedeutet anschaulich, dass für $N_g < N_s$ die Differenz zwischen den beiden Temperaturen exponentiell abnimmt. Insbesondere gilt für $z = L$

$$T_{gL} - T_{sL} = (T_{g0} - T_{s0}) e^{(N_g - N_s)L}. \quad (50)$$

Andererseits können wir auch (46) und (47) gleichsetzen und erhalten

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{N_g}{N_s} \frac{dT_s}{dz} \quad (51)$$

mit der analytischen Lösung

$$T_g(z) - T_{g0} = \frac{N_g}{N_s} (T_s(z) - T_{s0}). \quad (52)$$

Also ist die Entwicklung der Steintemperatur ein Vielfaches der Gastemperatur. Insbesondere gilt

$$T_{gL} - T_{g0} = \frac{N_g}{N_s} (T_{sL} - T_{s0}). \quad (53)$$

Setzen wir nun (49) in (52) ein und stellen um, dann erhalten wir

$$T_g(z) = \frac{\left(1 - \frac{N_g}{N_s} e^{(N_g - N_s)z}\right) T_{g0} - \frac{N_g}{N_s} \left(1 - e^{(N_g - N_s)z}\right) T_{s0}}{1 - \frac{N_g}{N_s}}. \quad (54)$$

Stellen wir (52) nach $T_s(z)$ um, setzen (49) ein und stellen um, dann erhalten wir

$$T_s(z) = \frac{-\frac{N_s}{N_g} \left(1 - e^{(N_g - N_s)z}\right) T_{g0} + \left(1 - \frac{N_s}{N_g} e^{(N_g - N_s)z}\right) T_{s0}}{1 - \frac{N_s}{N_g}}. \quad (55)$$

Dies sind die Lösungen für das Anfangswertproblem. Um die Lösungen für das Randwertproblem herzuleiten, setzen wir (50) in (53) ein, stellen um und erhalten

$$T_{g0} = T_{s0} + (T_{gL} - T_{s0}) \frac{1 - \frac{N_g}{N_s}}{1 - \frac{N_g}{N_s} e^{(N_g - N_s)L}}. \quad (56)$$

Damit lauten die Lösungen für das Randwertproblem (46) und (47) durch Einsetzen von (56) und längeres Umformen

$$T_g(z) = T_{s0} + (T_{gL} - T_{s0}) \frac{1 - \frac{N_g}{N_s} e^{(N_g - N_s)z}}{1 - \frac{N_g}{N_s} e^{(N_g - N_s)L}}, \quad (57)$$

$$T_s(z) = T_{s0} + (T_{gL} - T_{s0}) \frac{1 - e^{(N_g - N_s)z}}{1 - \frac{N_g}{N_s} e^{(N_g - N_s)L}}. \quad (58)$$

Für den Fall $N_g = N_s$ gilt in (51) die Gleichheit

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{dT_s}{dz} \quad (59)$$

mit der analytischen Lösung

$$T_g(z) - T_{g0} = T_s(z) - T_{s0}, \quad (60)$$

das heißt, die Differenz beider Temperaturen bleibt konstant. Setzen wir dies in die erste Gleichung (46) ein, ergibt sich

$$\frac{dT_g}{dz} = N_g(T_{g0} - T_{s0}) \quad (61)$$

mit der linearen Funktion als Lösung

$$T_g(z) = T_{g0} + N_g(T_{g0} - T_{s0})z. \quad (62)$$

Insbesondere gilt wieder

$$T_{gL} = T_{g0} + N_g(T_{g0} - T_{s0})L. \quad (63)$$

Damit erhalten wir durch Einsetzen die Lösungen des Randwertproblems

$$T_g(z) = T_{s0} + (T_{gL} - T_{s0}) \frac{1 + N_g z}{1 + N_g L}, \quad (64)$$

$$T_s(z) = T_{s0} + (T_{gL} - T_{s0}) \frac{N_g z}{1 + N_g L}. \quad (65)$$

3.2.2 Analytische Lösung für die Brennzzone

In der Brennzzone sind die Massenströme \dot{M}_g und \dot{M}_s z -abhängig. Durch die starke Vereinfachung alle physikalischen Größen als konstant anzunehmen, können wir

aber auch hier eine analytische Lösung herleiten. Seien N_g und N_s wie in (45) definiert und seien

$$\vartheta_g = \frac{\dot{M}_f h_u}{\dot{M}_g c_{pg}}, \quad \vartheta_s = \frac{\dot{M}_L \Delta h_L}{\dot{M}_s c_{ps}}, \quad (66)$$

welches auch positive Konstanten sind. Damit schreibt sich das System (32) wie folgt

$$\frac{dT_g}{dz} = N_g(T_g - T_s) + \vartheta_g \frac{dX_f}{dz}, \quad (67)$$

$$\frac{dT_s}{dz} = N_s(T_g - T_s) - \vartheta_s \frac{dX}{dz}. \quad (68)$$

Für die Umwandlungsgrade des Kalksteins und des Brennstoffs müssen wir einfache Funktionen annehmen, die die realen annähern. Nehmen wir Funktionen der Form ze^{-z} und wollen wir die Randbedingungen erfüllen, dann ergibt sich für den Umwandlungsgrad des Kalksteins

$$X(z) = 1 - (z + 1) e^{-z} \quad (69)$$

und für den Umwandlungsgrad des Brennstoffs

$$X_f(z) = 1 - (L - z + 1) e^{-(L-z)}, \quad (70)$$

siehe Bild 3.1 für den Verlauf der Funktionen. Die Ableitungen sind dann gegeben durch

$$\frac{dX}{dz} = ze^{-z}, \quad \frac{dX_f}{dz} = -(L - z) e^{-(L-z)}. \quad (71)$$

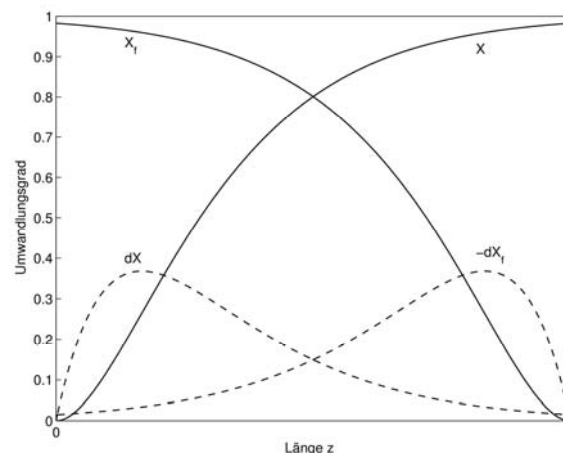


Bild 3.1: Grafische Darstellung der vereinfachten Umwandlungsgrad-Funktionen

Subtrahieren wir (68) von (67), dann erhalten wir

$$\frac{d}{dz}(T_g - T_s) = (N_g - N_s)(T_g - T_s) + \vartheta_g \frac{dX_f}{dz} + \vartheta_s \frac{dX}{dz}. \quad (72)$$

Für Gleichungen der Form $y'(z) = ay(z) + b(z)$ lautet nach Variation der Konstanten die analytische Lösung allgemein

$$y(z) = \left(\int_0^z b(z) e^{-az} dz + y_0 \right) e^{az}. \quad (73)$$

In unserem Fall erhalten wir also

$$y(z) = \left(\int_0^z b(z) e^{-az} dz + y_0 \right) e^{az}. \quad (74)$$

Wir bezeichnen das erste Integral in (74) mit I_g und das zweite mit I_s . Durch Einsetzen der Ableitungen (71) und Integration erhalten wir

$$I_g = \frac{((N_g - N_s - 1)(L - z) - 1) e^{-(L-z) - (N_g - N_s)z} - ((N_g - N_s - 1)L - 1) e^{-L}}{(N_g - N_s - 1)^2}, \quad (75)$$

und

$$I_s = \frac{1 - ((N_g - N_s + 1)z + 1) e^{-z - (N_g - N_s)z}}{(N_g - N_s + 1)^2}. \quad (76)$$

Die Spezialfälle $N_g - N_s = \pm 1$, die zu Singularitäten in den Integralen führen würden, betrachten wir hier nicht. Damit schreibt sich Gleichung (74) folgendermaßen

$$T_g(z) - T_s(z) = (\vartheta_g I_g + \vartheta_s I_s + T_{g0} - T_{s0}) e^{(N_g - N_s)z}. \quad (77)$$

Setzen wir andererseits (67) und (68) gleich, dann erhalten wir

$$\frac{dT_g}{dz} - \vartheta_g \frac{dX_f}{dz} = \frac{N_g}{N_s} \left(\frac{dT_s}{dz} + \vartheta_s \frac{dX}{dz} \right). \quad (78)$$

Integrieren wir diese Gleichung, dann erhalten wir

$$T_g(z) - T_{g0} - \vartheta_g (X_f - X_{f0}) = \frac{N_g}{N_s} (T_s(z) - T_{s0} + \vartheta_s X). \quad (79)$$

Fügen wir die Gleichungen (77) und (79) zusammen, dann ergibt sich

$$T_g(z) = \frac{T_{g0} + \vartheta_g(X_f - X_{f0}) + \frac{N_g}{N_s} (-T_{s0} + \vartheta_s X - (\vartheta_g I_g + \vartheta_s I_s + T_{g0} - T_{s0}) e^{(N_g - N_s)z})}{1 - \frac{N_g}{N_s}}, \quad (80)$$

$$T_s(z) = \frac{T_{s0} - \vartheta_s X + \frac{N_g}{N_s} (-T_{g0} - \vartheta_g(X_f - X_{f0}) + (\vartheta_g I_g + \vartheta_s I_s + T_{g0} - T_{s0}) e^{(N_g - N_s)z})}{1 - \frac{N_g}{N_s}}, \quad (81)$$

welches die analytischen Lösungen für das Anfangswertproblem sind. Setzen wir in (80) $z = L$ und stellen um, dann erhalten wir

$$T_{g0} = \frac{T_{gL} + \vartheta_g X_{f0} - \frac{N_g}{N_s} (T_{gL} - T_{s0} + \vartheta_s X_L - (\vartheta_g I_g(L) + \vartheta_s I_s(L) - T_{s0}) e^{(N_g - N_s)L})}{1 - \frac{N_g}{N_s} e^{(N_g - N_s)L}}. \quad (82)$$

Wir verzichten darauf, dies in die Gleichungen (80) und (81) einzusetzen. Damit haben wir eine analytische Lösung für das Randwertproblem in der Brennzzone hergeleitet.

3.2.3 Existenz und Eindeutigkeit

Wir betrachten jetzt den realen Fall des gekoppelten Systems (32) und (14a). Nehmen wir zunächst eine feste Funktion für den Umwandlungsgrad $X(z)$ an, so sind zwei lineare Differentialgleichungen für die Temperaturen $T_g(z)$ und $T_s(z)$ gegeben. Für Systeme linearer Zweipunkt-Randwertprobleme der Form

$$y'(z) = A(z)y(z) + b(z), \quad Ry(0) + Sy(L) = r, \quad (83)$$

mit den Matrizen $A(z)$, R und S und den Vektoren $b(z)$ und r können wir wie folgt vorgehen. Sei $Y(z)$ die Fundamentalmatrix der homogenen Gleichung, das heißt

$$Y'(z) = A(z)Y(z), \quad (84)$$

und $y_p(z)$ sei eine partikuläre Lösung der inhomogenen Gleichung, das bedeutet

$$y_p'(z) = A(z)y_p(z) + b(z). \quad (85)$$

Dann ist die allgemeine Lösung gegeben durch

$$y(z) = Y(z)c + y_p(z). \quad (86)$$

Der Vektor \mathbf{c} ergibt sich aus den Randbedingungen

$$(\mathbf{R} \mathbf{Y}(0) + \mathbf{S} \mathbf{Y}(L)) \mathbf{c} = \mathbf{r} - (\mathbf{R} \mathbf{y}_p(0) - \mathbf{S} \mathbf{y}_p(L)), \quad (87)$$

falls diese Gleichung (87) eine eindeutige Lösung besitzt. Es existiert also genau dann eine eindeutige Lösung des Randwertproblems (83), wenn die Matrix

$$\mathbf{M} = \mathbf{R} \mathbf{Y}(0) + \mathbf{S} \mathbf{Y}(L) \quad (88)$$

nicht singulär ist. Das bedeutet, wir müssten die Fundamentalmatrix unseres homogenen Systems bestimmen und dann an den Punkten 0 und L auswerten, um die Existenz und Eindeutigkeit zu beweisen. In unserem Fall ist $\mathbf{y} = (T_g, T_s)$ und es gilt für das homogene System

$$\mathbf{A}(z) = \begin{pmatrix} N_g(z) & -N_g(z) \\ N_s(z) & -N_s(z) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r} = \begin{pmatrix} T_{gl} \\ T_{s0} \end{pmatrix}. \quad (89)$$

Es war bereits schwierig, eine analytische Lösung für das homogene System (46) und (47) mit einer konstanten Matrix \mathbf{A} herzuleiten. Wenn man zudem alle physikalischen Abhängigkeiten miteinbezieht, so wird es unmöglich, eine explizite Lösung für dieses System zu berechnen.

Betrachten wir das Gesamtsystem mit der Differentialgleichung für den Umwandlungsgrad, so wird das Randwertproblem stark nichtlinear und eine Existenztheorie für diesen Fall ist noch nicht vorhanden. Außerdem hört die Lösung für den Umwandlungsgrad innerhalb des Ofens auf zu existieren und muss konstant fortgesetzt werden, was die Analysis des Problems weiter erschwert. Daher kann die Existenz und Eindeutigkeit des Gesamtsystems hier leider nicht analytisch bewiesen werden.

3.3 Numerische Betrachtungen

3.3.1 Der Matlab-Solver bvp4c

Der Matlab-Solver bvp4c verwendet ein Kollokationsverfahren 4. Ordnung zur Lösung von Randwertproblemen für Systeme von Differentialgleichungen der Form

$$\mathbf{y}'(z) = \mathbf{g}(z, \mathbf{y}), \quad \mathbf{bc}(\mathbf{y}(a), \mathbf{y}(b)) = \mathbf{0}. \quad (90)$$

Dafür werden stückweise kubische Polynome eingesetzt und dann ein nichtlineares Gleichungssystem über alle Gitterpunkte gelöst. Man muss dem Solver eine Anfangsschätzung der Lösung mit Hilfe der Funktion `bvpinit` vorgeben und eine weitere Funktion `bc` mit den gegebenen Randwerten erstellen.

In der Vorwärm- und Kühlzone setzen wir $\mathbf{y} = (T_g, T_s)$ und können die 2 Differentialgleichungen problemlos lösen. Für konstante physikalische Größen können wir die numerische Lösung mit der in (64) und (65) hergeleiteten analytischen Lösung vergleichen und erhalten eine sehr genaue Übereinstimmung.

Für die Brennzzone schreiben wir unser Gesamtsystem in der folgenden Form

$$\begin{aligned} \frac{dT_g}{dz} &= \frac{1}{\dot{M}_g c_{pg}} \left(-\alpha A (T_g - T_s) + \dot{M}_f h_u \frac{dX_f}{dz} \right), & T_g(L) - T_{gt} &= 0, \\ \frac{dT_s}{dz} &= \frac{1}{\dot{M}_s c_{ps}} \left(\alpha A (T_g - T_s) - \dot{M}_L \Delta h_L \frac{dX}{dz} \right), & T_s(0) - T_{s0} &= 0, \\ \frac{dX}{dz} &= \begin{cases} \frac{1}{w(R_\alpha + R_\lambda f_1(X))}, & X < 1 - \varepsilon \quad (T_{f,\min} < T_s < T_g) \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} & X(0) &= 0. \end{aligned} \quad (91)$$

Wir definieren den Vektor $\mathbf{y} = (T_g, T_s, X)$ und $\mathbf{g} = (g_1, g_2, g_3)$ durch die rechte Seite von (91). Nehmen wir für die Umwandlungsgrade einfache Funktionen an und setzen alle physikalischen Größen konstant, dann können wir die numerische Lösung mit der analytischen Lösung aus (80) und (81) vergleichen. Auch hier liefert der Solver eine sehr gute Approximation. Fügen wir allerdings die Differentialgleichung für den Umwandlungsgrad des Kalksteins hinzu und geben weiterhin die Randdaten und geeignete Startlösungen vor, dann gibt `bvp4c` nach langer Rechenzeit folgende Fehlermeldung aus

Unable to solve the collocation equations - a singular Jacobian encountered und stoppt die Berechnung. Hierbei ist aber die Jacobi-Matrix des nichtlinearen Systems von algebraischen Gleichungen gemeint, die `bvp4c` intern berechnet. Gleichzeitig explodieren aber auch einzelne Werte in der Jacobi-Matrix des Systems (91), die für $X < 1 - \varepsilon$ gegeben ist durch

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial g_1}{\partial T_g} & \frac{\partial g_1}{\partial T_s} & \frac{\partial g_1}{\partial X} \\ \frac{\partial g_2}{\partial T_g} & \frac{\partial g_2}{\partial T_s} & \frac{\partial g_2}{\partial X} \\ \frac{\partial g_3}{\partial T_g} & 0 & \frac{\partial g_3}{\partial X} \end{pmatrix}. \quad (92)$$

Die Ableitungen nach T_g und T_s können einfach berechnet werden und machen keine Probleme. Jedoch sind die Ableitungen nach X aufwändig zu berechnen, da auch \dot{M}_g von X abhängt. Der problematische Term, wie wir schon in (27) gesehen haben, ist die Ableitung $\partial g_3 / \partial X$, da diese nahe $X=1$ explodiert. In unseren Berechnungen haben wir $\varepsilon=10^{-5}$ gewählt. Würden wir ein größeres ε wählen, würden wir das Problem umgehen, was aber das Ergebnis verfälschen würde. Außerdem wird in Gleichung (91b) dieser große Wert zudem mit dem großen Faktor Δh_L multipliziert, was die Singularität der Ableitung $\partial g_2 / \partial X$ noch verstärkt. Dies ist der Grund, warum bvp4c die Berechnung abbricht.

Eine Möglichkeit, dieses Explodieren zu begrenzen, ist eine Skalierung der Werte. Der Umwandlungsgrad liegt im Bereich von 0 bis 1, die Temperaturen hingegen nehmen Werte von bis zu mehreren Tausend an. Skalieren wir also alle Temperaturen durch

$$\bar{T} = \frac{T}{1000}, \quad (93)$$

dann erhalten wir niedrigere Werte für T_g und T_s und die Explosion in $\partial g_2 / \partial X$ der Jacobi-Matrix ist nicht so stark. Damit erhalten wir teilweise gute Ergebnisse. Trotzdem hängt die Konvergenz des numerischen Verfahrens in bvp4c immernoch stark von der Wahl der Startlösung ab, das Finden einer geeigneten ist aufwändig und muss bei jeder Parametervariation neu durchgeführt werden. Damit ist der Matlab-eigene Solver bvp4c für unser Problem nicht geeignet.

3.3.2 Das Schießverfahren

Eine andere Herangehensweise zur Lösung von Randwertproblemen ist das Schießverfahren. Bei dieser Methode führen wir eine zusätzliche Anfangsbedingung ein und variieren diese solange, bis die numerische Lösung den Randwert auf der

anderen Seite annimmt. Das bedeutet, wir schreiben das Randwertproblem als Anfangswertproblem

$$\text{Randwerte } T_{s0}, T_{gL} \rightarrow \text{Anfangswerte } T_{s0}, T_{g0}$$

mit variablem T_{g0} . Für die numerische Lösung des Anfangswertproblems benutzen wir ode45 und in einer übergeordneten Routine nehmen wir fzero, um den richtigen Randwert zu treffen. Das Schema des Algorithmus ist in Bild 3.2 dargestellt.

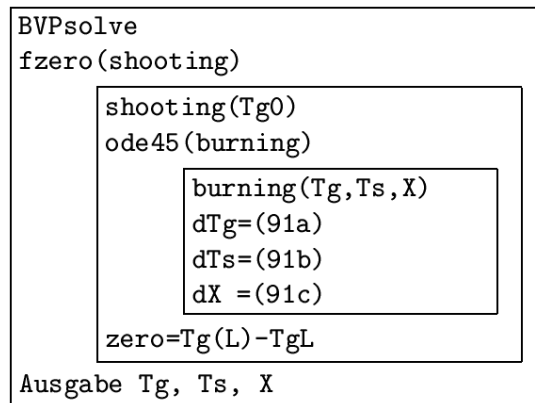


Bild 3.2: Schema des Algorithmus unter Verwendung von fzero und ode45

Innerhalb der Routine ode45 können wir dann noch das in Kapitel 2.2.3 verwendete Newton-Verfahren zur Lösung der algebraischen Gleichung für die Fronttemperatur mit implementieren. Somit erhalten wir ein stabiles numerisches Verfahren für die Lösung des Gesamtsystems auch in der Brennzona.

Beispiel 3.1 (Vorwärmzone)

Betrachten wir zunächst die Vorwärmzone. Seien der Radius $r_s=4\text{ cm}$, $\alpha=40\text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ und die Massenströme gegeben durch $\dot{M}_s=6\text{ kg/s}$ und $\dot{M}_g=-9\text{ kg/s}$ (entspricht ungefähr 520 Tonnen Kalkstein und 780 Tonnen Gas pro Tag). Um die numerische Lösung mit der analytischen zu vergleichen, setzen wir $c_{pg}=c_{ps}=1000\text{ J}/(\text{kg K})$. Damit ergeben sich nach Gleichung (45) die Faktoren

$$N_s = \frac{\alpha A}{\dot{M}_s c_{ps}} = 4,5\text{ m}^{-1}, \quad N_g = -\frac{\alpha A}{\dot{M}_g c_{pg}} = 3\text{ m}^{-1}. \quad (94)$$

Die Länge der Vorwärmzone sei $L=3\text{ m}$ und die Randdaten seien $T_{s0}=300\text{ K}$ und $T_{gL}=1100\text{ K}$. Damit erhalten wir die in Bild 3.3a dargestellten Temperaturverläufe mit $N=30$ Gitterpunkten. Wie man sieht, erhalten wir eine sehr gute Approximation der

Lösung von beiden Verfahren. Die numerischen Lösungen lassen sich von der analytischen kaum unterscheiden.

Für den physikalisch relevanten Fall werden wir die Vorwärmzone mit der Brennzonen verbinden und nur die Gesamtlänge beider Zonen vorgeben. Die Reaktion beginnt dann bei Erreichen der Zersetzungstemperatur $T_{f,\min}$ im Inneren.

Beispiel 3.2 (Kühlzone)

In der Kühlzone gelten dieselben Gleichungen wie in der Vorwärmzone. Es ändern sich nur die Massenströme, die Randbedingungen und die Länge, die anderen Größen übernehmen wir aus Beispiel 3.1. Der Kalkstein verliert fast die Hälfte seiner Masse durch die Reaktion, wir setzen $\dot{M}_s = 3,6 \text{ kg/s}$ und $\dot{M}_g = -3,8 \text{ kg/s}$. Daraus ergeben sich die Verhältnisse $N_s = 7,5 \text{ m}^{-1}$ und ungefähr $N_g = 7,1 \text{ m}^{-1}$. Die Randdaten nehmen wir zu $T_{so} = 1100 \text{ K}$ und $T_{gl} = 300 \text{ K}$ an und setzen $L = 4 \text{ m}$. Dann erhalten wir die in Bild 3.3b dargestellten Temperaturverläufe mit $N = 40$ Gitterpunkten.

Auch hier stimmen die numerischen Lösungen mit der analytischen sehr gut überein. Da hier dieselben Gleichungen wie in der Vorwärmzone gelten, verzichten wir auf eine nochmalige Fehlertabelle. Die Kühlzone wird auch im physikalisch relevanten Fall separat von der oberen Gesamtzone berechnet.

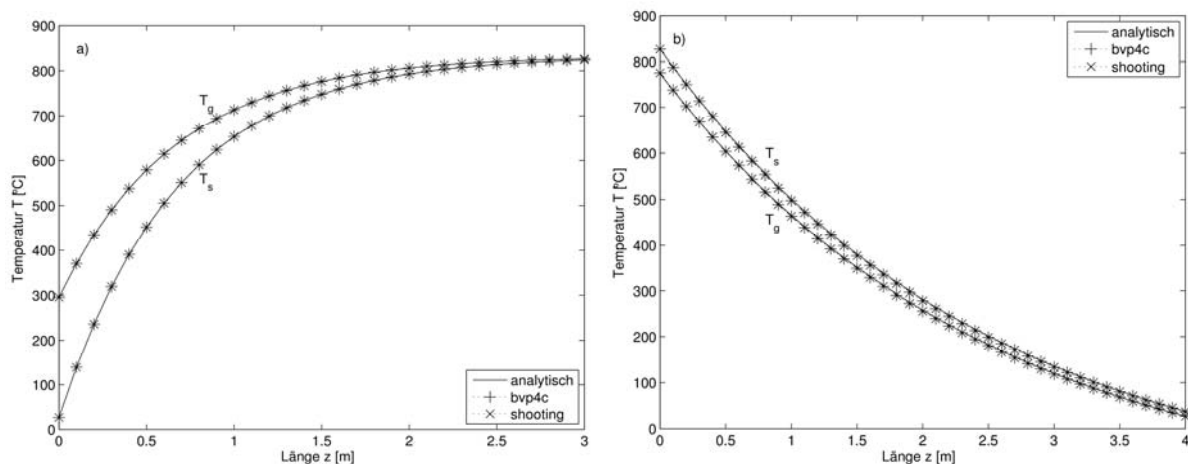


Bild 3.3: Analytische und numerische Lösungen für die Vorwärm- und Kühlzone

Beispiel 3.3 (Brennzone)

Als Testfall nehmen wir in der Brennzone eine nichtsinguläre Funktion für X und gemittelte Werte für alle Größen an, um die numerischen Lösungen mit der analytischen zu vergleichen. Wir setzen $c_{pg} = 1200 \text{ J}/(\text{kg K})$ und $c_{ps} = 1250 \text{ J}/(\text{kg K})$. Die Massenströme seien gegeben durch $\dot{M}_s = \dot{M}_L = 3 \text{ kg/s}$ und $\dot{M}_g = -9 \text{ kg/s}$. Damit lauten die Faktoren $N_s = 7,2 \text{ m}^{-1}$ und $N_g = 2,5 \text{ m}^{-1}$. Der Massenstrom des Brennstoffs sei $\dot{M}_f = 0,25 \text{ kg/s}$. Damit ergeben sich näherungsweise die Konstanten

$$\vartheta_g = \frac{\dot{M}_f h_u}{\dot{M}_g c_{pg}} = 1100 \text{ K}, \quad \vartheta_s = \frac{\dot{M}_L \Delta h_L}{\dot{M}_s c_{ps}} = 2550 \text{ K}. \quad (95)$$

Die Randdaten nehmen wir zu $T_{s0} = 1100 \text{ K}$ und $T_{gL} = 900 \text{ K}$ an und setzen die Länge der Zone auf $L = 6 \text{ m}$. Dann ergibt sich folgendes Bild 3.4 mit $N = 60$ Gitterpunkten.

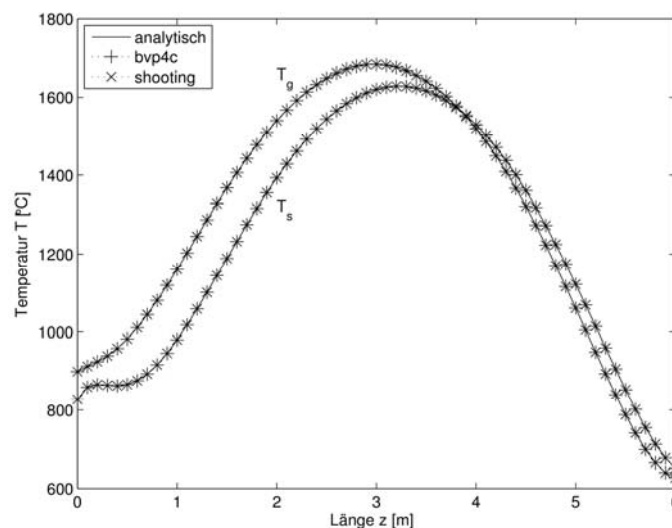


Bild 3.4: Analytische und numerische Lösungen für die Brennzone

Auch in dieser komplizierteren Zone erhalten wir sehr gute Approximationen beider Verfahren. In Tabelle 3.1 haben wir den L^2 -Fehler der numerischen Lösung zur analytischen sowie die benötigte Rechenzeit für verschiedene Anzahlen von Gitterpunkten angegeben. Wir sehen, dass das Schießverfahren nur halb so schnell wie der bvp4c-Solver ist, dafür aber wesentlich kleinere Fehler produziert. Die numerische Konvergenzordnung ist erwartungsgemäß 4 bzw. 5 der Verfahren.

	bvp4c		shooting	
	L^2 -Fehler	CPU-Zeit	L^2 -Fehler	CPU-Zeit
$N=60$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,043 s	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,077 s
$N=120$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,081 s	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,150 s
$N=240$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	0,147 s	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0,353 s
$N=480$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	0,294 s	$4,5 \cdot 10^{-9}$	0,590 s
EOC	4,0		5,0	

Tabelle 3.1: L^2 -Fehler, Rechenzeit und Konvergenzordnung beider Verfahren

Aufgrund der sehr guten Testergebnisse und der Probleme mit bvp4c im Realfall der Brennzzone, verwenden wir das Schießverfahren im Folgenden.

3.3.3 Eindeutigkeitsproblem

Bisher haben wir uns nach den Gleichungen von Bes [8] gerichtet. Dort wird die Änderung des Enthalpiestroms allein durch die Änderung der Temperatur berechnet, die Änderung der Massenströme von Kalk und Gas wird aber vernachlässigt. Es gilt nach Produktregel

$$\frac{d}{dz} (\dot{M}(z) c_p T(z)) = \dot{M} c_p \frac{dT}{dz} + \frac{d\dot{M}}{dz} c_p T. \quad (96)$$

Da sich die Massenströme innerhalb der Brennzzone aber stark ändern, betrachten wir zum Vergleich das Verhalten der Lösung mit dem zusätzlichen 2. Term auf der rechten Seite von (96). Für die Gastemperatur gilt

$$\frac{d\dot{M}_g}{dz} = \frac{d}{dz} (\dot{M}_f + \dot{M}_a + \dot{M}_C(z)) = \frac{d}{dz} (\dot{M}_{C,tot} (1 - X(z))) = -\dot{M}_{C,tot} \frac{dX}{dz} \quad (97)$$

und für die Steintemperatur

$$\frac{d\dot{M}_s}{dz} = \frac{d}{dz} (\dot{M}_{LS} + \dot{M}_{C,tot} X(z)) = \dot{M}_{C,tot} \frac{dX}{dz}. \quad (98)$$

Hinzu kommt, dass die spezifischen Wärmekapazitäten auch temperaturabhängig sind. Man kann folgendes Potenzgesetz dafür annehmen

$$c_p(T) = c_{p0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_c} \quad (99)$$

mit der Ableitung

$$\frac{dc_p}{dz} = c_{p0} \frac{n_c}{T_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_c-1} \frac{dT}{dz} = n_c \frac{c_p}{T} \frac{dT}{dz}. \quad (100)$$

Gehen wir nicht von einem konstanten Wert für c_p wie in (96) aus, sondern benutzen (99), dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} (\dot{M}(z) c_p(z) T(z)) &= \dot{M} c_p \frac{dT}{dz} + \dot{M} \frac{dc_p}{dz} T + \frac{d\dot{M}}{dz} c_p T \\ &= \dot{M} c_p \frac{dT}{dz} (1 + n_c) + \frac{d\dot{M}}{dz} c_p T, \end{aligned} \quad (101)$$

das heißt, es kommt nur der Faktor $(1 + n_c)$ hinzu. Wir nehmen zunächst konstante Werte für die Wärmekapazitäten an.

Die Eindeutigkeit der Lösung unseres Randwertproblems ist gegeben, wenn es nur ein T_{g0} gibt, dessen zugehörige Lösung den vorgegeben Wert T_{gl} am Ende der Zone trifft. Mit Hilfe des Schießverfahrens können wir den freien Parameter T_{g0} variieren und numerisch feststellen, wie die Abhängigkeit zwischen der Anfangs- und Endtemperatur des Gases ist. Überraschender stellen wir fest, dass wir ohne den Zusatzterm aus (96) bis zu 3 verschiedene Lösungen des Systems erhalten. Fügen wir den Term hinzu, erhalten wir hingegen eine eindeutige numerische Lösung. Der Unterschied zwischen Vernachlässigung des Zusatzterms und Hinzunahme zeigt sich im folgenden Beispiel 3.4.

Beispiel 3.4 (Brennzone)

Für den realen Fall der Brennzone koppeln wir jetzt die Gleichungen für den Umwandlungsgrad an die beiden Energiebilanzgleichungen im Ofen. In realen Öfen benötigt man eine Energiezufuhr von mindestens $3,8 \text{ MJ/kg}$, da wir aber noch keinen Energieverlust durch die Wände miteinbeziehen, sollte der Energieverbrauch in unserem Fall nicht viel höher als die Reaktionsenthalpie des Kalks liegen. Wir setzen $E = 3,2 \text{ MJ/kg}$. Die Steintemperatur beginnt bei $T_{s0} = T_{f,\min} = 824^\circ \text{C}$.

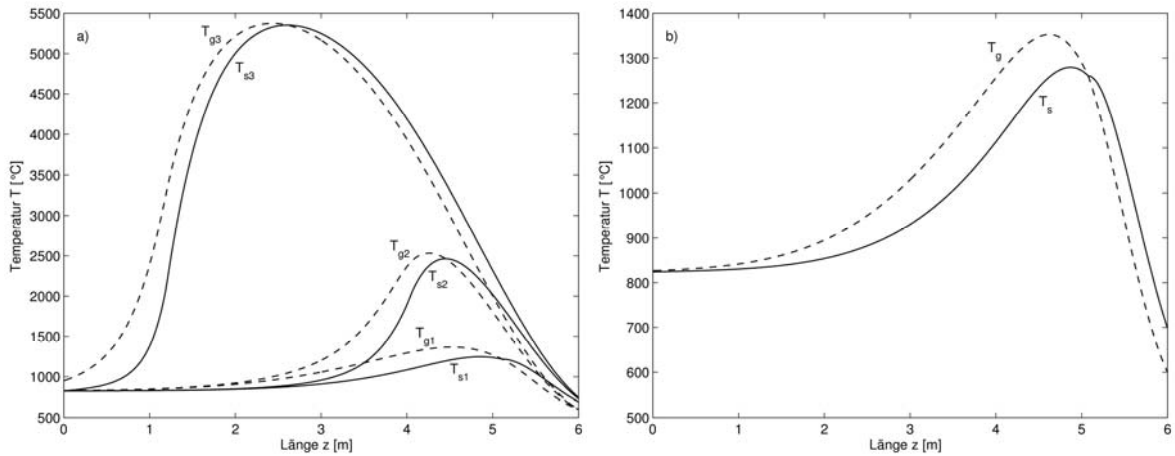


Bild 3.5: Numerische Lösungen für die Brennzone ohne und mit Zusatzterm

Für $T_{gL} = 600^\circ\text{C}$ erhalten wir 3 Lösungen mit verschiedenen Anfangstemperaturen T_{g0} , die alle das Randwertproblem erfüllen und die Endtemperatur T_{gL} besitzen, siehe Bild 3.5a. Dabei macht nur eine der Lösungen, nämlich T_{g1} und T_{s1} , physikalisch Sinn, die anderen beiden erreichen viel zu hohe Temperaturen. Das modifizierte Randwertproblem mit der vollständigen Ableitung liefert uns genau eine sinnvolle Lösung, wie in Bild 3.5b zu sehen ist. In Bild 3.6 haben wir die Abhängigkeit zwischen der Anfangs- und Endtemperatur des Gases ohne und mit Zusatzterm dargestellt. Hier ist das Problem offensichtlich. Es gibt 3 Schnittpunkte der Kurve ohne Zusatzterm, aber nur einen Schnittpunkt mit Term.

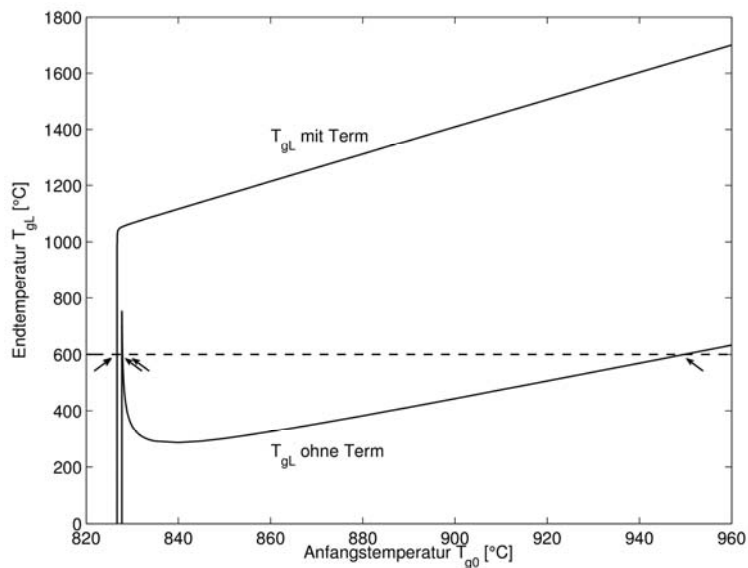


Bild 3.6: T_{g0} - T_{gL} -Kurve ohne und mit Zusatzterm

Die verwendeten numerischen Verfahren konvergieren natürlich nur gegen eine der 3 Lösungen und bei kleinsten Parametervariationen kann dies zu Sprüngen zu einer anderen Lösung führen. Die erste Lösung ist durch den steilen Anstieg numerisch beinahe unmöglich zu treffen, daher konnten bisher nur sinnvolle Lösungen berechnet werden, wenn deren Parametereinstellungen die T_{g0} - T_{gL} -Kurve so weit über den vorgegebenen Wert von T_{gL} anheben, dass nur ein Schnittpunkt und damit nur eine Lösung möglich ist.

Zur Ermittlung der numerischen Genauigkeit können wir die gesamte Energiebilanz der Brennzzone bilden und die Energieerhaltung überprüfen. Hier gilt

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{in} &= \dot{Q}_{s0} + \dot{Q}_{gL} + \dot{Q}_{f0} = \dot{M}_{s0} c_{ps} T_{s0} + \dot{M}_{gL} c_{pg} T_{gL} + X_{f0} \dot{M}_f h_u, \\ \dot{Q}_{out} &= \dot{Q}_{sL} + \dot{Q}_{g0} + \dot{Q}_{LL} = \dot{M}_{sL} c_{ps} T_{sL} + \dot{M}_{g0} c_{pg} T_{g0} + X_L \dot{M}_L \Delta h_L.\end{aligned}\quad (102)$$

Für die Lösungen, die ohne Term berechnet wurden, erhalten wir $\dot{Q}_{in}=25,1 \text{ MJ}$, jedoch $\dot{Q}_{out,1}=25,5 \text{ MJ}$, $\dot{Q}_{out,2}=26,0 \text{ MJ}$ und $\dot{Q}_{out,3}=27,2 \text{ MJ}$. Das heißt, die Energieerhaltung ist nicht exakt erfüllt. Bei der Berechnung mit dem Zusatzterm erhalten wir hingegen $\dot{Q}_{in}=25,3 \text{ MJ}=\dot{Q}_{out}$, welches bis auf die 6. Nachkommastelle genau ist. Für die weiteren Berechnungen benutzen wir also die modifizierten Gleichungen mit dem zusätzlichen Term.

3.3.4 Die axiale Wärmeleitung

Um herauszufinden, wie der Einfluss der axialen Wärmeleitung zwischen den Steinen ist, können wir den Energiebilanzgleichungen einen Term hinzufügen, der diesen Prozess beschreibt. Dieser berechnet sich aus der 2. Ableitung der Steintemperatur und ist proportional zur axialen Wärmeleitfähigkeit λ_{ax} . Damit lauten die Gleichungen

$$\begin{aligned}\frac{d}{dz} (\dot{M}_g c_{pg} T_g) &= -\alpha A (T_g - T_s) + \dot{M}_f h_u \frac{dX_f}{dz}, \\ \frac{d}{dz} (\dot{M}_s c_{ps} T_s) &= \alpha A (T_g - T_s) - \dot{M}_L \Delta h_L \frac{dX}{dz} - \lambda_{ax} A_f \frac{d^2 T_s}{dz^2}.\end{aligned}\quad (103)$$

mit der zusätzlichen Anfangsbedingung $(dT_s/dz)(0)$. Definieren wir die 1. Ableitung von T_s als neue Funktion $DT_s := dT_s/dz$, dann können wir (103) auf ein System erster Ordnung zurückführen und mit dem gleichen numerischen Verfahren lösen. Da das

System für kleine Werte von λ_{ax} sehr steif ist, benutzen wir ode15s statt ode45 zur Berechnung.

In den folgenden 2 Beispielen zeigt sich erstaunlicherweise, dass bei Hinzunahme des axialen Wärmeleitungsterms höhere Temperaturen auftreten als ohne diesen. Dies entspricht nicht unseren Erwartungen. Eine physikalisch sinnvolle Interpretation dieses Verhaltens haben wir nicht. Das Umkehren des Vorzeichens des axialen Terms führt zu einer Explosion der Lösung.

Ob die realen Kalksteine allerdings genügend Kontaktflächen zueinander haben, um nennenswert Wärme weiterzuleiten, ist schwer zu sagen. Außerdem können die Steine die Wärme an das Gas und dann direkt wieder an weitere Steine übertragen, was in den Gleichungen bereits enthalten ist.

Beispiel 3.5 (Vorwärmzone)

Wir setzen $\lambda_{ax}=20 \text{ W/(m K)}$ und übernehmen die anderen physikalischen Werte aus den vorigen Beispielen. Außerdem sei $(dT_s/dz)(0) = 800 \text{ K/m}$, was der Lösung ohne Wärmeleitung entspricht und keinen merklichen Einfluss auf die Lösung hat. Der Verlauf der Lösung ist im Bild 3.7a dargestellt. Die Temperaturen bleiben dabei über einen großen Bereich höher als bei der Berechnung mit $\lambda_{ax} = 0$.

Beispiel 3.6 (Brennzone)

Sei $\lambda_{ax}=10 \text{ W/(m K)}$ und alle anderen Werte wie in den vorigen Beispielen. Außerdem sei $(dT_s/dz)(0) = 5 \text{ K/m}$, was auch hier der Lösung ohne Wärmeleitung angepasst ist und keinen weiteren Einfluss auf die Lösung hat. Bei einer zugeführten Energie von $E=3,3 \text{ MJ/kg}$ erhalten wir das folgende Bild 3.7b. Darin sehen wir, dass die Lösung mit Berücksichtigung der axialen Wärmeleitung um bis zu 50°C höhere Temperaturen hat als die ursprüngliche Lösung.

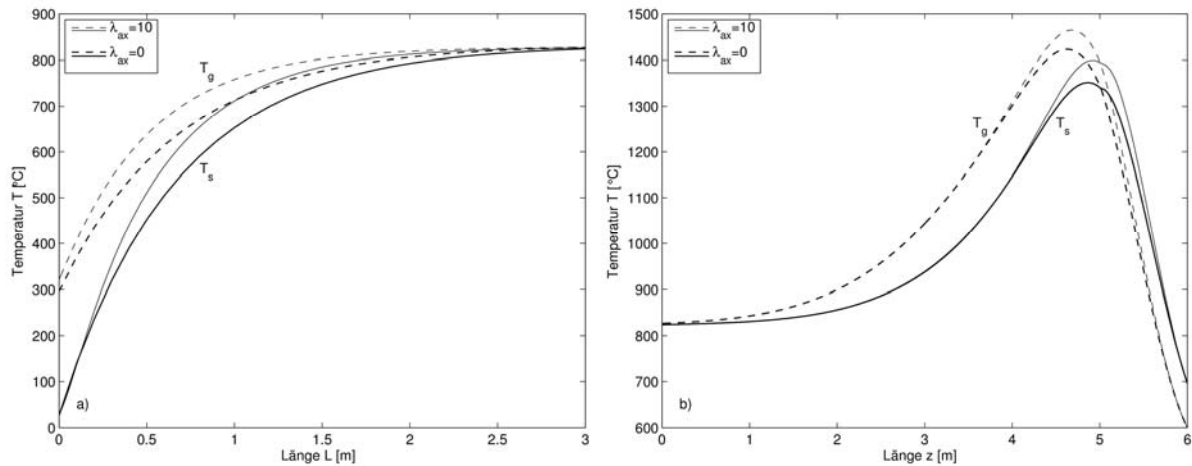


Bild 3.7: Numerische Lösungen mit und ohne axiale Wärmeleitung

Ein weiteres Problem ist, dass die Energiebilanz auch nicht mehr genau stimmt. Wir erhalten $\dot{Q}_{in} = 25,7 \text{ MJ/kg}$, welches nicht gleich $\dot{Q}_{out} = 25,8 \text{ MJ/kg}$ ist. Da dieser Zusatzterm die Temperaturen in der Berechnung nicht senkt, entscheiden wir uns, die Wärmeleitung im Folgenden unberücksichtigt zu lassen.

3.3.5 Mehrkornschtüttung

Wollen wir nun eine Schüttung mit einer Partikelgrößenverteilung modellieren, müssen wir für jede weitere Steingröße eine zusätzliche Gleichung hinzufügen. Für n verschiedene Steingrößen erhalten wir das System

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} (\dot{M}_g c_{pg} T_g) &= - \sum_{i=1}^n \alpha A_i (T_g - T_{s,i}) + \dot{M}_f h_u \frac{dX_f}{dz}, \\ \frac{d}{dz} (\dot{M}_{s,i} c_{ps} T_{s,i}) &= \alpha A_i (T_g - T_{s,i}) - \dot{M}_{L,i} \Delta h_L \frac{dX_i}{dz}, \quad i=1, \dots, n. \end{aligned} \quad (104)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von (104a) beschreibt die Wärmeübertragung zwischen dem Gas und den Steinen. Dabei wird die jeweilige Temperaturdifferenz des Gases zu einer bestimmten Steingröße bezüglich der jeweiligen Kontaktfläche berechnet, so dass wir keinen Mittelwert für die Steintemperatur annehmen müssen.

Wir bezeichnen den Massen-(und damit Volumen-)Anteil der Steine einer Größe mit

$$x_i = \frac{V_{s,i}}{V_s}. \quad (105)$$

Die spezifische Oberfläche (Fläche pro Volumen der kugelförmigen Steine) ist gegeben durch

$$O_{L,i} = \frac{A_{s,i}}{V_s} = \frac{A_{s,i}}{V_{s,i}} \frac{V_{s,i}}{V_s} = \frac{6}{d_{s,i}} x_i. \quad (106)$$

und damit $A_i = A_f O_{L,i} (1 - \Psi)$ mit einem etwas geringeren Lückengrad Ψ im Vergleich zur Einkornschüttung. Außerdem berechnet sich der Massenstrom des Kalks zu $\dot{M}_{L,i} = \dot{M}_L x_i$ und die anderen Massenströme $\dot{M}_{C,i}$ und $\dot{M}_{s,i}$ werden bezüglich X_i berechnet. Der zusätzliche Term aus der vollständigen Ableitung der linken Seite berechnet sich für die Gastemperatur zu

$$\frac{d\dot{M}_g}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\sum_{i=1}^n \dot{M}_{C,tot,i} (1 - X_i(z)) \right) = - \sum_{i=1}^n \dot{M}_{C,tot,i} \frac{dX_i}{dz} \quad (107)$$

und für die Steintemperatur zu

$$\frac{d\dot{M}_{s,i}}{dz} = \frac{d}{dz} (\dot{M}_{LS} + \dot{M}_{C,tot,i} X_i(z)) = \dot{M}_{C,tot,i} \frac{dX_i}{dz}. \quad (108)$$

Damit haben wir alle nötigen Verallgemeinerungen gemacht und können nun dieses System mit dem Schießverfahren lösen. Dazu definieren wir $y = (T_g, T_{s,1}, X_1, \dots, T_{s,n}, X_n)$ und fassen jetzt die Vorwärm- und Brennzone in der Berechnung zusammen, da sich jede Steingröße unterschiedlich schnell erwärmt und in einer anderen Höhe beginnt zu reagieren.

Beispiel 3.7 (Vorwärm- und Brennzone)

Die Gesamtlänge der Vorwärm- und Brennzone sei $L=9\text{ m}$, Die Steine haben zunächst Umgebungstemperatur, das heißt die Anfangsbedingungen sind $T_{s0,i}=20^\circ\text{C}$ und wir setzen $T_{gl}=600^\circ\text{C}$. Wir wählen $n=5$ und die Radien aufsteigend von $r_{s,1}=3\text{ cm}$ bis $r_{s,5}=4\text{ cm}$. Die Massenverteilung sei gleichmäßig, das heißt $x_i=1/n$.

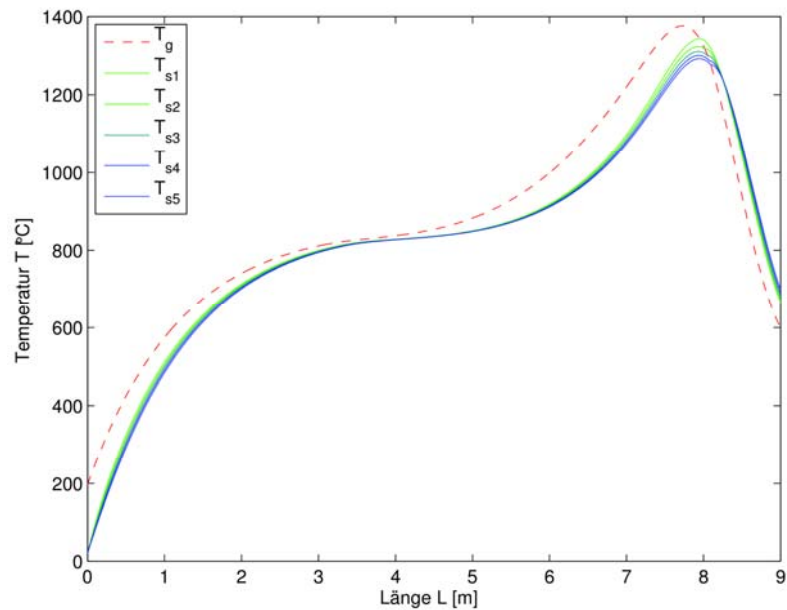


Bild 3.8: Numerische Lösung mit $n = 5$ Partikelgrößen

Die numerische Lösung ist in Bild 3.8 dargestellt. Wir erhalten gute Ergebnisse. Die Vorwärmzone ist hier ungefähr **3,4 m** lang. Die Steine mit kleinerem Radius reagieren schneller und erreichen höhere Temperaturen, siehe auch Bild 3.9.

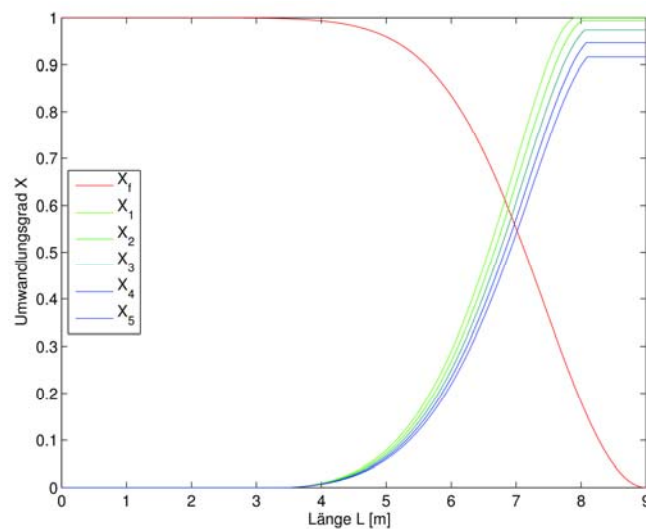


Bild 3.9: Verlauf der Umwandlungsgrade mit $n = 5$ Partikelgrößen

Für die gesamte Energiebilanz beider Zonen erhalten wir $\dot{Q}_{in} = 19,5 \text{ MJ/kg} = \dot{Q}_{out}$, was bis auf die 9. Nachkommastelle genau übereinstimmt. Dies bestätigt die Richtigkeit der Gleichungen und der numerischen Berechnung. Die Berechnung dauerte ungefähr 50 Sekunden, da wir hier die relative Toleranz des ode45-Solvers auf 10^{-9} setzen mussten. Die wichtigsten berechneten Werte sind in Tabelle 3.2 zu sehen.

	r_s	$T(0)$ [$^{\circ}\text{C}$]	$T(L)$ [$^{\circ}\text{C}$]	$\max(T)$ [$^{\circ}\text{C}$]	$X(L)$
Stein 1	0,3	20,0	663,9	1344,1	1,000
Stein 2	0,325	20,0	670,9	1323,4	0,994
Stein 3	0,35	20,0	679,2	1310,7	0,974
Stein 4	0,375	20,0	688,3	1300,9	0,947
Stein 5	0,4	20,0	698,1	1292,6	0,916
Gas	-	196,3	600,0	1376,4	-

Tabelle 3.2: Ergebnisse der numerischen Berechnung der Mehrkornschüttung

3.3.6 Parametervariationen

Wie wir in Bild 3.6 gesehen haben, gibt es in dem interessanten Bereich der Lösung einen sehr steilen Anstieg der $T_{g0}-T_{gl}$ -Kurve. Das bedeutet, dass eine minimale Änderung der Anfangstemperatur des Gases um wenige $0,1^{\circ}\text{C}$ einen enormen Unterschied in der Endtemperatur um mehrere 100°C ausmachen kann. Deshalb muss auch das Schießverfahren hier sehr genau numerisch rechnen.

Ein weiteres numerisches Verfahren zur Lösung von Randwertproblemen wäre ein einfaches Finite-Differenzen-Verfahren wie das Euler-Verfahren erster Ordnung, indem man die Ableitungen durch Differenzen approximiert und dann ein nicht-lineares Gleichungssystem über alle Gitterpunkte löst. Dieses Verfahren funktioniert in den Testfällen auch gut, ist aber viel zu ungenau für die hohe Sensibilität des Systems. Daher konnte ein solches Verfahren hier nicht verwendet werden.

Diese hohe Sensibilität der Anfangsdaten, die zu den numerischen Problemen führt, wird auch nicht geringer, wenn wir eine Mehrkornschüttung betrachten. Das System ist genauso empfindlich gegenüber kleinsten Änderungen und benötigt viel mehr Rechenzeit. Deshalb beschränken wir uns bei den folgenden Parametervariationen auf den Fall der Einkornschüttung.

Wir benutzen im Folgenden die Werte, wie sie im Symbolverzeichnis (Seite iv) gegeben sind. Eine Möglichkeit, die Variation durchzuführen, wäre einen festen Energieverbrauch vorzugeben und als Ergebnis die Änderung des umgesetzten Kalksteins zu beobachten. Da das Interesse der Simulation aber stark auf der Minimierung der benötigten Energie liegt, betrachten wir die Änderung des Energieverbrauchs bei einer festen Zersetzung von $X(L)=0,97$.

Variation	$\max(T_s)$ [$^{\circ}\text{C}$]	$\max(T_g)$ [$^{\circ}\text{C}$]	E [MJ]
Referenzfall	1376	1439	3,298
$\alpha=30$	1349	1447	3,372
$\alpha=60$	1396	1441	3,260
$\lambda=1,2$	1250	1316	3,291
$\lambda=0,5$	1499	1559	3,305
$D_p=0,1 \cdot 10^{-4}$	1434	1495	3,302
$D_p=0,4 \cdot 10^{-4}$	1332	1395	3,296
$y_C=0,4$	1313	1384	3,299
$y_C=0,5$	1485	1532	3,297
$\rho_{\max}=2 \cdot 10^{12}$	1455	1516	3,331
$\rho_{\max}=6 \cdot 10^{12}$	1333	1397	3,281
$\Psi=0,3$	1402	1455	3,278
$\Psi=0,5$	1342	1419	3,325
$r_s=0,35$	1288	1344	3,275
$r_s=0,45$	1467	1536	3,324
$L=4,5$	1388	1454	3,441
$L=7,5$	1375	1438	3,289
$A_f=10$	1297	1395	3,360
$A_f=20$	1423	1468	3,261
$w=0,7$	1261	1325	3,290
$w=1,1$	1490	1550	3,307
$\dot{M}_L=200$	1441	1481	3,248
$\dot{M}_L=400$	1322	1408	3,341
$X(L)=0,9$	1222	1287	3,064
$X(L)=1,0$	1601	1657	3,403
$a=0,1$	1280	1327	3,414
$a=0,3$	1445	1521	3,326
$b=1,5$	1299	1348	3,593
$b=2,5$	1462	1543	3,278

Tabelle 3.3: Maximale Temperaturen und Energieverbrauch bei Parametervariation

In Tabelle 3.3 sind die Ergebnisse der Parametervariationen aufgeführt. Die Abhängigkeiten von β , k und ρ_g sind nicht erwähnenswert. Das Variieren der Werte von λ_{ex} , L_a und h_u ändert das Temperaturprofil kaum, sondern skaliert nur den Energieverbrauch. Zu beachten ist auch, dass beispielsweise bei weiterem Erhöhen der Länge L keine Lösung mehr möglich ist. Da die Steinparameter α , λ , D_p und y_c bei vorgegebener Schüttung feststehen, kann man diese in der Realität nicht variieren. Das Variieren einzelner anderer Parameter muss aber auch immer im Zusammenhang gesehen werden. Senken wir den Radius der Steine, so erreichen wir niedrigere Temperaturen, gleichzeitig wird aber in der Realität der Lückengrad kleiner, was die Temperatur wieder anhebt. Diese Zusammenhänge sind in den mathematischen Gleichungen nicht miteinbezogen.

Trotz der sehr genauen numerischen Berechnung beobachten wir auch Steintemperaturen von bis zu 1600°C , wenn die Umwandlung zu 100% erreicht wurde. Bei der Umwandlung der letzten 2 bis 3% der Steine entstehen offensichtlich enorm hohe Temperaturen, was auch in der Realität zu dem Kompromiss zwischen einem geringen Rest- CO_2 -Gehalt und einer hohen Reaktivität und damit niedrigeren Maximaltemperaturen führt.

3.3.7 Programm in C++

Im Rahmen dieses Projekts wurde ein nichtkommerzieller Code entwickelt, um die Berechnungen nicht mit dem kostenintensiven Programm Matlab auszuführen. Der Programmcode wurde in C++ geschrieben und die Programmoberfläche wurde mit Hilfe der Qt-Bibliothek erstellt. Für die numerischen Berechnungen haben wir die GNU Scientific-Library (GSL) verwendet und zum Einlesen von Parametern haben wir die freie C++-Bibliothek Boost verwendet. Die genauen Bezeichnungen und Lizenzen der Pakete sind im Programm unter dem Punkt *Hilfe/Lizenzen* beschrieben.

Das Programm soll möglichst selbsterklärend und benutzerfreundlich sein. Die Eingabeoberfläche ist in Bild 3.10 zu sehen. Auf der linken Seite ist ein Schema eines Kalkschachtofens abgebildet und auf der rechten Seite können die Parameter eingegeben werden. Im Menüpunkt *Bearbeiten/weitere Parameter* können auch physikalisch vorgegebene Werte eingesehen und verändert werden.

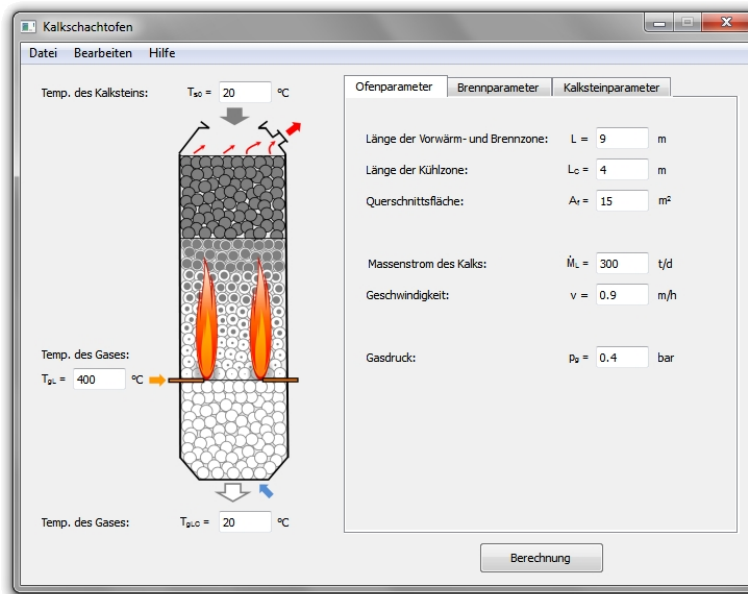


Bild 3.10: Programm zur Berechnung der Temperaturverläufe im Kalkofen: Eingabe

Unter dem Punkt *Datei/Parameterdatei öffnen* bzw. *speichern* können Textdateien mit verwendeten Parametereinstellungen angelegt und wieder verwendet werden. Beim Klick auf den Button *Berechnung* wird die numerische Routine über alle 3 Zonen des Ofens ausgeführt.

An dem Übergang zwischen der Brennzone und der Kühlzone ändert sich der Massenstrom und die Temperatur des Gases durch die Einspritzung des Brennstoffs sprunghaft. Der eingegebene Wert im Fenster in Höhe der Lanzen sei hier die Temperatur, mit der das Gas eingespritzt wird, bevor es innen gemischt wird. Wir bezeichnen die Temperatur bei Einspritzung des Brennstoffs mit $T_{gL,f}$ und den Massenstrom der anteiligen Luft mit $\dot{M}_{a,f}$. Entsprechend bezeichnen wir die aus der Kühlzone kommende Luft $T_{gL,C}$ und den Massenstrom mit $\dot{M}_{a,C}$. Der Gesamtluftstrom oberhalb der Einspritzung ist dann gegeben durch $\dot{M}_a = \dot{M}_{a,f} + \dot{M}_{a,C}$ und als Mischtemperatur stellt sich dann T_{gL} ein, welche wir aus folgender Energiebilanz erhalten

$$\dot{M}_a T_{gL} = \dot{M}_{a,f} T_{gL,f} + \dot{M}_{a,C} T_{gL,C}. \quad (109)$$

Damit kann das Schießverfahren für die gesamte Länge des Ofens verwendet werden. Die Ausgabe einer Beispielrechnung ist in Bild 3.11 abgebildet.

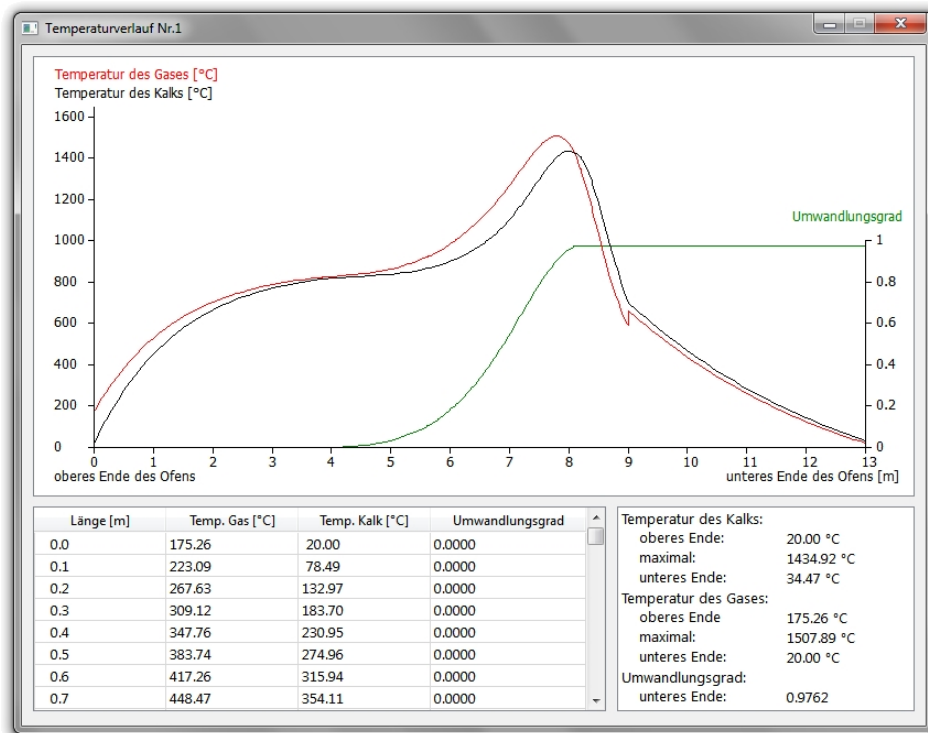


Bild 3.11: Programm zur Berechnung der Temperaturverläufe im Kalkofen: Ausgabe

Bei erneuter Berechnung mit veränderten Parametern öffnet sich ein neues Fenster, sodass man die Lösungen miteinander vergleichen kann. Sollte die numerische Berechnung nicht konvergieren oder die Randbedingung nicht genau genug approximiert werden, wird die entsprechende Fehlermeldung angezeigt. In solchen Fällen sollte nur die Berechnung der Vorwärm- und Brennzonen ausgeführt werden, um noch eine Lösung zu erhalten. Dazu setzt man einfach $L_C = 0$.

Außerdem ist anzumerken, dass der C++-Code bedeutend schneller rechnet als die entsprechende Matlab-Routine. Dadurch wird die Rechendauer von mehreren Sekunden um einen Faktor von ungefähr 10 auf wenige Zehntelsekunden verringert.

3.4 Schlussfolgerung

Im ersten Arbeitsschritt haben wir ein Lösungsverfahren des Differentialgleichungssystems entwickelt. Dafür haben wir verschiedene Solver für die chemische Reaktion und die Energiebilanzgleichungen im Ofen getestet und verglichen. Es stellte sich heraus, dass der kommerzielle Solver bvp4c ungeeignet ist, aber auch ein Finite-Differenzen-Verfahren nicht verwendet werden kann, da dies zu sehr ungenauen numerischen Ergebnissen führt. Dagegen kann das Schießverfahren mit einem

einfachen Runge-Kutta-Verfahren für die monodisperse Schüttung benutzt werden. Es liefert sehr stabile und genaue numerische Ergebnisse. Die Problematik der Sensibilität der Daten konnten wir auf eine Nichteindeutigkeit des Randwertproblems zurückführen und diese durch eine Modifizierung der Gleichungen vermeiden. Die Sensibilität der Randdaten ist aber eine Eigenschaft des nichtlinearen Systems und lässt sich nicht umgehen.

Das Verfahren ist auch geeignet, um die axiale Wärmeleitung miteinzubeziehen. Erstaunlicherweise brachte die numerische Lösung des verwendeten Modells höhere Temperaturen hervor als im Vergleich zur Vernachlässigung dieses Prozesses. Daher wurde auf diesen Term im Folgenden verzichtet.

Weiterhin bietet das Schießverfahren auch die Grundlage für die Berechnung einer Mehrkornschüttung. Dazu haben wir ein entsprechendes DGL-System aufgestellt und das Lösungsverfahren darauf angewendet. Dadurch konnte erstmals der Einfluss einer Korngrößenverteilung mathematisch simuliert werden. Die Ergebnisse entsprechen sehr gut dem realen Verhalten einer Korngrößenverteilung. Steinpartikel mit kleinerem Radius erreichen höhere Temperaturen und sind stärker zersetzt als größere Partikel. Das sensible Verhalten des Gesamtsystems gegenüber Variationen einiger Parameter wird hierdurch aber nicht gesenkt.

Außerdem haben wir eine Vielzahl an Parametervariationen durchgeführt und den Einfluss auf den Energieverbrauch und die Betriebsbedingungen für einen Beispielfall berechnet.

Schließlich haben wir ein eigenes nichtkommerzielles Programm entwickelt, um die Berechnungen auch ohne die Nutzung der kommerziellen Software Matlab auszuführen. Den erarbeiteten Programmcode und die Matlab-Routinen haben wir der Forschungsstelle 2 zur Verfügung gestellt.

Damit haben wir alle betreffenden Arbeitsschritte der Projektbeschreibung abgearbeitet und konnten die vorgegebenen Aufgaben erfüllen.

3.5 Symbolverzeichnis

Symbol	(Beispiel-)Wert	Einheit	Bezeichnung
A	675	m	Kontaktfläche pro Länge
A_f	15	m^2	Querschnittsfläche des Ofens
a	0,2	-	Brennparameter (Vorfaktor)
b	2	-	Brennparameter (Potenz)
c_p	-	$J/(kg K)$	spezifische Wärmekapazität
d	-	cm	Durchmesser
D_p	$0,2 \cdot 10^{-4}$	m^2/s	Porendiffusionskoeffizient
E	-	MJ/kg	Energieverbrauch
f	-	-	Formfunktion
h_u	47,6	MJ/kg	Heizwert des Brennstoffs
Δh_L	3,18	MJ/kg	Reaktionsenthalpie
Δh_R	$3,82 \cdot 10^6$	J/kg	spezifische Reaktionsenthalpie
ΔH_R	$168 \cdot 10^3$	J/mol	molare Reaktionsenthalpie
k	$6 \cdot 10^{-3}$	m/s	Reaktionskoeffizient
K_C	1190	kg/m^3	Konzentration des CO_2 im Kalkstein
L	-	m	Länge der Zone
L_n	16,56	kg/kg	Luftbedarf
\dot{m}	-	$kg/(m^2 s)$	Massenstromdichte
M	-	kg	Masse
\dot{M}	-	kg/s	Massenstrom
\dot{M}_L	300	t/d	Massenstrom des Kalks
n	-	-	Anzahl verschiedener Partikelgrößen
N_i	-	m^{-1}	Übertragungsfähigkeit pro Länge
O_L	-	m^{-1}	spezifische Oberfläche
p	-	Pa	Druck
p_g	$0,4 \cdot 10^{-5}$	Pa	Gasdruck
p_{max}	$4 \cdot 10^{12}$	Pa	Maximaldruck
\dot{q}	-	W/m^2	Wärmestromdichte
\dot{Q}	-	W	Wärmestrom
r	-	cm	Radius
R	8,314	$J/(mol K)$	universelle Gaskonstante
R_i	-	s	Widerstand des Vorgangs i
R_C	188,9	$J/(kg K)$	spezielle Gaskonstante des CO_2
t	-	s	Zeit
T	-	$K, ^\circ C$	Temperatur
V	-	m^3	Volumen
w	0,9	m/h	Geschwindigkeit der Schüttung
x_i	-	-	Massenanteil der Steine einer Größe
X	-	-	Umwandlungsgrad
y_C	0,44	kg/kg	Massenanteil des CO_2 im Kalkstein
z	-	m	Höhe im Ofen (von oben)
α	45	$W/(m^2 K)$	Wärmeübergangskoeffizient
β	0,5	m/s	Stoffübergangskoeffizient
θ	-	K	Umwandlungsfaktor
λ	0,7	$W/(m K)$	Wärmeleitfähigkeit
λ_{ax}	10	$W/(m K)$	axiale Wärmeleitfähigkeit
λ_{ex}	1,3	-	Luftüberschusszahl
ψ	0,4	-	Lückengrad
Index			Bezeichnung
air			Luft
C			Kohlendioxid (CO_2)
eq			Gleichgewicht
f			Front/Brennstoff
g			Gas
L, LS			(gebrannter) Kalk, Kalkstein
s			Solid (Stein)
tot			total (gesamt)

4. Brennprozess in RCE-Schachtöfen

4.1 Basisofen

Zunächst wird der Brennprozess in RCE-Schachtöfen beschrieben. Als Basis dient ein Schachtofen, dessen Daten in **Tabelle 1** zusammengestellt sind.

	Input variables	Units	Value
Kiln geometry	Total length of solid bed	m	15
	Length of preheating and reaction zone	m	11
	Length of cooling zone	m	4
Combustion process	Heat consumption (natural gas fuel)	MJ/kg _{lime}	3.8
		kcal/kg _{lime}	908
	Excess air number	-	1.3
Kiln operating process	Limestone input flow	t/d/m ²	40.2
	Lime output flow	t/d/m ²	23.3
	Air feed flow	m ³ /kg _{lime}	1.4
	Fuel feed flow	m ³ /kg _{lime}	0.1
	Air feed temperature	°C	20
	Limestone feed temperature	°C	20
Lime and limestone	Size of limestone particle	mm	70
	Average void fraction of solid bed	-	0.38
	CaCO ₃ content in limestone	% mas	96

Tabelle 1: Ausgangsdaten für die Simulationen

Das Bett hat eine Höhe von 15 m, wobei 4 m für die Kühlzone dienen. Als Brennstoff wird Erdgas mit einer Luftzahl von 1,3 verbrannt. Der spezifische Energieverbrauch beträgt 3,8 MJ/kg. Das Bett besteht aus Partikeln von 70 mm Größe. Eine Korngrößenverteilung wird noch nicht betrachtet. Der Kalksteingehalt im Stein beträgt 96 %. Der Rest ist inert. Der Kühlluftstrom wird so eingestellt, dass das Kapazitätsstrom-

verhältnis zum Brennkalk eins beträgt. Der Rest der Luft wird mit dem Brennstoff ein-
geblasen und im Folgenden als Verbrennungsluft bezeichnet. Das Bett habe einen
konstanten Lückengrad von 38 %.

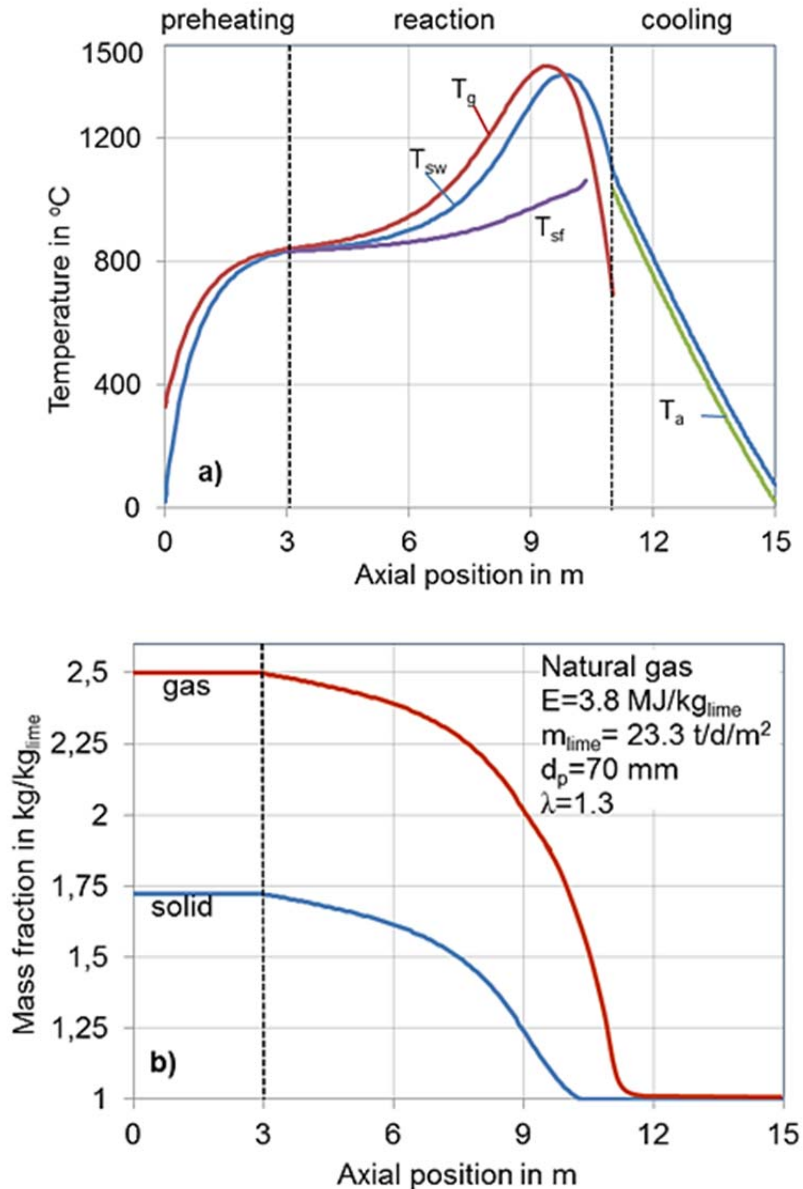


Bild 5: Axiale Temperaturverläufe und Massenverläufe im Basisofen

Die axialen Temperaturverläufe in diesem Ofen sind in **Bild 5** gezeigt. Die Koordina-
te 0 ist der Ofenkopf. In dem Bild sind auch die Massenanteile des Gases und des
Feststoffes bezogen auf den Branntkalk dargestellt. Der Kalkstein erwärmt sich nach
einer Länge von 3 m auf die Gleichgewichtstemperatur. Danach beginnt die Zerset-
zung. In dem Calcinationsbereich ist die Oberflächentemperatur T_{sw} und die Kern-
temperatur T_{sf} der Partikel dargestellt. Bei der Betthöhe 11 m wird der Brennstoff mit

der Verbrennungsluft von 20 °C eingeblasen. Beide verteilen sich sofort ideal über dem Querschnitt und vermischen sich dabei vollständig mit der erwärmten Kühlluft. In der Kühlzone von 4 m Länge erwärmt sich die Luft von 20 °C auf 1000 °C. Der Kalk kühlt sich dabei auf eine Austrittstemperatur von 80 °C ab. Da die Kühlluft so eingestellt ist, dass das Kapazitätsstromverhältnis ein beträgt, sind die Temperaturprofile der Kühlluft und des Branntkalkes linear und parallel. Ganz geringfügige Abweichungen von der linearen Form ergeben sich nur auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte. Nach der idealen Vermischung der Kühlluft mit der Verbrennungsluft und dem Brennstoff ergibt sich eine Gastemperatur von etwa 700 °C. Die Temperatur liegt erheblich unter der der Kalkpartikel. Folglich wird das Gas auf dem Weg nach oben zunächst von den Partikel erwärmt, wodurch sich die Partikel abkühlen. Da die Partikel Wärme an das Gas abgeben, kann folglich keine Zersetzung stattfinden. Eine Zersetzung setzt erst ein, wenn das Gas die Temperatur der Partikel überschreitet und somit an diese Wärme übertragen kann. Dieses ist bei dem hier betrachteten Ofen bei einer Betthöhe von 10,6 m der Fall. Da die Zersetzung am Ende der Vorwärmzone von 3,1 m Länge einsetzt, beträgt die Länge der Kalzinationszone 7,5 m. Die Kalzinationszone unterscheidet sich somit von der Brennzone. Als Brennzone wird die Länge von der Brennstoffeindüsung bis zur Vorwärmzone bezeichnet. Diese Brennzone beträgt also hier 7,9 m Länge und ist somit 0,4 m länger als die Kalzinationszone. Der Kalkstein wird in diesem Beispiel noch vollständig zersetzt.

Outputs	Unit	Value
Flue gas temperature	°C	328
Lime temperature	°C	80
Calcination starts at	m	3.1
Calcination length	m	7.5
Lime conversion	%	100
Maximum gas temperature	°C	1468
Maximum solid temperature	°C	1432
Heat loss by kiln wall	%	6.2
Total pressure drop	mbar	202

Tabelle 2: Charakteristische Simulationsdaten

Charakteristische Werte der Simulation sind in **Tabelle 2** zusammengestellt. Die Austrittstemperaturen des Abgases und des Kalkes betragen 328 °C bzw. 80 °C. Man muss beachten, dass sich diese Temperaturen direkt auf den Austritt aus dem Bett beziehen. Gemessene Temperaturen liegen oftmals niedriger, da das Abgas sich schnell durch Falschlufteintritt am Ofenkopf abkühlt und die Temperatur des Kalkes erst nach dem Austrag erfasst werden kann. Die maximale Temperatur des Gases liegt bei 1468 °C und die der Oberfläche der Partikel bei 1432 °C. Die Wandverluste betragen 6,2 %. Der gesamt Druckverlust liegt bei 202 mbar. Der axiale Verlauf des Druckverlustes ist in **Bild 6** dargestellt. Dieser ist in der Kühlzone auf Grund der relativ kleinen Gasmenge (Kühlluft) und der niedrigen Temperaturen gering. In der Brennzone mit den sehr hohen Temperaturen und damit Geschwindigkeiten ist der Gradient am höchsten.

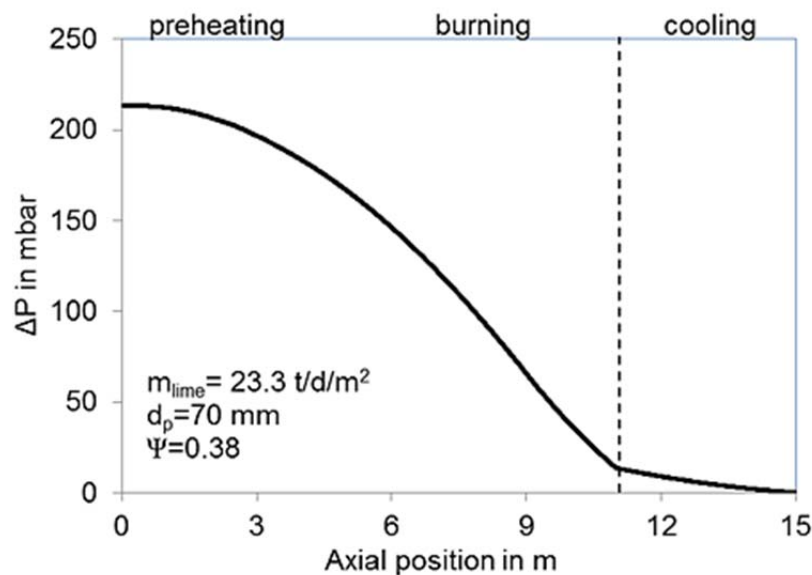


Bild 6: Axialer Verlauf des Druckverlustes

4.2 Einfluss Betriebsparameter

Im Folgenden wird zunächst der Einfluss auf den Ofenprozess bei einer Veränderung der Betriebsparameter betrachtet. In **Bild 7** sind die axialen Temperaturverläufe der Oberfläche der Partikel dargestellt bei einer Veränderung der spezifischen Energiezufuhr. Je höher der spezifische Energieverbrauch ist, d. h. je mehr Brennstoff zugeführt wird, desto höher wird die Temperatur der Partikel und umso mehr verschiebt sich die Position der maximalen Temperatur nach oben hin. Die Gastemperatur, die

hier der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt ist, zeigt ein analoges Verhalten. Im unteren Teil des Bildes ist der Verlauf des Massenanteils an Kalkstein dargestellt. Es ist ersichtlich, dass mit höherer Brennstoffzufuhr das Ende der Kalzination nach oben verschoben wird. Die Kalzinationszone wird also verkürzt.

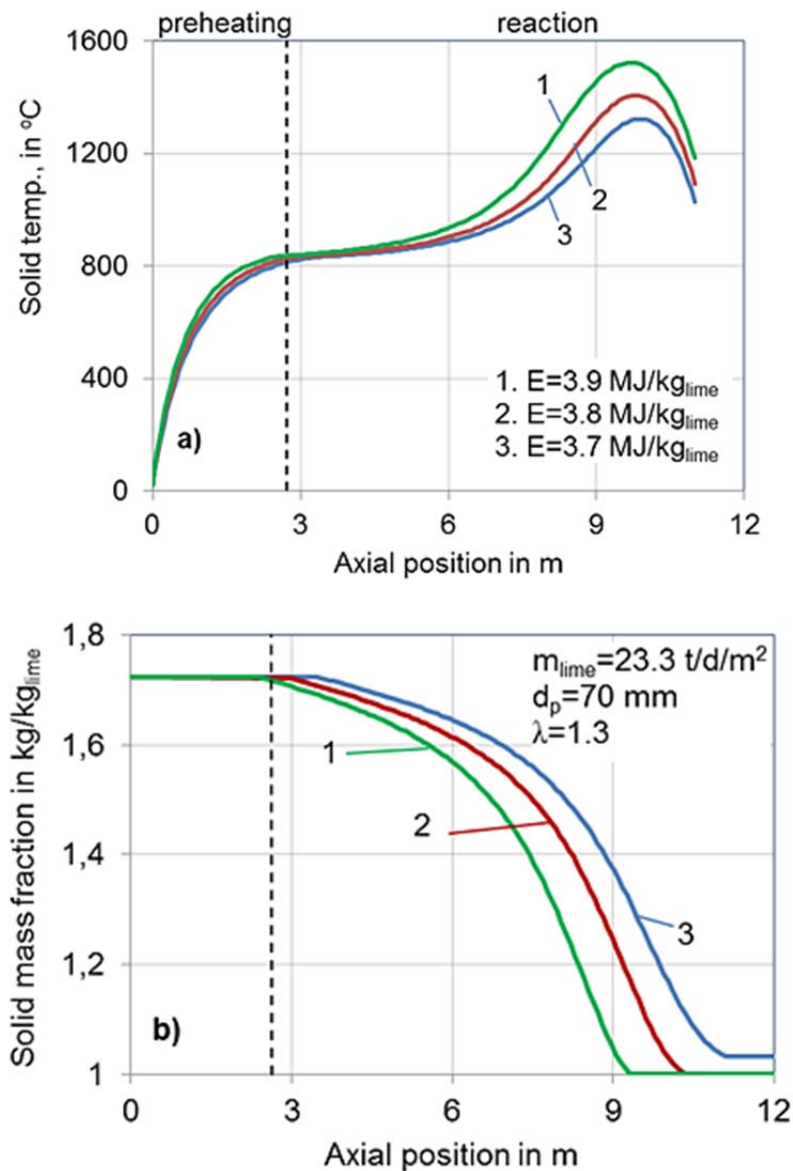


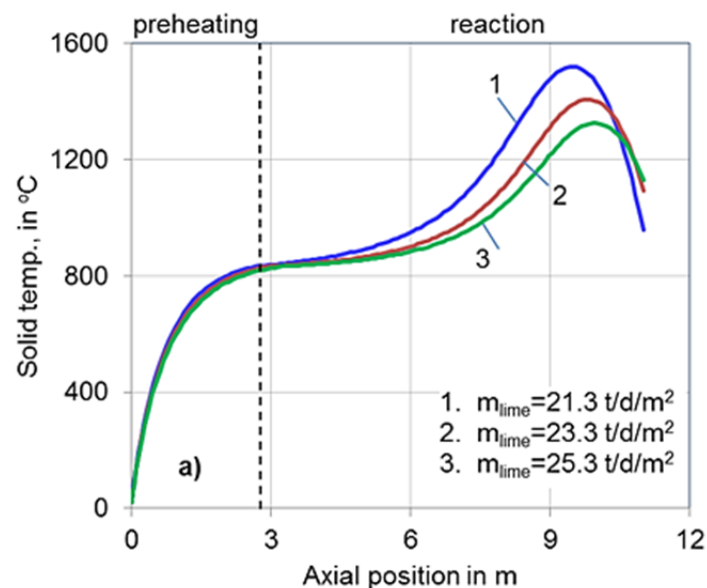
Bild 7: Einfluss der Brennstoffzufuhr

Die charakteristischen Daten des Ofenprozesses sind wiederum in einer Tabelle zusammengefasst, und zwar in **Tabelle 3** es ist ersichtlich, dass mit Erhöhung der Brennstoffzufuhr sowohl die Austrittstemperatur des Abgases als auch die des Kalkes zunimmt. Allerdings nimmt die Temperatur des Abgases stärker zu als die des Kalkes. Die maximalen Temperaturen des Gases und der Partikel erhöhen sich ebenfalls bei einer Steigerung der Brennstoffzufuhr, und zwar beide etwa in gleichem

Maße. Bei einer Abnahme der Brennstoffzufuhr verlängert sich folglich die Kalzinationszone. Bei dem hier vorliegenden Beispiel wird bei einer Brennstoffzufuhr von nur noch 3,7 MJ/kg die Kalzinationszone so lang, dass eine vollständige Kalzination nicht mehr möglich ist. Folglich bleibt 1,2 % des Kalksteins unzersetzt. Je mehr Brennstoff zugeführt wird, desto mehr Luft muss ebenfalls zugeführt werden, was eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zur Folge hat. Dadurch steigt der Druckverlust an. Dieser reagiert sehr empfindlich schon auf relativ kleine Änderungen der Brennstoffzufuhr.

Energy input	MJ/kg	3.7	3.8	3.9
Flue gas temperature	°C	321	328	355
Lime temperature	°C	76	80	98
Calcination start at	m	3.4	3.1	2.2
Calcination length	m	7.6	7.5	6.9
Lime conversion	%	98.8	100	100
Max. gas temperature	°C	1398	1468	1565
Max. solid temperature	°C	1352	1432	1519
Total pressure drop	mbar	180	202	236

Tabelle 3: Charakteristische Prozessdaten bei veränderter Brennstoffzufuhr



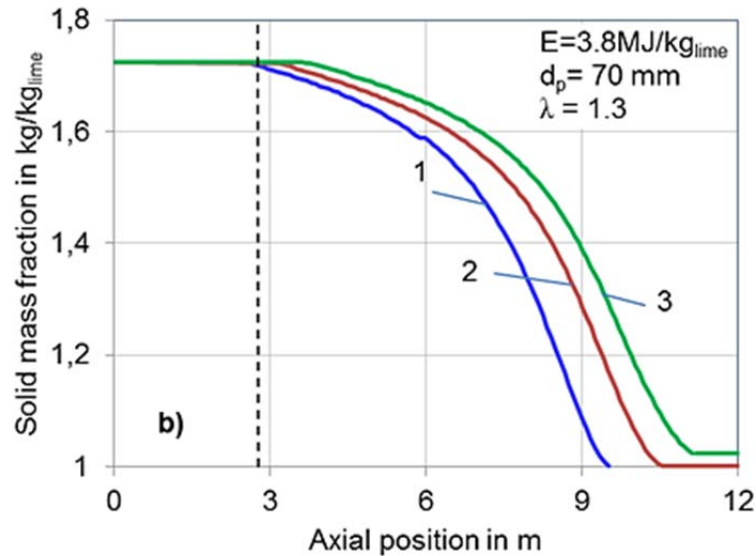


Bild 8: Einfluss des Durchsatzes

Der Einfluss des Durchsatzes auf den Temperatur- und Zersetzungsverlauf der Steine ist in **Bild 8** gezeigt, wobei der spezifische Energieverbrauch konstant gehalten wurde. Je geringer der Durchsatz wird, desto mehr Zeit haben die Kalksteine für die Zersetzung. Entsprechend verlagert sich das Ende der Kalzinationszone nach oben. Bei den niedrigen Durchsätzen wird der Kalkstein vollständig entsäuert. Die charakteristischen Daten sind wiederum tabellarisch (**Tabelle 4**) zusammengefasst. Ab einem bestimmten Durchsatz ist die Geschwindigkeit durch den Ofen so hoch, dass die Verweilzeit in der Brennzone nicht mehr zur vollständigen Zersetzung ausreicht. Werden die Steine nicht mehr vollständig zersetzt, bewirkt die nicht benötigte Reaktionsenthalpie eine Erhöhung der Abgastemperatur und der Kalkaustrittstemperatur. Bei höherem Durchsatz wird auch ein höherer Gasstrom benötigt, da der spezifische Energieverbrauch als konstant vorausgesetzt wurde.

Lime throughput	t/d/m²	21.3	23.3	25.3
Flue gas temperature	°C	329	328	338
Lime temperature	°C	77	80	88
Calcination starts at	m	2.5	3.1	3.2
Calcination length	m	6.7	7.5	7.8
Lime conversion	%	100	100	99.3
Max. gas temperature	°C	1556	1468	1421
Max. solid temperature	°C	1526	1432	1325
Total pressure drop	mbar	192	202	238

Tabelle 4: Einfluss des Durchsatzes

Folglich erhöht sich auch die Strömungsgeschwindigkeit und damit der Druckverlust. Bemerkenswert ist noch, dass der Durchsatz die Höhe der maximalen Kalktemperatur und damit indirekt die Reaktivität beeinflusst. Je niedriger der Durchsatz ist, desto höher wird die maximale Temperatur und desto niedriger wird die zu erwartende Reaktivität des Kalkes. Eine Verringerung des Durchsatzes in dem betrachteten Beispiel um etwa 10 % von 23,3 auf 21,3 t/dm² bewirkt eine Temperaturerhöhung von ca. 90 K. Die Austrittstemperaturen des Abgases und des Kalkes bleiben dabei nahezu unverändert, da der spezifische Energieverbrauch gleich geblieben ist.

4.3 Einfluss des Kalksteins

Kalksteine unterscheiden sich auf Grund ihrer Genese (Lagerstätte) und Größe. Die Genese bestimmt die drei maßgebenden Stoffwerte für die Zersetzungskinetik Wärmeleitfähigkeit und Porendiffusionskoeffizient der Kalkschale sowie Reaktionskoeffizient der CO₂-Abspaltung.

In **Tabelle 5** sind diese Stoffwerte für drei typische untersuchte Kalksteine aufgeführt. Die Kalksteine unterscheiden sich hauptsächlich durch den Reaktionskoeffizienten, da die Porendiffusion einen vergleichsweise geringen Einfluss ausübt.

Origin	$k \cdot 10^{-2}$, [m/s]	λ [W/m/K]	$D^p \cdot 10^{-4}$ [m ² /s]
Germany	0.95	0.72	1.63
Mexico	0.76	0.73	1.28
Austria	0.68	0.72	2.4

Tabelle 5: Stoffwerte der betrachteten Kalksteine

In **Bild 9** sind die zugehörigen Profile der Steintemperatur und des Zersetzungsverlaufes gezeigt. Die charakteristischen Daten sind in **Tabelle 6** gegenübergestellt. Der Kalkstein 1 mit dem höchsten Reaktionskoeffizienten benötigt die geringste Zersetzungszeit und damit Kalzinierlänge im Ofen.

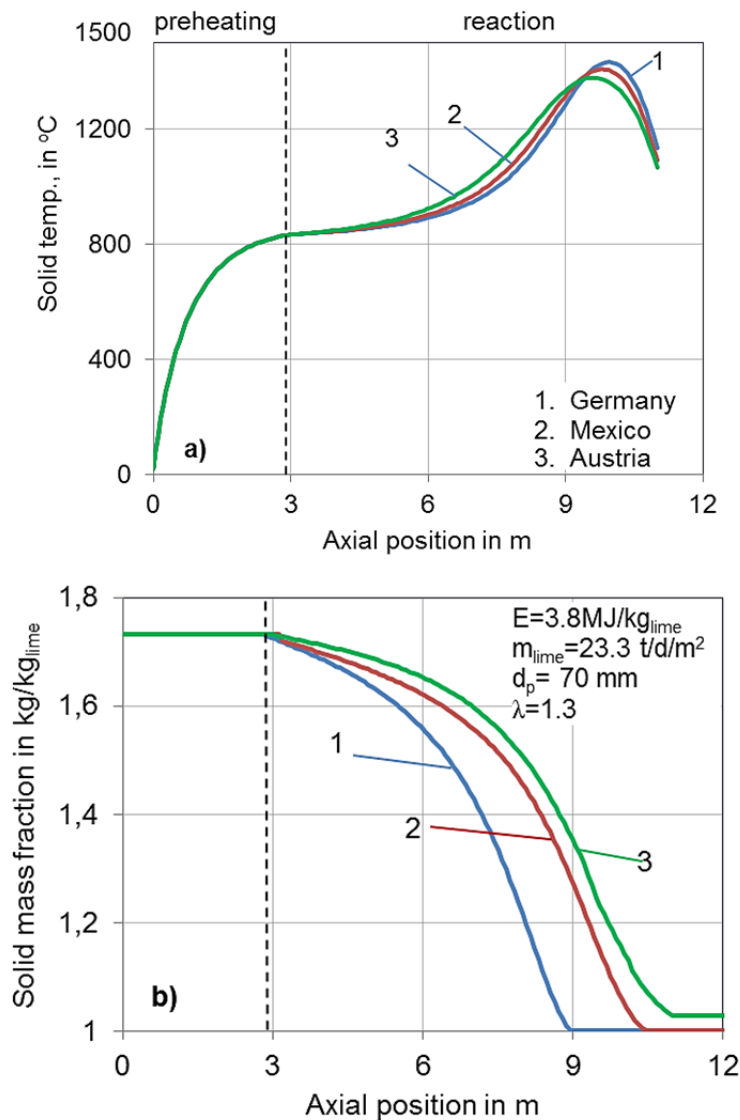
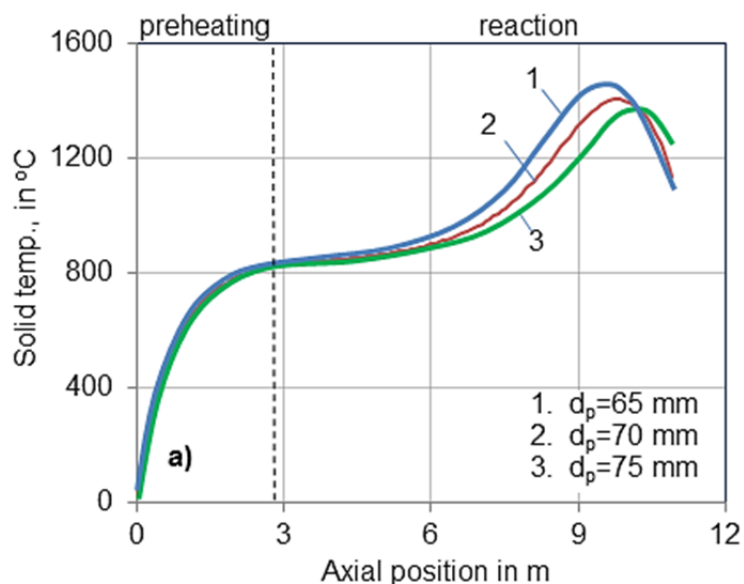


Bild 9: Einfluss der Reaktionskoeffizienten

Origin	-	Germany	Mexico	Austria
Flue gas temperature	°C	328	328	350
Lime temperature	°C	80	80	86
Calcination starts at	m	3.1	3.1	3.1
Calcination length	m	5.8	7.5	8,0
Lime conversion	%	100	100	98.6
Max. gas temperature	°C	1488	1468	1426
Max. solid temperature	°C	1460	1432	1386
Total pressure drop	mbar	194	202	208

Tabelle 6: Einfluss der Kalksteinart (Reaktionskoeffizient)

Damit bleibt mehr Ofenlänge übrig zur Überhitzung. Damit erreicht dieser Stein die höchste maximale Temperatur. Der Stein Nr. 3 mit dem geringsten Reaktionskoeffizienten benötigt eine so lange Zeit und damit Ofenlänge zur Zersetzung, dass dieser in dem hier betrachteten Ofenprozess nicht mehr vollständig kalziniert werden kann. Der Druckverlust ändert sich nur sehr wenig, da sich die Temperaturprofile und damit Gasgeschwindigkeiten nur geringfügig unterscheiden. Zur vollständigen Zersetzung des Steins Nr. 3 müsste somit der spezifische Energieverbrauch gesteigert werden, was auch eine Steigerung des Druckverlustes zur Folge hätte, oder der Durchsatz müsste verringert werden.



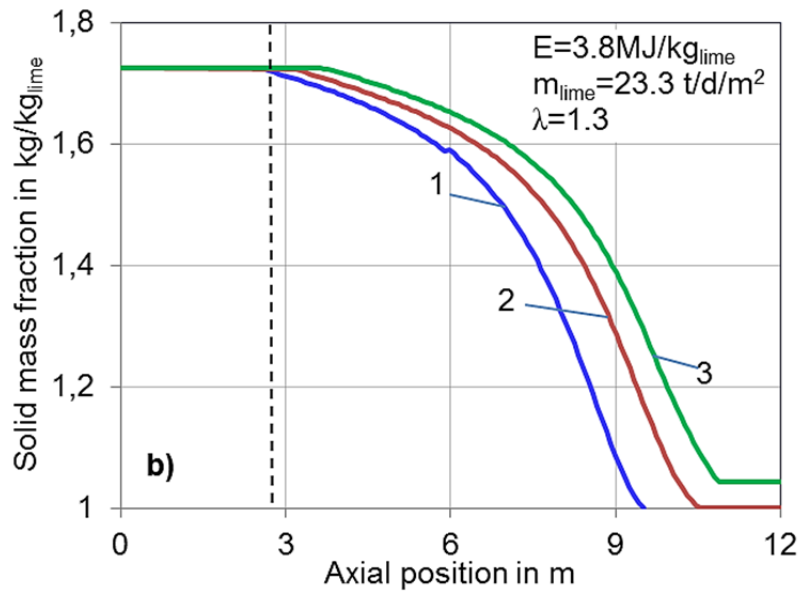


Bild 10: Einfluss der Steingröße

Particle size	mm	65	70	75
Flue gas temperature	°C	330	328	336
Lime temperature	°C	78	80	86
Calcination starts at	m	2.8	3.1	3.2
Calcination length	m	7.1	7.5	7.8
Lime conversion	%	100	100	98.4
Max. gas temperature	°C	1536	1468	1421
Max. solid temperature	°C	1503	1432	1328
Total pressure drop	mbar	220	202	185

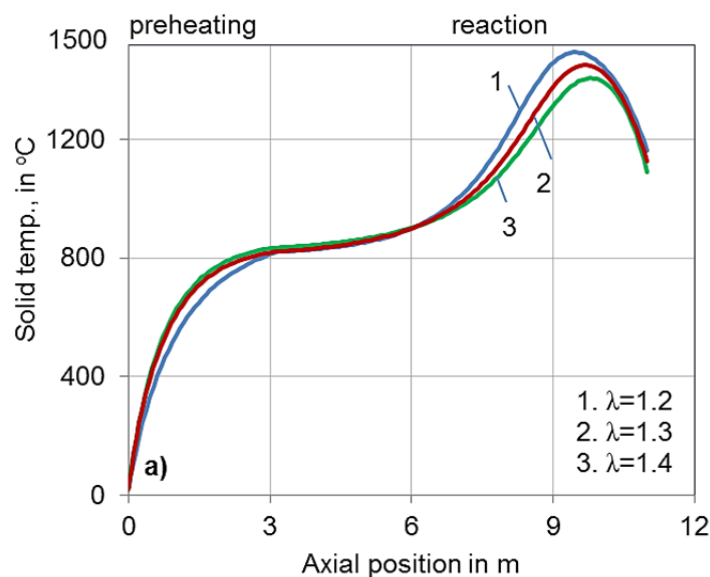
Tabelle 7: Einfluss der Steingröße

In **Bild 10** und **Tabelle 7** ist in gleicher Weise wie zuvor der Einfluss der Steingröße dargestellt. Je kleiner der Stein ist, desto schneller ist dieser zersetzt und desto kürzer ist die Kalzinierzone. Die Länge zur Überhitzung steigt an, was eine höhere maximale Temperatur zur Folge hat. Kleinere Steine im Ofen erreichen somit höhere Temperaturen als größere Steine. Die beiden Steine mit 65 und 70 mm werden bei dem betrachteten Ofenprozess noch vollständig zersetzt, Steine größer als 75 mm dagegen nicht mehr. Der Rest CO₂-Gehalt einer Steinverteilung wird also durch den

Zersetzungsgrad der großen Steine bestimmt, während die kleinen Steine stets vollständig zersetzt sind. Um eine vollständige Zersetzung des größten Steins zu erreichen, müsste in diesem Beispiel der spezifische Energieverbrauch und damit der Druckverlust erhöht werden oder der Durchsatz müsste verringert werden. In dem hier betrachteten Ofenprozess mit konstantem Durchsatz ergeben die kleinen Steine einen signifikanten höheren Druckverlust.

4.4 Einfluss der Verbrennungsbedingungen

Die Verbrennungsbedingungen sind im Wesentlichen gekennzeichnet durch die Luftzahl und die Art des Brennstoffs. Im **Bild 11** und in der **Tabelle 8** ist zunächst der Einfluss der Luftzahl in gleicher Weise wie zuvor gezeigt. Der spezifische Energieverbrauch und der Durchsatz bleiben konstant. Mit kleiner Luftzahl erhöht sich die Verbrennungstemperatur und damit die Steintemperatur. Die Zersetzungslänge verkürzt sich entsprechend. Da die Gasmenge abnimmt, muss die Temperatur des Abgases ansteigen, da der Enthalpieverlust gleich bleiben muss. Der Druckverlust verringert sich jedoch. Bei der Luftzahl von 1,2 könnte der spezifische Energieverbrauch geringfügig verringert werden, was dann zu einer Abnahme der Temperatur und einer Verlängerung der Kalzinationszone führen würde. Bei der Luftzahl von 1,4 wird das Temperaturniveau so gering, dass die Steine nicht mehr vollständig zersetzt werden können, trotz gleichem Energieeintrag.



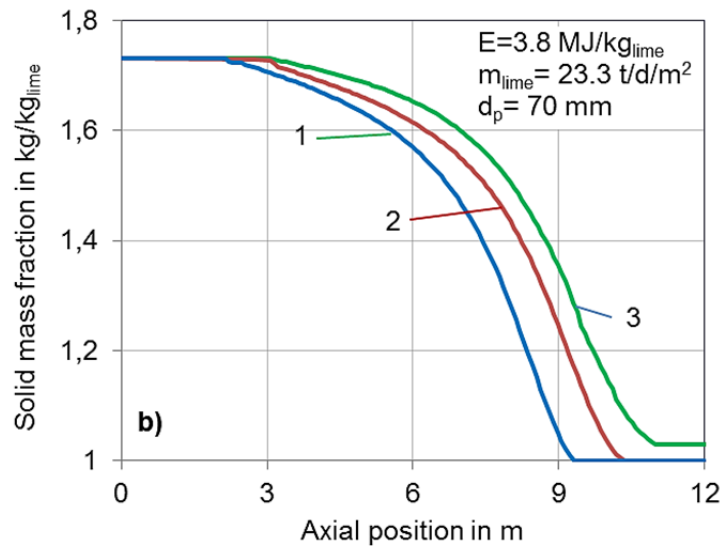


Bild 11: Einfluss der Luftzahl

Excess air number	-	1.2	1.3	1.4
Flue gas temperature	°C	344	328	317
Lime temperature	°C	83	80	76
Calcination starts at	m	3.3	3.1	2.8
Calcination length	m	7.7	7.5	8,2
Lime conversion	%	100	100	97.8
Max. gas temperature	°C	1497	1468	1433
Max. solid temperature	°C	1466	1432	1408
Total pressure drop	mbar	196	202	218

Tabelle 8: Einfluss der Luftzahl

Zur vollständigen Zersetzung müsste folglich der spezifische Energieverbrauch erhöht werden, was wiederum einen noch höheren Druckverlust benötigt.

Verschiedene Brennstoffe besitzen unterschiedlich lange Verbrennungszeiten. Schwachgase verbrennen langsamer als Erdgas. Feste Brennstoffe verbrennen umso schneller, je höher der Anteil an Flüchtigen Bestandteilen ist und je kleiner die

Partikel sind. Im Folgenden wird daher beispielhaft die Verbrennung mit einer langen Flamme und einer kurzen Flamme miteinander verglichen. Alle übrigen Bedingungen bleiben gleich. In **Bild 12** und **Tabelle 9** sind die Simulationsergebnisse in gewöhnere Weise gegenübergestellt.

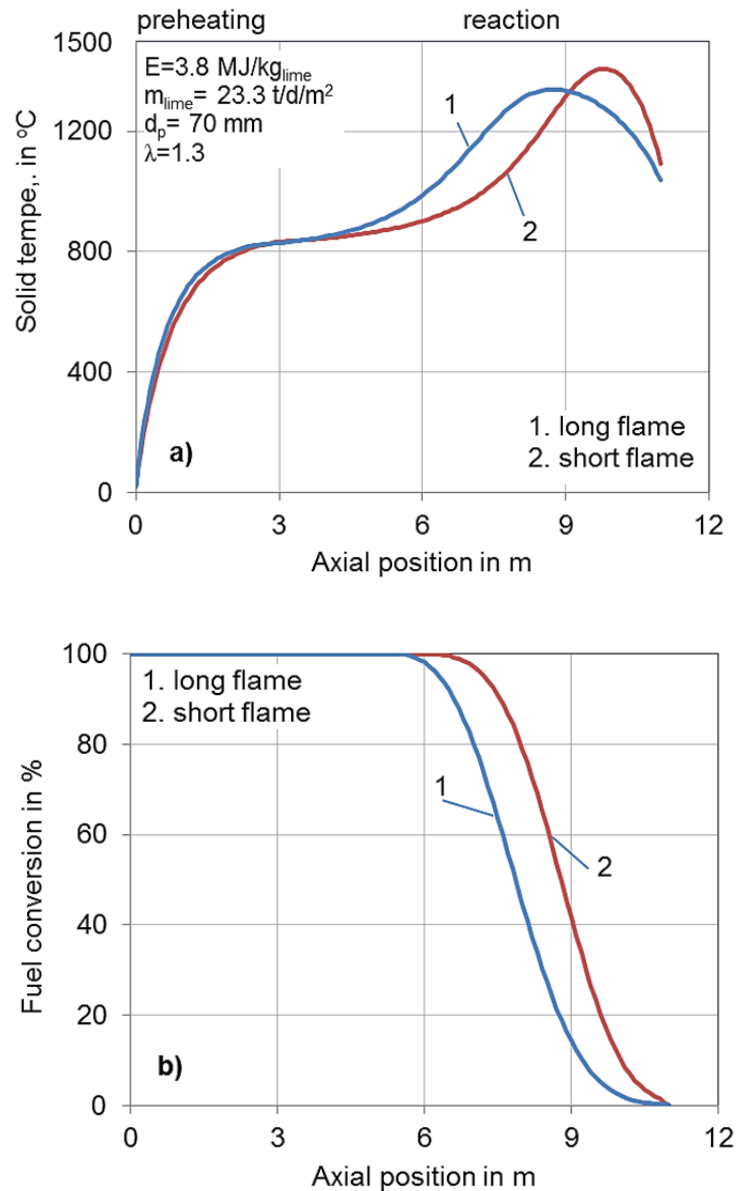


Bild 12: Einfluss der Flammenlänge

Flame length	-	short (4.5 m)	long (6.0 m)
Flue gas temperature	°C	328	336
Lime temperature	°C	80	84
Calcination starts at	m	3.1	2.9
Calcination length	%	7.5	8.3
Lime conversion	°C	100	99.2
Max. gas temperature	°C	1468	1363
Max. solid temperature	mbar	1432	1338
Total pressure drop	°C	202	193

Tabelle 9: Einfluss der Flammenlänge

Bei einer langen Flamme wird das Temperaturmaximum zum Ofenkopf hin verschoben. Die Kalzination beginnt früher und ist entsprechend schneller beendet. Druckverlust und Austrittstemperaturen bleiben weitgehend gleich. Jedoch ergibt sich bei der kurzen Flamme eine deutlich höhere maximale Temperatur. Dafür ergeben sich bei der langen Flamme im oberen Ofenbereich höhere Kalktemperaturen. Wie sich diese unterschiedlichen Temperaturprofile auf die anschließende Reaktivität auswirken kann erst vorhergesagt werden, wenn der Zusammenhang zwischen Brenntemperatur und Sinterungsvorgang und damit Ausbildung der inneren Oberfläche bekannt ist. Aus den Zersetzungsprofilen kann jedoch geschlossen werden, dass bei zu kurzen Flammen keine vollständige Zersetzung mehr erreicht werden kann.

4.5 Schlussfolgerungen

Jeder Stein einer bestimmten Lagerstätte benötigt auf Grund seiner speziellen Stoffwerte eine individuelle Betriebsweise des Ofens. Steine mit geringen Reaktionskoeffizienten der CO₂-Abspaltung aus dem Kristall benötigen vergleichsweise eine geringere Durchsatzgeschwindigkeit oder einen höheren spezifischen Energieverbrauch. Gegebenenfalls kann die geringe Zersetzungsgeschwindigkeit durch ein höheres Steinbett und damit längeren Ofen kompensiert werden, was dann außerdem noch einen höheren Druckverlust zur Folge hat. Zur Verringerung des Rest CO₂-Gehaltes kann der Durchsatz verringert werden oder wiederum der spezifische Energiever-

brauch erhöht werden, was mit einem höheren Druckverlust verbunden ist. Auf den Einfluss eines längeren Schüttbettes wird in diesem Abschnitt nicht mehr eingegangen sondern auf das Simulationsprogramm verwiesen. Mit diesem kann für alle vorgegebenen Randbedingungen der optimale Ofenzustand ermittelt werden.

5. Brennprozess in GGR-Öfen

5.1 GGR-Ofen

Eine schematische Darstellung des GGR Kalkofens zeigt **Bild 13**. Der Ofen besteht aus zwei vertikalen Schächten, die über einen Verbindungs- / Überströmkanal miteinander verbunden sind. Die beiden Schächte werden hinsichtlich ihrer Funktionsweise in Brennschacht und Abgasschacht (Nichtbrennschacht) unterschieden, wobei jeder Schacht periodisch jeweils im Brenn- und Nichtbrennmodus betrieben wird. Der Brennmodus (Zufuhr von Brennstoff und Verbrennungsluft) und der Nichtbrennvorgang laufen hierbei simultan.

Während der Brennmodus durch die Gleichstromfahrweise von Verbrennungsgas und Kalkstein gekennzeichnet ist, werden Abgas und Kalkstein beim Nichtbrennvorgang gegenläufig geführt. Die Verbrennungsluft wird unter Druck am oberen Ende der Vorwärmzone über der Steinschüttung zugeführt. Das komplette Ofensystem steht dabei unter Druck. Die Verbrennungsluft wird durch den Stein in der Vorwärmzone vorgewärmt, bevor sie sich mit dem Brennstoff vermischt. Vom Brennschacht strömen die Verbrennungsgase durch den Überströmkanal in den nicht brennenden Schacht, wo sie die Wärme während des Nichtbrennvorgangs an den Stein übertragen und dieser die Wärme zur Vorwärmung der Verbrennungsluft für den Brennmodus wieder abgibt. Der regenerative Vorwärmprozess ergibt sich aus der periodischen Abfolge der Wärmeübergänge und liefert den Grund für den geringeren spezifischen Energieverbrauch von GGR Öfen gegenüber anderen Öfen.

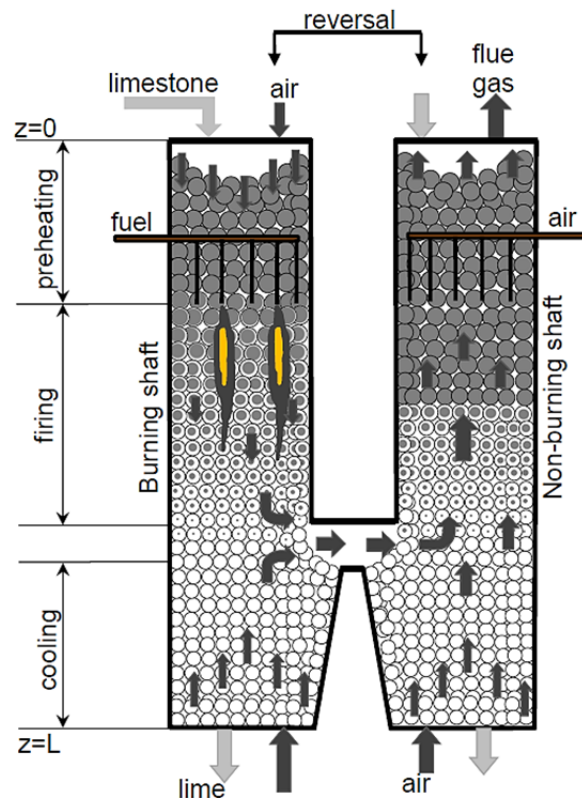


Bild 13: Schematischer Längsschnitt eines GGR-Schachtofens

5.2 Energiebilanzgleichungen

Der Kalkkalinierungsprozess in GGR-Öfen wird wiederum durch ein auf der Energie- und Massenerhaltung basierendem Modell beschrieben. Da das periodische Übergangsverhalten (Umsteuerperiode) mathematisch äußerst komplexe Definitionen erfordert und es zudem keine zusätzlichen Informationen zum Prozess liefert, werden nachfolgend mittlere Werte der periodischen Fluktuation unter Vernachlässigung der Umkehrzeit verwendet.

Unter der Annahme stationärer Bedingungen, ergeben sich die Energiebilanzen für das Gas, Abgas und Solid in einem Element der Länge dz aus Gleichung (4)

$$\frac{d(M \cdot c_p \cdot T)}{dz} = \left[\sum_{i=1}^m \frac{dQ_i}{dz} + \sum_{k=1}^n \frac{dM_k}{dz} \cdot \Delta h_k \right]. \quad (4)$$

Hierin sind M der Massenstrom, c_p die spezifische Wärmekapazität und T die Temperatur der einzelnen Phase. Zudem sind Q_i die Wärmeströme durch Konvektion und Leitung zwischen dem Fluid und dem Solid, Δh_k die Enthalpie der Zersetzung und dM_k die längenbezogene Massenänderung infolge der Reaktion. Die in Gleichung (4)

enthaltenen Terme werden für das Gas (g), das Solid (s) und das Abgas (fg) nachstehend erläutert.

- **Energiebilanz für das Gas**

In der Gasphase enthält der Wärmestrom Q_g den Wärmeübergang zum Solid $Q_{g\leftrightarrow s}$ und den lokalen Wärmeverlust durch die Ofenwand Q_w

$$Q_g = Q_{g\leftrightarrow s} + Q_w \quad (5)$$

mit $Q_{g\leftrightarrow s}$ als

$$Q_{g\leftrightarrow s} = \alpha \cdot (T_g - T_{sw}) \cdot A_F \cdot O \cdot (1 - \psi) \quad (6)$$

wobei α der Wärmeübergangskoeffizient, T_{sw} die Solidoberflächentemperatur, A_F die Ofenquerschnittsfläche, O die spezifische Oberfläche der Solidpartikel und ψ der Lückengrad des Bettes ist.

Der Wärmeverlust Q_w setzt sich aus den Wärmeströmen durch Konvektion Q_{wc} und durch Strahlung Q_{wr} von der äußeren Wandoberfläche zusammen, **Bild 14**

$$Q_w = Q_{wc} + Q_{wr} \quad (7)$$

$$Q_w = 2\pi L \cdot R_w \cdot \alpha_w \cdot (T_{kw} - T_e) + 2\pi L \cdot R_w \cdot \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_{kw}^4 - T_{sk}^4) \quad (8)$$

Hierin sind R_w der äußere Ofenradius, α_w der konvektive Wärmeübergangskoeffizient von der äußeren Wand zur Umgebung, T_{kw} die Temperatur der äußeren Wand, T_e die Umgebungstemperatur, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante, ε der Emissionsgrad der äußeren Wand und T_{sk} die Temperatur des Weltalls.

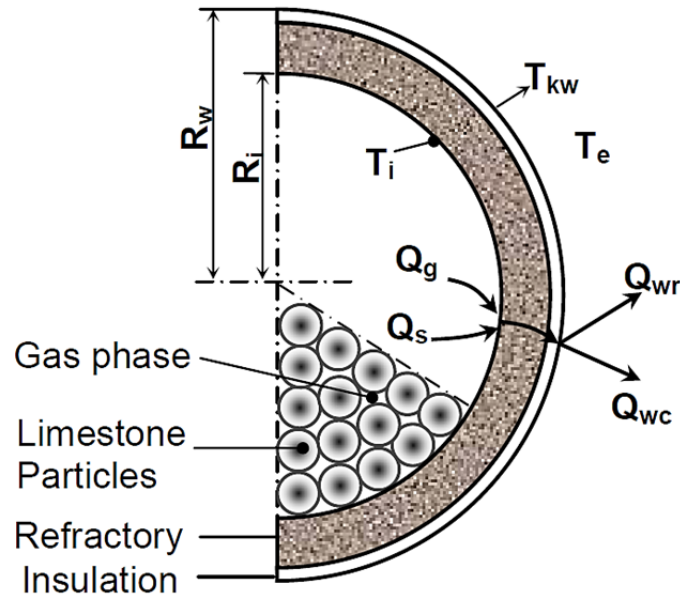


Bild 14: Wärmeübergang an der Ofenwand eines GGR-Schachtofens

Die lokale Reaktionsenthalpie im zweiten Term der Gleichung (4) wird durch die Verbrennung freigesetzt:

$$dM_k \cdot \Delta h_k = dM_f \cdot h_u \quad (9)$$

worin dM_f der Brennstoffumsatz und h_u der Heizwert des Brennstoffes ist.

- **Energiebilanz für das Abgas**

Der Wärmestrom Q_{fg} beinhaltet den Wärmeübergang zwischen dem Abgas und dem Solid

$$Q_{fg} = Q_{fg \leftrightarrow s} \quad (10)$$

wobei $Q_{fg \leftrightarrow s}$ gleich $Q_{g \leftrightarrow s}$ ist.

Da keine weiteren Reaktionen stattfinden, wird der zweite Term der Gleichung (4) gleich Null gesetzt.

- **Energiebilanz für das Solid**

Für die Solidphase ergibt sich der Wärmestrom Q_s aus der Summe der Wärmeübergänge vom Gas $Q_{g \leftrightarrow s}$ und vom Abgas $Q_{fg \leftrightarrow s}$

$$Q_s = Q_{g \leftrightarrow s} + Q_{fg \leftrightarrow s} \quad (11)$$

Der Reaktionsterm in Gleichung (4) ergibt sich aus der thermischen Zersetzung des Kalksteins, welche als

$$dM_k \cdot \Delta h_k = dM_{CO_2,L} \cdot \Delta h_{CO_2} \quad (12)$$

definiert ist. Hierbei sind Δh_{CO_2} die spezifische Reaktionsenthalpie bezogen auf das CO_2 und $dM_{CO_2,L}$ die Zersetzungsrate bezüglich des produzierten CO_2 -Massenstroms. Das Modell für die Kalksteinzersetzung ist bereits vorgestellt worden.

- **Massenbilanzgleichungen des CO_2**

Die Massenströme in den zuvor erwähnten Energiebilanzgleichungen, insbesondere der des CO_2 , variieren infolge der Kalksteinzersetzung und des Brennstoffumsatzes. Im Brennschacht bestimmt die CO_2 Konzentration die Temperatur, die zum Beginn der Kalzination benötigt wird. Das CO_2 wird bei der Verbrennung des Brennstoffes sowie bei der Kalzinierung des Kalksteins produziert. In der Brennzone des Brennschachtes ergibt sich daraus die Massenbilanz für das CO_2

$$\dot{M}_{gf} \cdot x_{CO_2,f} + \dot{M}_{CO_2,L} = (\dot{M}_{gf} + \dot{M}_{CO_2,L}) \cdot x_{CO_2,g} \quad (13)$$

worin $\dot{M}_{gf} \cdot x_{CO_2,f}$ der bei der Verbrennung produzierte CO_2 Massenstrom, $\dot{M}_{CO_2,L}$ der bei der Kalksteinzersetzung entstehende CO_2 Massenstrom und $x_{CO_2,bg}$ die CO_2 Konzentration des Gases in der Brennzone ist.

Der Massenstrom des Verbrennungsgases \dot{M}_{gf} setzt sich aus den Massenströmen der Verbrennungsluft \dot{M}_{af} und dem Brennstoff \dot{M}_f zusammen

$$\dot{M}_{gf} = \dot{M}_{af} + \dot{M}_f \quad (14)$$

Durch den Kalzinierungsvorgang ergibt sich der CO_2 Massenstrom entsprechend

$$\dot{M}_{CO_2,L} = y_{CO_2} \cdot \dot{M}_{LS} \quad (15)$$

mit y_{CO_2} als Massenanteil an CO_2 im Kalkstein und \dot{M}_{LS} als Aufgabemassenstrom des Kalksteins.

Aus den Gleichungen (13) und (15) berechnet sich die CO_2 Konzentration $x_{CO_2,bg}$ in der Brennzone des Brennschachtes.

5.3 Basisofen

Die **Tabelle 10** und **Tabelle 11** sind die Ofenabmessungen und die Betriebsparameter, die als Ausgangsgrößen zur Simulation dienen, zu entnehmen. Der Kalkdurchsatz (\dot{m}_{lime}), die Energiezufuhr (E), die Luftzahl zur Verbrennung (EAN), die Kalkkühlluft (ALC), die Lanzenkühlluft (LC) und die Steingröße (d) werden im Folgenden betrachtet. Die Simulationsergebnisse sind in den **Bild 15a und 15b** sowie in **Tabelle 12** dargestellt.

Eingabedaten	Einheit	Wert
Höhe der Vorwärmzone	m	6
Höhe der Brennzzone	m	6
Höhe der Kühlzone	m	4,5
Höhe des Überströmkanals (ca.)	m	0,5
Gesamthöhe	m	17

Tabelle 10: Auslegungsdaten für einen Schacht eines GGR Schachtofens

Eingabedaten	Einheit	Wert
Kalksteinaufgabe	t/d	520
Kalkdurchsatz	t/d	300
Kalkkühlluft (ALC)	$\text{m}^3_{\text{STP}}/\text{kg}_{\text{lime}}$	0,7
Lanzenkühlluft (LC)	$\text{m}^3_{\text{STP}}/\text{kg}_{\text{lime}}$	0,1
Luftzahl für die Verbrennung (EAN)	-	1,15
Gesamtluftzahl	-	2
Wärmebedarf	$\text{kcal}/\text{kg}_{\text{lime}}$	825
	$\text{MJ}/\text{kg}_{\text{lime}}$	3,45
Kalksteineintrittstemperatur	$^{\circ}\text{C}$	20
Lufteintrittstemperatur	$^{\circ}\text{C}$	20
Kalksteinpartikelgröße	mm	60
CaCO_3 Gehalt im Stein	mass %	96

Tabelle 11: Betriebsparameter

Abgastemperatur	$^{\circ}\text{C}$	103
-----------------	--------------------	-----

Kalkaustrittstemperatur	°C	82
Kalzinierungslänge	m	5,7
Rest CO ₂	%	2,0
Maximale Gastemperatur	°C	1240
Maximale Solidtemperatur	°C	1068
Gesamtdruckverlust	mbar	340
Wärmeverlust durch die Ofenwand	%	6,1

Tabelle 12: Simulationsergebnisse

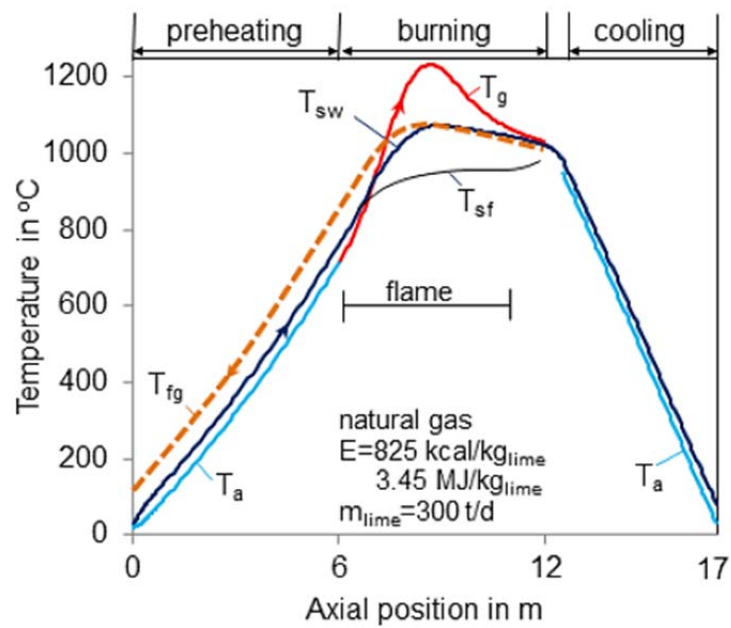
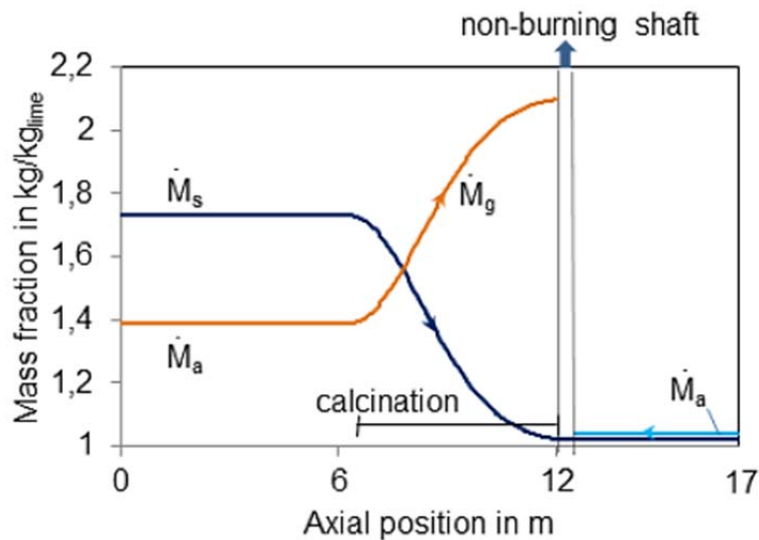


Bild 15: a) Prinzipielle Temperaturprofile eines GGR Kalkschachtofens



b) Prinzipielle Massenumsatzprofile eines GGR Kalkschachtofens

Bezugnehmend auf die schematische Darstellung des GGR Ofens in Bild 13, sind in den Bild 15a und 15b die entsprechenden Temperaturkurven bzw. Massenprofile in axialer Ofenrichtung abgebildet. Der Ofen besitzt drei Betriebszonen: Die Vorwärmzone, (0 - 6 m), in dem die Steine Wärme vom Abgas in der Nichtbrennzone und dann die Wärme für die Verbrennungsluft im Brennmodus regenerieren. Die Brennzone, (6 - 12 m), in dem der Brennstoff verbrennt und der Kalkstein zersetzt wird. Die Kühlzone, (12,5 – 17 m), in dem der heiße Kalk durch Luftzufuhr abgekühlt wird. Zudem besitzt der Ofen einen weiteren Bereich, den Überströmkanal (12 – 12,5 m), durch den das Gas vom Brennschacht in Richtung des Nichtbrennschachts strömt.

In Bild 15a werden die Solid, Gas und Abgastemperaturprofile des GGR Ofens gezeigt. Zunächst wird der Ofen am oberen Ende (0 m) mit Kalkstein bei Umgebungstemperatur von 20°C beschickt. Der Stein wird vom Abgas im Nichtbrennmodus vorgewärmt. Nachdem Umschalten in den Brennmodus regenerieren die Steine Wärme zur Vorwärmung der Verbrennungsluft. Somit steigen sowohl die Steintemperatur als auch die Lufttemperatur im Bereich der Vorwärmzone. Bei 6 m beginnt die Brennzone, bei der der Brennstoff zugeführt wird. Durch die daraus resultierende Verbrennung des Brennstoff-/Luftgemisches steigt die Gastemperatur. Mit zunehmendem Brennstoffumsatz, steigt die Gastemperatur stärker an, bis diese bei 8,8 m mit 1240°C ihr Maximum erreicht. Vom Verbrennungsgas wird Wärme an den Stein abgeführt. Die Reaktionstemperatur von 820°C erreicht der Stein bei 6,3 m, wobei sein

Massenanteil (\dot{M}_s) infolge der CO_2 Dissoziation verringert wird. Für die Zersetzung des Steins wird der größte Anteil der Wärmemenge benötigt (endotherme Reaktion). Ein geringer Teil dieser Wärme dient zur weiteren Aufheizung des Steins und die Temperaturen der Steinoberfläche (T_{sw}) und des Steinkerns (T_{sf}) steigen stetig. Im Bereich von 8,8 m bis zum Ende der Brennzone verringert sich der Brennstoffumsatz, so dass die Gas- und Solidtemperatur ebenfalls abfallen. Die Zersetzung des Steins findet in der Brennzone bis zum Bereich von 12 m statt. Danach ändert sich der Solidmassenstrom folglich nicht mehr. Anzumerken ist jedoch, dass der Stein hierbei noch nicht vollständig zersetzt ist, was einen Rest CO_2 Gehalt im Kalk bedeutet. Der Stein verlässt die Brennzone mit annähernd gleicher Oberflächen- und Kerntemperatur und tritt damit in die Kühlzone ein. In diesem Bereich wird durch die Zufuhr von Kühlluft, die Umgebungstemperatur besitzt, die Temperatur des Steins herabgesetzt bis er das untere Ende des Ofens (17 m) erreicht und mit einer Temperatur von 82°C den Ofen verlässt.

Da in der Vorwärmzone lediglich Verbrennungsluft als Prozessgas strömt, ergibt sich ein konstanter Massenanteil in Bild 15b. In der Brennzone hingegen steigt der Massenstrom des Gases infolge der Vermischung mit Brennstoff und der CO_2 Dissoziation aus dem Kalkstein. Im Bereich des Überströmkanals wird das Gas mit der vorgewärmten Luft aus der Kühlzone verdünnt und strömt dann als Gemisch (Abgas) in den Nichtbrennschacht. Dieses Abgas hat eine kältere Temperatur als die Steine. Es kühlt diese also zunächst und heizt sich dabei auf. Erst bei einer Länge von etwa 9 m übersteigt die Temperatur des Abgases die der Steine und gibt dann Wärme an diese ab. Es findet somit ein Wärmetransport durch das Abgas vom unteren in den oberen Teil des Brennschachtes statt. Das Abgas verlässt die Vorwärmzone schließlich mit einer Temperatur von 103°C .

Die wesentlichen Ausgabedaten der Simulation wie die Abgastemperatur, die Kalkaustrittstemperatur, die Länge des Kalzinierungsvorganges, der Rest CO_2 Gehalt, die maximale Gas- und Solidtemperatur, der Gesamtdruckverlust und die Wärmeverluste durch die Ofenwand sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Der Wärmeverlust berechnet sich für den betrachteten Fall, bei einer Windgeschwindigkeit $w_{\text{Wind}} = 5 \text{ m/s}$ und einer mittleren Temperatur des Weltalls von $T_{sk} = 0 \text{ K}$, auf ca. 6,1% des Energieeintrags. Dieser Wert hängt von der Art und dem Zustand des verwend-

ten Feuerfestmaterials (Wärmeleitfähigkeit und Dicke), den Wetterbedingungen, die den Wärmeübergang von der äußeren Manteloberfläche zur Umgebung beeinflussen, der Ofengeometrie sowie den Betriebsbedingungen ab.

Zusätzlich zu den erwähnten Ergebnissen wurde die Zusammensetzung des feuchten und trockenen Abgases bestimmt und in **Tabelle 13** aufgelistet.

Gas	Einheit	feucht	trocken
CO ₂	% Vol	20,31	22,48
H ₂ O	-	9,63	0,00
N ₂	-	61,79	68,38
O ₂	-	8,27	9,15
SO ₂	-	0,00	0,00
Summe	-	100	100

Tabelle 13: Abgaszusammensetzung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Druckverlust (ΔP) entlang der Länge des Festbettes mit der Gleichung nach Ergun ermittelt.

$$\Delta P = \int_{z=0}^L 150 \frac{(1-\Psi)^2}{\Psi^3} \cdot \frac{\rho \cdot v \cdot w}{d^2} dz + \int_{z=0}^L 1.75 \frac{(1-\Psi)}{\Psi^3} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{d} dz \quad (16)$$

Hierin sind die Gaseigenschaften wie die Geschwindigkeit (w), die Viskosität (v) und die Dichte (ρ) temperaturabhängig. Der zweite Term dieser Gleichung ist dominant.

Dem **Bild 16** ist ein typisches Druckverlustprofil entlang des Ofens zu entnehmen. Die Berechnungen wurden mit einer Partikelgröße von 60 mm und einem mittleren Lückengrad des Ofens von 0,38, welcher sich aus den Berechnungen nach Tsotsas ergibt, durchgeführt. Wie zuvor simuliert wird die Temperaturabhängigkeit der Gaseigenschaften berücksichtigt. Bedingt durch die geringe Gasströmung, ist der Druckverlust in der Kühlzone mit $\Delta P < 5$ mbar relativ klein. Die Druckverlustberechnungen der Vorwärm- und Brennzone werden für beide Schächte durchgeführt. Es ist ersichtlich, dass der Gesamtdruckverlust der beiden Schächte ca. 340 mbar beträgt, wobei sich der Druckverlust im Brennschacht auf etwa 120 mbar und im Nichtbrennschacht auf etwa 220 mbar beläuft. Der größere Druckverlust im Verhältnis zum Brennschacht ist auf die deutlich größere Gasströmung im

Nichtbrennschacht zurückzuführen. Die große Gasströmung wiederum ergibt sich aus dem zugeführten CO₂ des Kalksteins, der Kalkkühlluft sowie der Lanzenkühlluft.

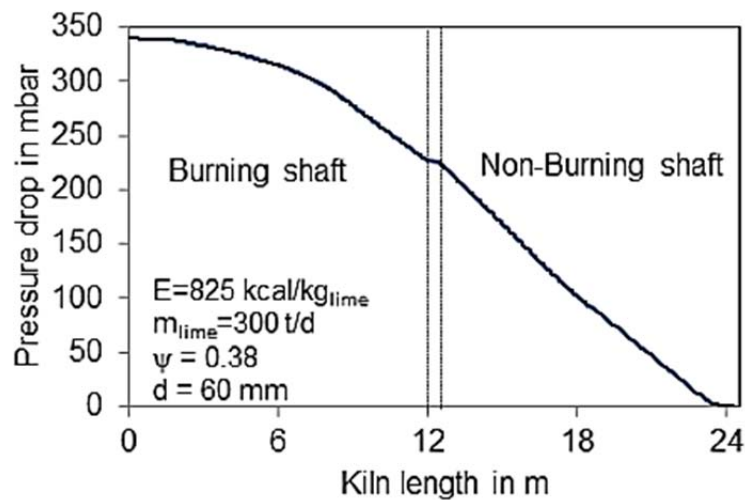


Bild 16: Druckverlustprofil in einem GGR Kalkschachtofen

5.4 Betriebsbedingungen

Es wurden drei Simulationen mit variierender Energiezufuhr von $E = 825 \pm 15 \text{ kcal/kg}_{\text{lime}}$, bei konstanten Eingabeparametern entsprechend den zuvor erwähnten standardisierten Bedingungen, durchgeführt. Die resultierenden Profile der Oberflächentemperatur der Partikel und des Kalksteinumsatzes in der Brennzone sowie die weiteren Ergebnisse sind dem **Bild 17a und b** und der **Tabelle 14** zu entnehmen.

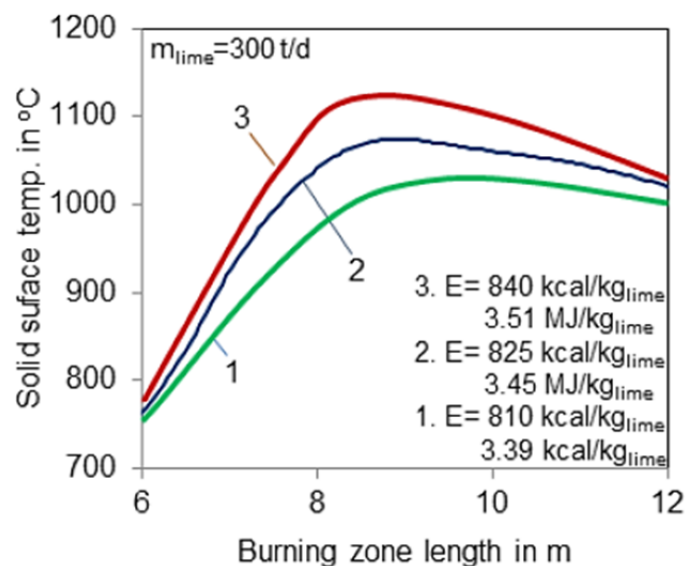
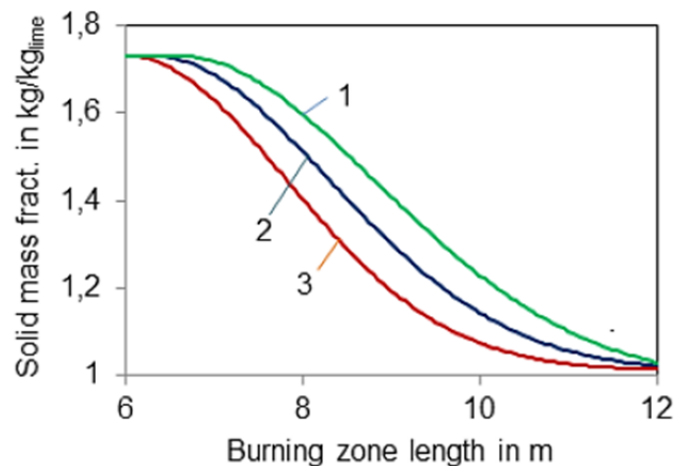


Bild 17: a) Druckverlustprofil in einem GGR Kalkschachtofen



b) Einfluss der Energiezufuhr auf die Umsatzprofile

Energiezufuhr	kcal/kg	810	825	840
Abgastemperatur	°C	99	103	108
Kalktemperatur	°C	76	80	91
Rest CO ₂	%	2,6	2,0	1,3
Max. Gas temp.	°C	1178	124	1306
Max. Solid temp.	°C	103	106	1130
Gesamtdruckverl.	mbar	328	340	355

Tabelle 14: Einfluss der Energiezufuhr

Eine größere Energiezufuhr führt zu einer höheren Wärmefreisetzung durch die Brennstoffverbrennung und somit zu höheren Temperaturen der Steine und des Gases, Bild 17a. Die Gastemperatur ist aus Gründen der Übersichtlichkeit im Bild nicht enthalten. Bei einer Energiezufuhr im Bereich von 810 bis 840 kcal/kg_{lime} reicht die durch die Verbrennung freigesetzte Energie nicht zur vollständigen Kalzinierung des Kalksteins aus. Somit enthält der produzierte Kalk eine gewisse Menge an nicht zersetztem Kalkstein und damit einem Rest CO₂ Gehalt. In Tabelle 14 zeigt sich weiterhin, dass durch eine erhöhte Energiezufuhr die maximale Gas- und Solidtemperatur ansteigen und der Rest CO₂ Gehalt im Kalk verringert wird. Zudem erhöhen sich dadurch die Kalkaustritts- und die Abgastemperatur an den beiden Enden der Öfen. Andererseits führt eine Erhöhung der Energiezufuhr zu einem Anstieg der Gasströmung, -temperatur und -geschwindigkeit, wodurch ein größerer Druckverlust entsteht.

Um den Einfluss des Kalkdurchsatzes auf die Ofenleistung zu untersuchen, wurden drei Simulationen im Bereich von 300 ± 20 t/d durchgeführt. Die Simulationsergebnisse können dem **Bild 18a** und **Bild 18b** sowie der **Tabelle 15** entnommen werden.

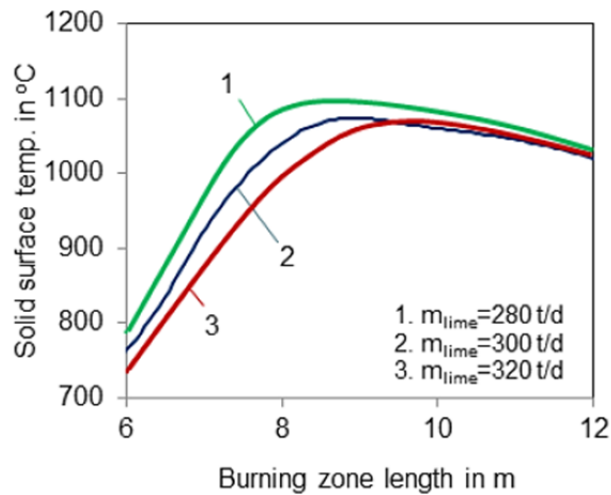
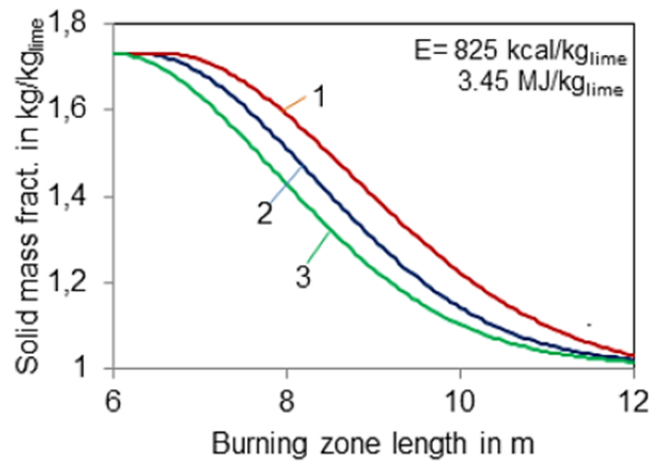


Bild 18: a) Einfluss des Ofendurchsatzes auf die Temperaturprofile



b) Einfluss des Ofendurchsatzes auf die Umsatzprofile

m_{lime}	t/d	280	300	320
Abgastemperatur	°C	98	103	109
Kalktemperatur	°C	76	80	86
Rest CO ₂	%	1,5	2,0	2,4
Max. Gas temp.	°C	1273	124	120
Max. Solid temp.	°C	1108	106	103
Gesamtdruckverl.	mbar	312	340	368

Tabelle 15: Einfluss des Ofendurchsatzes

Mit steigendem Durchsatz verringert sich die Verweilzeit des Solids im Ofen. Demnach kann dem Solid weniger Wärme vom Gas zugeführt werden und es kommt entsprechend Bild 18:a zu einer Verringerung der Temperatur des Schüttbettes. Die Solidtemperatur beeinflusst die Position der Kalzinierungszone und den Umsatzgrad, Bild 18b. Wenn die Gleichgewichtstemperatur zur Kalzinierung erreicht ist, beginnt der Zersetzungsvorgang. Somit ist die Position des Solids zum Erreichen der Gleichgewichtstemperatur abhängig von der Durchsatzrate. Je höher der Kalkdurchsatz ist, desto mehr verzögert sich die Kalzinierungszone (Bild 18b) und umso höher ist der Rest CO₂ Gehalt (Tabelle 15). Der Anstieg des Rest CO₂ Gehalts führt zu höheren Abgas- und Kalkaustrittstemperaturen. Dies ergibt sich daraus, dass die nicht zur Kalzinierung genutzte Wärme direkt an das Abgas und den Kalkaustritt abgegeben wird. Weiterhin resultiert aus einem höheren Kalkdurchsatz ein Anstieg der Gasströmung und folglich ein größerer Gesamtdruckverlust des Ofens.

5.5 Einfluss der Kalksteinart

Zur Beschreibung des Einflusses der Art bzw. Herkunft des Kalksteins wurden diesmal zwei Kalksteine ausgewählt, die sich in der Wärmeleitfähigkeit der Kalkschicht unterscheiden, während die übrigen beiden Stoffwerte annähernd gleich sind. Der eine Kalkstein besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von 0,6 W/m/K (origin 1), der andere dagegen von 0,8 W/m/K (origin 2). Die Temperaturprofile der Steine in der Brennzonen sind in **Bild 19** und die dazugehörigen charakteristischen Daten in **Tabelle 16** dargestellt. Der Kalkstein mit der höheren Wärmeleitfähigkeit (origin 2) zersetzt schneller. Er weist eine etwas niedrigere Oberflächentemperatur (T_{sw}) aber dafür eine etwas höhere Kerntemperatur (T_{sf}) auf.

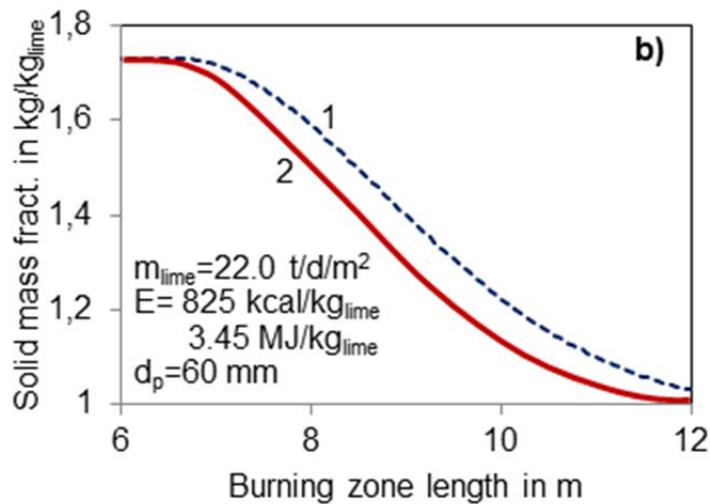
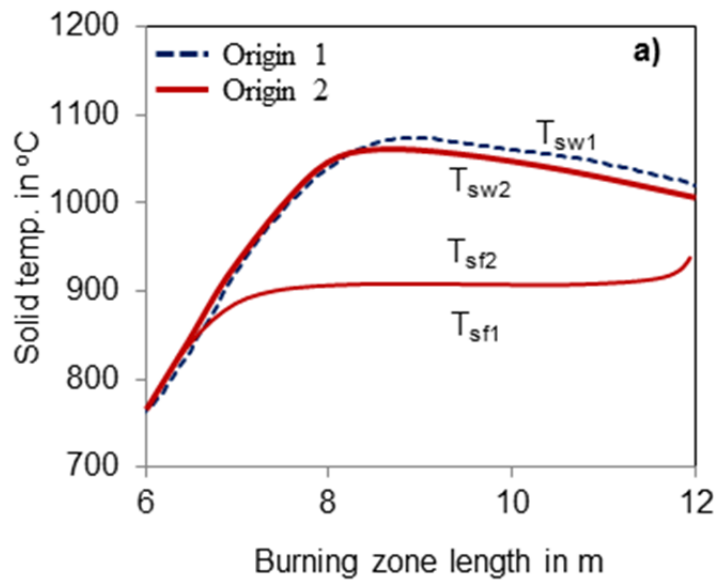


Bild 19: Einfluss der Kalksteinart (Wärmeleitfähigkeit)

Limestone origin		Origin 1 ($\lambda=0.6 \text{ W/m/K}$)	Origin 2 ($\lambda=0.8 \text{ W/m/K}$)
Flue gas temperature	°C	105	96
Lime temperature	°C	88	73
Residual CO ₂	%	2.6	1.1
Average solid core temperature	°C	870	890
Max. solid surface temperature	°C	1078	1088
Total pressure drop	mbar	310	328

Tabelle 16: Einfluss der Kalksteinart (Wärmeleitfähigkeit)

Durch die langsame Zersetzung verlässt der Kalkstein 1 den Ofen mit einem höheren Rest CO_2 -Gehalt. Zur Verringerung dieses Gehaltes müsste entweder der Durchsatz verringert oder der spezifische Energieverbrauch erhöht werden. Der Druckverlust ist beim Kalkstein 2 etwas höher, da sich auf Grund der höheren Oberflächentemperatur der Steine auch höhere Gastemperaturen einstellen, was wiederum zu höheren Geschwindigkeiten führt.

Im **Bild 20** und in der **Tabelle 17** sind die Simulationsergebnisse für den Einfluss der Steingröße zusammengefasst. Wie beim RCE-Ofen steigt mit der Partikelgröße der Rest CO_2 -Gehalt an und die maximale Temperatur sowie der Druckverlust nehmen ab.

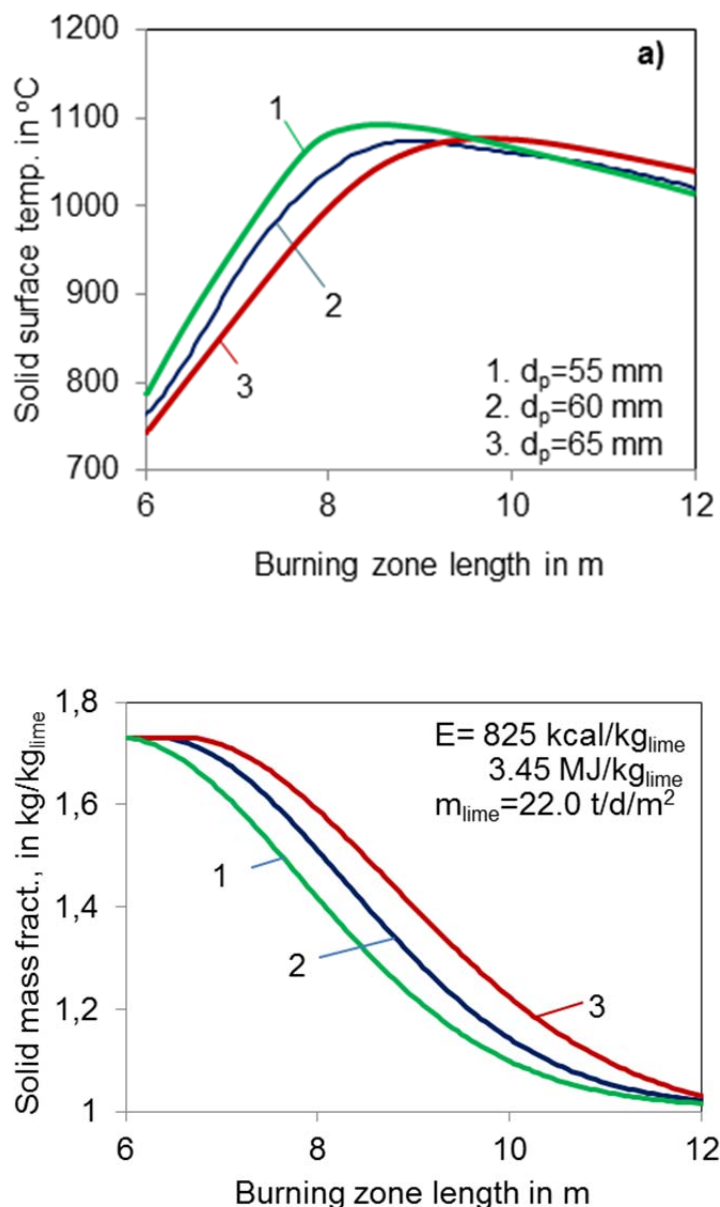


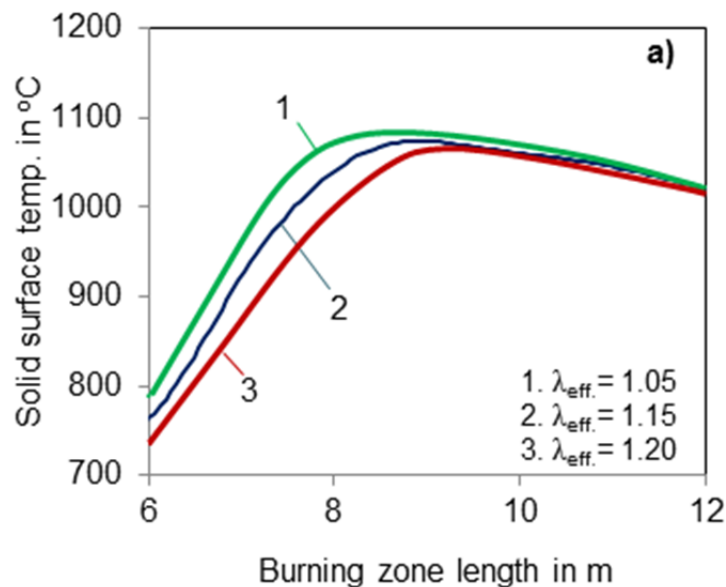
Bild 20: Einfluss der Steingröße

Particle size	mm	65	70	75
Flue gas temperature	°C	330	328	336
Lime temperature	°C	78	80	86
Calcination starts at	m	2.8	3.1	3.2
Calcination length	m	7.1	7.5	7.8
Lime conversion	%	100	100	98.4
Max. gas temperature	°C	1536	1468	1421
Max. solid temperature	°C	1503	1432	1328
Total pressure drop	mbar	220	202	185

Tabelle 17: Einfluss der Steingröße

5.6 Einfluss der Verbrennungsbedingungen

Der Einfluss der Luftzahl sind in **Bild 21** und **Tabelle 18** dargestellt. Die Ergebnisse sind analog denen des RCE-Ofens.



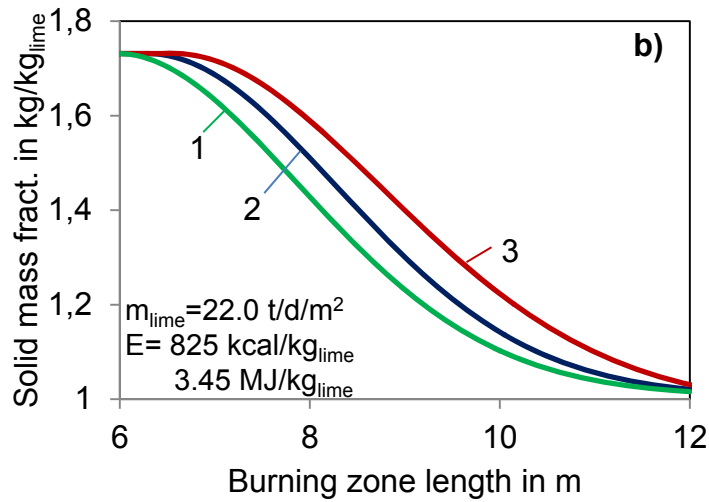


Bild 21: Einfluss der Luftzahl

Eff. excess air num-		1.05	1.15	1.20
Flue gas temperature	°C	97	103	108
Lime temperature	°C	78	80	83
Residual CO ₂	%	1.6	1.9	2.2
Max. gas temperature	°C	1273	1240	1210
Max.solid tempera-	°C	1098	1068	1036
Total pressure drop	mbar	320	340	351

Tabelle 18: Einfluss der Luftzahl

Der Einfluss der Flammenlänge sind in **Bild 22** und **Tabelle 19** zusammengefasst. Wie beim RCE-Ofen ergibt eine lange Flammen niedrigere Temperaturen.

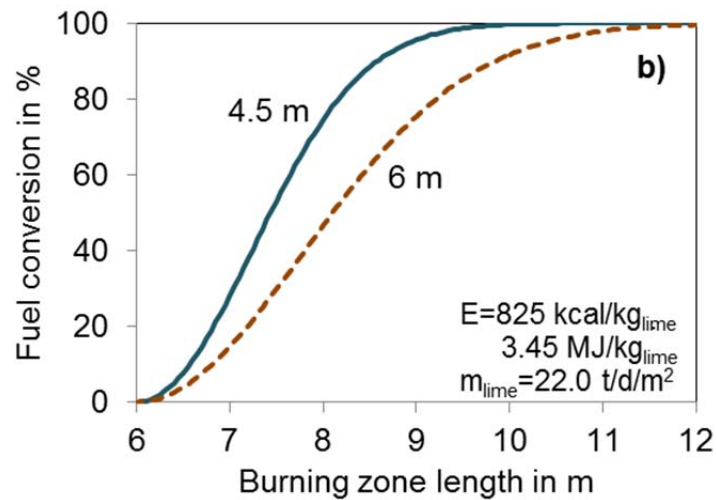
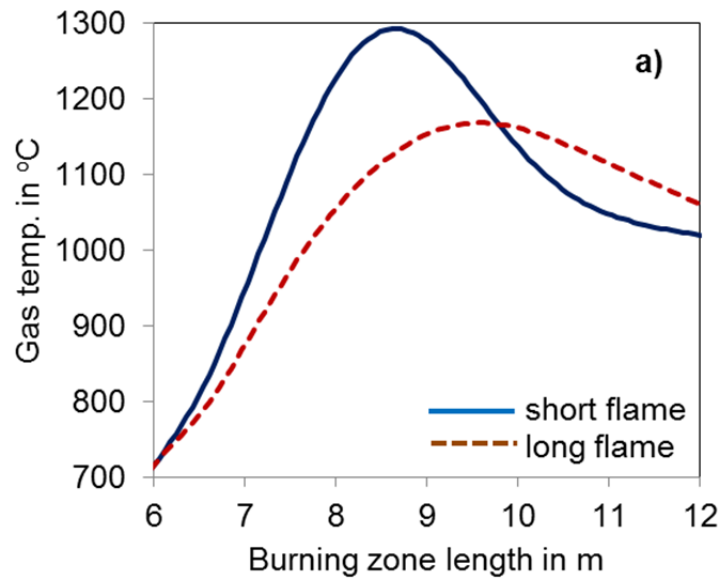


Bild 22: Einfluss der Flammenlänge

Flame length	m	4.5	6
Flue gas tempera-	°C	106	101
Lime temperature	°C	76	90
Residual CO ₂	%	2.1	1.9
Max. gas tempera-	°C	1290	1180
Max.solid tempera-	°C	1118	1041
Total pressure drop	mbar	343	338

Tabelle 19: Einfluss der Flammenlänge

5.7 Einfluss der Ofenlänge

Schließlich wird noch auf den Einfluss der Betthöhe und damit der Ofenlänge eingegangen. In **Bild 23** und **Tabelle 20** ist der Fall dargestellt, dass die Länge der Vorwärmzone von 6 m auf 4 m verkürzt wird. Es ist ersichtlich, dass dadurch der Rest CO_2 -Gehalt ansteigt und damit auch die Austrittstemperaturen sowohl vom Abgas als auch vom Kalk ansteigen. Die maximalen Temperaturen nehmen jedoch ab wie natürlich auch der Druckverlust.

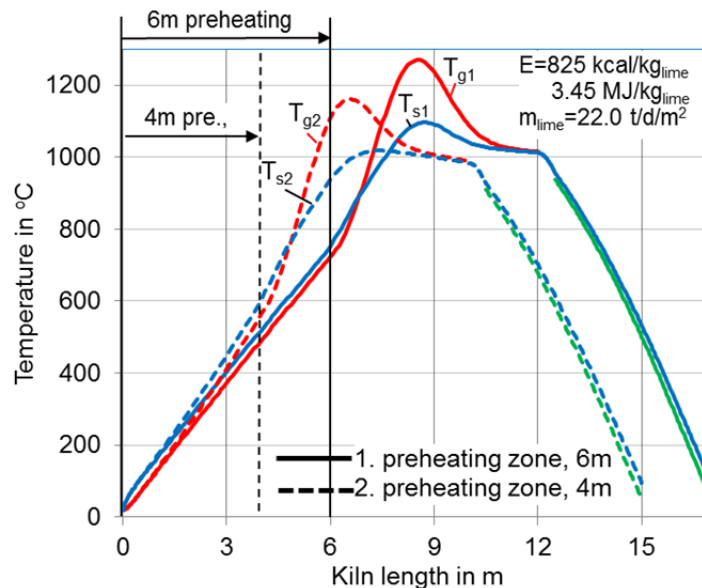


Bild 23: Einfluss der Länge der Vorwärmzone

Preheating zone	m	6	4	4
Firing zone length	m	6	6	8
Residual CO_2	%	1.9	2.3	1.8
Flue gas temperature	°C	103	112	100
Lime temperature	°C	80	98	76
Max. gas temperature	°C	1240	1138	1145
Max. solid temperature	°C	1068	1020	1026
Total pressure drop	mbar	340	286	333

Tabelle 20: Einfluss der Länge der Vorwärm- und Brennzone

In der Tabelle 20 ist zusätzlich noch der Fall dargestellt, dass die Vorwärmzone von 6 m auf 4 m verkürzt, dafür aber die Brennzone von 6 m auf 8 m verlängert wird. Die

gesamt Ofenlänge bleibt somit gleich. Der Rest CO_2 -Gehalt, die Austrittstemperaturen und der Druckverlust verändern sich dadurch nur unwesentlich. Auffallend ist jedoch, dass dadurch die maximale Steintemperatur um immerhin etwa 40 K abfällt.

5.8 Schlussfolgerungen

Die Temperaturen im GGR-Ofen sind erheblich niedriger als im RCE-Ofen, weswegen der erste Ofen zum Weichbrand und der letztere Ofen zum Hartbrand verwendet wird. Auch beim GGR-Ofen muss der Kalzinierungsprozess mit Durchsatz und spezifischen Energieverbrauch auf die Herkunft und Genese des Kalksteins abgestimmt werden. Durch den Abbrand der Lanzen während der Ofenreise verkürzt sich die Vorwärmzone und die Brennzone verlängert sich entsprechend. Dieser Effekt ist an den Austrittstemperaturen vom Gas und vom Kalk sowie am Druckverlust kaum erkennbar. Das Temperaturprofil im Ofen wird dadurch jedoch signifikant beeinflusst. Insbesondere die maximale Steintemperatur wird hierdurch herabgesetzt.

6. Validierung mit Betriebsmessungen

Zur Validierung der Simulationsergebnisse wurden Betriebsmessungen an zwei RCE-Öfen und einem GGR-Ofen durchgeführt. Dabei wurden Thermoelemente durch die Schüttung geführt und der axiale Temperaturverlauf gemessen. Die detaillierte Beschreibung der Messungen ist im Anhang beigefügt.

In **Bild 24** sind die gemessenen Temperaturprofile für einen RCE-Ofen mit einem Durchsatz von 200 t/d gezeigt, bei dem zwei Thermoelemente durchgeführt worden sind. Im Bereich der Vorwärmzone zeigen beide Thermoelemente etwa die gleiche Temperatur an. Im Bereich der Brennzone weichen beide Temperaturen dagegen erheblich voneinander ab. Das Thermoelement A steigt mit der Temperatur signifikant früher an, während das Thermoelement B sehr lange bei der Gleichgewichtstemperatur von etwa 830 °C verharrt und dann sehr steil ansteigt. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermoelementen beträgt etwa 400 K. Diese beiden Temperaturverläufe lassen große Temperaturunterschiede im Querschnitt vermuten. Vielleicht hat sich das Thermoelement A in der Flammensträhne über einer Brennerlanze bewegt, während das Thermoelement B im kälteren Bereich zwischen den Brennerlanzen vorlag. Oberhalb der Temperatur von 1370 °C sind beide

Thermoelemente ausgefallen, da dieses die maximale messbare Temperatur für die verwendeten Ni/Cr/Ni-Thermoelemente war.

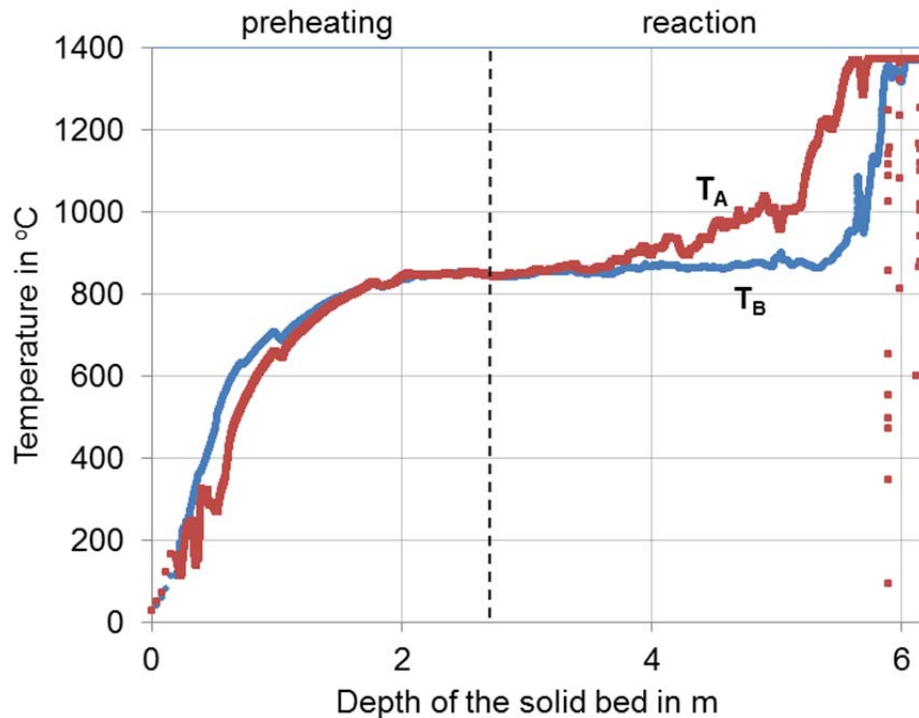


Bild 24: Gemessene Temperaturprofile im RCE-Ofen 1

Im **Bild 25** sind die für diesen Ofenprozess berechneten Temperaturverläufe mit der gemessenen Temperatur des Thermoelementes A verglichen. Es ist ersichtlich, dass die gemessene Temperatur relativ gut mit der berechneten Oberflächentemperatur der Steine übereinstimmt. Das Thermoelement steht im Strahlungsaustausch mit den Steinen. Der Wärmeübergang durch Strahlung ist bei den hohen Temperaturen erheblich größer als der konvektive Wärmeübergang zwischen dem Thermoelement und dem Gas. Daher zeigen die Thermoelemente im Schüttbett vornehmlich die Oberflächentemperatur der Steine an.

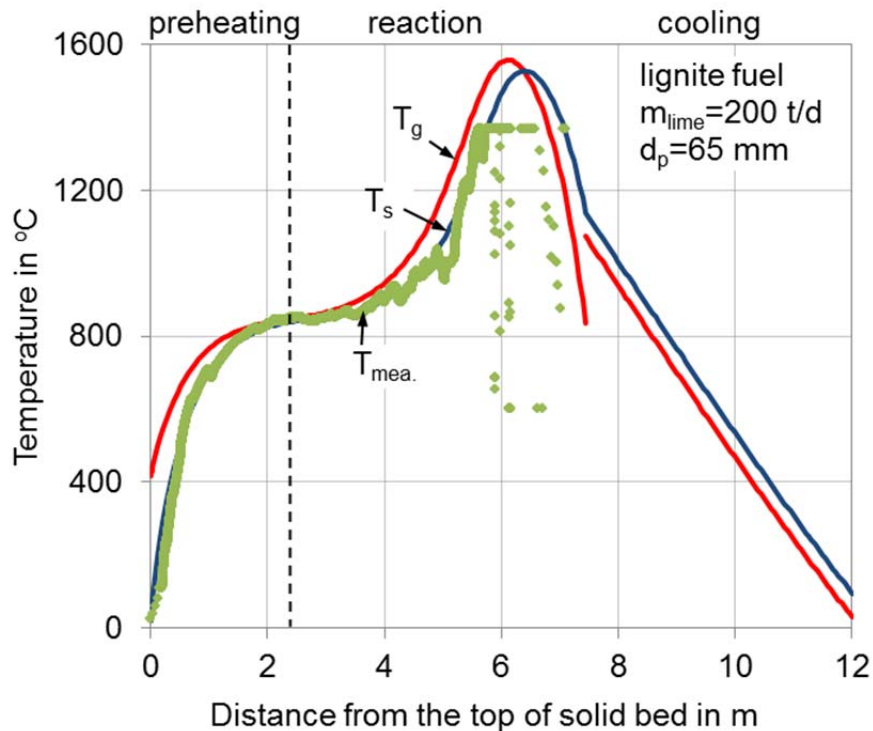


Bild 25: Vergleich der gemessenen und berechneten Temperaturen im RCE-Ofen
1

Die berechnete maximale Temperatur und deren Position können daher durch Betriebsmessungen leider nicht validiert werden.

In **Bild 26** ist der axiale Verlauf der äußeren Manteltemperatur des Ofens dargestellt, der an vier Stellen des Umfangs gemessen wurde. Hieraus ist ersichtlich, dass die maximale Temperatur bei einer Höhe von 6 m auftritt. Dieses ist genau die Position der berechneten maximalen Temperatur im Ofen.

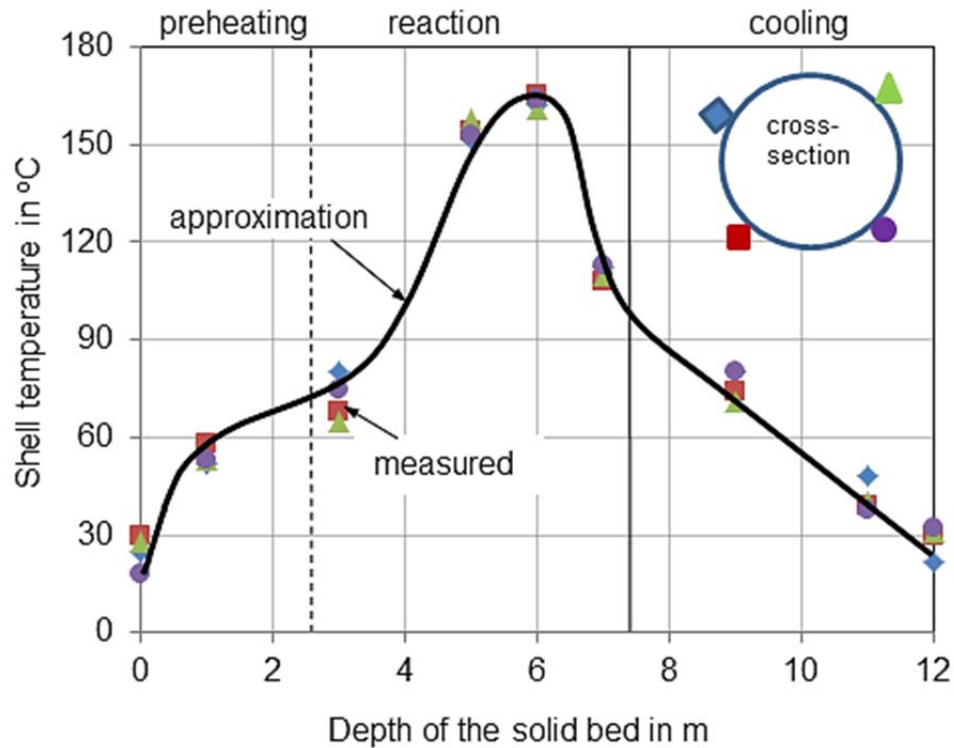


Bild 26: Gemessene Temperatur des äußeren Mantels vom RCE-Ofen 1

Im **Bild 27** sind die Temperaturverläufe für den RCE-Ofen 2 dargestellt, die mit fünf im Querschnitt verteilten Thermoelementen gemessen wurde. Es ist auffällig, dass alle fünf Thermoelemente unterschiedliche Temperaturverläufe anzeigen. Dies bestätigt wiederum, dass im Querschnitt keine homogene Temperaturverteilung vorliegt. Auch bei diesem Ofen zeigt ein Thermoelement einen sofortigen kontinuierlichen Anstieg der Temperatur an, während ein anderes Thermoelement wiederum lang bei der Gleichgewichtstemperatur verharrt und dann später sehr steil mit der Temperatur ansteigt.

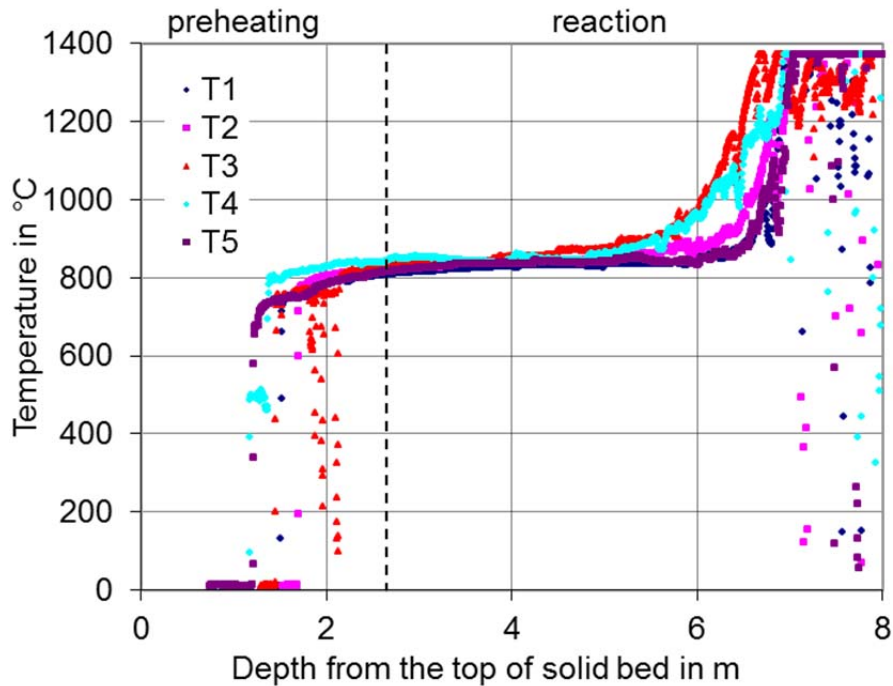


Bild 27: Gemessene Temperaturverläufe in RCE-Ofen 2

Im **Bild 28** sind die berechneten Temperaturen mit einigen der gemessenen Temperaturen miteinander verglichen. Diese gemessenen Temperaturen stimmen wiederum relativ gut mit der berechneten Oberflächentemperatur der Steine überein.

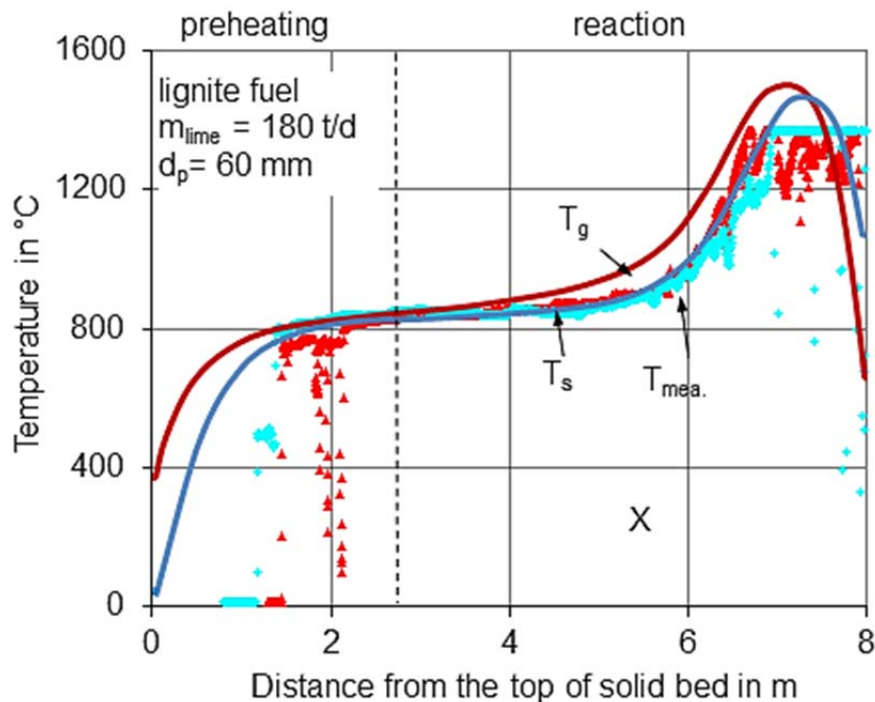


Bild 28: Vergleich der gemessenen und berechneten Temperaturen beim RCE-Ofen 2

Im **Bild 29** sind die in einem GGR-Ofen gemessenen Temperaturprofile gezeigt. In jedem der beiden Schächte wurde gleichzeitig ein Thermoelement in die Schüttung eingeführt. Deutlich sind die Fluktuationen auf Grund der regenerativen Betriebsweise zu erkennen. Diese Fluktuationen betragen in der Brennzone etwa 200 K, während diese in der Vorwärmzone noch höher ausfallen können. Auffallend ist wiederum, dass beide Temperaturverläufe zum Teil erheblich voneinander abwichen. Diese Abweichung kann einerseits auf Temperaturunterschiede im Querschnitt zurückgeführt werden. Andererseits könnten die Unterschiede auch darauf basieren, dass das Thermoelement S1 nicht senkrecht nach unten von den Steinen mitgenommen worden ist, sondern sich zur Seite ausgelenkt hat. Gemessen werden konnte lediglich die Eintragszeit der Thermoelement, nicht deren Betttiefe. Für die dargestellte Abhängigkeit von der Betttiefe wurde jedoch ein senkrechter Abgang vorausgesetzt. Nimmt man einmal an, dass das Thermoelement S1 sich seitlich ausgelenkt hat, so ist die dargestellte Betttiefe zu groß.

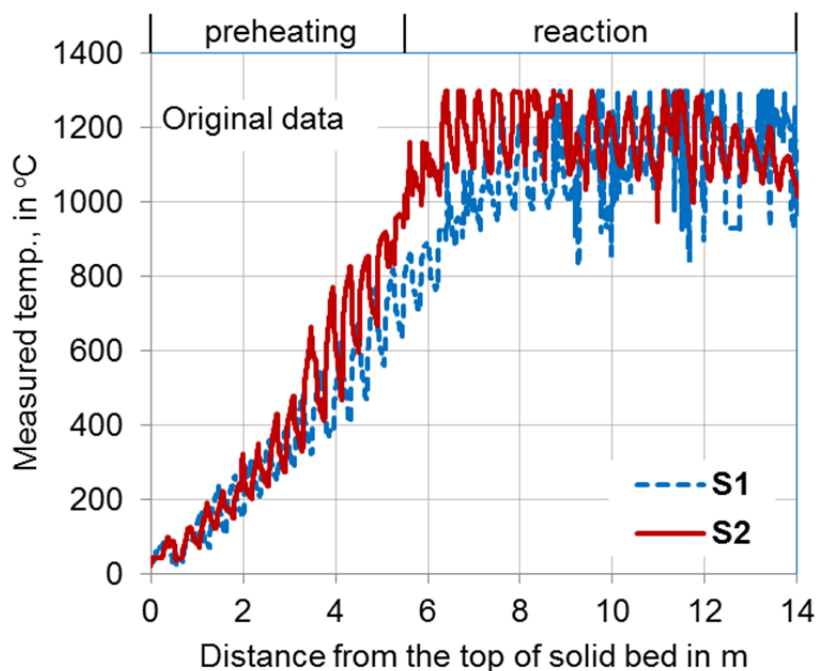


Bild 29: Gemessene Temperaturen im GGR-Ofen

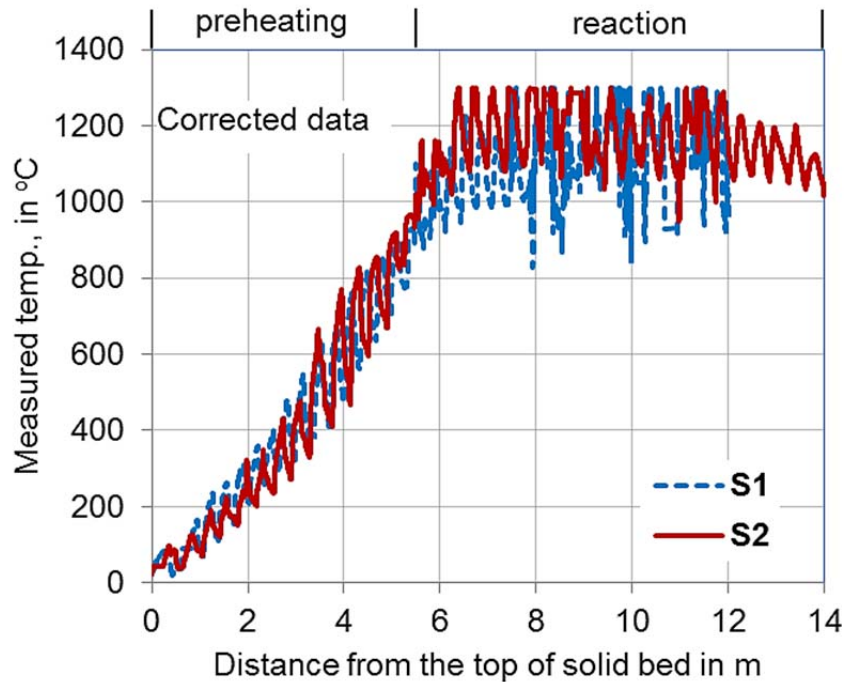


Bild 30: Angeglichene Temperaturprofile im GGR-Ofen

Im **Bild 30** wurde daher das Temperaturprofil des Thermoelementes S1 so nach oben verschoben, dass die gemessenen Verläufe in der Vorwärmzone mit dem Thermoelement S2 übereinstimmen. Dadurch gelangen auch die Profile in der Brennzonen weitestgehend zur Deckung. Allerdings sind die Schwankungen des Thermoelementes 1 größer und das Temperaturniveau scheint ein bisschen niedriger zu sein. Dies deutet wiederum darauf hin, dass im Querschnitt kein homogenes Temperaturfeld vorliegt.

Im **Bild 31** sind die gemessenen und berechneten Temperaturen für den GGR-Ofen miteinander verglichen. Die Übereinstimmung kann als relativ gut bezeichnet werden, da sowohl die absolute Höhe als auch das Profil der Temperatur übereinstimmen.

Im **Bild 32** ist schließlich noch der axiale Verlauf der Temperatur der äußeren Mantelhülle gezeigt. Diese Temperatur wurde an vier Stellen des Umfangs gemessen. Die Temperatur schwankt über dem Umfang beträchtlich. Mit eingetragen in das Bild ist daher auch die Richtung des Windes, der am Tag der Messung beträchtlich war. Man erkennt, dass beim Staupunkt des Windes die Temperatur am niedrigsten ist. Im Bereich der Brennzonen liegt eine weitgehend konstante Oberflächentemperatur vor, was mit dem Verlauf der Ofeninnentemperatur übereinstimmt. Eine ausgeprägte

Peaktemperatur wie beim RCE-Ofen ist nicht erkennbar. Die Schwankungen der äußeren Manteltemperatur sind insgesamt so groß, dass nicht auf den Temperaturverlauf im Ofen geschlossen werden kann.

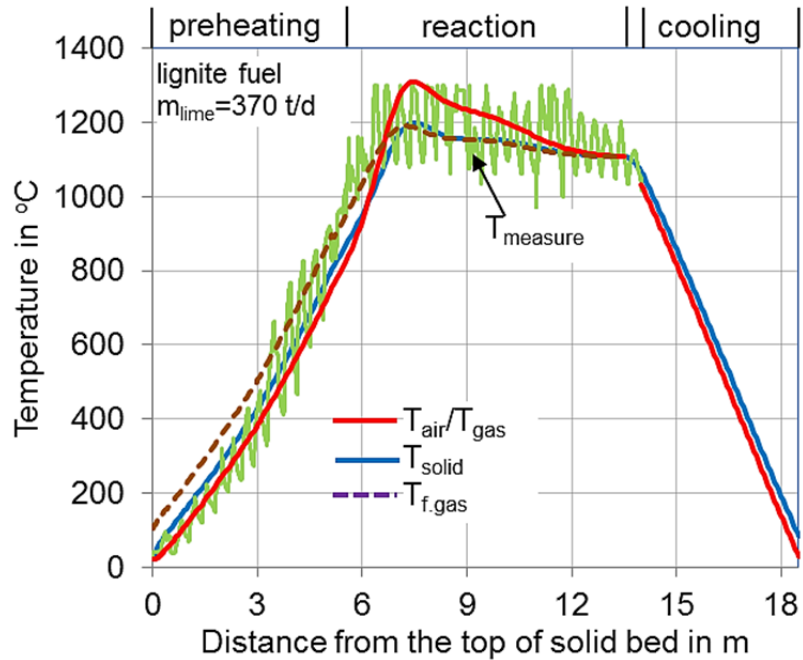


Bild 31: Vergleich der gemessenen und berechneten Temperaturprofile im GGR-Ofen

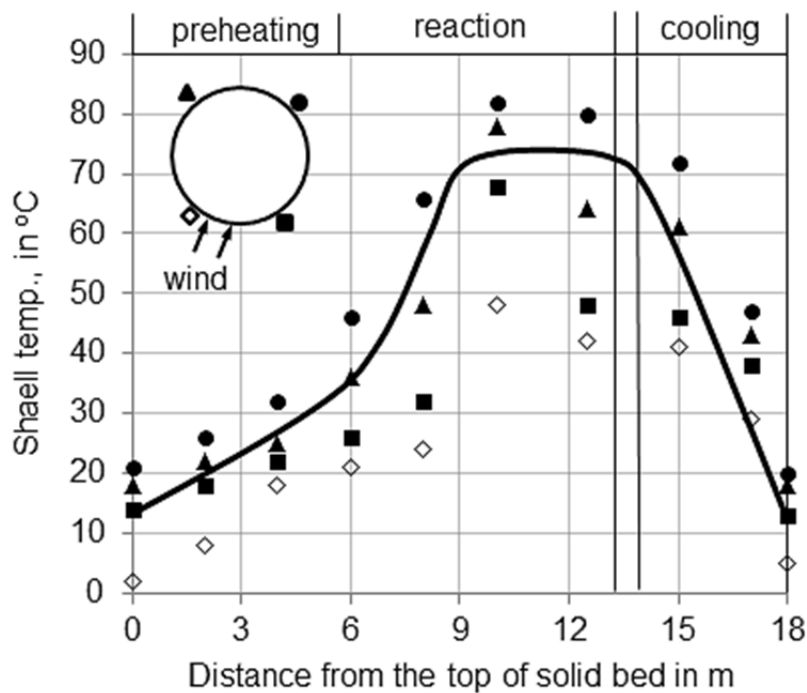


Bild 32: Gemessene äußere Manteltemperaturen beim GGR-Ofen

7. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

2011	Veröffentlichung Web	Wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung.
12/2011 bis 06/2012	Veröffentlichung Fachzeitschrift	Die wichtigsten Ergebnisse werden mit etwa vier Beiträgen in der Zeitschrift Zement, Kalk, Gips (ZKG) veröffentlicht. Dieses ist die bedeutendste Zeitschrift für die Kalkindustrie und wird dort regelmäßig gelesen.
ab 01/2012	Akademische Ausbildung	Wissensvermittlung und Einbeziehung neuester Forschungsergebnisse in die Lehrveranstaltung Process Engineering.
ab 04/2012	Individuelle Umsetzung in verschiedenen Industriebetriebe	Das entwickelte Programm wird auf die Öfen bestimmter Industriebetriebe zugeschnitten. Dazu werden benutzerfreundliche Masken erstellt. Mit Hilfe des Programms werden dann die Öfen optimiert.
ab 06/2012	Seminare	Von der Forschungsstelle werden zweitägige Seminare über Kalkbrennen organisiert und durchgeführt. Dort werden junge Ingenieure der Kalkindustrie mit den Ergebnissen vertraut gemacht und die Anwendung auf den Ofenbetrieb wird geschult.

Tabelle 21: Übersicht zu den geplanten Transfermaßnahmen in die Wirtschaft

Literaturverzeichnis

- [1] Bes, A.; Specht, E.; Kehse, G.: Influence of the kind of fuel on the energy consumption in lime burning. *Cement, Lime, Gypsum* 60 (2007), 9, 84-93.
- [2] Bes, A.; Specht, E.; Kehse, G.: Calculation of the cooling zone length and the discharge temperature of lime shaft kilns. *Cement, Lime, Gypsum* 60 (2007) No. 4, 63-73.
- [3] Cheng, C.; Specht, E.; Kehse, G.: Influence of origin and material property of limestone upon its decomposition behaviour in shaft kilns. *Cement, Lime, Gypsum* 60 (2007) No. 1, 51-61.
- [4] Cheng, C.; Specht, E.: Reaction rate coefficients in decomposition of lumpy limestone of different origin. *Thermochimica Acta* 449 (2006) 8-15.
- [5] Kainer, H.; Specht, E.; Jeschar, R.: Pore diffusion, reaction and thermal conduction coefficients of various limestones and their influence on decomposition time. *Cement, Lime, Gypsum* 39 (1986), 5, 259-268 (deutsch). *Cement, Lime, Gypsum* 39 (1986), 7, 214-219 (englisch).
- [6] Specht, E.; Kainer, H.; Jeschar, R.: Reaction, Pore Diffusion and Thermal Conduction Coefficients of Various Magnesites and their Influence on the Decomposition Time. *Radex-Rundschau* (1986), 4, 248-268.
- [7] Specht, E.: *Kinetik der Abbaureaktionen*. Cuvillier Verlag Göttingen 1993.
- [8] Bes, Al.: *Dynamic Process Simulation of Limestone Calcination in Normal Shaft Kilns*. Dissertation Universität Magdeburg, 2000.
- [9] Turkdogan, E. t.; Olsson, R. G.; Wriedt, H. A. and Darken, L. S.: Calcination of Limestone. *AIChE Transactions* 254 (1973), 9-29.
- [10] Helzel, C.; LeVeque, R.J. and Warnecke, G.: A modified fractional step method for the accurate approximation of detonation waves./ *SIAM J. Sci. Comput.*/* 22* (2000) 1489-1510.
- [11] Peglow, M.; Kumar, J.; Heinrich, S.; Tsotsas, E.; Mörl, L. and Warnecke, G.: An Improved Discretized Tracer Mass Distribution of Hounslow et al. /*AIChE* /*52 (4)* (2006) 1326-1332.
- [12] Peglow, M.; Kumar, J.; Heinrich, S.; Mörl, L. and Warnecke, G.: Improved Accuracy and Convergence of Discretized Population Balances: The Cell Average Technique./ *Chem. Eng. Sci.* *61 *(2006) 3327-3342.

- [13] Angelov, I.; Elsner, M.-P.; Qamar, S.; Seidel-Morgenstern, A. and Warnecke, B.: A Comparative Study of High Resolution Schemes for Solving Population Balances in Crystallization. /Comput. Chem. Eng. /*30* (2006) 1191 - 1131.
- [14] Peglow, M.; Kumar, J.; Heinrich, S.; Mörl, L. and Warnecke, G.: A Discretized Model for Tracer Population Balance Equation: Improved Accuracy and Convergence. /Comput Chem. Eng./ * 30 *(2006) 1278-1292.
- [15] Heineken, W. and Warnecke, G.: Partitioning methods for reaction-diffusion problems. /Appl/ /. Num. Math/. *56* (2006) 981-1000.
- [16] Müller, R. and Warnecke, G.: Numerical Simulation of Dendritic Crystal Growth. /PAMM/. *6 (1) *(2006) 751-752.
- [17] Lukáčová-Medvid'ová, M.; Warnecke, G. and Zahaykah, Y.: On the stability of Evolution Galerkin Schemes Applied To A Two-Dimensional Wave Equation System. /SIAM J. Numer. Anal./ * 44 (4)* (2006) 1556-1583.
- [18] Peglow, M.; Kumar, J.; Heinrich, S.; Warnecke, G.; Tsotsas, E.; Mörl, L. and Wolf, B.: A generic population balance model for simultaneous agglomeration and drying in fluidized beds. /Chem. Eng. Sci./ *62 *(2007) 513-532.
- [19] Qamar, S. and Warnecke, G.: Solving Population Balance Equation for Two-Component Aggregation by a Finite Volume Scheme. /Chem. Eng. Sci./ *62 *(2007) 679-693.
- [20] Nagaiah, C.; Warnecke, G.; Heinrich, S. and Peglow, M.: Numerical simulation of temperature and concentration distributions in fluidized beds with liquid injection. /Chem. Eng. Sci./ *62 * (2007) 1567-1590.
- [21] Nagaiah, C.; Heinrich, S. and Peglow, M.: Numerical Computation of Heat and Mass Transfer in Fluidized Beds with Liquid Injection. /PAMM/ *6 (1)* (2007) 753-754.
- [22] Qamar, S.; Ashfaq, A.; Angelov, I.; Elsner, M.-P.; Seidel-Morgenstern, A. and Warnecke, G.: Adaptive High Resolution Schemes for Multidimensional Population Balances in Crystallization Processes. /Comp. Chem. Eng./ *31 * (2007) 1296-1311.
- [23] Qamar, S. and Warnecke, G.: Numerical Solution of Population Balance Equations for Nucleation, Growth and Aggregation Processes. /Comp. Chem. Eng./ *31 * (2007) 1576-1589.

- [24] Qamar, S.; Ashfaq, A.; Angelov, I.; Elsner, M.-P.; Seidel-Morgenstern, A. and Warnecke, G.: Numerical Solutions of Population Balance Models in Preferential Crystallization. /Chem. Eng. Sci./ *63* (2007) 1342-1352.
- [25] Kumar, J.; Peglow, M.; Heinrich, S. and Warnecke, G.: The cell average technique for solving multi-dimensional aggregation population balance equation. Preprint 07-14, Faculty for Math., University Magdeburg (2007). To appear / Comp. Chem. Eng./

Anhänge

A1: Messung des Emissionsgrades

A2: Mathematische Beschreibung der Teilprozesse

A3: Beschreibung Betriebsmessungen