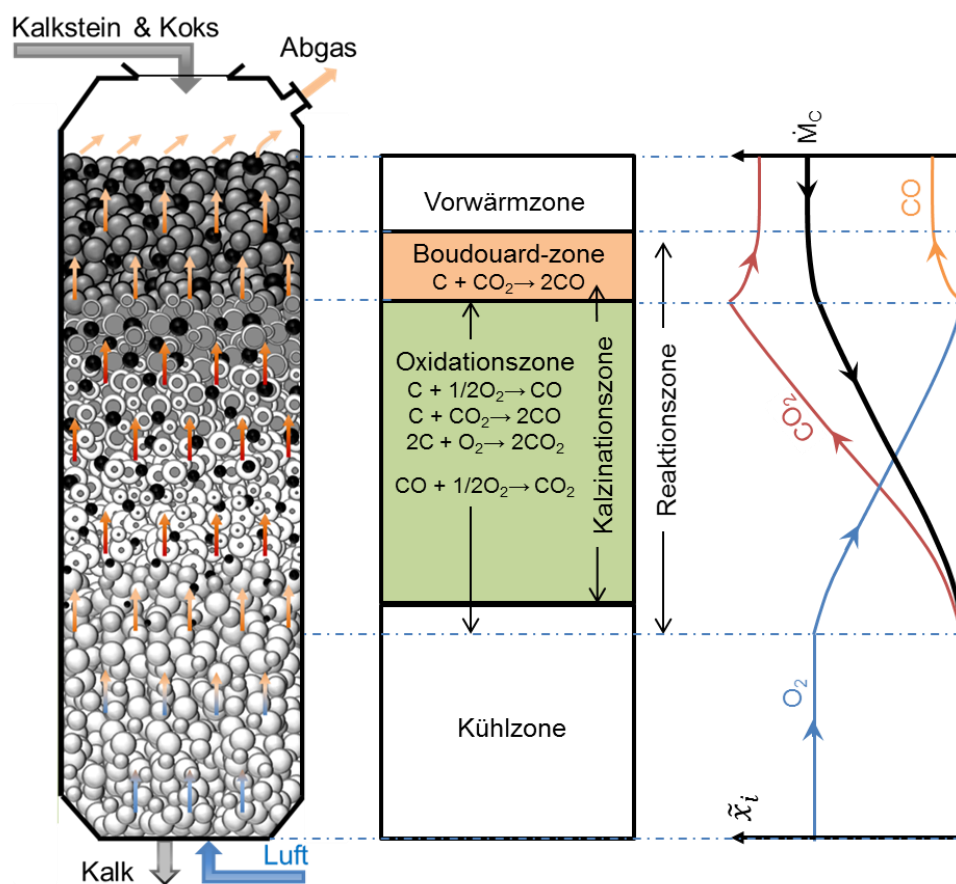


Einfluss der Art des Festbrennstoffes und der Prozessbedingungen auf die Qualität sowie den Energieverbrauch beim Brennen von Kalk in mischgefeuerten Normalschachtöfen

E. Specht; B. Hallak; F. Beyrau



Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AiF-Nr. 19476 BR Einfluss der Art des Festbrennstoffes und der Prozessbedingungen auf die Qualität sowie den Energieverbrauch beim Brennen von Kalk in mischgefeuerten Normalschachtöfen

Forschungsvereinigung:

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



Forschungseinrichtung 1:

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg,
Institut für Strömungstechnik und Thermodynamik,
Lehrstuhl für Thermodynamik und Verbrennung



Forschungseinrichtung 2:

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg,
Institut für Strömungstechnik und Thermodynamik,
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Alle Rechte vorbehalten

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

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das Forschungsvorhaben wurde im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF-Nr.19476 BR) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) e. V. aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
1 Einleitung	6
2 Prozesse in mischgefeuerten Normalschachtöfen	10
2.1 Kalksteinzersetzungsmodell unter Schachtofenbedingungen	10
2.2 Einflussgrößen des Kalksteins und Kalkes auf den Zersetzungsprozess	12
2.2.1 Wärmeleitfähigkeit des Kalksteins und des Kalkes	12
2.2.2 Reaktionskoeffizient der CO ₂ -Abspaltung	14
2.2.3 Porendiffusionskoeffizient	14
2.2.4 Spezifische Wärmekapazität	15
2.2.5 Emissionsgrad des Kalkes	17
2.3 Einflussgrößen der Betriebsparameter auf den Zersetzungsprozess	18
2.4 Konvektive Wärme- und Stoffübertragung	18
2.5 Wärmeübertragung durch Strahlung zwischen den Partikeln	19
2.6 Wandverluste	20
2.7 Druckverlust	20
2.8 Verbrennungsverhalten des Kokes unter Schachtofenbedingungen	21
2.8.1 Verbrennungsmodelle	21
2.8.2 Reaktionskoeffizienten	23
2.8.3 Reaktionsfläche	25
2.9 Abbrand-Modelle des Kokes unter Schachtofenbedingungen	26
2.9.1 Modellierung der Verbrennung des Kokes mit der Luft (Kern-Schale-Modell)	26
2.9.2 Modellierung der Reaktion des Kokes mit Kohlendioxid	28
2.10 Einfluss der Ascheschicht auf das Abbrandverhalten des Kokes	29
2.10.1 Form und Porosität der Ascheschicht und Aschegehalt	29
2.10.2 Anwendungsfall	30
2.10.3 Diffusionskontrollierter Abbrand	30
2.10.4 Verbrennungsverhalten unter Einbeziehung der Kinetik	31
3 Abbrandverhalten von aschefreien Kohlenstoffkugeln (AS 1)	33
3.1 Mathematisches Modell	34
3.2 Einfluss der Kinetik und der Diffusion auf das Abbrandverhalten	35
3.3 Simulationsergebnisse	36
3.3.1 Eingabeparameter für die Simulation	36

3.3.2	Abbrandverhalten des aschefreien Kokeses	37
3.3.3	Einfluss der Art des Festbrennstoffes	39
4	Einbauen des tatsächlichen Verlaufs der Kalksteinzersetzung mit dem erstellten mathematischen Modell (AS 2)	40
4.1	Mathematisches Modell	40
4.2	Simulationsergebnisse	41
4.2.1	Eingabeparameter für die Simulation	41
4.2.2	Temperaturprofile und Umwandlungsgrade	41
5	Simulation der Kalksteinkalzination in mischgefeuerten Kalkschachtöfen (AS 3,4,5 und 6)	43
5.1	Mathematisches Modell	43
5.1.1	Voraussetzungen	43
5.1.2	Energiebilanz	43
5.1.3	Massenbilanz	44
5.1.4	Verbrennungsverhalten bzw. Verbrennungskurve bei der stöchiometrischen und überstöchiometrischen Fahrweise des Schachtofens	45
5.1.5	Verbrennungsverhalten bzw. Verbrennungskurve bei der unterstöchiometrischen Fahrweise	46
5.1.6	Lösungsverfahren, Beschreibung der Berechnungsmethode	47
5.2	Simulationsergebnisse	50
5.2.1	Eingabeparameter für die Simulation	50
5.2.2	Temperaturprofile und Umwandlungsgrade	52
5.2.3	Temperaturprofile und Umwandlungsgrad in einer Monodispersen Schüttung	59
5.3	Einfluss der Luftzufuhr	61
5.3.1	Überstöchiometrischen Fahrweise des Koksschachtofens	61
5.3.2	Unterstöchiometrischen Fahrweise des Koksschachtofens	65
5.4	Einfluss der Erhöhung der Energiezufuhr bei gleichbleibender Luftzahl ..	70
5.5	Einfluss der Herkunft des Kokeses	72
5.6	Validierung mit Betriebsmessungen	74
5.7	Schlussfolgerungen	75
6	Aufbau CARS-Messung (AS 1)	77
7	Messung mit den thermografischen Phosphoren (AS 2)	94

8	Durchführung der Versuche und Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Asche (AS 3 und 4)	98
8.1	Einfluss von Phosphorpartikeln auf das globale Verbrennungsverhalten des Kokes	98
8.2	Messungen der Oberflächentemperatur	100
8.3	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Asche	102
8.4	Schlussfolgerungen	104
9	Verwendung der Zuwendung	105
10	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	105
11	Wirtschaftliche Bedeutung der angestrebten Forschungsergebnisse für KMU	105
12	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	105
	Literaturverzeichnis	108

Kurzfassung

Um den Einfluss der Art des Festbrennstoffes und der Prozessbedingungen auf die Qualität sowie den Energieverbrauch beim Brennen von Kalk in mischgefeuerten Normalschachtöfen wurde ein mathematisches Modell zur Beschreibung und Simulation des Kalzinierungsprozesses von Polydispersen-Schüttungen in mischgefeuerten Kalkschachtöfen vorgestellt. Das Modell besteht im Wesentlichen aus einem System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen, die auf Energie- und Massenbilanzen beruhen, gekoppelt mit diskreten Zersetzungsmodell basierend auf dem Kern-Schale-Modell und zwei Verbrennungsmodelle basierend auf dem Kern-Schale-Modell und dem Porenmodell. Somit wurden die axialen Temperaturprofile des Gases, die Oberflächen- und Kerntemperaturen von Stein und Koks, die Kalksteinzersetzung und der Umwandlungsgrad von Koks berechnet. Auf dieser Grundlage werden der spezifische Energiebedarf, der verbleibende CO_2 -Gehalt, die Austrittstemperatur des Kalks, die Temperatur des Rauchgases, der Druckabfall und die Wärmeverluste durch die Wand berechnet.

Mit dem Modell kann simuliert werden, wie die Art des Kokes, wie die Korngrößenverteilung von Koks und Kalkstein, der Durchsatz des Kalkes, die Luftmenge (Luftzahl), die Energiezufuhr (Koksmenge), die Art des Kalksteins und die Ofengeometrie (Durchmesser, Schüttbetthöhe, Wandaufbau) die Kalksteinzersetzung und die Temperaturen im Ofen und damit die Qualität des Kalkes beeinflussen.

Zur Untersuchung des Koksabbrandes wurde eine spezielle Versuchsanlage gebaut. Der Gewichtsverlust (Abbrand) wurde durch Wägung und die Kerntemperatur mit Thermoelementen gemessen. Zur Messung der Oberflächentemperatur wurde eine dünne Schicht von $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ -Phosphorpartikel in die raue Oberfläche gerieben. Der Laserstrahl eines frequenzvervierachten Nd:YAG-Lasers wurde mittels Linsen aufgeweitet und durch ein Fenster des Ofens auf die Kokspartikeloberfläche gerichtet. Die Temperatur wurde aus der Lumineszenzlebensdauer ermittelt.

Das Ziel dieses Vorhaben wurde erreicht.

Forschungsstelle 1:

1. Einleitung

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

Eine Besonderheit dieses Ofentyps besteht darin, dass der Brennstoff im Gegenstrom zur Luft verbrannt wird. Bei allen anderen Ofentypen wird dagegen, wie auch bei Feuerungen der Energietechnik, der Brennstoff im Gleichstrom mit der Luft umgesetzt. Hierbei ist Beginn und Ende der Flamme weitgehend vorgegeben. Beim Koksschachtofen hängen dagegen die Länge und die Lage der Verbrennungszone entscheidend von der Luftzahl, der Dichte, der Reaktivität, dem Ascheverhalten und der Korngrößenverteilung des Festbrennstoffs ab. Daher muss der Koksschachtofen stets mit Luftzahlen um eins betrieben werden, um ausreichend lange Verbrennungszeiten des Kokses zu gewährleisten. Bei Luftzahlen größer als 1,05 wird die Verbrennungszone zu weit zum Ofenkopf verschoben, wodurch nicht mehr genug Wärme in der Kalzinationszone zur Verfügung steht und es entstehen sehr hohe Abgastemperaturen. Bei Luftzahlen kleiner als eins kann der Brennstoff nicht mehr vollständig oxidiert werden, was zu hohen CO-Konzentrationen im Abgas führt. Dies führt wiederum zu einem höheren Energieverbrauch und zu einem geringeren Kalzinierungsgrad. Im Abgas von Koksschachtföfen kann sowohl CO als auch O₂ enthalten sein. Dies kann zum einen in einer ungleichmäßigen Durchströmung der Schüttung bzw. in einer ungleichmäßigen Brennstoffverteilung im Ofenquerschnitt begründet sein, wodurch Zonen mit über- und unterstöchiometrischen Bedingungen auftreten können. Zum anderen kann dies auch in dem speziellen Reaktionsverhalten des Festbrennstoffes begründet sein. Der stückige Brennstoff befindet sich beim Eintritt in die Brennzone in einer sauerstoffarmen Zone. Damit besteht je nach Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsluft und je nach Gastemperatur die Möglichkeit dass der Feststoff bzw. das primär gebildete Kohlenmonoxid unvollständig verbrennt. Eine schematische Darstellung des mischgefeuerten Kalkschachtföfens und seiner verfahrenstechnischen Zoneneinteilung sowie des Massenstromes vom Kohlenstoff und der Konzentrationen der Gaskomponenten zeigt die Abbildung 1-1.

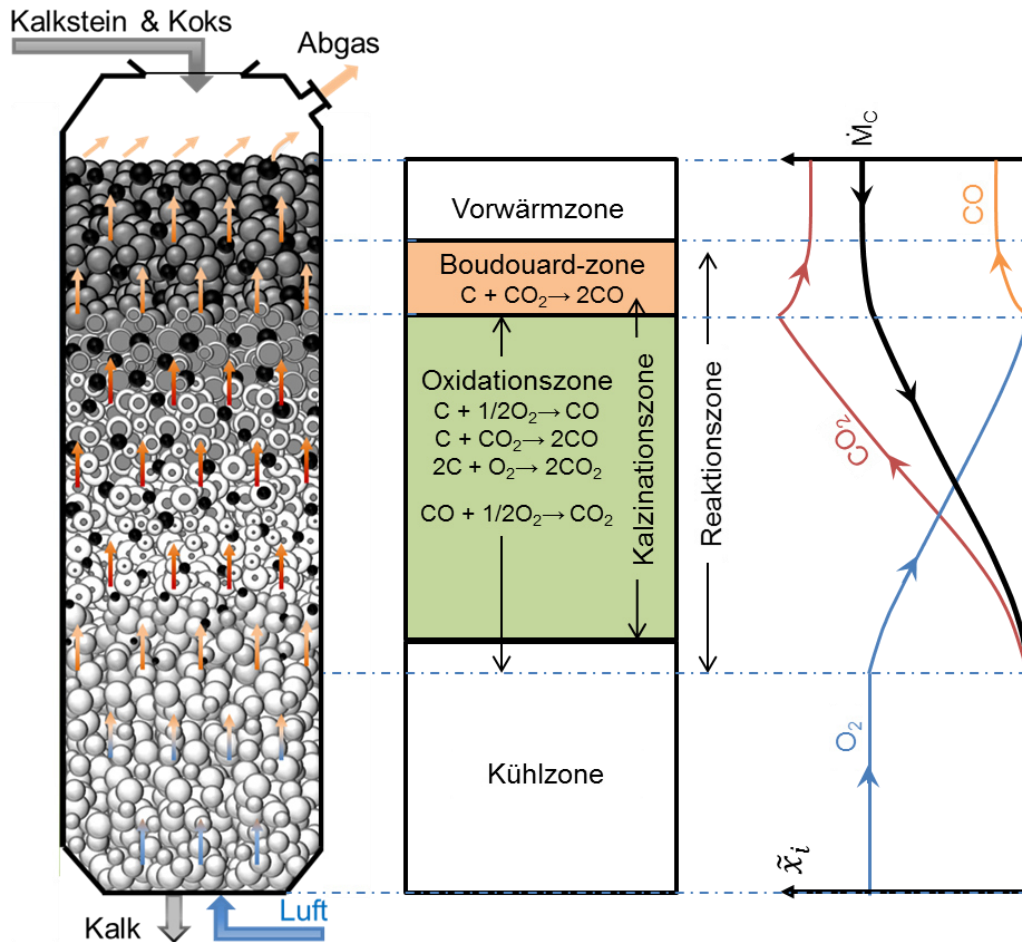


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung des mischgefeuerten Kalkschachtofens.

Die Vorgänge im unterstöchiometrisch betriebenen mischgefeuerten Schachtofen werden mit der Abbildung 1-2 erläutert. Der Ofen ist gedanklich in die Horizontale gekippt, so dass die Feststoffe von links (A) nach rechts (F) fließen. Dargestellt sind die Verläufe der Brennstoffreaktionen, der Kalksteinzersetzung, der Sauerstoff- und Kohlendioxidkonzentration sowie der mittleren Gas-, Koks- und Steintemperatur. Der Kalkstein und der Koks werden mit Umgebungstemperatur zugeführt und vom Abgas erwärmt. Bei C soll die Verbrennung des Kokses bzw. der Anthrazitstücke beginnen und bis E werden diese verbrannt. Die Kalksteinzersetzung beginnt erst wenn die Kalksteine die Zersetzungstemperatur erreicht haben. Dies geschieht je nach Betriebsparameter vor oder erst nach C. In der anschließenden Kühlzone wird die Umgebungsluft am Fuß des Ofens bei F zugeführt und kühlt den gebrannten Kalk. Der Kapazitätsstrom der Luft ist dabei größer als der des Kalkes.

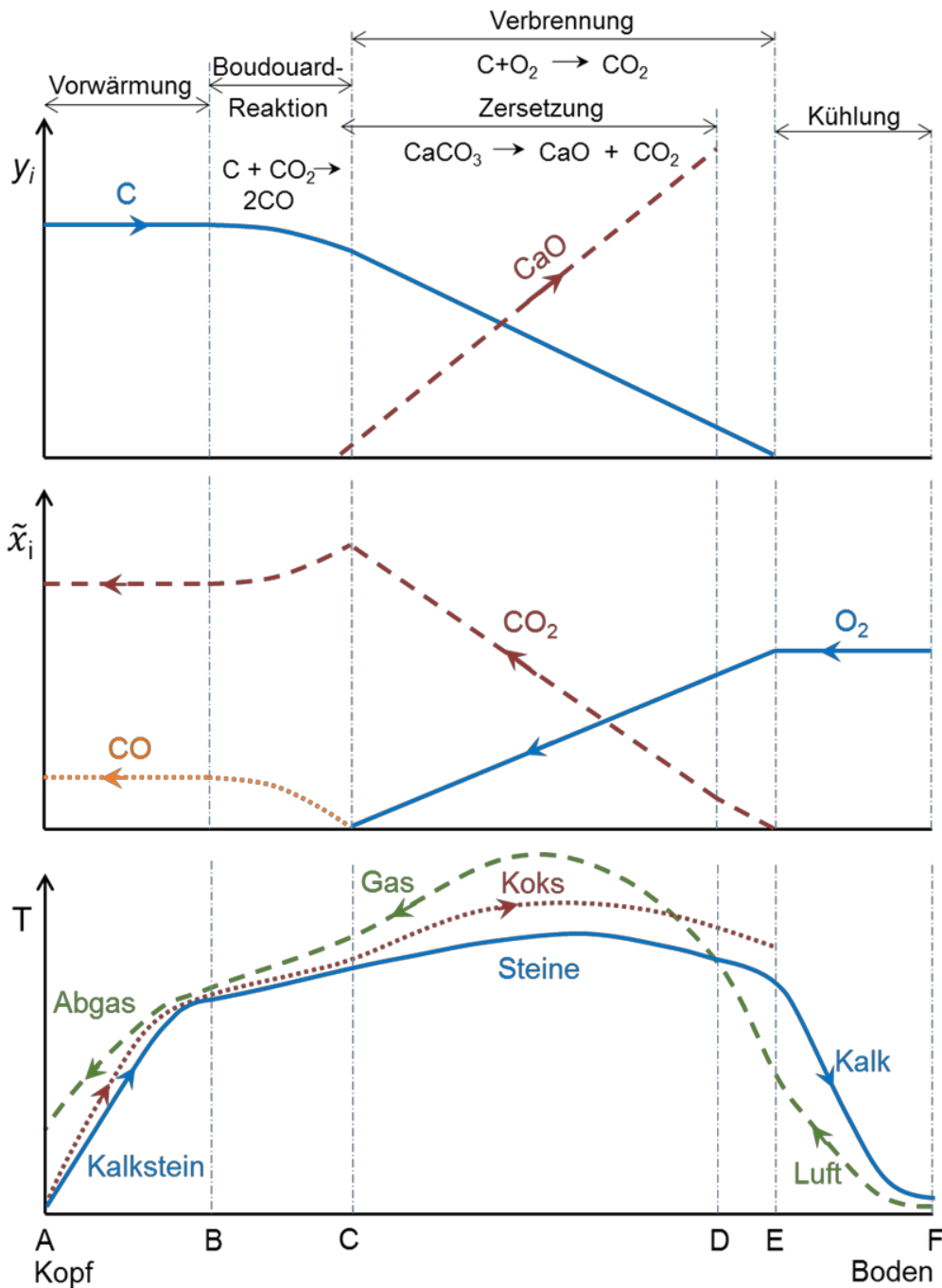


Abbildung 1-2: Vorgänge im mischgefeuerten Schachtofen.

Ab E wird die Temperatur der Luft durch die nun beginnende Verbrennung stark erhöht. Bei C ist der Sauerstoff verbraucht und die Verbrennung abgeschlossen. Das aus der Verbrennung und der Zersetzung entstandene Kohlendioxid reagiert nun mit dem Festbrennstoff entsprechend der Boudouard-Reaktion $C + CO_2 \rightarrow 2CO$. Da diese Reaktion endotherm ist, kühlt sich das Gas ab. Die Brennstoffstücke haben in der Vorwärmzone eine höhere Temperatur als die Steine, da deren Korngröße kleiner und somit der konvektive Wärmeübergang höher ist. Die Verbrennung läuft in zwei Stufen ab. Primär reagiert der Kohlenstoff zum Kohlenmonoxid CO ($C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$). Dieses CO reagiert dann in der Gasphase weiter zu CO_2 ($CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$). In der Gasphase wird daher mehr Wärme freigesetzt als an den Brennstoffstücken. Da diese zudem Wärme stark abstrahlen, ist die Temperatur des Gases höher als die des Brennstoffs.

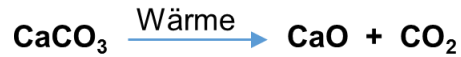
Der mischgefeuerte Schachtofen ist zwar von seiner Bauart her der einfachste Schachtofen, von seiner betriebsweise her jedoch der komplizierteste Ofen. Dies ist darin begründet, dass die Abbrandlänge des Festbrennstoffes nicht bekannt ist und daher nicht gezielt geregelt oder eingestellt werden kann. Hallak et al. [1] [2] haben durch die Massen- und Energiebilanz über den gesamten Koksschachtofen den Einfluss der Kalksteinqualität und der Betriebsparameter auf den Energieverbrauch und CO_2 -Gehalt im Abgas analysiert. Der Energieverbrauch bezogen auf die Masse des produzierten Kalziumoxids (CaO) und der CO_2 -Gehalt im Abgas sind vom Rest- CO_2 im Kalk fast unabhängig. Demgegenüber übt die Luftzahl im überstöchiometrischen Bereich einen wesentlichen Einfluss auf den Energieverbrauch und den CO_2 -Gehalt im Abgas aus. So führt eine Erhöhung der Luftmenge zu einer Verringerung des CO_2 -Gehaltes und zu einer Erhöhung des Energieverbrauches. Im unterstöchiometrischen Bereich von Luftzahlen 0,95 bis 1 erhöht sich der spezifische Energieverbrauch steil linear mit abnehmender Luftzahl. Die CO_2 -Konzentration ist in diesem Bereich jedoch nahezu unabhängig von der Luftzahl. Mit dem Anstieg der CO -Konzentration im Abgas steigt der Energieverbrauch und der CO_2 -Gehalt im Abgas sinkt. Der CO_2 -Anteil im Kalkstein hat keinen Einfluss auf den CO_2 -Gehalt im Abgas und den Energieverbrauch, bezogen auf die Masse des produzierten Kalziumoxids (CaO).

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

2. Prozesse in mischgefeuerten Normalschachtöfen

2.1 Kalksteinzersetzungsmodell unter Schachtofenbedingungen

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



Bei dieser endothermen Reaktion handelt es sich um einen topochemischen Prozess, das heißt, es bildet sich eine von außen nach innen wandernde Reaktionsfront aus. Die Berechnung der chemischen Umwandlung kann durch das Kern-Schale-Modell beschrieben werden [3,4].

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

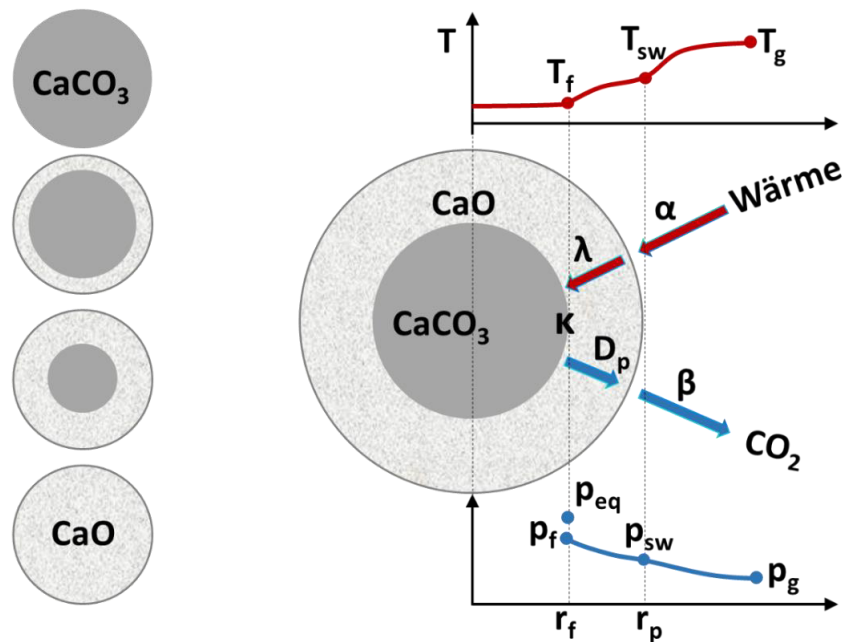


Abbildung 2-1: Zersetzungsmodell des Kalksteinpartikels.

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

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

In der Gleichung bedeuten $\dot{q}$ die Wärmestromdichte vom Gas bis zur Partikeloberfläche durch Konvektion und Strahlung bzw. von der Partikeloberfläche bis zur Reaktionsfront durch Leitung, λ die Wärmeleitfähigkeit der Kalkschicht, T_g die Gastemperatur, T_f die Fronttemperatur, α

der Wärmeübergangskoeffizient, r_p der Partikelradius und r_f der Radius des noch nicht zersetzten Kalksteinkerns.

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

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

In der Gleichung bedeuten $\dot{m}_{\text{CO}_2}$ der Massenstrom des Kohlendioxids, β der Stoffübergangskoeffizient, D_p der Porendiffusionskoeffizient in der Kalkschicht, R_{CO_2} die Gaskonstante des Kohlendioxids, p_g und p_f die Partialdrücke des Kohlendioxids im Gas und an der Reaktionsfront.

Für die chemische Zersetzungsreaktion an der Front gilt

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

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

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

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

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

Wärme- und Stofftransport sind verbunden durch die Energiebilanz

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

Der Umwandlungsgrad des Kalksteines X ist definiert als das Verhältnis der Gesamtmasse des

$$\text{umgesetzten } \text{CO}_2 \text{ zur Masse des } \text{CO}_2\text{-Gehalts im Kalkstein } X = \frac{M_{\text{CO}_2(R)}}{M_{\text{CO}_2(\text{Input})}} = 1 - \left(\frac{r_f}{r_p} \right)^3. \quad (2-6)$$

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

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

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

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

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

2.2 Einflussgrößen des Kalksteines und Kalkes auf den Zersetzungsprozess

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

2.2.1 Wärmeleitfähigkeit des Kalksteins und des Kalkes

Die Wärmeleitfähigkeit von Kalkstein ist nur von wenigen Forschern untersucht worden. Silva [5] hat mehrere Experimente mit einem Laser-Flashgerät von NETZSCH (Modell: LFA 427) durchgeführt. Aus den experimentellen Daten, der spezifischen Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit, wurde die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Abbildung 2-2 zeigt die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Kalksteine im Temperaturbereich bis 600 °C. Es ist zu erkennen, dass alle Steine nahezu dieselbe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Abbildung 2-3 zeigt die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Kalke im Temperaturbereich bis 1200 °C. Aus den Kurven kann abgeleitet werden, dass die Kalkleitfähigkeit vom Ursprung des Kalkes und auch von der Temperatur abhängig ist. Kalk besitzt eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit als Kalkstein. Im Temperaturbereich von 800 °C bis 1200°C variiert die Wärmeleitfähigkeit des Kalkes je nach Herkunft zwischen 0,7 W/m/K und 1,0 W/m/K. Diese Werte sind deutlich höher als die 0,52 W/m/K von Turkdogan [6] im gleichen Temperaturbereich. Sandaka [7] hat die Wärmeleitfähigkeit von 16 verschiedenen Kalken bei unterschiedlichen Temperaturen und Atmosphären bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit variiert zwischen 0,35 W/m/K und 0,8 W/m/K in Abhängigkeit der Kalksteinherkunft. HaiDo [8] hat drei verschiedene Kalksteine bei einer Ofentemperatur von 1000 °C untersucht und eine Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 0,7 W/m/K bis 0,74 W/m/K ermittelt.

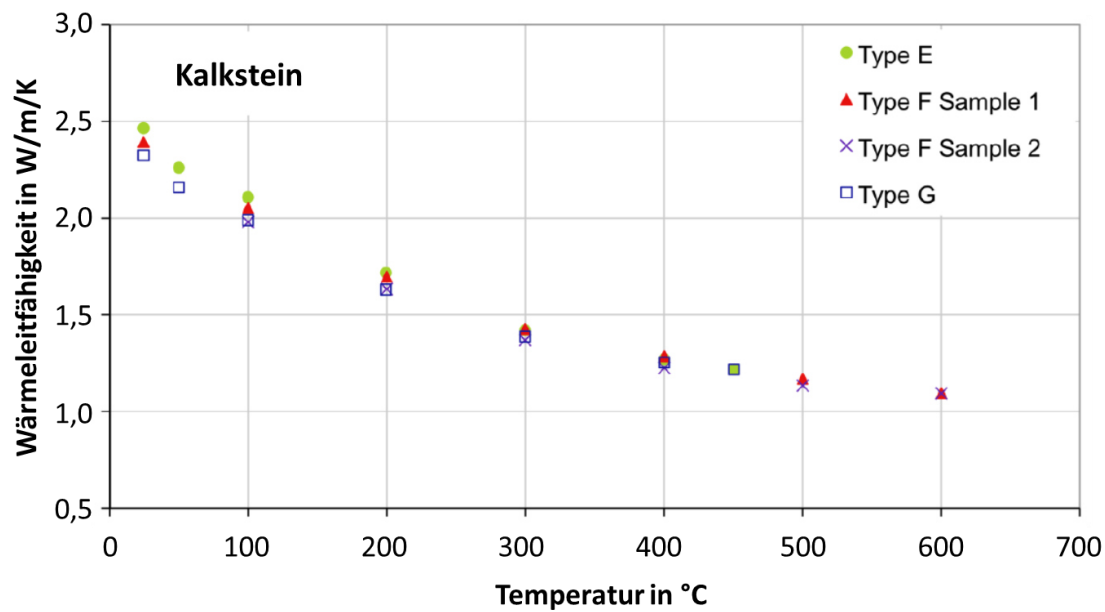


Abbildung 2-2: Variation der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur für verschiedene Kalksteine [5].

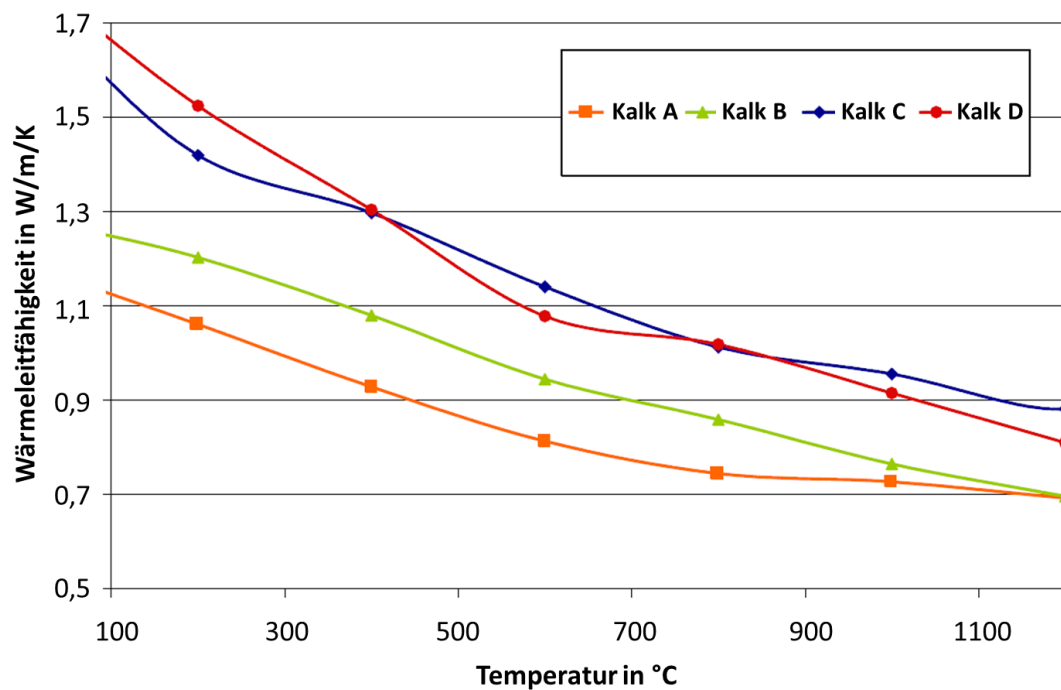


Abbildung 2-3: Variation der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur für verschiedene Kalke [5].

2.2.2 Reaktionskoeffizient der CO₂-Abspaltung

Der Reaktionskoeffizient der CO₂-Abspaltung ist bei niedrigeren Temperaturen wie beispielsweise im GGR-Ofen von Bedeutung. Cheng et al. [9] haben die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für Kalksteine unterschiedlicher Herkunft verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Reaktionskoeffizient je nach Herkunft variiert und seine Werte im Bereich von 0,002 m/s bis 0,01 m/s liegen. Somit kann der Durchschnittswert als 0,006 m/s angenommen werden. Die Abbildung 2-4 zeigt, dass der angenommene Durchschnittswert für den größten Teil der Kalksteine gilt.

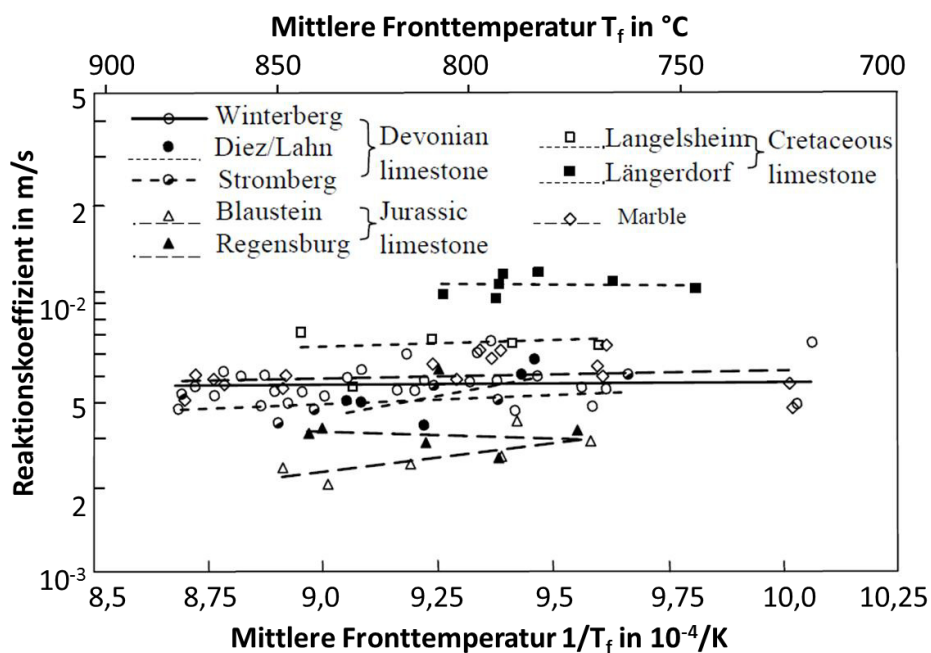


Abbildung 2-4: Reaktionskoeffizienten für Kalksteine unterschiedlicher Herkunft [9].

2.2.3 Porendiffusionskoeffizient

Die Werte der effektiven Porendiffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur sind von Specht [10] in Abbildung 2-5 zusammengefasst. Die Werte aus verschiedenen Quellen sind verstreut und weichen je nach Herkunft erheblich voneinander ab. Sie zeigen aber die gleiche Temperaturabhängigkeit. Diese Abhängigkeit wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

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

Die starke Temperaturabhängigkeit ist in dem auftretenden Stefanstrom begründet [7]. Als Mittelwert wird $D_{p,0}=630 \text{ m}^2/\text{s}$ eingesetzt [10]. Dieser ergibt einen Wert von $D_p=1,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 1000 °C . HaiDo [8] erhält für seine drei Kalksteinsorten Porendiffusionskoeffizienten von $1,28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $1,63 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ und $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

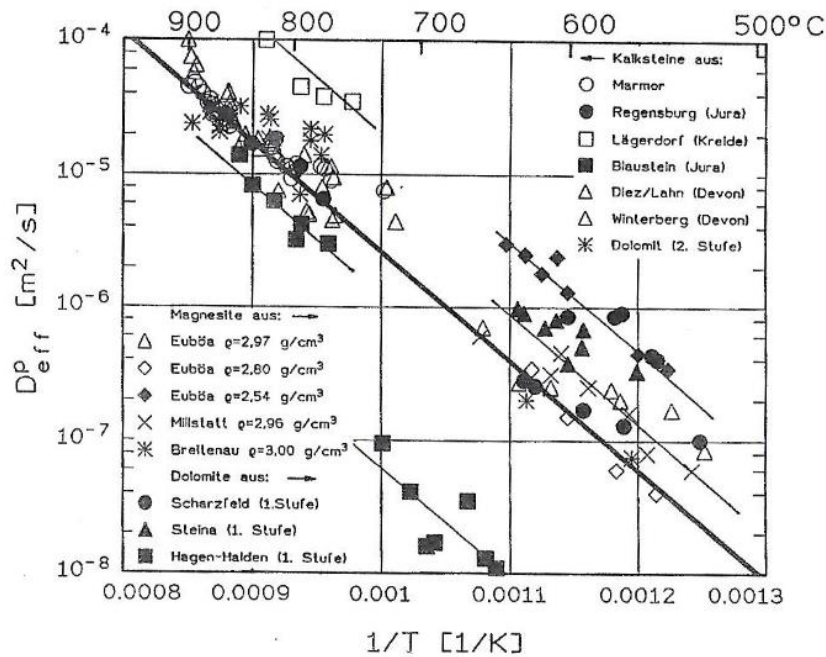


Abbildung 2-5: Porendiffusionskoeffizienten verschiedener Kalksteine [10].

2.2.4 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität beeinflusst die Änderung der Temperatur im Ofen. Silva et al. [11] untersuchten die Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von Kalk und Kalkstein von der Temperatur. Die spezifischen Wärmekapazitäten vier verschiedener Arten von Kalkstein sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 2-5 dargestellt. Die spezifische Wärmekapazität erhöht sich mit der Temperatur. Die Abweichung zwischen den vier verschiedenen Arten von Kalkstein beträgt nur etwa $\pm 0,05$ kJ/kg/K. In der Abbildung ist weiterhin eine schwarze durchgezogene Linie erkennbar. Diese zeigt die in den Handbüchern der Materialeigenschaften von Landolt und Börnstein [12] angegebenen Werte.

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

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

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

Daraus folgt die Berechnung der mittleren spezifischen Wärmekapazität mit

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

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

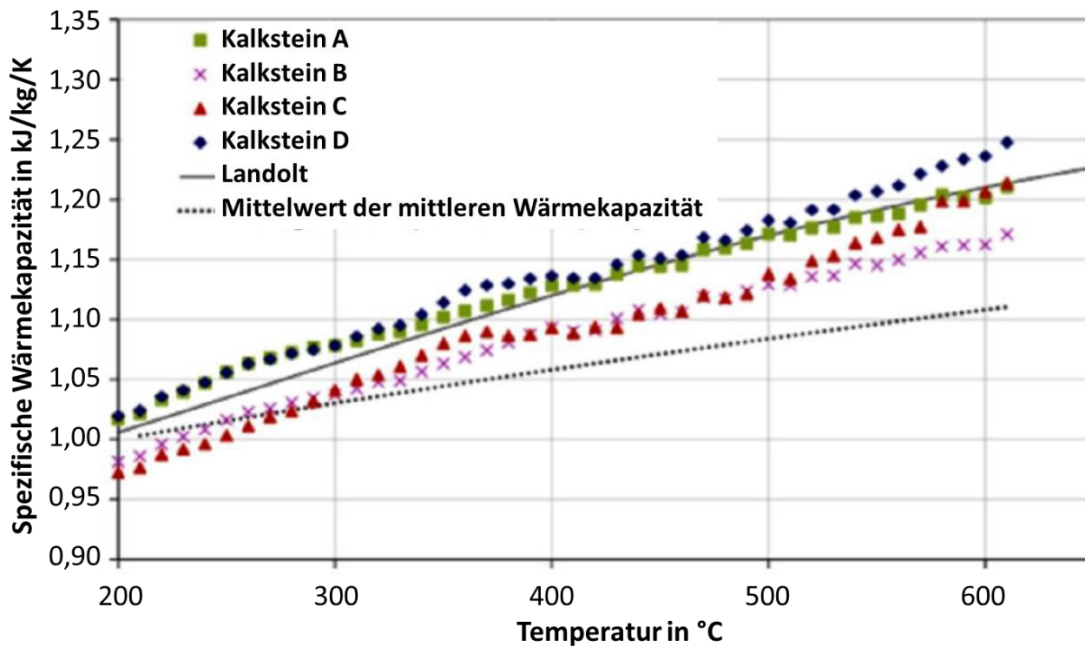


Abbildung 2-5: Durchschnittswerte der tatsächlichen spezifischen Wärmekapazität von Kalksteinen unterschiedlicher Herkunft in Abhängigkeit von der Temperatur [11]

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

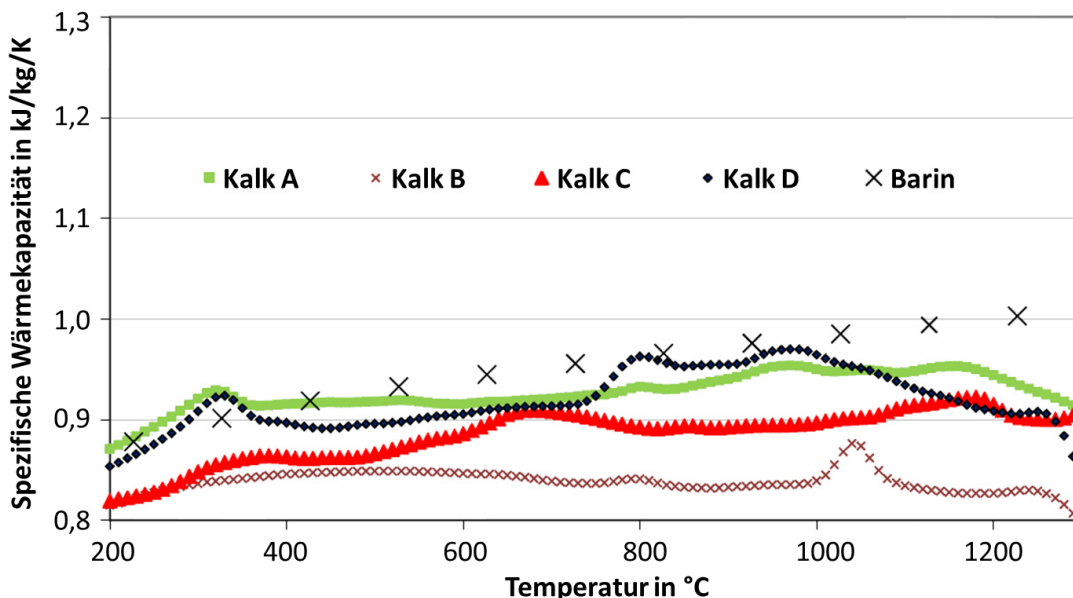


Abbildung 2-6: Durchschnittswerte der tatsächlichen spezifischen Wärmekapazität von Kalk unterschiedlicher Herkunft in Abhängigkeit von der Temperatur [11].

2.2.5 Emissionsgrad des Kalkes

Der Emissionsgrad von Kalk und Kalkstein wird von sehr wenigen Forschern ermittelt. Hild K. und Mitt K. [13] haben einen Kalkemissionsgrad von 0,23 bei 900 °C gemessen. Hills [14] hat den Wert 0,27 bei 832 °C zur Berechnung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten verwendet. Abbildung 2-7 zeigt das von Bauer [15] gemessenen Gesamtemissionsvermögen von Kalk. Sandaka [7] präsentiert in seiner Arbeit gemessene Werte des Emissionsgrades zwei verschiedener Kalke in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese wurden von Bauer [15] ermittelt und sind in Abbildung 2-8 zusehen. Im Temperaturbereich von 800 °C bis 1000 °C ist der Emissionsgrad nahezu konstant. Die verschiedenen Kalke ergeben unterschiedliche Emissionsgrade von 0,35, 0,4, 0,6 und 0,7.

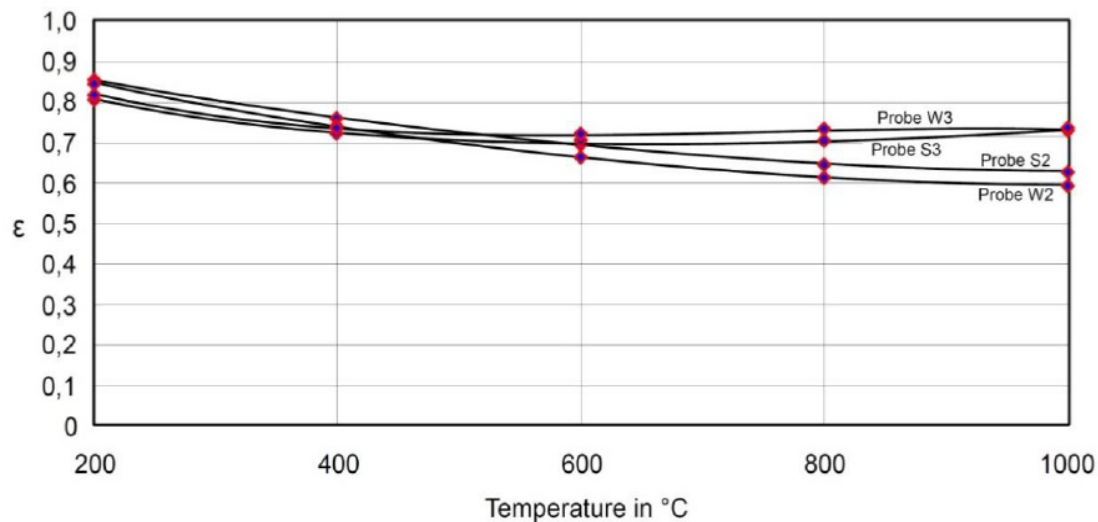


Abbildung 2-7: Emissionsgrad von Kalk [15]

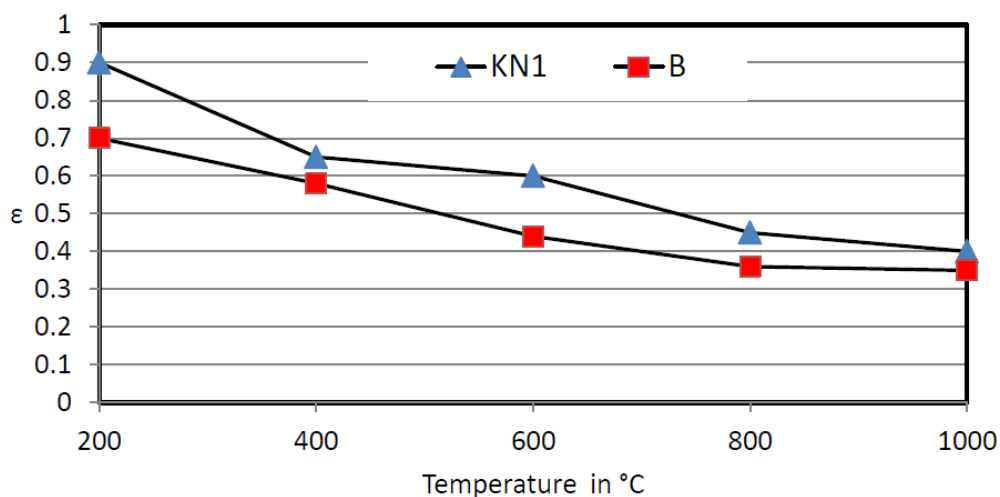


Abbildung 2-8: Emissionsgrad von Kalk [7]

2.3 Einflussgrößen der Betriebsparameter auf den Zersetzungsprozess

Durch Anpassen der Betriebsparameter wird der Energiefluss und somit der Zersetzungsprozess im Ofen beeinflusst. Durch Änderung der zugeführten Luft-, Brennstoff-, Kalksteinmengen und der Partikelgrößenverteilung wird Einfluss auf die konvektive Wärme- und Stoffübertragung sowie die übertragene Wärme, Strahlung und Leitung, den Wärmeverlust durch die Ofenwand, den Lückengrad und den Druckverlust genommen. Weiterhin übt die Änderung des Durchsatzes einen direkten Einfluss auf die Verweilzeit im Ofen aus. Diese wird durch die Geschwindigkeit des Schüttbettes beschrieben:

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

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

2.4 Konvektive Wärme- und Stoffübertragung

Der konvektive Wärmeübergang für jeweilige Partikeldurchmesser wird mit der Nusseltfunktion von Jeschar [16] berechnet

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

Die Kennzahlen sind wie folgt definiert

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

die Reynoldszahl

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

und die Prandtlzahl

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

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

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

Es wird hier nicht weiter auf die Berechnung der Stoffwerte in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung eingegangen, sondern auf Specht [17] verwiesen.

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

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

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

Für den Stoffübergang gilt aufgrund der Analogie

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

Die Kennzahlen sind wie folgt definiert

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

und die Schmidtzahl

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

2.5 Wärmeübertragung durch Strahlung zwischen den Partikeln

In den Einpartikel-Simulationsmodellen wie bei HaiDo [8] wird angenommen, dass alle Partikel im Querschnitt des Ofens die gleiche Temperatur haben. Somit wird keine Wärme zwischen den Partikeln durch Strahlung in einer Ebene ausgetauscht. Die Strahlung in der vertikalen Richtung wurde vernachlässigt.

In einer dispersen Schüttung haben die Partikel je nach ihrem Durchmesser unterschiedliche Temperaturen, da die konvektive Wärmestromdichte und die Zersetzungsrates von der Partikelgröße abhängig sind. Die genaue Berechnung der Strahlung in einer Schüttung ist sehr kompliziert. Aus diesem Grund wurde ein vereinfachtes Modell zur Berechnung der Strahlung zwischen den Partikeln vorgestellt.

Der Strahlungsaustausch zwischen zwei Flächen wird als Basis angenommen. Der übertragene Wärmestrom von der Fläche 1 auf die Fläche 2 wird wie folgt berechnet

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

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

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

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

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

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

Die spezifische Oberfläche einer Partikelklasse im Schüttbett beträgt

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

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

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

Der Sichtfaktor zwischen den Oberflächen zweier Partikelklassen wird wie folgt angenommen

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

Somit wird der effektive Strahlungsaustauschgrad im Schüttbett wie folgt berechnet

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

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

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

2.6 Wandverluste

Der örtliche Verlustwärmestrom durch die Ofenwand wird wie folgt berechnet

$$\frac{d\dot{Q}_w}{dz} = 2 \cdot \pi \cdot \frac{T_{g(z)} - T_\infty}{\frac{1}{\alpha_\infty \cdot r_M} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{\lambda_j} \cdot \ln \frac{r_{a,j}}{r_{i,j}} + \frac{1}{\alpha_i \cdot r_M}}. \quad (2-28)$$

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

2.7 Druckverlust

Der Druckverlust ergibt sich aus dem Reibungs- und dem Trägheitswiderstand der Strömung entlang der Schüttbetthöhe. Es existieren verschiedene Gleichungen, mit denen der Druckverlust eines Schüttbettes bestimmt werden kann. Unter anderem sind die Gleichungen von Ergun [18], Brauer [19] und Carman [20] von verschiedenen Forschern überprüft und mit Versuchsergebnissen verglichen [21-23] worden.

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

$$\Delta P = \int_{z=0}^L 150 \cdot \frac{(1-\psi)^2}{\psi^3} \cdot \frac{\rho \cdot v \cdot w}{\bar{d}_p^2} \cdot dz + \int_{z=0}^L 1.75 \cdot \frac{1-\psi}{\psi^3} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{\bar{d}_p} \cdot dz \quad (2-29)$$

In der Gleichung sind w die Gasgeschwindigkeit im leeren Schacht, v die kinematische Viskosität und ρ die Dichte des Gases. Alle diese Parameter sind in Abhängigkeit der Gastemperatur entlang der Schüttbetthöhe zu berechnen. Unter Schachtofenbedingungen sind die Trägheitswiderstände (zweiter Term dieser Gleichung) dominant. Weiterhin ist $\bar{d}_p$ der Sauter-Durchmesser der Partikel. Dieser wird wie folgt berechnet

$$\bar{d}_p = \left[\sum_{i=1}^n \frac{V_i}{V} \cdot \frac{1}{d_i} \right]^{-1} \quad (2-30)$$

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

2.8 Verbrennungsverhalten des Kokes unter Schachtofenbedingungen

2.8.1 Verbrennungsmodelle

Bei der Verbrennung von Koks und Anthrazit in Schachttöfen handelt es sich um eine heterogene Gas-Feststoff-Reaktion. Bei solchen Reaktionen müssen nicht nur mikrokinetische Faktoren (z.B. Temperatur und Konzentration), sondern auch die makrokinetischen Faktoren (z.B. Wärme- und Stofftransport) in Betracht gezogen werden [24]. Es bilden sich Konzentrationsverteilungen auf Grund von Diffusionsprozessen [25]. Um solche heterogenen Reaktionen bei den Koksen und Anthraziten, die jedoch einen nicht unerheblichen Ascheanteil haben, beschreiben zu können, werden zwei Basismodelle herangezogen. Dazu zählen das homogene Diffusions-Modell [26] und das fortschreitende Kern-Schale-Modell [27]. Das Diffusions-Modell, auch Porenmodell genannt, beruht auf der Theorie, dass in den porösen festen Reaktanten die gasförmigen Reaktanten hinein und die gasförmigen Edukte hinaus diffundieren. Dabei sind die Diffusionsraten wesentlich höher als die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion findet dann auf der inneren Oberfläche statt. Die bei der Reaktion und dem Stofftransport auftretenden Vorgänge, wie die Änderung der Porenstruktur und der Reaktionsoberfläche, können in diesem Modell umfangreich beschrieben werden. Diese Beschreibungen sind jedoch sehr komplex, um alle Parameter berücksichtigen zu können. Dieses Modell wird hauptsächlich für sehr kleine Korngrößen angewendet. Es ist aber auch für größere Korngrößen bei sehr langsamen Reaktionen geeignet. Die Abbildung 2-9 zeigt schematisch das Porenmodell.

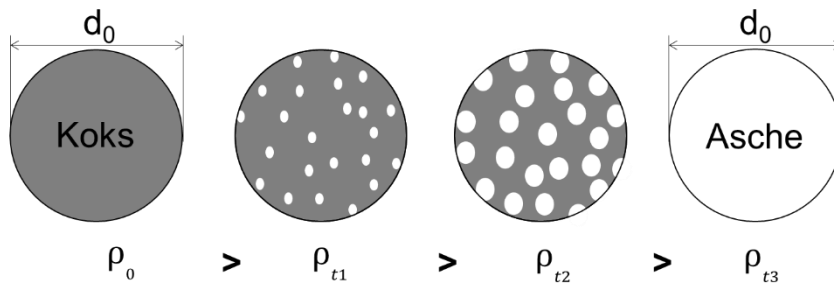


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung des Porenmodells.

Brennstoffe wie Koks aber auch Anthrazit haben einen nicht unerheblichen Ascheanteil, der sich während der Verbrennung um das Partikel als poröse Schicht abgelagert. Die experimentellen Untersuchungen belegen die Annahme, dass die Teilchengröße nahezu konstant bleibt. Die Verbrennungsreaktion des Kohlenstoffes hinterlässt inerte Asche, die sich wie ein Mantel um das Partikel legt. Während die Partikeldichte sinkt, bleibt die geometrische Oberfläche konstant. Die Porosität ändert sich ebenfalls im Laufe der Verbrennung [28]. Dieses Verbrennungsverhalten wird durch die pseudochemischen Modellen am besten beschrieben. Für den Fall von Koks und Anthrazit beschreibt das Kern-Schale-Modell, das schematisch in der Abbildung 2-10 dargestellt ist, die Vorgänge am besten.

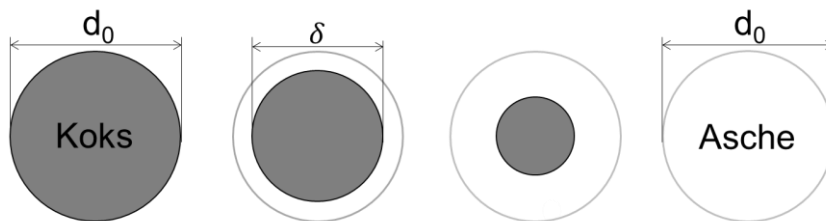


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung des Kern-Schale-Modells.

Beim Kern-Schale-Modell wird davon ausgegangen, dass die gasförmigen Reaktanten lediglich auf der äußeren Oberfläche des Feststoffes reagieren. Die Geschwindigkeit der heterogenen Reaktion ist dabei viel höher als die Diffusionsrate des gasförmigen Reaktionsmittels an der Porenoberfläche. Der Durchmesser des Partikels ändert sich nicht. Der Durchmesser des Rest-Kokes im Inneren des Partikels ändert sich dabei proportional zum Massenverlust, unter der Annahme, dass die Dichte des noch nicht verbrannten Kerns konstant ist. Dieses Modell wird hauptsächlich für große Korngrößen angewendet. Es ist aber auch für etwas kleinere Korngrößen (über 1 mm) bei schnellen Reaktionen wie der Verbrennung mit Sauerstoff geeignet.

Die Dicke der Reaktionsfläche nah der Oberfläche des Rest-Kokes ist von der Reaktionsgeschwindigkeit und den Diffusionsvorgängen abhängig. Es wird vereinfacht angenommen, dass die Reaktion nur an der äußeren Oberfläche stattfindet. „Es wird also die Diffusion durch eine unbekannte Porenstruktur und die anschließende Oxidationsreaktion an einer unbekannten Oberfläche mit unbekannter lokaler Sauerstoffkonzentration durch einen scheinbaren (aber messbaren) Reaktionsansatz an einer messbaren Oberfläche ersetzt“ [Seite 42, Haas, 29].

Bei Brennstoffen wie Graphit, welches aus reinem Kohlenstoff ohne weitere Bestandteile besteht, verringert sich mit fortschreitender Reaktion der Durchmesser der Brennstoffpartikel bis es schließlich vollständig verbrennt. Das sogenannte Kern-Modell, das schematisch in der Abbildung 2-11 dargestellt ist, beschreibt die Vorgänge für diesen Fall am besten.

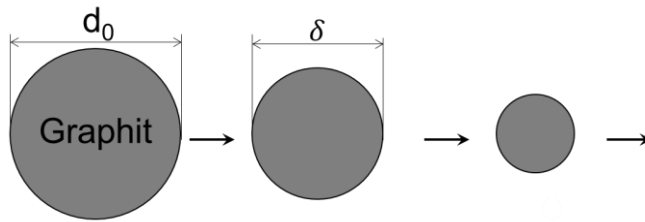


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Kern-Modells.

2.8.2 Reaktionskoeffizienten

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

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{E}{R \cdot T}} \quad (2-31)$$

beschrieben. In der Gleichung sind E die Aktivierungsenergie in kJ/mol und K_0 der Frequenzfaktor, dessen Einheit von dem verwendeten Modell bestimmt wird. So hat der Frequenzfaktor bei Specht [30] und Ulzama [31] die Einheit m/s, bei Schaefer [32] $\text{kg/m}^2\text{/s/pa}^{0.5}$ und bei Vamvuka und Woodburn [33] 1/s und $\text{kg/m}^2\text{/s/pa}$. Die kinetische Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der zeitliche Abbau des Kohlenstoffes wird pro Reaktionsfläche betrachtet. Wird die innere spezifische Oberfläche betrachtet, so wird vom wahren Reaktionskoeffizienten gesprochen. Wird die bekannte äußere Oberfläche des Partikels betrachtet, so wird vom scheinbaren Reaktionskoeffizienten gesprochen.

Die von verschiedenen Autoren angegebenen Werte über den wahren und scheinbaren Reaktionskoeffizienten für Graphit wurden von Specht [30] in den Abbildungen 2-12 und 2-13 zusammengefasst. In der Abbildung 6-5 sind die wahren (links) und scheinbaren (rechts) Reaktionskoeffizienten der Reaktion $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ für Graphite und in der Abbildung 2-11 sind die wahren (links) und scheinbaren (rechts) Reaktionskoeffizienten der Boudouard-Reaktion für Graphite gezeigt. Es ist erkennbar, dass die scheinbaren Reaktionskoeffizienten größer sind als die wahren Reaktionskoeffizienten.

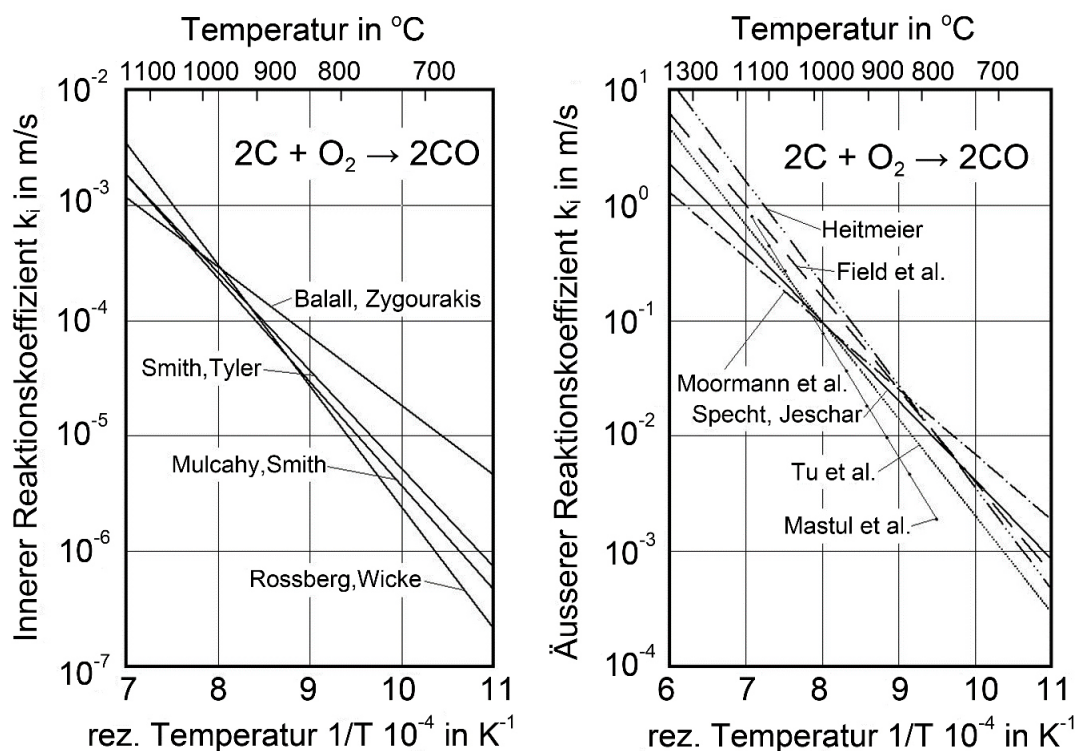


Abbildung 2-12: Reaktionskoeffizienten der direkten Kohlenstoffoxidation für Graphite.

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

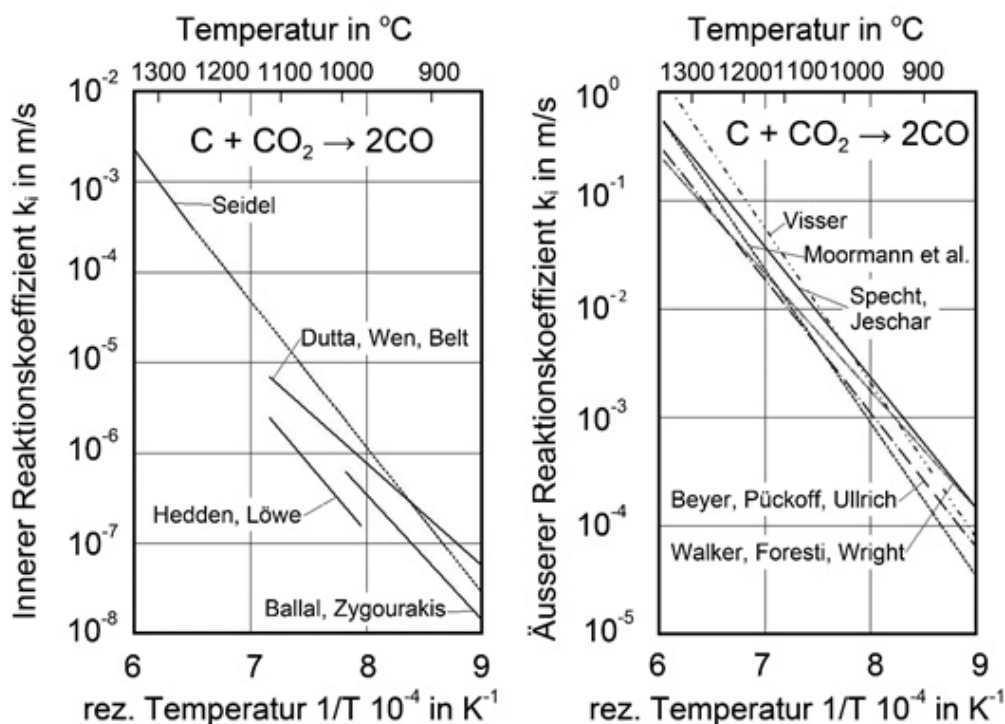


Abbildung 2-13: Reaktionskoeffizienten der Boudouard-Reaktion für Graphite.

Ulzama [31] hat die Reaktivität von Graphit und von zwei grobkörnigen Koksen unterschiedlicher Herkunft in einer Umgebung von Kohlendioxid untersucht. Durch seine Ergebnisse ist es ersichtlich, dass der Reaktionskoeffizient von den verwendeten Koksarten abhängig ist und von der porösen Struktur der Probe beeinflusst wird. Die Boudouard-Reaktion hat sogar bei einer Temperatur von 900 °C eine niedrige Reaktionsgeschwindigkeit und die C-O₂-Reaktion ist um mehrere Größenordnungen schneller als die C-CO₂-Reaktion.

Die Werte der Aktivierungsenergie der Boudouard-Reaktion in der Literatur liegen zwischen 100 kJ/mol und 414 kJ/mol. Die meisten Werte lagen zwischen 200 kJ/mol und 260 kJ/mol [31]. Die Aktivierungsenergie der scheinbaren Reaktionskoeffizienten für Graphit wird mit einem Wert von 226 kJ/mol von Ulzama [31] und mit einem Wert von 220 kJ/mol von Specht [30] angegeben. Die Aktivierungsenergien der scheinbaren Reaktionskoeffizienten für je zwei Kokssorten wurden von Ulzama [31] mit Werten von 141 kJ/mol und 166 kJ/mol und von Hallak et al. [34] mit Werten von 155 kJ/mol und 185 kJ/mol ermittelt.

Die Werte der Aktivierungsenergie der Oxidationsreaktion sind deutlich niedriger. Die Aktivierungsenergie der scheinbaren Reaktionskoeffizienten für Graphit wird mit einem Wert von 160 kJ/mol von Specht [30] angegeben. Für Kokse wurden die Aktivierungsenergien der scheinbaren Reaktionskoeffizienten von Schaefer [32] mit einem Wert von 43 kJ/mol und von Hallak et al. [35] mit einem Wert von 100 kJ/mol ermittelt.

2.8.3 Reaktionsfläche

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

$$Th = \frac{k_i \cdot O_m \cdot \rho_s \cdot R^2}{D^p} \quad (2-32)$$

beschrieben. In der Gleichung sind k_i die inneren Reaktionskoeffizienten, O_m die spezifische innere Oberfläche in m²/g, ρ_s die Dichte des Partikels und D^p der Porendiffusionskoeffizient. Bei Thielezahlen größer 100 reagiert nur ein dünner Bereich in der Nähe der Oberfläche. Bei Thielezahlen kleiner 10 reagiert das Partikel im gesamten Volumen [36]. Die für die Berechnung der Thielezahl benötigte spezifische innere Oberfläche hängt von der Art, der Herkunft und dem Messverfahren ab. So gibt es in der Literatur Werte zwischen unter 1 m²/g [37] und über 1000 m²/g bei Aktivkohle [38]. Jeremy Moon und Veena Sahajwalla [39] haben die spezifische innere Oberfläche von Koks und Graphit gemessen. Verschiedene Kokse besitzen eine unterschiedliche spezifische innere Oberfläche (37 m²/g und 320 m²/g) und eine deutlich höhere spezifische innere Oberfläche als Graphit mit 11 m²/g. Xia und Xie [37] untersuchten die Änderungen der Oberflächeneigenschaften von Kohle vor und nach dem Erhitzen bei hoher Temperatur. Es wurden frische Anthrazite mit sehr niedrigem Aschegehalt ausgewählt. Die Messungen der spezifischen Oberfläche von Anthraziten vor und nach dem Erhitzen wurden mit dem BET-Verfahren der Adsorption von Stickstoffgas durchgeführt. Die Oberfläche des frischen Anthrazits war mit 0,24 m²/g vor dem Erhitzen viel niedriger als die des erwärmten Anthrazits mit 44,78 m²/g. Es wurde festgestellt, dass eine Hochtemperatur die Oberflächeneigenschaften von Anthrazit verändert. Remiarova et al. [26] haben die innere spezifische Oberfläche von entgasten Kohlen unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Die durch das BET-Verfahren der

Adsorption von Stickstoffgas gemessenen spezifischen Oberflächen von unverbrannten Koksen betragen ca. $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Davon sind $60 \text{ m}^2/\text{g}$ aus den Mikroporen, $30 \text{ m}^2/\text{g}$ aus den Mesoporen und $60 \text{ m}^2/\text{g}$ aus den Makroporen. Die gemessene spezifische Oberfläche und die Teilung der Oberflächen der Poren verändern sich mit der Temperatur und dem Verbrennungsgrad. Die spezifische Oberfläche der Mesoporen und der Makroporen wurde zusätzlich mit Quecksilberpenetration vermessen. Mit dieser Methode betrug die spezifische Oberfläche von demselben unverbrannten Koksen ca. $7 \text{ m}^2/\text{g}$. Davon sind $4 \text{ m}^2/\text{g}$ aus den 4 Mesoporen und $3 \text{ m}^2/\text{g}$ aus den Makroporen.

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

2.9 Abbrand-Modelle des Kokes unter Schachtofenbedingungen

Die Versuchsergebnisse von Hallak [40] zeigen, dass die Reaktion des Kokes mit dem Sauerstoff viel schneller läuft als die Boudouard-Reaktion. Die umgebende sich bildende Ascheschicht bleibt stabil. Der Sauerstoff wird von dem umgebenden Gas konvektiv an die Oberfläche übertragen und diffundiert dann durch die Ascheschicht zur Reaktionsfront. Diese Reaktion wird durch das Kern-Schale-Modell beschrieben. Die Boudouard-Reaktion ist viel langsamer. Die Reaktion findet auf der inneren Oberfläche statt. Diese Reaktion wird durch das Porenmodell beschrieben.

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

Der Abbrand der Koks- und Anthrazitpartikel wird mit dem Kern-Schale-Modell (shrinking core model) beschrieben, das in Abbildung 2-14 dargestellt ist. Es wird davon ausgegangen, dass die Reaktionszone in dem porösen Koks sehr dünn ist und somit gegenüber dem Durchmesser vernachlässigt werden kann. Der Kern verändert somit seine Dichte nicht. Die umgebende sich bildende Ascheschicht bleibt stabil. Der Sauerstoff wird von dem umgebenden Gas konvektiv an die Oberfläche übertragen und diffundiert dann durch die Ascheschicht zur Reaktionsfront. Der Kern nimmt die Temperatur T_δ an. Die erzeugte Wärme wird durch die Ascheschicht zur Oberfläche geleitet, von der diese durch Konvektion an das Gas mit der Temperatur $T_{u,g}$ und durch Strahlung an die Ofenwand mit der Temperatur $T_{u,0}$ übertragen wird.

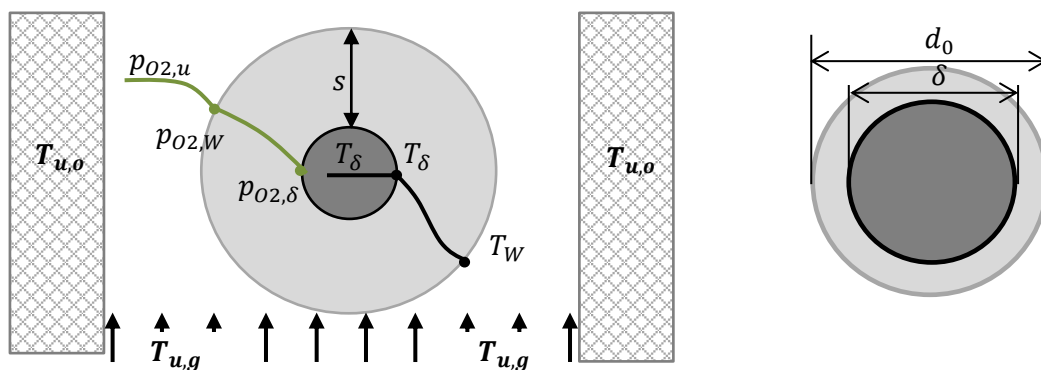


Abbildung 2-14: Schema des Kern-Schale-Modells

Für den konvektiv übertragenen Massenstrom des Sauerstoffs gilt

$$\dot{M}_{O_2} = \frac{\beta}{R_{O_2} \cdot T_{u,g}} \cdot (p_{O_2,u} - p_{O_2,w}) \cdot A_w , \quad (2-33)$$

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

$$Sh = 2 + 0,664 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (2-34)$$

mit

$$Sh = \frac{\beta \cdot d_0}{D_{O_2}}, Re = \frac{w \cdot d_0}{\nu} . \quad (2-35)$$

Für die Porendiffusion gilt

$$\dot{M}_{O_2} = \frac{1}{R_{O_2} \cdot T_w} \cdot \frac{D^p}{\frac{2}{d_\delta} - \frac{2}{d_0}} \cdot (p_{O_2,w} - p_{O_2,\delta}) \cdot 4\pi . \quad (2-36)$$

Der Porendiffusionskoeffizient D^p berechnet sich mit

$$D^p = D_{O_2} \cdot \left(\frac{T_\delta}{273}\right)^{1,67} \cdot \frac{\psi}{\tau} , \quad (2-37)$$

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

Für die Reaktion wird der Ansatz verwendet

$$\dot{M}_{O_2} = \frac{k_{O_2}}{R_{O_2} \cdot T_\delta} \cdot p_{O_2,\delta} \cdot A_\delta , \quad (2-38)$$

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

Für den durch die Ascheschicht geleiteten Wärmestrom gilt

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_a}{\frac{2}{\delta} - \frac{2}{d_0}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot (T_\delta - T_w) , \quad (2-39)$$

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

$$\dot{Q} = A_w \cdot \alpha \cdot (T_w - T_{u,g}) + A_w \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_w^4 - T_{u,o}^4) . \quad (2-40)$$

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

$$\dot{Q} = \dot{q}_C \cdot \Delta h_{co} = \frac{1}{2} \cdot \dot{M}_{O_2} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_O} \cdot \Delta h_{co} , \quad (2-41)$$

wobei $\dot{M}_C$ der reagierende Kohlenstoffmassenstrom und $\tilde{M}_C$ seine Molmasse sind. Die gemessenen Konzentrationen des Kohlenmonoxids im Abgas bei den Versuchen mit kalt zugeführter Luft zeigen im Vergleich zu dem gemessenen Gewichtsverlust, dass fast der gesamte Massenstrom des Kohlenstoffes zu Kohlenmonoxid reagiert. Es wird davon ausgegangen, dass der Kohlenstoff primär zu Kohlenmonoxid reagiert. Kohlenmonoxid reagiert erst anschließend in einer heißen Gasphase mit dem Sauerstoff zu Kohlendioxid weiter. Bei den Versuchen mit heißer Luft war um die Kugel eine bläulich leuchtende Flamme sichtbar. Daher ist Δh_{CO} die Reaktionsenthalpie für die Verbrennung zu Kohlenmonoxid. Der Durchmesser des Kerns wird aus der Massenbilanz berechnet, bei der der reagierende Kohlenstoffstrom eine Abnahme des Kerns hervorruft

$$\rho_C \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \delta^2 \cdot \frac{d\delta}{dt} = -\dot{q}_C = -\dot{M}_{O_2} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{O_2}} \quad (2-42)$$

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

2.9.2 Modellierung der Reaktion des Kokes mit Kohlendioxid

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

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

Deswegen wird ein vereinfachtes Modell vorgestellt, um die Reaktion des Kokes mit dem Kohlendioxid zu beschreiben. Es wird davon ausgegangen, dass das Volumen der Koksprobe sich nicht ändert sondern die Dichte, wie die Versuche gezeigt haben. Für den Massenstrom des Kohlenstoffes wird aufgrund der Boudouard-Reaktion der Ansatz verwendet

$$\dot{M}_C = \dot{q}_C \cdot A_p = \dot{M}_{CO_2} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{CO_2}} = \frac{1}{\frac{T_p}{k_{CO_2}} + \frac{T_{u,g}}{\beta}} \cdot \frac{p_{CO_2,u} \cdot A_p}{R_{CO_2}} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{CO_2}}, \quad (2-43)$$

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

Für die Wärmeübertragung von der Umgebung an die Oberfläche gilt

$$\dot{Q} = A_p \cdot \alpha \cdot (T_p - T_{u,g}) + A_p \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_p^4 - T_{u,O}^4) \quad (2-44)$$

Der Wärme- und Stoffstrom sind über die Reaktionsenthalpie miteinander verknüpft

$$\dot{Q} = \dot{M}_C \cdot \Delta h_{\text{Boudouard}} = \dot{q}_C \cdot A_p \cdot \Delta h_{\text{Boudouard}} \quad (2-45)$$

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

$$-\dot{M}_C = \frac{d\rho}{dt} \cdot V_p \Rightarrow \frac{d\rho}{dt} = - \frac{1}{\frac{T_p}{k_{\text{CO}_2}} + \frac{T_{u,g}}{\beta}} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2,u}}{R_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{3}{2 \cdot d_0} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{\text{CO}_2}} \quad (2-46)$$

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

2.10 Einfluss der Ascheschicht auf das Abbrandverhalten des Kokes [40]

2.10.1 Form und Porosität der Ascheschicht und Aschegehalt

Wie in der Abbildung 2-15 zu erkennen ist, ist die Form der Asche nach einer vollständigen Verbrennung identisch mit der Ausgangsform der Probe. Die durchgeführten Versuche mit Koksproben unregelmäßiger Form zeigen dies am deutlichsten. Scharfe Kanten, sowie tiefe Kerben sind sowohl im Rohzustand als auch beim Endprodukt zu erkennen. Des Weiteren ist die Größe der Proben im Rohzustand ebenfalls identisch mit der Größe der zurückbleibenden Asche. Es ist anzunehmen, dass die unbrennbaren Bestandteile gleichmäßig im Brennstoff verteilt sind. Sie bilden einen stabilen Mantel um den unverbrannten Kohlenstoffrest im Inneren.



Abbildung 2-15: Koksproben vor und nach der Verbrennung [40].

Die untersuchten Kokssorten zeigen einen ziemlich homogenen Aschegehalt. Die Kokse hatten einen Aschegehalt von 8 % bis 12 %, wobei die Schwankung je Sorte unter $\pm 20\%$ bezogen auf den Durchschnittswert des Aschegehaltes lag. Die Porosität der Ascheschicht ist bei allen Proben mit über 95% sehr hoch.

2.10.2 Anwendungsfall

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

$$\text{Sh} = \frac{\beta \cdot d}{D_g} \approx 1,12 \cdot \text{Re}^{0,5} \cdot \text{Sc}^{0,33} \cdot \left(\frac{1-\psi}{\psi} \right)^{0,5} \quad (2-47)$$

mit

$$\text{Re} = \frac{w \cdot d}{v_g \cdot \psi} \quad (2-48)$$

Hierin ist ψ der Lückengrad der Schüttung (etwa 0,42) und w die Geschwindigkeit im leeren Schacht. Diese liegt im Bereich von 0,1 m/s bis 0,12 m/s bezogen auf den Normzustand. In einem Schachtofen können die Temperaturen des Festbettes und des Gases als gleich angenommen werden.

2.10.3 Diffusionskontrollierter Abbrand

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

$$t_{sc} = \frac{R \cdot \rho_c \cdot T_u \cdot d_0}{6 \cdot \tilde{M}_c \cdot p_{O_2,g}} \cdot \left(\frac{\psi}{(1-\psi)^{0,5}} \cdot \frac{1}{1,12 \cdot \text{Sc}^{0,33}} \cdot \left(\frac{v}{w} \right)^{0,5} \cdot \frac{d_0^{0,5}}{D_{O_2}} + \frac{d_0}{4 \cdot D^p} \right) \quad (2-49)$$

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

$$t_{sp} = \frac{R \cdot \rho_c \cdot d_0^{1,5}}{3 \cdot \tilde{M}_c \cdot p_{O_2,g} \cdot D_{O_2}} \cdot \frac{\psi}{(1-\psi)^{0,5}} \cdot \left(\frac{v}{w} \right)^{0,5} \cdot \frac{T_u}{1,12 \cdot \text{Sc}^{0,33}} \quad (2-50)$$

In Abbildung 2-16 wird das Verhältnis zwischen den nach dem Kern-Schale-Modell t_{sc} und den nach dem Kern-Modell t_{sp} berechneten Verbrennungszeiten für verschiedene Luftgeschwindigkeiten bei einer Lufttemperatur von 1000 °C in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser gezeigt. Je höher die Luftgeschwindigkeit und je größer der Partikeldurchmesser ist, desto größer ist der Einfluss der Ascheschicht auf die Verbrennungszeit. Bei einem Partikeldurchmesser von 30 mm und einer Luftgeschwindigkeit von 0,12 m/s verlängert die Asche die Verbrennungszeit um das Vierfache. Bei kleinen Partikeln hat die Asche

kaum Einfluss auf die Verbrennungsgeschwindigkeit. Weitere Berechnungen zeigen, dass das Verhältnis t_{sc}/t_{sp} umso kleiner ist, je höher die Lufttemperatur ist.

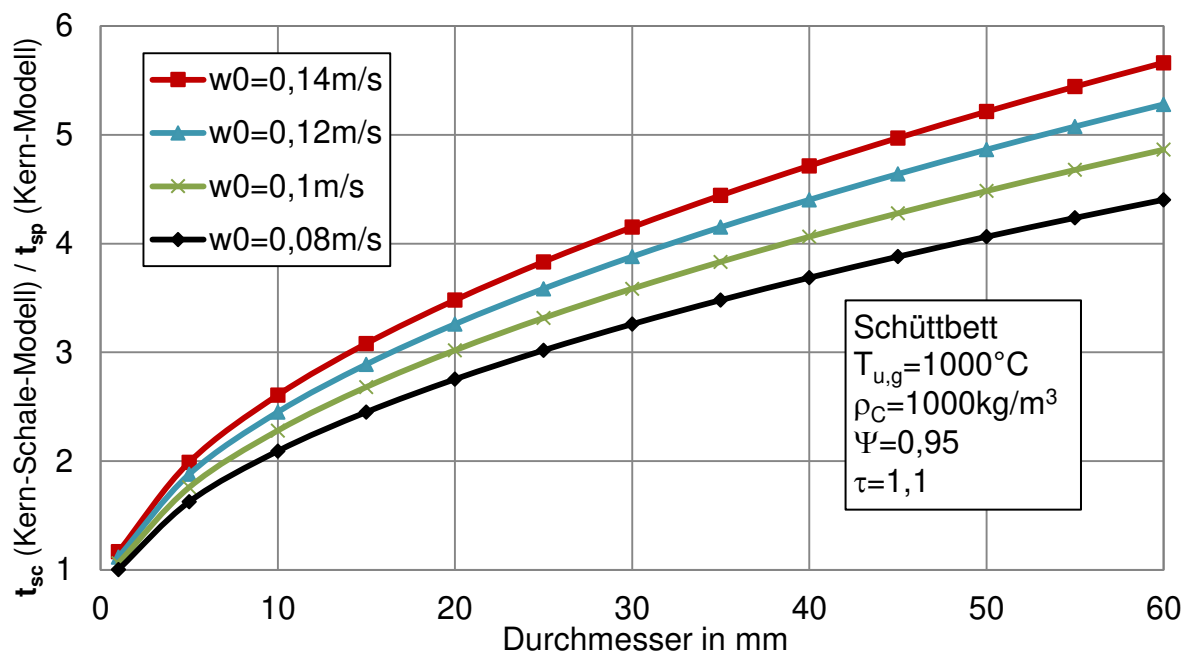


Abbildung 2-16: Verhältnis der Verbrennungszeiten von t_{sc} (Kern-Schale-Modell) zu t_{sp} (Kern-Modell) für verschiedene Luftgeschwindigkeiten

2.10.4 Verbrennungsverhalten unter Einbeziehung der Kinetik

Durch die hohe Wärmeabgabe der Partikel in einer Schüttung liegt die Kerntemperatur bei Werten, bei denen die Reaktionskinetik berücksichtigt werden muss. Die Kerntemperatur verändert sich dann mit dem Abbrand, so dass die Gleichungen nur noch iterativ gelöst werden können. In Abbildung 2-17 sind die Kerntemperatur und der auf die jeweilige Oberfläche bezogene Umsatz in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur für verschiedene Dicken der Ascheschicht dargestellt. Hierbei wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass die Gastemperatur für den konvektiven Wärmeübergang gleich der Temperatur der Schüttung für den Wärmeübergang durch Strahlung ist. Der Durchmesser der Partikel wurde mit 35 mm und die Gasgeschwindigkeit in Normzustand mit 0,12 m/s angenommen.

Wie die Abbildung 2-17 zeigt, startet die Verbrennung bei einer Temperatur von ca. 550 °C. Je höher die Umgebungstemperatur und die Aschedicke sind, desto höher ist die Kerntemperatur. Mit Erhöhung der Umgebungstemperatur erhöht sich der Umsatz. Bei Umgebungstemperaturen über 700 °C sinkt der Umsatz mit Zunahme der Ascheschichtdicke.

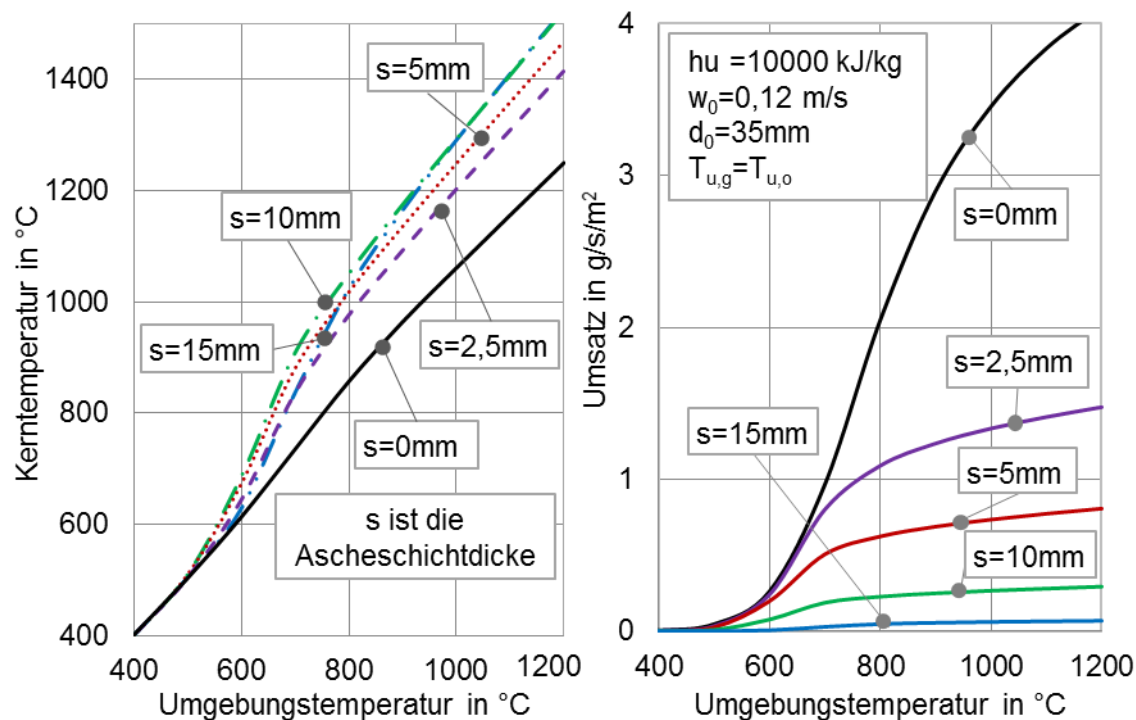


Abbildung 2-17: Kerntemperatur und Umsatz des Kokes für verschiedene Ascheschichtdicken in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur.

Abbildung 2-18 zeigt das Verhältnis zwischen den nach dem Kern-Schale-Modell t_{sc} und den nach dem Kern-Modell t_{sp} berechneten Verbrennungszeiten unter Einbeziehung der Kinetik für verschiedene Umgebungstemperaturen bei einer Luftgeschwindigkeit von $0,12 \text{ m/s}$ in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser. Bei einer Umgebungstemperatur von 1000°C steigt der Einfluss der Ascheschicht auf die Verbrennungszeit mit größerem Partikeldurchmesser. Im Vergleich zu Abbildung 2-16 beträgt das Verhältnis t_{sc}/t_{sp} nur noch die Hälfte aufgrund des Isolierungseffektes der Ascheschicht, der zur Erhöhung der Kerntemperatur und somit der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Bei niedrigeren Umgebungstemperaturen führt dieser Effekt sogar zur Beschleunigung der Verbrennung.

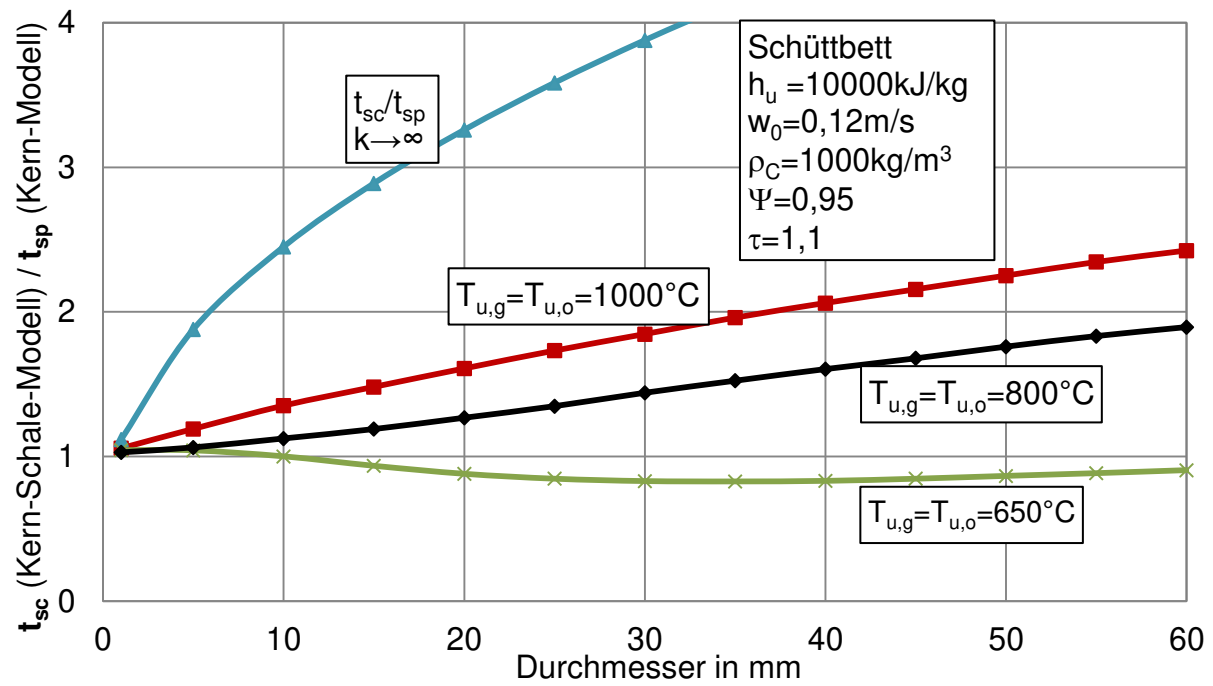


Abbildung 2-18: Verhältnis der Verbrennungszeiten von t_{sc} (Kern-Schale-Modell) zu t_{sp} (Kern-Modell) für verschiedene Umgebungstemperaturen und Partikeldurchmesser

3. Abbrandverhalten von aschefreien Kohlenstoffkugeln (AS 1)

3.1 Mathematisches Modell

Ein mathematisches Modell wurde für den Abbrand von aschefreien Kohlenstoffkugeln erstellt. Es wurde die Kopplung der Reaktionsgleichungen $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$, $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$, $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ untersucht. Der Wärmeübergang durch Gas- und Festkörperstrahlung wurde implementiert. Weiterhin werden monodisperse Schüttungen betrachtet. Das Modell beschreibt die Kinetik des Umwandlungsprozesses im Schachtofen mit dem Effekt sowohl der direkten Oxidation als auch der Boudouard-Reaktion. Das Modell ermöglicht die Berechnung der Reaktionszeit des Kokes und der Konzentration der Gaskomponenten entlang des Ofens. Basierend auf der Koksreaktion werden abhängig von der Luftzahl eine oder zwei Zonen im Ofen gebildet. Bei einer Luftzahl größer oder gleich 1 entsteht nur eine Oxidationszone, in der der Koks mit dem vorhandenen Sauerstoff reagiert. Bei einer Luftzahl von weniger als 1 werden im Ofen zwei Zonen gebildet. Die erste ist die Boudouard-Zone, in der es keinen Sauerstoff gibt und der Koks mit Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid reagiert. Die zweite ist die Oxidationszone, in der der Restkoks (nach der Boudouard-Zone) immer unter einem Luftzahl von 1 verbrennt. Die Änderung des Gesamtmassenstroms des Kokes hängt von beiden Reaktionen ab

$$\frac{dM_C}{dt} = \frac{dM_{C,Bou}}{dt} + \frac{dM_{C,ox}}{dt} \quad (3-1)$$

Die Änderung des Massenstroms des Kokes in der Boudouard-Zone und der Oxidationszone wird mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$\frac{dM_{C,Bou}}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{CO_2}} + \frac{1}{k_{CO_2}}} \cdot \frac{P_{CO_2,\infty}}{R_{CO_2} \cdot T} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{CO_2}} \cdot A_C \quad (3-2)$$

$$\frac{dM_{C,ox}}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{O_2}} + \frac{1}{k_{O_2}}} \cdot \frac{P_{O_2,\infty}}{R_{O_2} \cdot T} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{O_2}} \cdot A_C \quad (3-3)$$

In den Gleichungen 2 und 3 sind P der Partialdruck entlang der Ofenlänge, R die spezifische Gaskonstante und $\tilde{M}$ die Molmasse. Bei dieser Reaktion ist für die Oxidation $k_{O_2} \gg \beta_{O_2}$ und für Kohlendioxid $k_{CO_2} \ll \beta_{CO_2}$. Die Koksoberfläche A_C ändert sich mit der Partikelgröße

$$A_C = \pi \cdot \delta^2, \quad (3-4)$$

wobei δ der tatsächliche Durchmesser der Kokskugel ist. Der Partialdruck von Sauerstoff und Kohlendioxid im Umgebungsgas ändert sich je nach Reaktion aufgrund des Gegenstromflusses

$$P_{O_2,\infty} = P_{O_2,0} \cdot \left(1 - \frac{\delta^3}{\lambda \cdot d_{ox}^3}\right) \text{ und } P_{CO_2,\infty} = P_{O_2,0} \cdot \frac{\delta^3}{\lambda \cdot d_{ox}^3} \quad (3-5)$$

$P_{O_2,0}$ ist der Partialdruck von Sauerstoff in der Luft. Am Ende der Boudouard-Zone wird der Durchmesser des Restkoks in Abhängigkeit von der Luftzahl wie folgt berechnet

$$d_{ox} = \sqrt[3]{\lambda} \cdot d_0 \quad (3-6)$$

In der Gleichung ist λ die Luftzahl und d_0 der Anfangsdurchmesser des Kokes. Der Stofftransfer wird gemäß der Sherwood-Zahlengleichung berechnet

$$Sh = \frac{\beta \cdot \delta}{D} = 2 + 1.12 \cdot \left(\frac{w \cdot \delta}{\nu \cdot \psi} \right)^{0.5} \cdot Sc^{0.33} \cdot \left(\frac{1 - \psi}{\psi} \right)^{0.5} \quad (3-7)$$

Wobei sind D die Diffusionsfähigkeit, w die Gasgeschwindigkeit, ν die kinematische Viskosität, Sc die Schmidt-Zahl und ψ der Lückengrad des Schüttbettes.

3.2 Einfluss der Kinetik und der Diffusion auf das Abbrandverhalten

Die Abbrand von Koks wird sowohl von der Kinetik der chemischen Reaktion als auch vom dem durch Diffusion bedingten Transport des Sauerstoffs bzw. Kohlendioxids an die Verbrennungsoberfläche gesteuert. Die Kinetik ist von der Temperatur abhängig. Die Diffusion hängt hingegen von der Temperatur, der Gasgeschwindigkeit und dem Partikeldurchmesser ab. Die Gasgeschwindigkeit in den mischgefeuerten Schachtöfen ist ziemlich niedrig und liegt unter normalen Bedingungen im Bereich von 0,1 m/s bis 0,2 m/s. In der Abbildung 3-1 sind die bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten berechneten Massentransportkoeffizienten β und die scheinbaren Reaktionskoeffizienten der Oxidation und der Boudouard-Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Der Partikeldurchmesser beträgt 50 mm. Es ist erkennbar, dass die Kinetik der Oxidation nur am Anfang im Temperaturbereich von 550 °C bis 850 °C von Bedeutung ist. Hingegen wird die Geschwindigkeit der Boudouard-Reaktion von der Kinetik gesteuert.

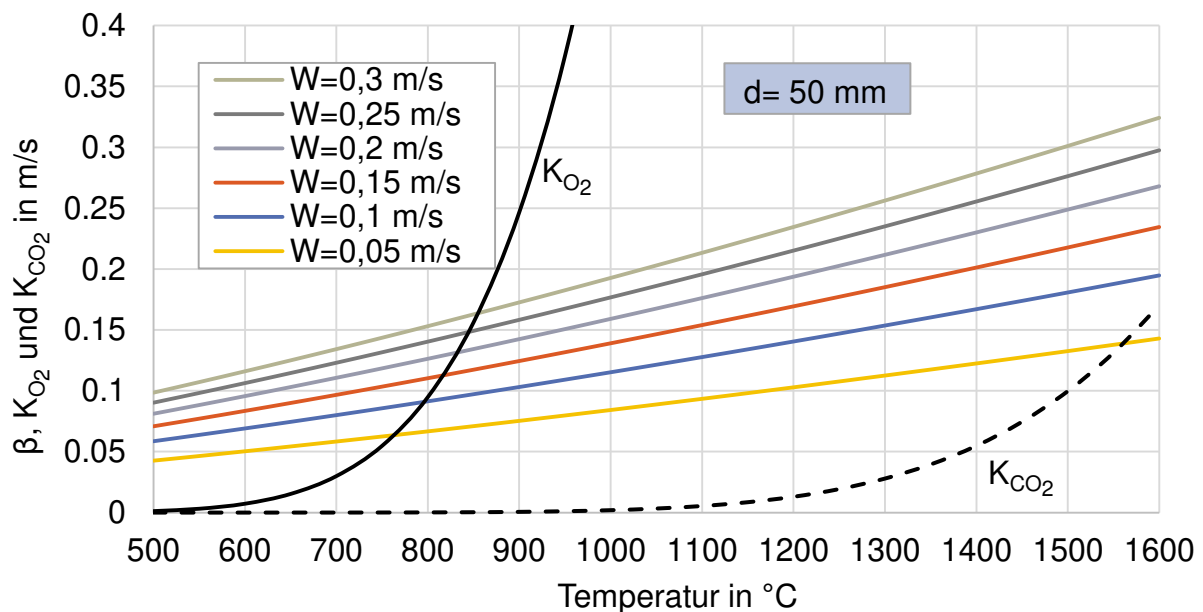


Abbildung 3-1: Einfluss der Kinetik und der Diffusion bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten

In der Abbildung 3-2 sind die bei verschiedenen Partikeldurchmessern berechneten Stofftransportkoeffizienten β und die scheinbaren Reaktionskoeffizienten der Oxidation und der Boudouard-Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Gasgeschwindigkeit beträgt 0,2 m/s. Es ist erkennbar, dass der Temperaturbereich, in dem die Kinetik die Reaktionsgeschwindigkeit steuert, breiter ist je kleiner die Partikel sind. Bei sehr kleinen Partikel

hat sogar die Kinetik der Oxidation einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Allerdings sind in mischgefeuerten Schachtföfen die kleinsten Kokspartikel in der Regel größer als 20 mm.

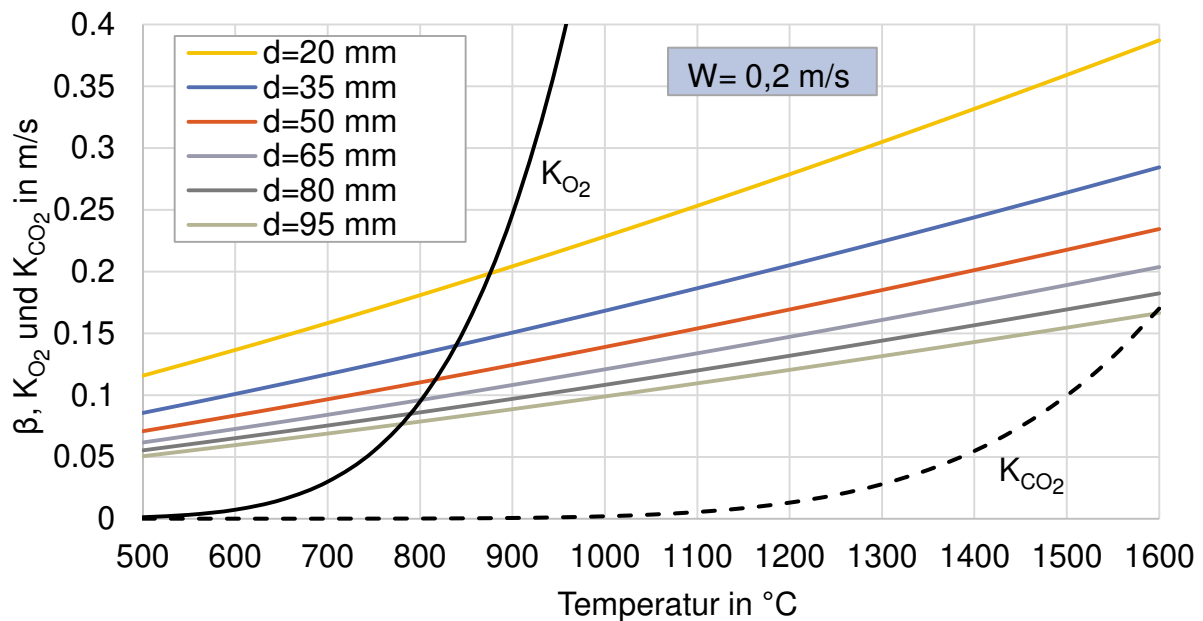


Abbildung 3-2: Einfluss der Kinetik und der Diffusion bei verschiedenen Partikeldurchmessern

3.3 Simulationsergebnisse

3.3.1 Eingabeparameter für die Simulation

Mit dem erstellten mathematischen Modell kann man die Verbrennungszeit des Kokses in Abhängigkeit der zugeführten Luftmenge, der mittleren Partikeldurchmesser, des Durchsatzes der Steine und der Art des Kokses berechnen. Weiterhin werden die Konzentrationen des Sauerstoffes, des Kohlendioxids und des Kohlenmonoxids entlang des Schachtofens berechnet. Für die Simulationen wurden die Betriebsdaten eines mischgefeuerten Normalschachtofens verwendet. Der Durchsatz des Schachtofens beträgt 100 Tonnen Kalk pro Tag. Die angenommenen Werte für die Simulation sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Der Massenstrom des aschenfreien Kokses beträgt 6% des Massestroms des Kalksteins. Die Schüttbetthöhe beträgt 10 m. Die Steintemperatur bleibt konstant bei 1100 $^{\circ}C$. Mischgefeuerte Öfen müssen stets stöchiometrisch oder unterstöchiometrisch betrieben werden, um die Verbrennungszone weit nach unten zu ziehen. Daher beträgt die Luftüberschusszahl in diesem Beispiel $\lambda=0,9$.

Tabelle 3-1: Angenommene Werte für die Simulation.

Ofen- abmessung	Schüttbetthöhe	10	m
	Innerer Durchmesser des Ofens	4	m
Verbrennungs- parameter	Brennstoffart	Koks	-
	Massenstrom des aschenfreien Brennstoffes	440	kg/h
	Luftzahl	0,9	-
	Mittlere Partikeldurchmesser	50	mm
	Heizwert des Brennstoffes	33	MJ/kg
Betriebs- parameter	Massenstrom des Kalksteines (Trocken)	180	t/d
	Temperatur des Kalksteines	1100	°C
	Lückengrad im Schüttbett	0,42	-

3.3.2 Abbrandverhalten des aschefreien Kokes

Die Abbildungen 3-1 und 3-2 zeigen die Simulationsergebnisse. Abbildung 3-3 zeigt den Umsatz des Kokes durch direkten Oxidation und Boudouard-Reaktion. Die Massenänderung bezieht sich auf die anfängliche Masse des Kokes. Nach Beginn der Oxidation steigt die Umwandlungsrate in Richtung der Gasströmung. Der Grund ist, dass die Koksfläche zunimmt. Der Partialdruck von Sauerstoff nimmt jedoch ab. Daher tritt ein Maximum auf. Nach diesem Maximum nimmt die Umwandlungsrate der Oxidation ab, weil sich die Abnahme des Partialdrucks stärker als die Zunahme der Koksfläche auswirkt.

Bis zum Maximum des Umsatzes durch die Oxidation ist der Umsatz aufgrund der Boudouard-Reaktion vernachlässigbar. Danach steigt dieser Umsatz mit dem Anstieg der Konzentration des Kohlendioxids, bleibt aber deutlich niedriger als der maximale Umsatz in der Oxidationszone. Dies zeigt, dass die Boudouard-Reaktion viel langsamer ist als die Oxidation.

In Abbildung 3-4 sind die Verläufe der Konzentrationen des Sauerstoffes, Kohlendioxids und Kohlenmonoxid entlang des Ofens dargestellt. Der Ofen ist gedanklich in die Horizontale gekippt, so dass die Feststoffe von links nach rechts fließen und der Sauerstoff aus entgegengesetzter Richtung kommt.

Die Umwandlungszeit wird auf eine Länge übertragen, die besser für die Beschreibung eines Ofenprozesses ist.

Bei ungefähr 7 m reagiert erst der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff. Bei 3,3 m ist Sauerstoff vollständig ausgebrannt. Das aus der Verbrennung entstandene Kohlendioxid reagiert nun mit dem Festbrennstoff entsprechend $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$, was als Boudouard-Reaktion bezeichnet wird. Das durch die Boudouard-Reaktion erzeugte Kohlenmonoxid verbrennt sofort mit Sauerstoff $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$. Wenn Sauerstoff vollständig ausgebrannt ist, reagiert Kohlendioxid mit Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenmonoxid. Die Konzentration von Kohlendioxid erreicht ein Maximum, wenn die Konzentration von Sauerstoff Null ist.

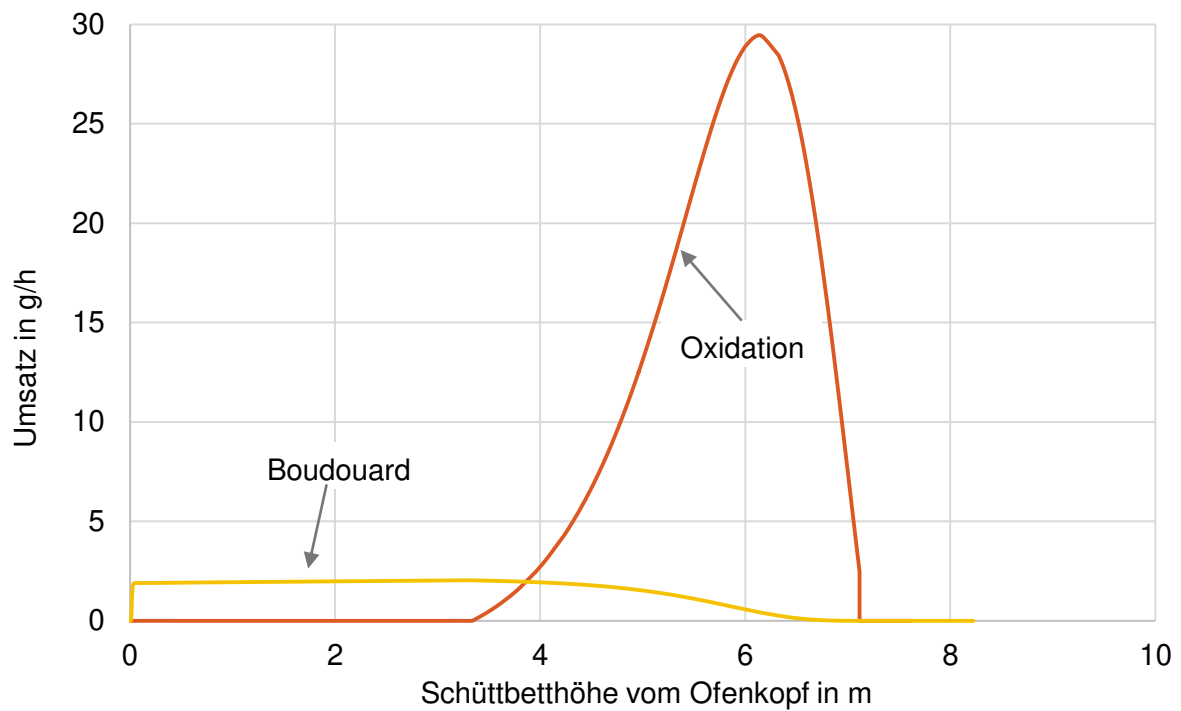


Abbildung 3-3: Umsatz des Kokes durch Oxidation und Boudouard-Reaktion entlang des Ofens.

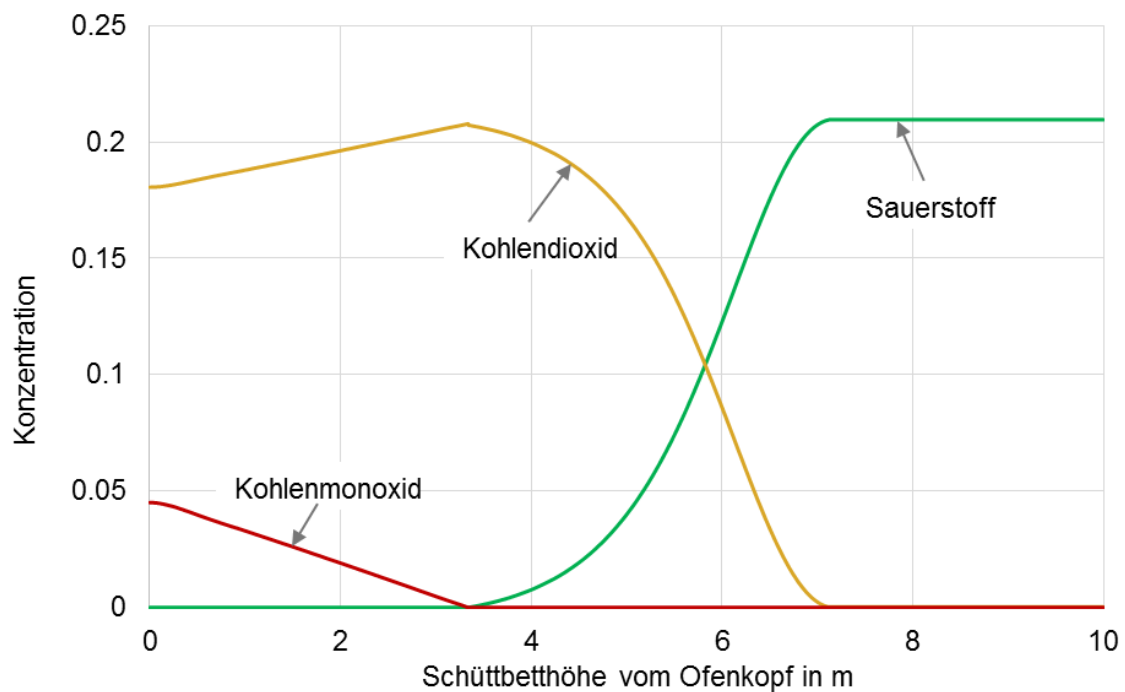


Abbildung 3-4: Konzentration der Gase entlang des Ofens.

3.3.3 Einfluss der Art des Festbrennstoffes

Der Einfluss der Art des Festbrennstoffes auf der Umwandlungslänge wurde untersucht. Die Reaktivität verschiedenen Kokssorten wurde betrachtet. Es zeigt sich, dass die Kokssorten unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. Reaktivitäten haben. Die Reaktivität hat einen großen Einfluss auf die Position der Zonen im Ofen, wie Abbildung 3-5 zeigt. Wenn anstelle von Koks 1 (Koks mit höheren Reaktivität) Koks 2 (Koks mit niedrigeren Reaktivität) im Ofen verwendet wird, wird sich die Oxidationszone um 2 m zum Boden des Ofens verschoben.

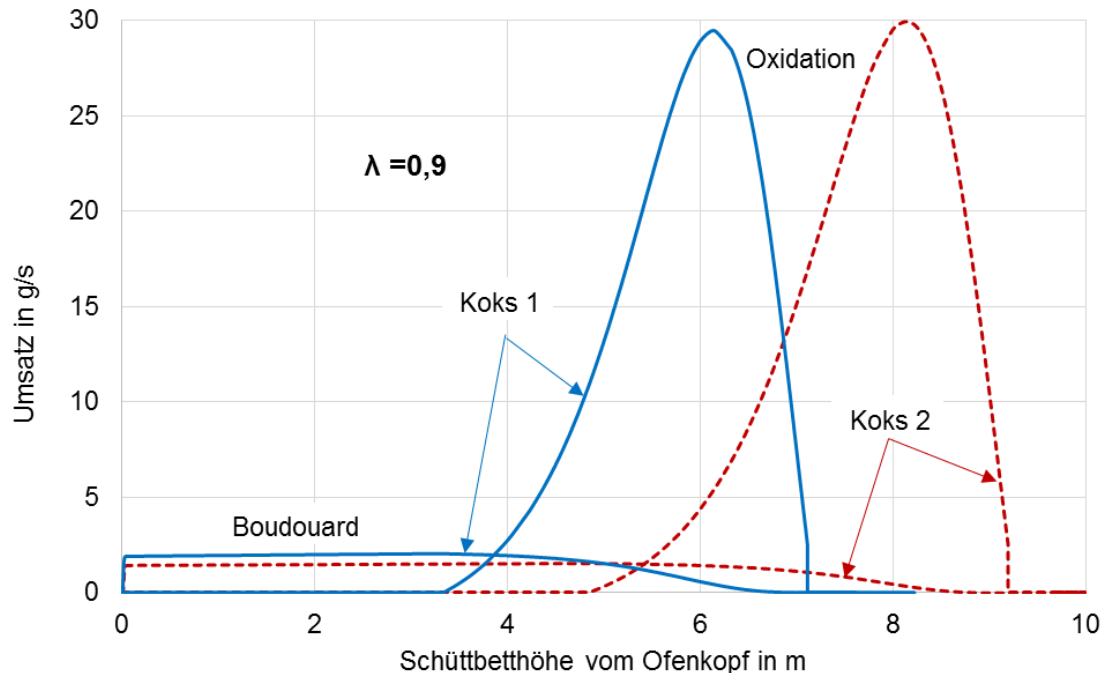


Abbildung 3-5: Umwandlungslänge verschiedenen Kokse.

Weiterhin wurde der Einfluss der Prozessbedingungen auf der Umwandlungslänge untersucht und folglich zusammengefasst:

- Mit der Erhöhung der zugeführten Luftmenge wird die Boudouard-Zone kürzer. Die Oxidationszone wird zum Kopf des Ofens verschoben.
- Mit der Erhöhung der mittleren Partikeldurchmesser wird die Boudouard- und Oxidationszone länger. Die Oxidationszone wird zum Boden des Ofens verschoben.
- Mit der Erhöhung des Durchsatzes der Steine wird die Boudouard-Zone und die Oxidationszone länger. Die Oxidationszone wird zum Boden des Ofens verschoben.

4. Einbauen des tatsächlichen Verlaufs der Kalksteinzersetzung mit dem erstellten mathematischen Modell (AS 2)

4.1 Mathematisches Modell

Der tatsächliche Verlauf der Kalksteinzersetzung wurde mit dem erstellten mathematischen Modell eingebaut. Es wurde für die verschiedensten Betriebsbedingungen stabile numerische Lösungsverfahren entwickelt. Hierzu können kommerzielle Verfahren nur begrenzt angewendet werden, da die Lösungen ein extrem mathematisch steifes Verhalten aufweisen.

Mit dem erstellten mathematischen Modell kann die Verbrennungszeit des Kokes, die Zersetzungszeit des Kalksteines und die Temperaturen im Schachtofen in Abhängigkeit der zugeführten Luftmenge, der mittleren Partikeldurchmesser, des Durchsatzes der Steine und der Art des Kokes berechnet werden. Weiterhin werden die Konzentrationen des Sauerstoffes, des Kohlendioxids und des Kohlenmonoxids entlang des Schachtofens berechnet.

Die Änderung des Gesamtmassenstroms des aschefreien Kokes wird mit der Gleichung 3-1 berechnet.

Die axialen Verläufe der Temperatur des Gases und des Solides ergeben sich aus der differenziellen Energiebilanz für ein Längenelement dz .

Für das Gas gilt

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

Die Änderung des Enthalpiestromes des Gases ist gleich der durch die Verbrennung des entstehenden Kohlenmonoxids erzeugten Wärme, der vom Gas an den Kalkstein übertragenen Wärme, der vom Gas an den Koks übertragenen Wärme und der örtlichen Wandverluste. In der Gleichung sind h_u der Heizwert des Kokes, A die spezifische Oberfläche des Kalksteins in m^2/m^3 im gesamten Schüttbett und $\dot{Q}_w$ der örtliche Verlustwärmestrom durch die Ofenwand. In der Vorwärm- und der Kühlzone ist die Verbrennungswärme entsprechend null. Bei der unterstöchiometrischen Fahrweise ist diese Verbrennungswärme in der Boudouard-Zone aufgrund des fehlenden Sauerstoffs auch null.

Der axiale Verlauf der Temperatur des Kalksteines ergibt sich aus der differenziellen Energiebilanz für ein Längenelement dz

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{s(z)} \cdot c_{p,s(z)} \cdot T_{s(z)}] = \alpha_{(z)} \cdot A_F \cdot A \cdot [T_{g(z)} - T_{sw(z)}] - \dot{M}_{CO_2,t} \cdot \frac{dX_{(z)}}{dz} \cdot \Delta h_{CO_2} \quad (4-2)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes des Kalksteines ist gleich der vom Gas an das Solid übertragenen Wärme und der für die Zersetzung benötigten Enthalpie. In der Vorwärm- und Kühlzone findet keine Zersetzung statt und der Term $(\dot{M}_{CO_2,t} \cdot dX_{(z)} \cdot \Delta h_{CO_2})$ ist entsprechend null.

Die Berechnung der lokalen Änderung des Zersetzungsgrades des Kalksteins $dX_{(z)}$ stellt die Kopplung zwischen den Differenzialgleichungen und dem basierend auf dem Kern-Schale-Modell diskreten Reaktionsmodell, das im Abschnitt 2-1 beschrieben wurde, dar.

4.2 Simulationsergebnisse

4.2.1 Eingabeparameter für die Simulation

Für die Simulationen wurden die Betriebsdaten des obengenannten mischgefeuerten Normalschachtofens verwendet. Der Durchsatz des Schachtofens beträgt 100 Tonnen Kalk pro Tag. Die angenommenen Werte für die Simulation sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Der Massenstrom des Kokes beträgt 6% des Massestroms des Kalksteins. Die Schüttbetthöhe beträgt 16 m. Die Luftüberschusszahl beträgt 1,0. Es wird angenommen, dass der Kalkstein trocken ist. Der Kalkstein besteht aus 95 Gew.-% Kalziumkarbonat (CaCO_3) und 5 Gew.-% Inerte. Der CO_2 -Anteil (Gewichtsverlust) beträgt somit 41,8 Gew.-%. Der mittlere Partikeldurchmesser des Kalksteins beträgt 80 mm. Weiterhin liegt der Wärmeleitkoeffizient des Kalkes bei 0,6 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Der mittlere Lückengrad des Schüttbettes beträgt 0,42.

Tabelle 4-1: Angenommene Werte für die Simulation.

Ofen-abmessung	Schüttbetthöhe	16	m
	Innerer Durchmesser des Ofens	4	m
Verbrennungs-parameter	Brennstoffart	Koks	-
	Massenstrom des Brennstoffes	440	kg/h
	Luftzahl	1,0	-
	Mittlere Partikeldurchmesser	50	mm
	Heizwert des Brennstoffes	33	MJ/kg
Betriebs-parameter	Massenstrom des Kalksteines (Trocken)	180	t/d
	Mittlere Partikeldurchmesser	80	mm
	Eintrittstemperatur des Kalksteines und des Kokes	10	°C
	Eintrittstemperatur der Luft	30	°C
Parameter der Steine	CO_2 -Anteil im Kalkstein (Y_{CO_2})	0,418	-
	Lückengrad im Schüttbett	0,42	-
	Wärmeleitkoeffizient des Kalkes	0,6	$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

4.2.2 Temperaturprofile und Umwandlungsgrade

Die Abbildungen 4-1 und 4-2 zeigen die Simulationsergebnisse. In Abbildung 4-1 sind die Temperaturverläufe des Gases und des Kalksteines entlang des Ofens dargestellt. Der Ofen ist gedanklich in die Horizontale gekippt, so dass die Feststoffe von links nach rechts fließen und die Luft aus entgegengesetzter Richtung kommt. Die Umwandlungszeit wird auf eine Länge übertragen, die für die Beschreibung eines Ofenprozesses besser geeignet ist.

Die Steine werden in der Vorwärmzone erwärmt und erreichen die Zersetzungstemperatur (hier ca. 850 °C) nach ca. 2 m. In der Kühlzone kühlen sich die Steine ab. Kurz vor Ende der

Zersetzung werden die höchsten Temperaturen erreicht. Die Steine kühlen sich somit bereits vor Eintritt in die eigentliche Kühlzone ab. Die maximale Kerntemperatur des Kalksteins ist mit ca. 1000 °C deutlich niedriger als die Oberflächentemperatur. Die Länge der Reaktionszone beträgt ca. 5 m.

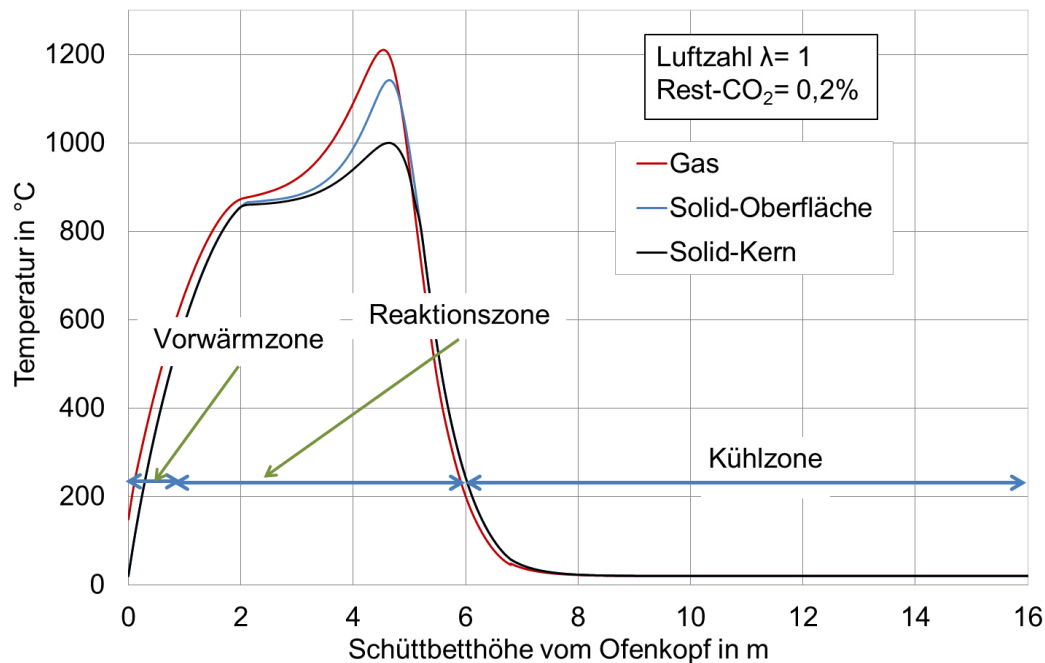


Abbildung 4-1: Konzentration der Gase entlang des Ofens.

Abbildung 4-2 zeigt den Umwandlungsgrad des Kokes und des Kalksteines. Die Verbrennung startet nach ca. einem Meter. Hingegen startet die Zersetzung erst nach 2 Metern. Die Zersetzungszone ist mit 3 Metern ca. 2 Meter kürzer als die Verbrennungszone. 15% des Kokes brennen nach dem Ende der Zersetzung.

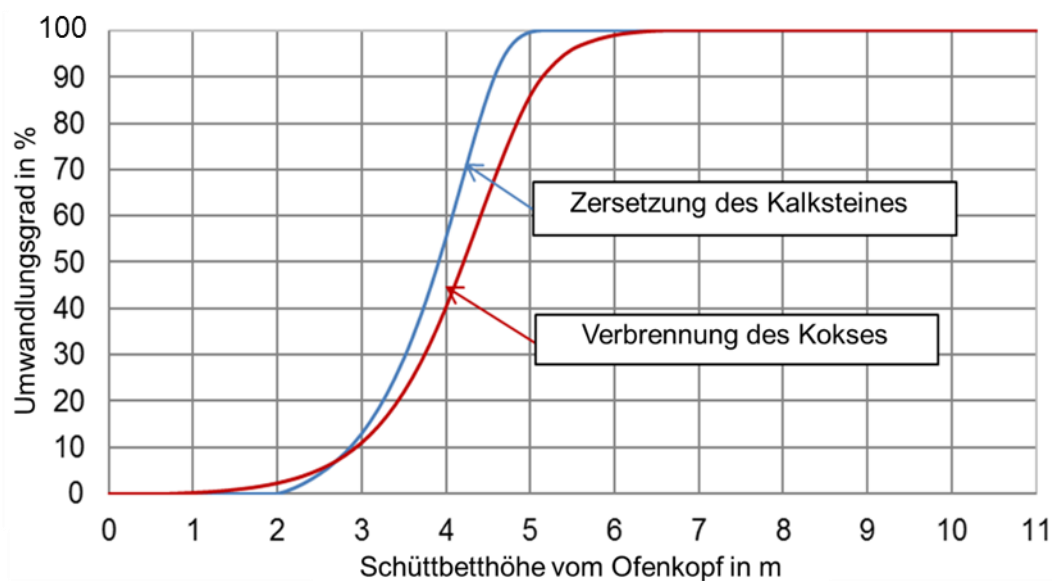


Abbildung 4-2: Umsatz des Kokes durch Oxidation und Boudouard-Reaktion entlang des Ofens.

5. Simulation der Kalksteinkalzinierung in mischgefeuerten Kalkschachtöfen (AS 3,4,5 und 6)

5.1 Mathematisches Modell

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

5.1.1 Voraussetzungen

Für die Modellierung wird angenommen, dass der Brennstoff gleichmäßig im Querschnitt verteilt ist. Weiterhin wird angenommen, dass der Ofen gleichmäßig durchströmt wird. Dementsprechend stellt sich im Ofenquerschnitt eine konstante Temperatur des Gases ein. Die Kalkstein- und Kokspartikel werden vereinfacht als kugelförmig angenommen.

5.1.2 Energiebilanz

Die axialen Verläufe der Temperatur des Gases und des Solides ergeben sich aus der differenziellen Energiebilanz für ein Längenelement dz . Für die Partikelklasse j des Kokes ergibt sich entsprechend

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{B(z)j} \cdot c_{p,B(z)j} \cdot T_{B(z)j}] = \alpha_{(z)j} \cdot A_F \cdot A_j \cdot [T_{g(z)} - T_{B(z)j}] + \frac{d\dot{M}_{B(z),Ox}}{dz} \cdot h_{u,Ox} - \frac{d\dot{M}_{B(z),Bou}}{dz} \cdot h_{u,Bou} \quad (5-1)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes der Partikelklasse j des Kokes ist gleich der vom Gas an den Brennstoff übertragenen Wärme, der für die Boudouard-Reaktion benötigten Enthalpie und der durch die Verbrennung des Brennstoffs erzeugten Wärme. In der Gleichung sind $\dot{M}_{Bj}$ der Massenstrom, $c_{p,Bj}$ die spezifische Wärmekapazität, T_{Bj} die mittlere Temperatur der Partikelklasse des Kokes j , A_j die spezifische Oberfläche der Partikelklasse j des Kokes in m^2/m^3 im gesamten Schüttbett, $d\dot{M}_{B,Ox}$ die Änderung des Massenstromes des Kokes infolge der Verbrennung, $d\dot{M}_{B,Bou}$ die Änderung des Massenstromes des Kokes infolge der Boudouard-Reaktion, $h_{u,Ox}$ der Heizwert der Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlenmonoxid und $h_{u,Bou}$ die Enthalpie der Boudouard-Reaktion. Die Berechnung der lokalen Änderungen des Massenstromes des Kokes ($d\dot{M}_{B(z),Ox}$ und $d\dot{M}_{B,Bou}$) stellt die Kopplung zwischen den Differenzialgleichungen, dem basierend auf dem Kern-Schale-Modell diskreten Reaktionsmodell und dem Porenmodell, die im Kapitel 6 beschrieben wurden, dar. Die Strahlung zwischen dem Koks und dem Kalkstein wird vernachlässigt.

Für das Gas gilt

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{g(z)} \cdot c_{p,g(z)} \cdot T_{g(z)}] = \frac{d\dot{M}_{B(z),Ox} + d\dot{M}_{B(z),Bou}}{dz} \cdot \frac{\tilde{M}_{CO}}{\tilde{M}_C} \cdot h_{u,CO} - \sum \{ \alpha_{(z)i} \cdot A_F \cdot A_i \cdot [T_{g(z)} - T_{sw(z)i}] \} \\ - \sum \{ \alpha_{(z)j} \cdot A_F \cdot A_j \cdot [T_{g(z)} - T_{B(z)j}] \} + \frac{d\dot{Q}_w(z)}{dz} \quad (5-2)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes des Gases ist gleich der durch die Verbrennung des entstehenden Kohlenmonoxids erzeugten Wärme, der vom Gas an den Kalkstein übertragenen Wärme, der vom Gas an den Koks übertragenen Wärme und der örtlichen Wandverluste. In der Gleichung sind $h_{u,CO}$ der Heizwert des entstehenden Kohlenmonoxids in der Verbrennungszone, A_i die spezifische Oberfläche der Partikelklasse i des Kalksteins in m^2/m^3 im gesamten Schüttbett und $\dot{Q}_w$ der örtliche Verlustwärmestrom durch die Ofenwand. Weiterhin werden die Partikelklassen des Kalksteins mit i und die Partikelklassen des Kokes mit j bezeichnet. In der Vorwärm- und der Kühlzone ist die Verbrennungswärme entsprechend null. Bei der unterstöchiometrischen Fahrweise ist diese Verbrennungswärme in der Boudouard-Zone aufgrund des fehlenden Sauerstoffs auch null.

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

$$\frac{d}{dz} [\dot{M}_{s(z)i} \cdot c_{p,s(z)i} \cdot T_{s(z)i}] = \alpha_{(z)i} \cdot A_F \cdot A_i \cdot [T_{g(z)} - T_{sw(z)i}] \\ + \sum [\varepsilon_{ik} \cdot A_i \cdot \sigma \cdot (T_{sw(z)i}^4 - T_{sw(z)k}^4)] - \dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot \frac{dX_{(z)i}}{dz} \cdot \Delta h_{CO_2} \quad (5-3)$$

Die Änderung des Enthalpiestromes der Partikelklasse i des Kalksteins ist gleich der vom Gas an das Solid übertragenen Wärme und der für die Zersetzung benötigten Enthalpie. In der Vorwärm- und Kühlzone findet keine Zersetzung statt und der Term $(\dot{M}_{CO_2,t} \cdot dX_{(z)} \cdot \Delta h_{CO_2})$ ist entsprechend null. Die Berechnung der lokalen Änderung des Zersetzungsgrades des Kalksteins $dX_{(z)}$ stellt die Kopplung zwischen den Differenzialgleichungen und dem basierend auf dem Kern-Schale-Modell diskreten Reaktionsmodell, das im Kapitel 2 beschrieben wurde, dar.

5.1.3 Massenbilanz

Es wird vereinfacht angenommen, dass der Koks nur aus Kohlenstoff und Asche besteht. Die Asche wird komplett mit dem Kalk ausgetragen. Der Massenstrom des Gases setzt sich aus der Verbrennungsluft, dem erzeugten Kohlendioxid aus der Zersetzung und dem reagierten Kohlenstoff aus dem Brennstoff zusammen:

$$\dot{M}_{g(z)} = \dot{M}_a + \sum \dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot X_{(z)i} + \sum \dot{M}_{C(z)j} \quad (5-4)$$

mit

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

und

$$\dot{M}_{C(z)j} = \dot{M}_{B(z)j} - \dot{M}_{ash,j} = \dot{M}_{B(z)j} - \dot{M}_{B0,j} \cdot X_{ash} \quad (5-6)$$

In den Gleichungen sind $\dot{M}_a$ der Massenstrom der Luft, $X_{(z)}$ der lokale Zersetzungsgrad des Kalksteins, $\dot{M}_{s0i}$ der Massenstrom der Partikelklasse i am Ofenkopf, Y_i der Massenanteil der Partikelklasse i, $\dot{M}_{B0,j}$ der Massenstrom der Partikelklasse j des Kokes am Ofenkopf, $\dot{M}_{C,j}$ der Massenstrom des Kohlenstoffes in der Partikelklasse j, $\dot{M}_{ash,j}$ der Massenstrom der Asche in der Partikelklasse j und x_{ash} der Massenanteil der Asche im Koks. In der Kühlzone besteht der Massenstrom des Gases lediglich aus der Kühlluft. Der Massenstrom des Kalksteins verringert sich infolge der Zersetzung. Die Massenströme des Gases und des Solides sind in der Vorwärm- und Kühlzone konstant. Aufgrund der Zersetzung ändert sich der Massenanteil an Kohlendioxid im Stein je nach Durchmesser. Der Massenanteil an Kohlendioxid in der Partikelklasse i entlang des Schachtofens wird berechnet. Der Massenanteil an Kohlendioxid im Austrag ist der sogenannte Rest-CO₂-Gehalt.

Aufgrund der Oxidation und der Boudouard-Reaktion ändert sich der Massenstrom des Kohlenstoffes $\dot{M}_{C(z)j}$ je nach Durchmesser. Gleichzeitig ändert sich der Massenstrom des Sauerstoffes und des Kohlendioxids.

5.1.4 Verbrennungsverhalten bzw. Verbrennungskurve bei der stöchiometrischen und überstöchiometrischen Fahrweise des Schachtofens

Das Abbrandverhalten von Koks unter den Schachtofenbedingungen wurde ausführlich im Kapitel 6 erläutert. Für die Berechnung der Verbrennungskurve wird angenommen, dass beide Reaktionen, Oxidation und Boudouard, gleichzeitig stattfinden.

$$\frac{d\dot{M}_{B(z)}}{dz} = \frac{d\dot{M}_{B(z),Ox}}{dz} + \frac{d\dot{M}_{B(z),Bou}}{dz} = \sum \frac{d\dot{M}_{B(z),Ox,j}}{dz} + \sum \frac{d\dot{M}_{B(z),Bou,j}}{dz}. \quad (5-7)$$

Es wird davon ausgegangen, dass das entstehende Kohlenmonoxid gleich und vollständig zu Kohlendioxid verbrennt. Somit wird der Massenstrom des Sauerstoffes entlang des Ofens wie folgt berechnet

$$\dot{M}_{O_2(z)} = \dot{M}_{O_2,a} - \dot{M}_{C(z)} \cdot \frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_C} = (\lambda \cdot \dot{M}_{C(z=0)} - \dot{M}_{C(z)}) \cdot \frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_C}. \quad (5-8)$$

Der Massenstrom des Kohlendioxids aus der Koksverbrennung wird entsprechend wie folgt berechnet

$$\dot{M}_{CO_2(z),V.} = \dot{M}_{C(z)} \cdot \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_C}. \quad (5-9)$$

Der gesamte Massenstrom des Kohlendioxids entlang des Ofens ändert sich auf Grund der Verbrennung des Kokes und der Kalzination des Kalksteines

$$\dot{M}_{CO_2(z)} = \dot{M}_{CO_2(z),V.} + \sum [\dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot (X_{(z=L)i} - X_{(z)i})]. \quad (5-10)$$

Der Massenstrom des Stickstoffes ist konstant und beträt

$$\dot{M}_{N_2} = \dot{M}_a \cdot x_{N_2,a} = \dot{M}_{C(z=0)} \cdot \lambda \cdot L \cdot x_{N_2,a} \quad (5-11)$$

Aus den Massenströmen des Sauerstoffes, des Kohlendioxids und des Stickstoffes entlang des Ofens werden die Partialdrücke berechnet. Aufgrund der Boudouard-Reaktion verringert sich die Dichte der Partikel. Aufgrund der Oxidation verringert sich der Durchmesser der Partikel.

5.1.5 Verbrennungsverhalten bzw. Verbrennungskurve bei der unterstöchiometrischen Fahrweise

Bei der unterstöchiometrischen Fahrweise entsteht eine Boudouard-Zone, in der der Partialdruck des Sauerstoffes gleich null ist. Somit ist die Luftzahl in der Verbrennungszone stets gleich 1.

In der Verbrennungszone herrschen stöchiometrische Verbrennungsbedingungen. Für die Berechnung der Verbrennungskurve in dieser Zone wird Gleichung (5-7) verwendet. Die Masse des Kokes wird in der Boudouard-Zone in Folge der Boudouard-Reaktion verringert. Der Massestrom des Kokes am Ende der Boudouard-Zone $\dot{M}_{Cl}$ beträgt

$$\dot{M}_{Cl} = \lambda \cdot \dot{M}_{C(z=0)}. \quad (5-12)$$

Somit wird der Massenstrom des Sauerstoffes entlang der Verbrennungszone wie folgt berechnet

$$\dot{M}_{O_2(z)} = \dot{M}_{O_2,L} - \dot{M}_{C(z)} \cdot \frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_C} = (\dot{M}_{Cl} - \dot{M}_{C(z)}) \cdot \frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_C}. \quad (5-13)$$

Die Massenströme des Kohlendioxids und des Stickstoffes werden durch die Gleichungen (5-10) und (5-11) berechnet. Der Massenstrom des Kohlendioxids am Ende der Boudouard-Zone beträgt

$$\dot{M}_{CO_2(l)} = \dot{M}_{Cl} \cdot \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_C} + \sum [\dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot (X_{(z=L)i} - X_{(z)i})]. \quad (5-14)$$

In der Boudouard-Zone sinkt die Masse des Kokes nur in Folge der Boudouard-Reaktion. Für die Berechnung der Umwandlungskurve in dieser Zone wird folgende Gleichung verwendet

$$\frac{d\dot{M}_{B(z)}}{dz} = \frac{d\dot{M}_{B(z),Bou}}{dz} = \sum \frac{d\dot{M}_{B(z),Bou,j}}{dz}. \quad (5-15)$$

Weiterhin sinkt der Massenstrom des Kohlendioxids

$$\dot{M}_{CO_2(z)} = \sum [\dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot (X_{(z=L)i} - X_{(z)i})] + [\dot{M}_{Cl} - (\dot{M}_{C(z)} - \dot{M}_{Cl})] \cdot \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_C}. \quad (5-16)$$

$$\dot{M}_{CO_2(z)} = \sum [\dot{M}_{CO_2,(t)i} \cdot (X_{(z=L)i} - X_{(z)i})] + [(2 \cdot \lambda \cdot \dot{M}_{C(z=0)} - \dot{M}_{C(z)})] \cdot \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_C}. \quad (5-17)$$

Der Massenstrom des entstehenden Kohlenmonoxids wird wie folgt berechnet

$$\dot{M}_{CO(z)} = 2 \cdot (\dot{M}_{C(z)} - \dot{M}_{Cl}) \cdot \frac{\tilde{M}_{CO}}{\tilde{M}_C} = 2 \cdot (\dot{M}_{C(z)} - \lambda \cdot \dot{M}_{C(z=0)}) \cdot \frac{\tilde{M}_{CO}}{\tilde{M}_C}. \quad (5-18)$$

Aus den Massenströmen des Sauerstoffes, des Kohlendioxids, des Kohlenmonoxids und des Stickstoffes entlang des Ofens werden die Partialdrücke berechnet. Aufgrund der Boudouard-Reaktion verringert sich die Dichte der Partikel. Der Durchmesser der Partikel verringert sich aufgrund der Oxidation.

5.1.6 Lösungsverfahren, Beschreibung der Berechnungsmethode

Das Modell besteht im Wesentlichen aus einem System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen, die auf Energie- und Massenbilanzen beruhen, gekoppelt mit zwei diskreten Reaktionsmodellen basierend auf dem Kern-Schale-Modell und einem diskreten Reaktionsmodell basierend auf dem Porenmodell. Durch die Lösung dieser Gleichungen erhält man die Temperaturprofile des Gases, der mittleren Kalksteintemperatur, den Umwandlungsgrad des Brennstoffes und den Umwandlungsgrad des Kalksteines. Die notwendigen Parameter für die Lösung sind in der Tabelle 5-1 zusammengefasst.

In der Berechnung wird die Oberkante des Schüttbettes als $z=0$ festgelegt. Die Höhe des gesamten Schüttbettes wird mit L bezeichnet und ist ein variabler Betriebsparameter.

Der mischgefeuerte Schachtofen wird als eine Zone betrachtet. In dieser Zone laufen verschiedene Prozesse gleichzeitig ab. Dazu zählen die Verbrennung des Brennstoffes, die Boudouard-Reaktion, die Zersetzung des Kalksteines, die Wärmeübertragung zwischen dem Gas und den Steinen und der Wärmeverlust durch die Wand.

Tabelle 5-1: Eingabeparameter für die Simulation

Ofenparameter	Betriebsparameter	Materialeigenschaften (Kalkstein und Koks)
Innendurchmesser	Massenstrom des Kalksteins und des Brennstoffes	Dichte
Höhe des Schüttbettes	Zusammensetzung des Kalksteins und des Brennstoffes	Spezifische Wärmekapazität
Feuerfestmaterial	Partikeldurchmesser	Wärmeleitfähigkeit
	Lückengrad	Porendiffusionskoeffizient
	Volumenstrom der Kühlluft	Reaktionskoeffizient
Eintrittstemperaturen		Emissionsgrad

Der Einfluss der Prozesse auf die Temperaturen wird durch die Differenzialgleichungen 5-1 bis 5-3 beschrieben. Die Randwerte für die Lösung dieser Gleichungen sind gegeben als:

$$T_{s,i}(z=0) = T_{s,in} \quad (5-19)$$

$$T_{B,j}(z=0) = T_{B,in} \quad (5-20)$$

$$T_g(z=L) = T_{a,in} \quad (5-21)$$

Der Randwert für den Umwandlungsgrad des Kalksteines ist gegeben als:

$$X_i(z=0) = 0 \quad (5-22)$$

Der Einfluss der Prozesse auf den Umwandlungsgrad des Kokes bei der stöchiometrischen und überstöchiometrischen Fahrweise wird durch die Differenzialgleichung 14 beschrieben. Die Randwerte für die Lösung dieser Gleichung ist gegeben als:

$$\dot{M}_{B,Ox,j}(z=0) = \dot{M}_{B,Bou,j}(z=0) = \dot{M}_{C,j(z=0)} \quad (5-23)$$

Der Einfluss der Prozesse auf den Umwandlungsgrad des Kokes bei der unterstöchiometrischen Fahrweise wird in der Boudouard-Zone durch die Differenzialgleichung 5-15 und in der Oxidationszone durch die Differenzialgleichung 5-17 beschrieben. Die Randwerte für die Lösung dieser Gleichung sind gegeben als:

$$\dot{M}_{B,Bou,j}(z=0) = \dot{M}_{C,j(z=0)} \quad (5-24)$$

$$\dot{M}_{B,Ox,j}(z=L_{Bou.}) = \dot{M}_{B,Bou,j}(z=L_{Bou.}) = \dot{M}_{Cl} \quad (5-25)$$

In der Abbildung 5-1 ist die Berechnungsmethode über dem gesamten Ofen dargestellt. In der Abbildung 5-2 ist die Berechnungsmethode des Unterprogramms verdeutlicht. Für die erste Iteration werden die Temperaturen und die Partialdrücke einer früheren Berechnung verwendet. Danach wird die Energiebilanz des gesamten Ofens überprüft. Wenn die zugeführten mit den abgeführten Energien nicht übereinstimmen, werden die neu berechneten Temperaturen und die Partialdrücke als Startwert der nächsten Iteration verwendet. Ist die Energiebilanz genau genug (Fehler unter 0,2 %), wird die Iteration beendet und die Lösung für weitere Berechnungen in das Programm übernommen. Dazu zählen der Druckverlust, die Zusammensetzung des Abgases und die bei feuchten Steinen verringerte Abgastemperatur.

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

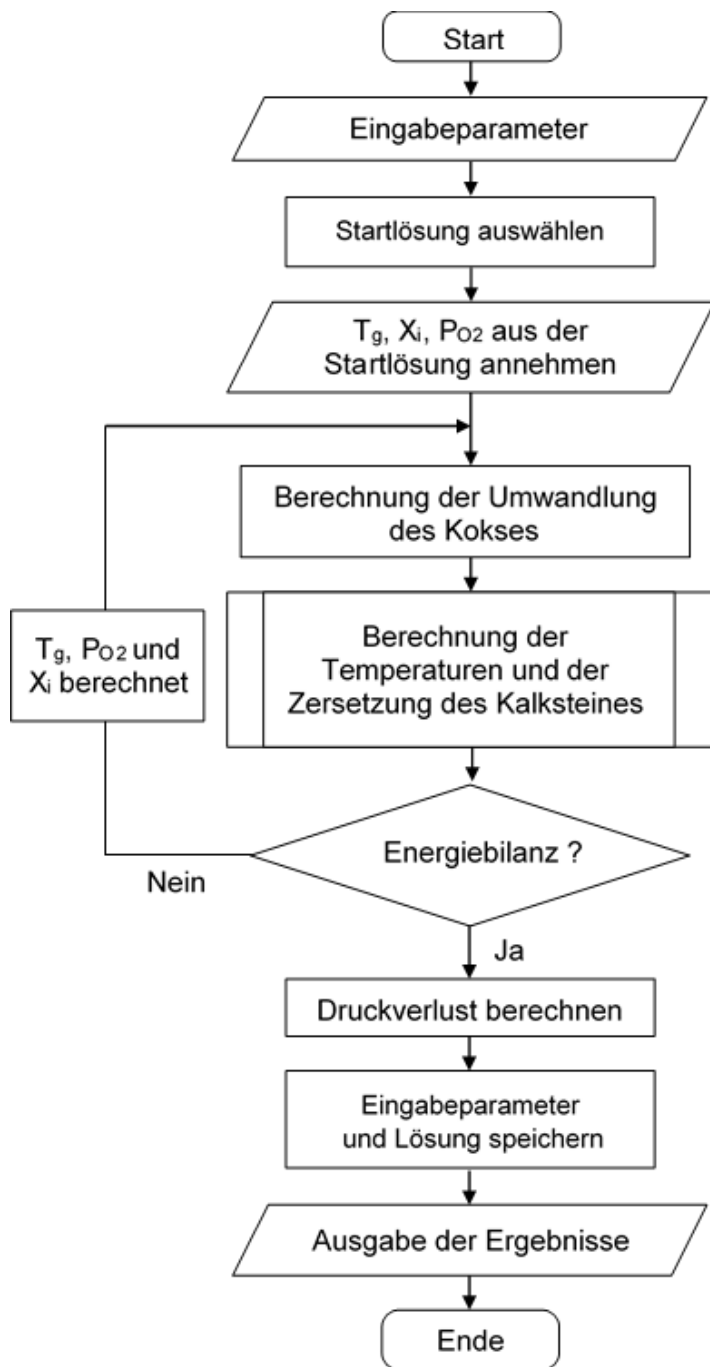


Abbildung 5-1: Beschreibung der Berechnungsmethode des mischgefeuerten Koksschachtofens.

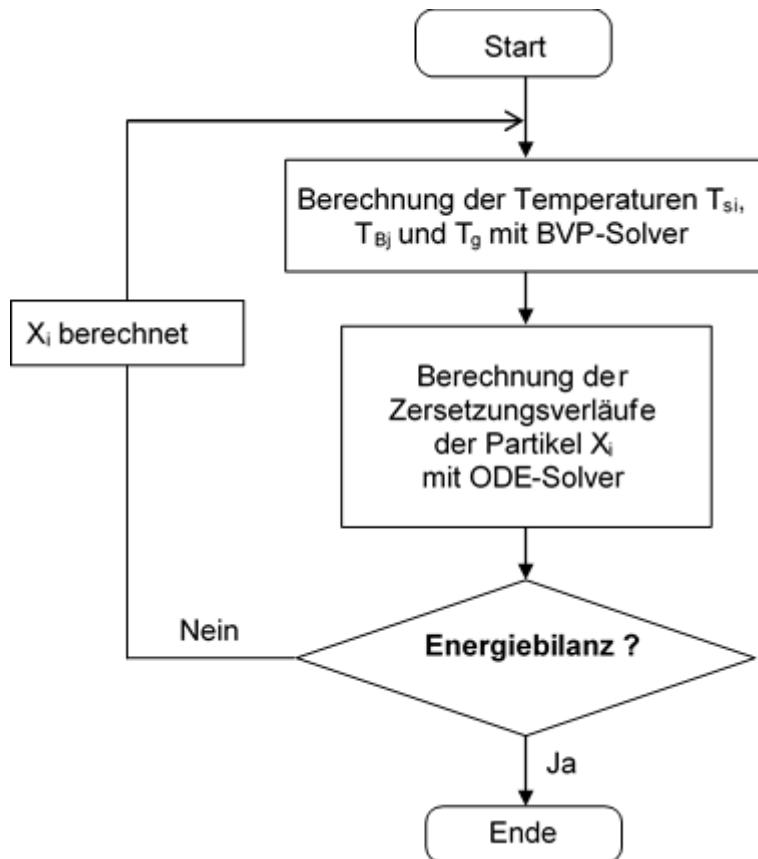


Abbildung 5-2: Beschreibung der Berechnungsmethode in der Zersetzungszone.

5.2 Simulationsergebnisse

5.2.1 Eingabeparameter für die Simulation

Zur Analyse des Brennprozesses von Kalkstein in mischgefeuerten Schachtöfen wurde ein Referenzofen mit einem inneren Durchmesser von 4 m und einer gesamten Schüttbetthöhe von 16 m verwendet. Die angenommenen Werte für die Simulation sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst. Der Ofendurchsatz des Kalksteins beträgt 180 t/d. Es wird angenommen, dass der Kalkstein trocken ist. Der Kalkstein besteht aus 95 Gew.-% Kalziumkarbonat (CaCO_3) und 5 Gew.-% Inerte. Der CO_2 -Anteil (Gewichtsverlust) beträgt somit 41,8 Gew.-%. Die Verteilung der Partikelgröße wird in fünf Klassen von 55 mm bis 105 mm unterteilt. In der Tabelle 5-3 sind die Partikelklassen und die zugehörigen Durchmesser, Massenanteile und Massenströme des Kalksteines zusammengefasst. Der Sauter-Durchmesser dieses Kalksteines beträgt 80 mm. Der mittlere Lückengrad des Schüttbettes beträgt 0,42. Weiterhin liegt der Wärmeleitkoeffizient des Kalkes bei $0,6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ und der Emissionsgrad bei 0,4.

Tabelle 5-2: Angenommene Werte für die Simulation.

Ofen-abmessung	Schüttbetthöhe	16	m
	Innerer Durchmesser des Ofens	4	m
Verbrennungs-parameter	Brennstoffart	Koks	-
	Massenstrom des Brennstoffes	470	kg/h
	Aschegehalt	10	%
	Heizwert des Brennstoffes	30,1	MJ/kg
	Wärmeleitkoeffizient der Asche	0,35	W/(m·K)
Betriebs-parameter	Massenstrom des Kalksteines (Trocken)	180	t/d
	Volumenstrom der Verbrennungsluft	3800	m ³ _{STP} /h
	Eintrittstemperatur des Kalksteines und des Kokes	10	°C
	Eintrittstemperatur der Luft	30	°C
Parameter der Steine	CO ₂ -Anteil im Kalkstein (Y _{CO2})	0,418	-
	Lückengrad im Schüttbett	0,42	-
	Wärmeleitkoeffizient des Kalkes	0,6	W/(m·K)
	Emissionsgrad des Kalkes	0,4	-

Der zugeführte Brennstoff ist Koks, der aus 90 Gew.-% Kohlenstoff und 10 Gew.-% Asche besteht. Somit besitzt dieser Koks einen Heizwert von 30,1 MJ/kg. Der Massenstrom des Kokes beträgt 470 kg/h. Somit beträgt das Massenverhältnis des Kokes zum Kalkstein 6,3 %. Das Volumenverhältnis beträgt hingegen 16 %, da die Dichte des Kokes mit 1050 kg/m³ deutlich niedriger als die 2700 kg/m³ von Kalkstein. Der aus der Laser-Messung ermittelte Wärmeleitkoeffizient der Asche dieses Kokes liegt bei 0,35 W/(m·K). In der Tabelle 5-4 sind die Partikelklassen und die zugehörigen Durchmesser, Massenanteile und Massenströme des Kokes zusammengefasst. Der Sauter-Durchmesser des Kokes beträgt 52 mm. Weiterhin wird eine Luftzahl von 1,01 angenommen. Diese ergibt einen Volumenstrom der Luft von 3800 Nm³/h.

Tabelle 5-3: Angenommene Partikelgrößenverteilung des Kalksteins.

Partikelklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	55	67	80	92	105
Massenanteil	%	10	15	33	24	18
Durchsatz des Kalksteins	t/d	18	27	59,4	43,2	32,4

Tabelle 5-4: Angenommene Partikelgrößenverteilung des Kokes.

Partikelklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	30	43	55	67	80
Massenanteil	%	6	30	32	18	14
Durchsatz des Kokes	t/d	0,68	3,38	3,61	2,03	1,58

5.2.2 Temperaturprofile und Umwandlungsgrade

Abbildung 5-3 zeigt die berechneten Temperaturprofile des Gases und der Oberflächen des Kalksteins in vertikaler Richtung des Ofens. In der Abbildung 5-4 sind die axialen Profile der Kerntemperatur des Kalksteins für jede Klasse und die Gastemperatur dargestellt. Die zugehörigen Zersetzungsverläufe sind in Abbildung 5-5 erfasst. Zum besseren Verständnis stellt die horizontale Achse die vertikale Richtung dar. Die Koordinate 0 m ist die Oberseite des Schüttbettes. In Tabelle 5-5 sind charakteristische Werte der fünf Steinklassen aufgeführt. In der Tabelle 5-6 sind charakteristische Werte des Prozesses zusammengefasst.

Der Kalkstein wird von oben in den Ofen mit der Umgebungstemperatur von 10 °C geleitet. Die Steine werden in der Vorwärmzone erwärmt. Die kleineren Partikel heizen sich schneller auf als die größeren Partikel und erreichen somit die Zersetzungstemperatur nach ca. 1,8 m. Die Zersetzungstemperatur beträgt hier ca. 860 °C aufgrund der höheren Kohlendioxidkonzentration im Abgas. Danach steigt die Temperatur langsamer und erreicht ein Maximum von 1210 °C bei 5,1 m. Die Temperatur der Steine sinkt danach viel schneller als bei den anderen beiden Schachtöfen, da die Gesamtmenge der Luft von unten injiziert wird, was zu einem Gas zu Kalk Kapazitätsstromverhältnis von ca. zwei führt. Bei 8 m haben die Steine nur noch ca. 150 °C. Weiterhin kühlen sich die kleineren Partikel schneller ab als die größeren Partikel. Während der Zersetzung sind jedoch die Oberflächentemperaturen der Steine nahezu gleich. Das liegt wie schon erläutert wurde daran, dass zwischen den Steinen ein sehr hoher Wärmeaustausch durch Strahlung stattfindet. Die kleinen Steine erhalten vom Gas erheblich mehr Wärme durch Konvektion als die großen Steine. Sie strahlen die Wärme jedoch sofort wieder an die größeren Steine ab. Große Steine zersetzen sich also in einer Polydispersen-Schüttung schneller als in einer Monodispersen-Schüttung. Kurz vor Ende der Zersetzung werden die höchsten Temperaturen erreicht. Die Kühlzone ist sehr lang. Bei 12 m ist die Temperatur aller Partikelgrößen mit 30 °C gleich der Eintrittstemperatur der Luft. Danach ändern sich die Temperaturen nicht mehr.

Die Kerntemperaturen der verschiedenen Klassen unterscheiden sich im Gegensatz zu den Oberflächentemperaturen erheblich voneinander. Gleichzeitig besteht eine sehr hohe Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern der Steine. Dies kann unterschiedliche Reaktivitäten der Steinklassen zur Folge haben. Die kleinste Klasse mit 55 mm erreicht die Zersetzungstemperatur zuerst und zwar nach 1,8 m und wird nach etwa 4,4 m zuerst zersetzt. Die Kerntemperatur steigt dann bis zur Oberflächentemperatur. Nach 4,8 m wird die 67 mm Klasse zersetzt. Die Kerntemperatur steigt dann wieder steil an. Entsprechend verhält sich die 80 mm Klasse. Hier ist die Gastemperatur noch im Anstieg begriffen und deutlich niedriger als der Maximalwert. Folglich erreicht die Kerntemperatur der 80 mm Klasse nicht so hohe Werte wie die kleineren Klassen. Die 92 und 105 mm Steine werden nicht mehr vollständig zersetzt und weisen einen Rest-CO₂-Gehalt von 1,14 % und 5,23 % auf. Der Kern dieser Steine weist deutlich geringere Temperaturen auf als der der anderen Steine. Der Kalkaustrag ist vom Durchsatz des Kalksteines und dem Rest-CO₂-Gehalt abhängig.

Weiterhin ist der Wärmeverlust durch die Wand 3,8 % des Primärenergieeintrags. Der ermittelte Druckverlust im simulierten Schüttbett beträgt nur 2 mbar. Das ofenfallende Produkt beträgt hier 106 t/d, wodurch sich ein spezifischer Energieverbrauch von 3,61 MJ/kg_{CaO}.

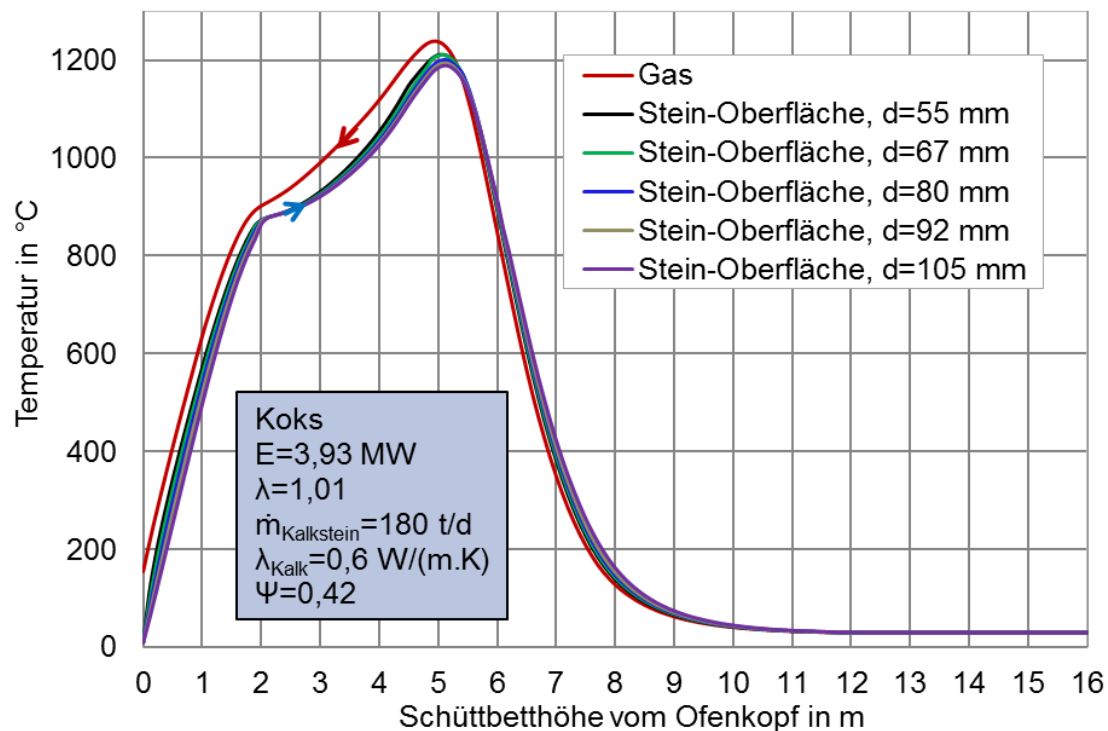


Abbildung 5-3: Temperaturprofile des Gases und der Oberflächen der Partikel.

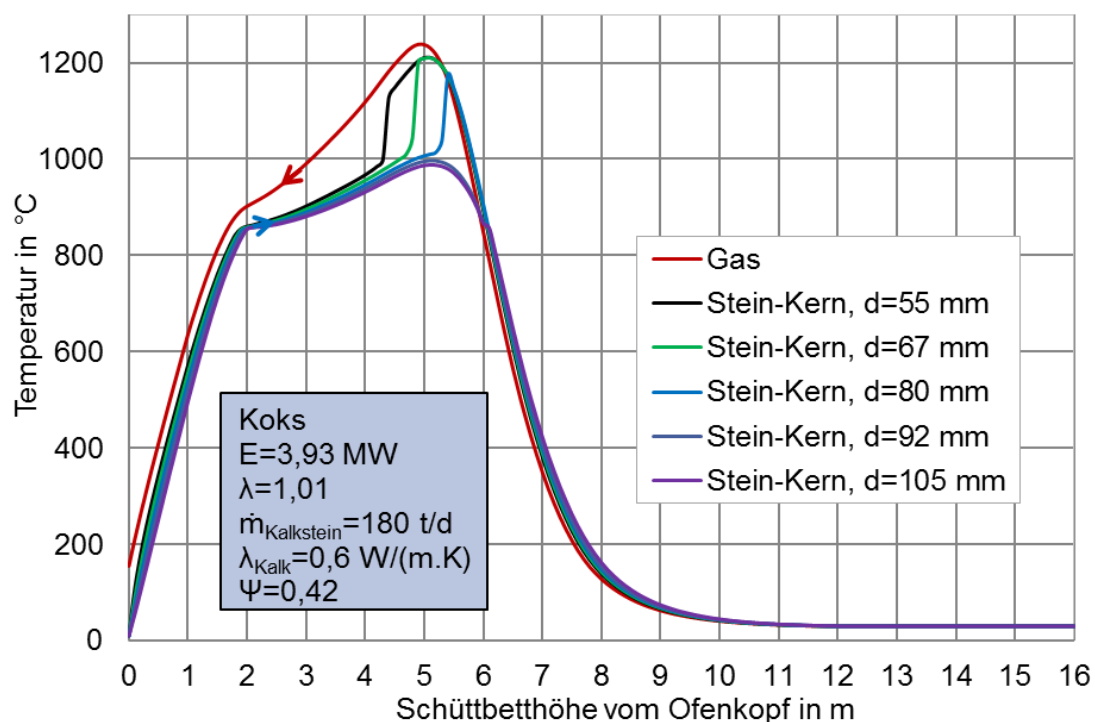


Abbildung 5-4: Temperaturprofile des Gases und der Kerne der Partikel.

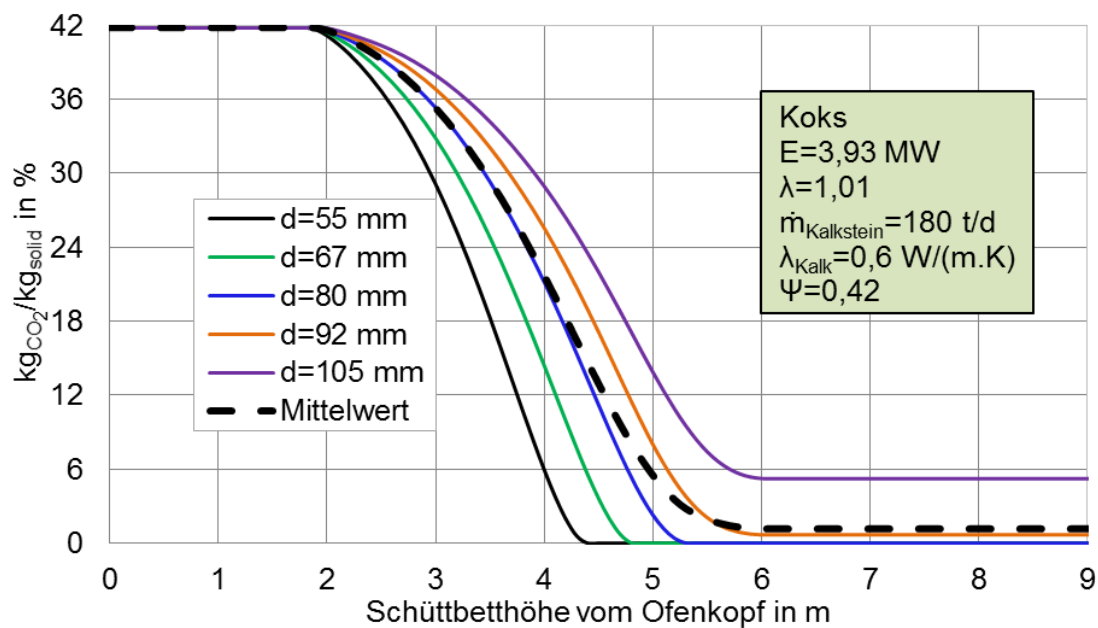
Abbildung 5-5: CO₂-Gehalt in den Steinen.

Tabelle 5-5: Charakteristische Werte der fünf Steinklassen.

Steinklasse		1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser	mm	55	67	80	92	105
Massenanteil	%	10	15	33	24	18
Durchsatz des Kalksteines	t/d	18	27	59,4	43,2	32,4
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,00	0,00	0,00	0,67	5,23
Zersetungsgrad	%	100,0	100,0	100,0	99,1	92,3
Durchsatz des Kalkes	t/d	10,48	15,71	34,57	25,31	19,90
Austragtemperatur	°C	30	30	30	30	30
Max. Kerntemperatur	°C	1211	1210	1175	997	988
Max. Oberflächentemperatur	°C	1211	1210	1201	1194	1189

Tabelle 5-6: Charakteristische Werte des Prozesses.

Partikel- durchmesser	Kalkstein	mm	55-105
	Koks		30-80
Energiezufuhr		MW	3,94
Durchsatz des Kalksteines		t/d	180
Schüttbetthöhe		m	16
Rest-CO ₂ -Gehalt		%	1,14
Zersetzungsgrad		%	98,4
Kalkdurchsatz		t/d	106
Energieverbrauch		MJ/kg _{Kalk}	3,21
		MJ/kg _{CaO}	3,61
Abgastemperatur		°C	155
Maximale Gastemperatur		°C	1238
Wärmeverlust durch die Wand		%	3,8
Druckverlust		mbar	2

Der Koks wird von oben in den Ofen mit dem Kalkstein geleitet. Es wird eine perfekte Verteilung des Kokes sowie des Kalksteines im Querschnitt angenommen. Abbildung 5-6 zeigt die berechneten Profile der Kerntemperatur des Kokes für jede Klasse und die Gastemperatur in vertikaler Richtung des Ofens. In Abbildung 5-7 sind die berechneten Temperaturprofile des Gases und der Oberflächen des Kokes erfasst. Die zugehörigen Abbrandverläufe sind in Abbildung 5-8 dargestellt. Die Kokspartikel werden in der Vorwärmzone schneller als die Kalksteinpartikel erwärmt, da der Koks eine kleinere Dichte als der Kalkstein besitzt. Die kleineren Partikel heizen sich schneller auf als die größeren Partikel und erreichen somit die Verbrennungstemperatur nach ca. 0,9 m. Nach der Zündung steigt die Temperatur erstmal langsam aufgrund des sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrucks im Gas. Auf dem Weg nach unten steigen der Sauerstoffpartialdruck im Gas und die Dicke der durch die fortschreitende Verbrennung entstehenden Ascheschicht. Dadurch steigt die Kerntemperatur ab ca. 2,3 m schneller. Kurz vor Ende der Verbrennung der 30 mm Kokspartikel erreicht die Kerntemperatur dieser Partikel ein Maximum von 1320 °C bei 4,8 m. Die Kerntemperatur sinkt dann bis zur Gastemperatur. Nach 4,9 m erreicht die Kerntemperatur der 43 mm Kokspartikel ihr Maximum von 1400 °C. Der Abbrandgrad dieser Partikel beträgt dabei ca. 87 %. Die vollständige Verbrennung dieser Partikel erfolgt erst bei 5,9 m. Danach sinkt die Kerntemperatur, da die Gastemperatur und die Verbrennungsgeschwindigkeit sinken. Durch die fortschreitende Verbrennung wird die Ascheschicht, der limitierende Faktor des Stoffübergangskoeffizienten, immer stärker und gleichzeitig die Oberfläche des Rest-Kokspartikels immer kleiner.

Die Kerntemperatur der 80 mm Kokspartikel erreicht ihr Maximum von 1450 °C nach 5,2 m. Der Abbrandgrad dieser Partikel beträgt dabei nur ca. 60 %. Die vollständige Verbrennung dieser Partikel erfolgt erst bei 7,8 m. An diese Stelle beträgt die Lufttemperatur 180 °C. Die Oberflächentemperaturen der Kokspartikel sind niedriger als die Kerntemperaturen. Nach Ende der Zersetzung bei ca. 6 m brennen immer noch ca. 8 % der gesamten Koksmenge und erwärmen die von unten zugeführte Kuhlflucht. Das Gas wird auf dem Weg nach oben sowohl durch die Verbrennung als auch durch die Wärmeübertragung durch die Steine schnell erwärmt. Wenn die

Gastemperatur die Oberflächentemperatur der Steine überschritten hat, wird Wärme vom Gas zur endothermen Zersetzungsreaktion übertragen. In der Zersetzungszone liegt die Gastemperatur etwas höher als die Oberflächentemperatur des Kalksteines und etwas niedriger als die Oberflächentemperatur des Kokes, da der konvektive Wärmeübergang in Schüttungen relativ groß ist. In der Vorwärmzone werden der Kalkstein und der Koks erwärmt. Die Gastemperatur sinkt und das Gas verlässt das Schüttbett mit einer Temperatur von 155 °C.

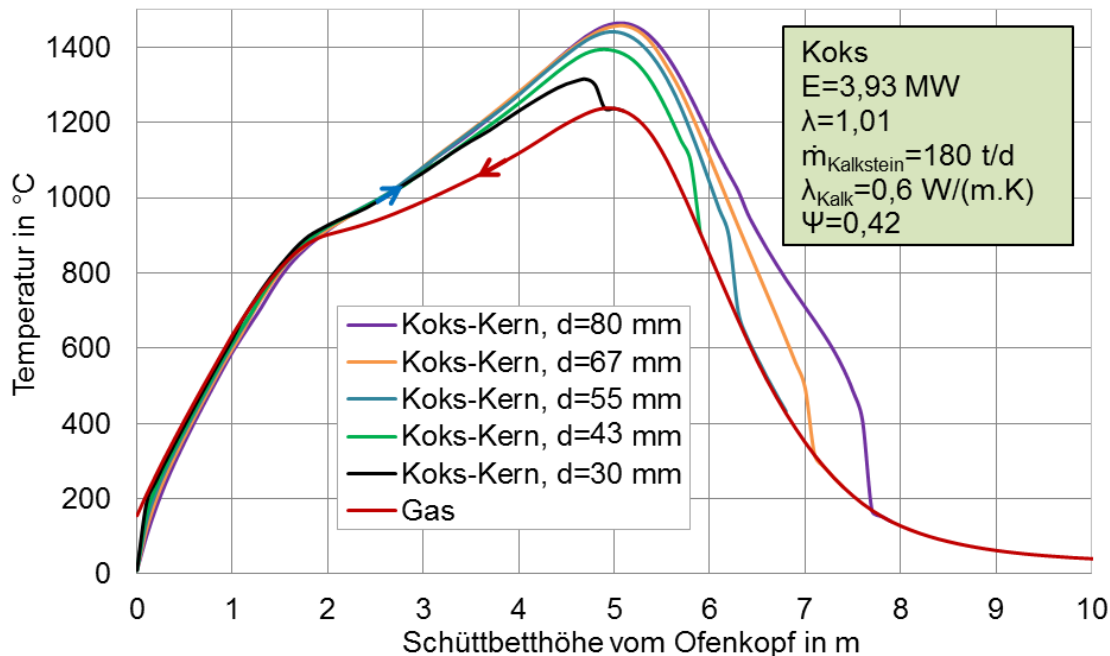


Abbildung 5-6: Temperaturprofile des Gases und der Kerne der Kokspartikel.

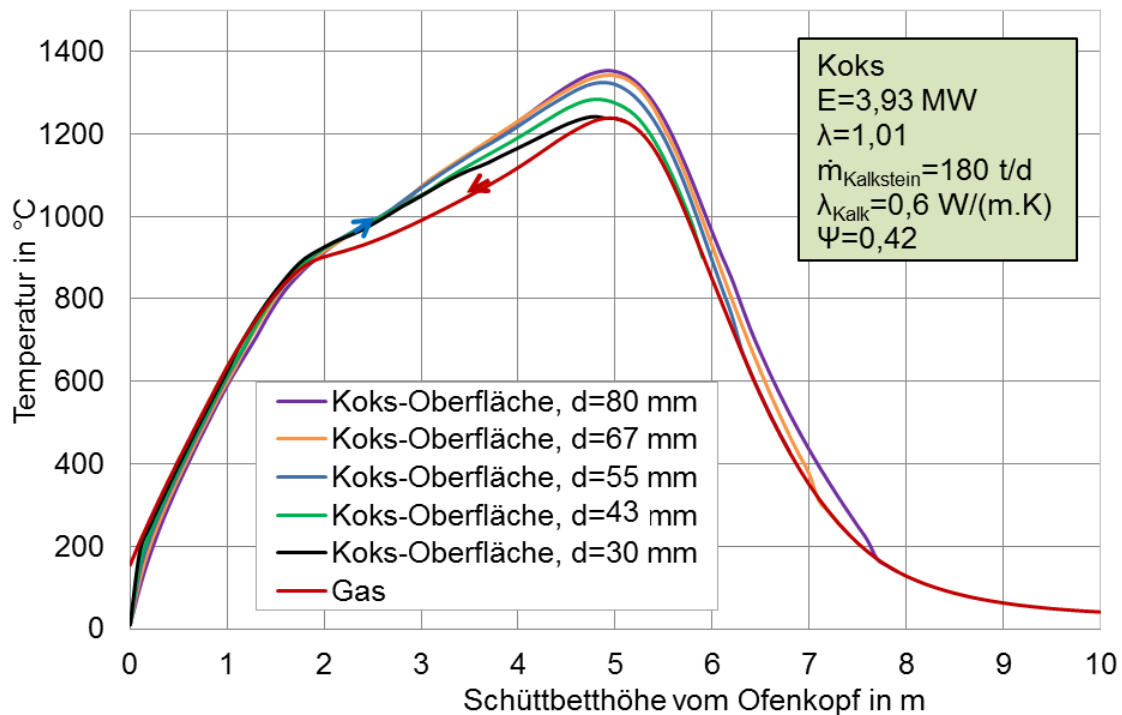


Abbildung 5-7: Temperaturprofile des Gases und der Oberfläche der Kokspartikel.

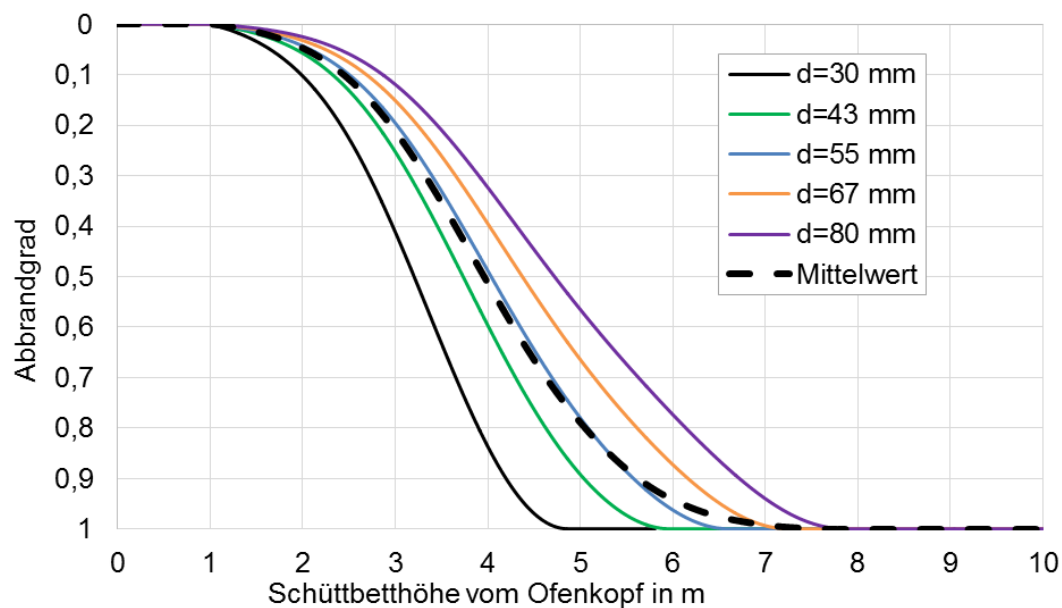


Abbildung 5-8: Abbrandgrade der Kokspartikel.

Durch die niedrige Wärmeleitfähigkeit der Asche von 0,35 W/m/K besteht eine sehr hohe Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern des Kokses. Diese Temperaturdifferenz ist höher je höher der Abbrandgrad bzw. je dicker die Ascheschicht der Partikel ist. Abbildung 5-9 zeigt die Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern des Kokses für jede Klasse in vertikaler Richtung des Ofens. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern der 30 mm Kokspartikel beträgt ca. 80 °C. Bei dem Kern der 80 mm Kokspartikel ist diese mit 275 °C deutlich höher.

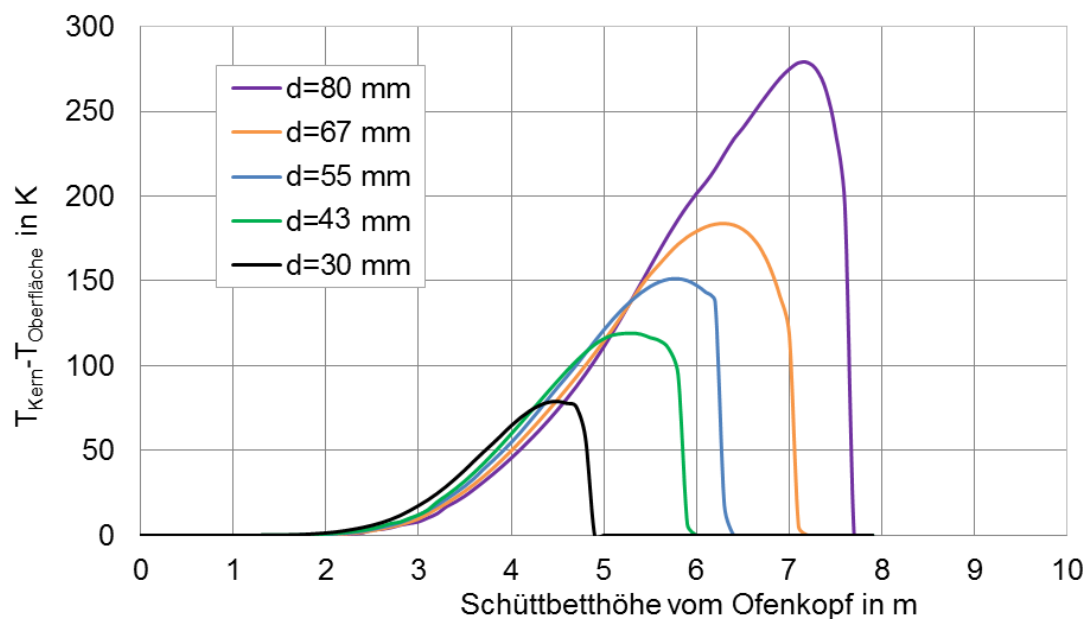


Abbildung 5-9: Differenz zwischen der Kern- und der Oberflächentemperatur der Kokspartikel.

Auf dem Weg nach unten sinken die Masse der Steine aufgrund der Zersetzung und die Masse des Kokes aufgrund der Verbrennung. Die Masse des Sauerstoffes wird auf dem Weg nach oben aufgrund der Verbrennung sinken. Hingegen wird die Masse des Kohlendioxids infolge der Verbrennung und der Zersetzung steigen. Die Masse des gesamten Gases wird auf dem Weg nach oben steigen. In Abbildung 5-10 ist die Änderung der Massenströme der Steine, des Kokes, des Sauerstoffes, des Kohlendioxids und des gesamten Gases entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens dargestellt.

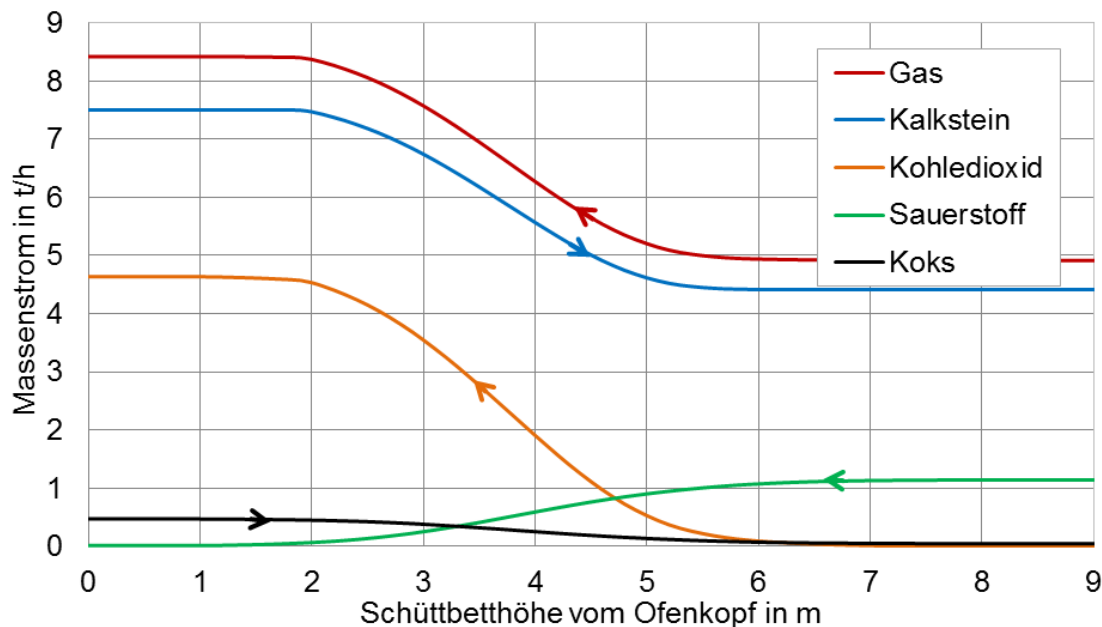


Abbildung 5-10: Massenströme entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens.

Die Zusammensetzung des Abgases ist in Tabelle 5-7 aufgeführt. Die Konzentrationen der Gaskomponente entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens sind in Abbildung 5-11 dargestellt. Die Konzentrationen sind in der Vorwärm- und Kühlzone konstant. Die Konzentration des Kohlendioxids im Abgas beträgt 43,6 %. Das Kohlendioxid aus der Verbrennung macht ca. 34 % des gesamten Kohlendioxids im Abgas.

Tabelle 5-7: Zusammensetzung des Abgases.

Abgaskomponente	%
CO ₂	43,6
H ₂ O	0,0
O ₂	0,2
N ₂	56,2

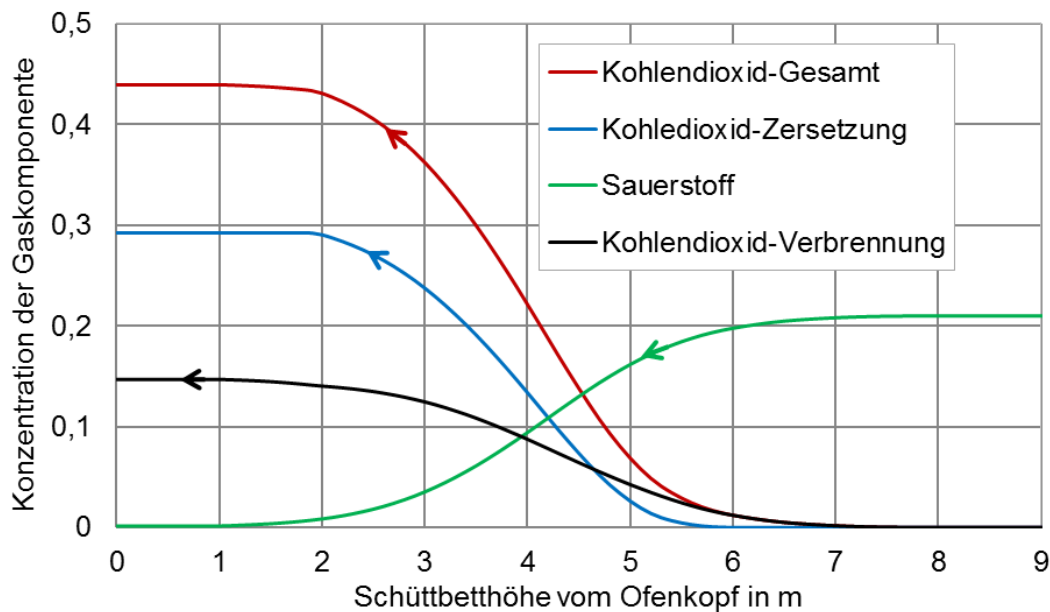


Abbildung 5-11: Die Konzentrationen der Gaskomponente entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens

5.2.3 Temperaturprofile und Umwandlungsgrad in einer Monodispersen-Schüttung

Zur Analyse des Einflusses der Partikelgrößenverteilung auf den Brennprozess von Kalkstein in einem mischgefeuerten Koksschachtofen wird der Prozess in demselben Schachtofen mit einer Monodispersen-Schüttung noch einmal berechnet. Alle Eingabeparameter wurden schon in der Tabelle 5-2 aufgeführt. Der Durchmesser der Kalksteinpartikel ist mit 80 mm gleich dem Sauter-Durchmesser der Partikelgrößenverteilung in der Tabelle 5-3. Der Durchmesser der Kokspartikel ist mit 52 mm gleich dem Sauter-Durchmesser der Partikelgrößenverteilung in der Tabelle 5-4. In Abbildung 5-12 sind die berechneten Temperaturprofile des Gases, der Oberfläche und des Partikelkerns des Kalksteins und des Kokses in vertikaler Richtung des Ofens dargestellt. Der Verlauf der Kurven entlang des Ofens ist ähnlich wie bei der Partikelgrößenverteilung. Die maximalen Temperaturen in der Monodispersen-Schüttung sind allerdings niedriger. In der Abbildung 5-13 werden die Abbrandgrad- und Zersetzungskurven der Monodispersen und der Polydispersen-Schüttung verglichen. In Tabelle 5-8 sind die charakteristischen Werte des Prozesses für die Monodispersen und Polydispersen-Schüttung aufgeführt. Der Rest-CO₂-Gehalt des gesamten Austrages sinkt auf 0,7 %. Die großen Steine in der Schüttung sind schwieriger zu zersetzen und besitzen eine kleinere spezifische Oberfläche. Diese Steine verursachen den höheren Rest-CO₂-Gehalt im Austrag, verlängern die Zersetzungszone und erhöhen die Temperaturen. Die großen Kokspartikel in der Schüttung sind schwieriger zu verbrennen und besitzen eine kleinere spezifische Oberfläche. Diese Kokspartikel verlängern die Verbrennungszone um 1,2 m, verringern die Verbrennungsgeschwindigkeit am Ende der Verbrennungszone und sinken die Temperaturen. Aufgrund der umgekehrten Wirkung von Koks und Kalkstein auf die Temperaturen liegen die maximalen Gas- und Oberflächentemperaturen der Steine nur ca. 60 °C unter den maximalen Temperaturen in der Polydispersen-Schüttung.

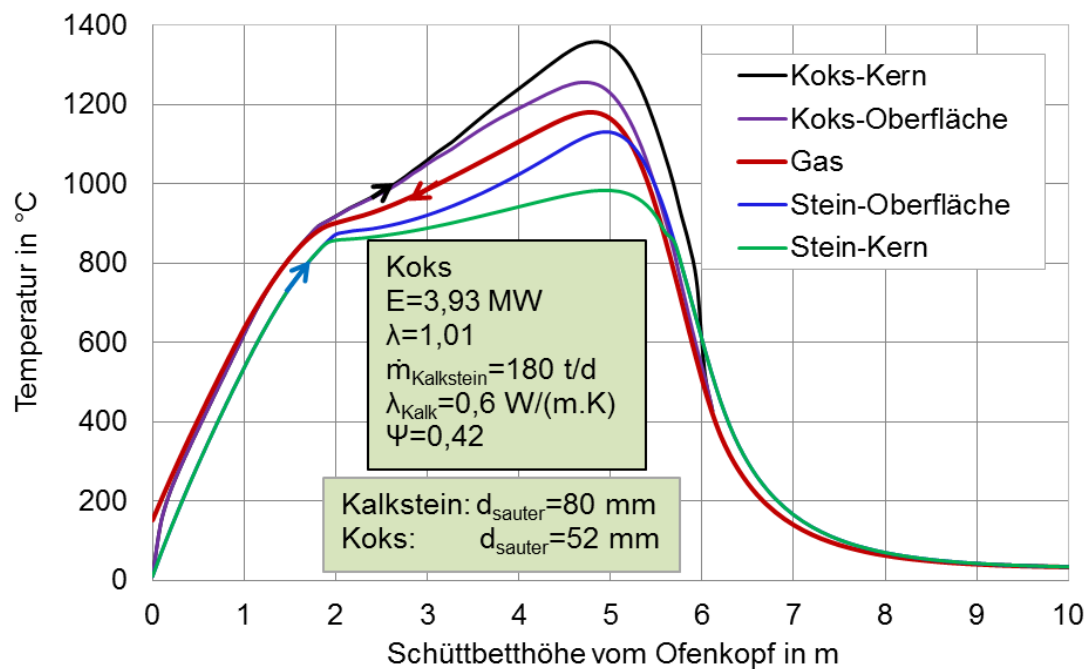


Abbildung 5-12: Temperaturprofile im mischgefeuerten Koksschachtofen mit einer Monodispersen-Schüttung

Um den Prozess im Normal-Schachtofen, insbesondere die maximalen Temperaturen und den Rest- CO_2 -Gehalt, präzise simulieren zu können, muss die Partikelgrößenverteilung der Steine berücksichtigt werden. Daher wird der Einfluss der Parameter mit einer Polydispersen-Schüttung sowie der Einfluss der Änderung der Partikelgrößenverteilung auf den Prozess im Normalen-Schachtofen diskutiert.

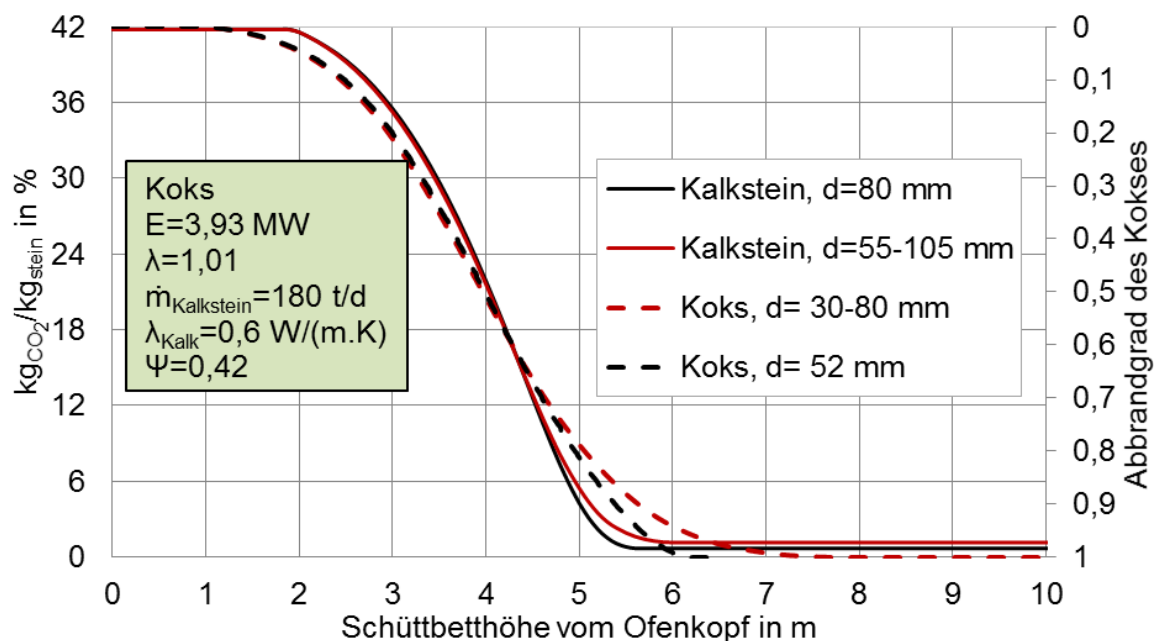


Abbildung 5-13: Vergleich der Abbrandgrad- und Zersetzungskurven der Monodispersen und der Polydispersen-Schüttung

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

Partikel- durchmesser	Kalkstein	mm	55-105	80
	Koks		30-80	52
Energiezufuhr		MW	3,94	3,94
Durchsatz des Kalksteines		t/d	180	180
Schüttbetthöhe		m	16	16
Rest-CO ₂ -Gehalt		%	1,14	0,7
Zersetzungsgrad		%	98,4	99,1
Kalkdurchsatz		t/d	106	105,5
Energieverbrauch		MJ/kg _{Kalk}	3,21	3,22
		MJ/kg _{CaO}	3,61	3,58
Abgastemperatur		°C	155	152
Maximale Gastemperatur		°C	1238	1180
Wärmeverlust durch die Wand		%	3,8	3,6
Druckverlust		mbar	2	2

5.3 Einfluss der Luftzufuhr

5.3.1 Überstöchiometrische Fahrweise des Koksschachtofens

Zur Analyse des Einflusses der Luftzufuhr auf den Brennprozess von Kalkstein in einem mischgefeuerten Koksschachtofen bei überstöchiometrischen Fahrweise werden zwei Fälle berechnet und die Ergebnisse diskutiert:

Fall 1: Die zugeführte Luftmenge in demselben Koksschachtofen wird um 4 % auf 3950 m³/h erhöht, somit beträgt die Luftzahl in diesem Fall $\lambda = 1,05$.

Fall 2: Die Energiezufuhr und die zugeführte Luftmenge werden erhöht, um den Rest-CO₂-Gehalt auf den gewünschten Wert von 1,1 % herabzusetzen. Weiterhin beträgt hier die Luftzahl $\lambda = 1,05$.

In Abbildung 5-14 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Klasse des Kalksteins mit 55 mm dargestellt. In Abbildung 5-15 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. In Abbildung 5-16 sind die axialen Verläufe der Kerntemperaturen der größten Klasse des Kokes mit 80 mm dargestellt. Die Abbildung 5-17 zeigt die zugehörigen mittleren Abbrandverläufe. Zusätzlich werden in Abbildung 5-17 die aus dem Fall 2 berechneten Abbrandverläufe der größten Klasse mit 80 mm und der kleinsten Klasse mit 30 mm dargestellt. In allen Bildern sind strichpunktartig die Verläufe des Referenzfalles mitaufgeführt.

Zuerst werden die berechneten Ergebnisse des Falles 1 diskutiert. Mit zunehmender Luftzufuhr steigt die Verbrennungsgeschwindigkeit, da der Partialdruck des Sauerstoffes im Gas und die Gasgeschwindigkeit steigen. Die Verbrennungszone und die damit verbunden Zersetzungszone werden in Richtung Ofenkopf verschoben. Die Koksverbrennung startet ca. 0,5 m unter dem Steinspiegel. Während die Gasmenge steigt, sinken die maximalen Gas-, Stein- und Kokstemperaturen. Aufgrund der höheren Gasmenge und der Verschiebung der

Verbrennungszone nach oben, steigt die Abgastemperatur deutlich auf 273 °C und somit auch der damit verbundene Energieverlust. Der Rest-CO₂-Gehalt steigt auf 6 %.

Um den Rest-CO₂-Gehalt auf 1,1 herabzusetzen, muss im Fall 2 bei gleichbleibender Luftzahl die Energiezufuhr um ca. 15 % von 3,93 MW auf 4,5 MW erhöht werden. Diese entspricht einer Koksmenge von 537 kg/h. Somit erhöht sich die Schüttbettgeschwindigkeit minimal um ca. 1 cm/h. Mit zunehmender Brennstoffzufuhr steigt die Kokstemperatur und somit die Gastemperatur (hier nicht dargestellt) und die Steintemperatur. Dadurch beginnt die Zersetzung früher und es wird ein höherer Zersetzungsgrad erreicht. In Tabelle 5-9 sind die charakteristischen Simulationsergebnisse wiederum als Zahlenwerte angegeben. Der spezifische Energieverbrauch, die Abgastemperatur, die maximale Gastemperatur und die maximale Steintemperatur steigen mit der Brennstoffzufuhr. Die Gastemperatur erreicht ein Maximum von 1316 °C. Diese ist nur 80 K höher als bei dem Referenzfall. Hingegen ist beim Fall 2 die Gastemperatur 3 Meter unter dem Steinspiegel ca. 340 K höher. Die Abgastemperatur ist mit 358 °C erheblich hoch. Die Koksverbrennung startet ca. 0,35 m unter dem Steinspiegel. Die 30 mm Kokspartikel werden innerhalb von 2,8 m vollständig verbrannt. Die 80 mm Kokspartikel brauchen hingegen ca. 5 m.

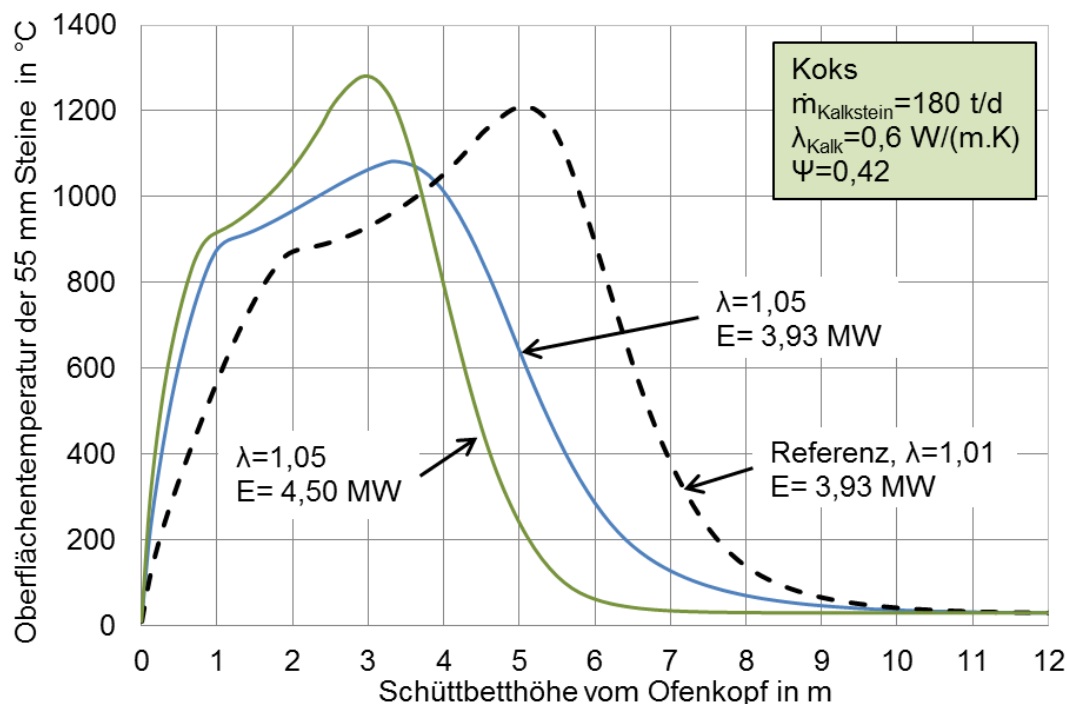


Abbildung 5-14: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf die Oberflächentemperatur der kleinsten 55 mm Steine.

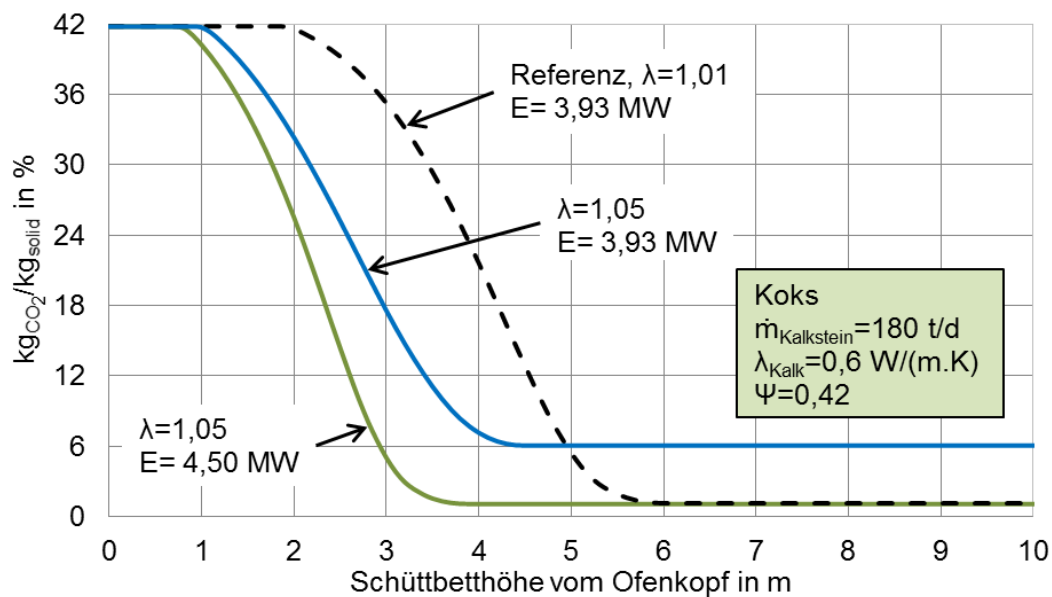


Abbildung 5-15: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den CO₂-Gehalt.

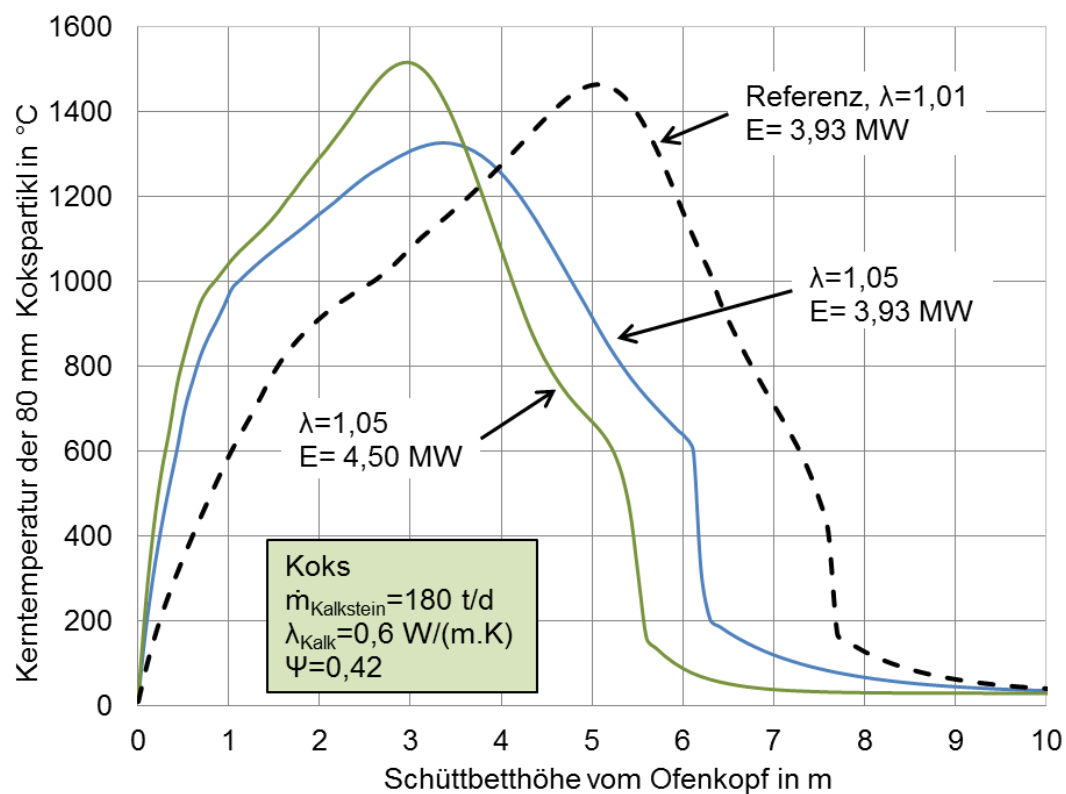


Abbildung 5-16: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf die Kerntemperatur der größten 80 mm Kokspartikel.

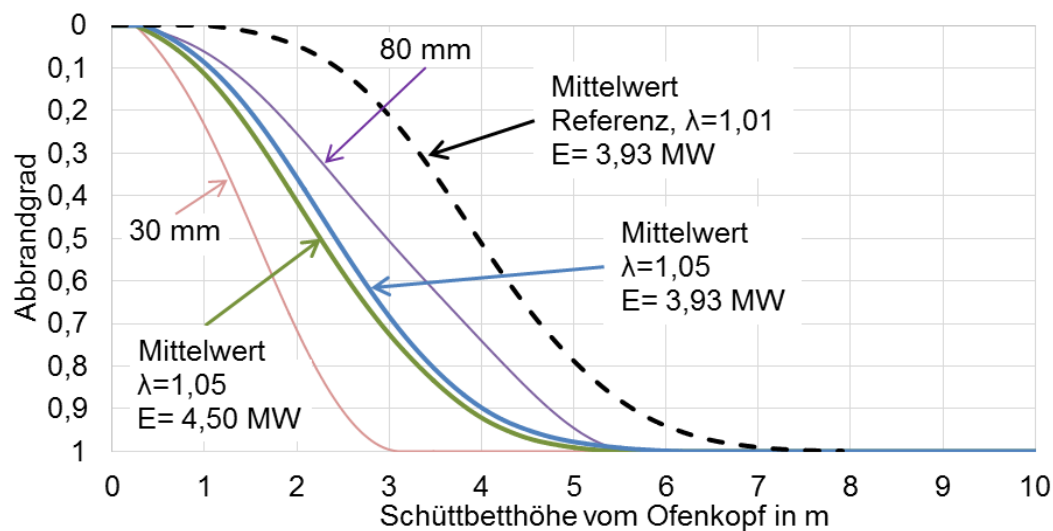


Abbildung 5-17: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den Abbrandgrad.

Tabelle 5-9: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr.

Partikel- durchmesser	Kalkstein	mm	55-105	55-105	55-105
	Koks		30-80	30-80	30-80
Energiezufuhr		MW	3,94	3,94	4,5
Luftzahl		-	1,01	1,05	1,05
Durchsatz des Kalksteines		t/d	180		
Rest-CO ₂ -Gehalt		%	1,14	6,1	1,14
Zersetzungsgrad		%	98,4	91,0	98,4
Kalkdurchsatz		t/d	106	111,5	106
Energieverbrauch		MJ/kg _{Kalk}	3,21	3,05	3,67
		MJ/kg _{CaO}	3,61	3,90	4,13
Abgastemperatur		°C	155	273	358
Maximale Gastemperatur		°C	1238	1112	1316
Wärmeverlust durch die Wand		%	3,8	3,3	2,8
Druckverlust		mbar	2	2	2
O ₂ -konzentration im Abgas		%	0,2	0,73	0,67
CO ₂ -konzentration im Abgas		%	43,6	41,4	40,6

5.3.2 Unterstöchiometrische Fahrweise des Koksschachtofens

Zur Analyse des Einflusses der Luftzufuhr auf den Brennprozess von Kalkstein in einem mischgefeuerten Koksschachtofen bei unterstöchiometrischen Fahrweise werden zwei Fälle, Fall 3 und Fall 4, berechnet und die Ergebnisse diskutiert:

Fall 3: Die zugeführte Luftmenge in demselben Koksschachtofen wird um 5 % auf 3600 m³/h verringert, somit beträgt die Luftzahl in diesem Fall $\lambda = 0,96$.

Fall 4: Die Energiezufuhr und die zugeführte Luftmenge werden erhöht, um den Rest-CO₂-Gehalt auf den gewünschten Wert von 1,1 % herabzusetzen. Weiterhin beträgt hier die Luftzahl $\lambda = 0,96$.

Um den Brennprozess von Kalkstein in einem mischgefeuerten Koksschachtofen bei unterstöchiometrischer Fahrweise zu erläutern, werden zuerst die berechneten Ergebnisse des Falles 3 diskutiert. In Abbildung 5-18 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperatur der kleinsten Klasse des Kalksteins mit 55 mm, der Kerntemperaturen der größten Klasse des Kokes mit 80 mm und die Gastemperatur dargestellt. Die Gastemperatur vom Referenzfall ist strichpunktartig mit aufgeführt.

Der Kalkstein wird von oben in den Ofen mit der Umgebungstemperatur von 10 °C geleitet. Die Steine werden in der Vorwärmzone erwärmt. Die Vorwärmzone wird deutlich länger, da der Massenstrom des Gases kleiner ist und die Verbrennung des Kokes aufgrund der Abwesenheit des Sauerstoffes erst später startet. Die Kalksteine erreichen die Zersetzungstemperatur erst nach ca. 9,2 m. Danach steigt die Temperatur langsamer und erreicht ein Maximum von 1085 °C bei 11,8 m. Danach sinkt die Temperatur der Steine. Die Austragtemperatur beträgt ca. 40 °C.

Der Koks wird mit dem Kalkstein von oben in den Ofen geleitet. Die größte Klasse des Kokes mit 80 mm wird in der Vorwärmzone bis zu einer Temperatur von ca. 700 °C genauso schnell wie die kleinste Klasse des Kalksteins mit 55 mm erwärmt. Bei 700 °C startet die Boudouard-Reaktion und die Kokstemperatur liegt unter der Kalksteintemperatur. Am Ende der Boudouard-Zone beginnt die Verbrennung des Kokes. Nach der Zündung steigt die Temperatur des Kokes über die Gas- und Kalksteintemperatur. Die Kerntemperatur der 80 mm Kokspartikel erreicht ihr Maximum von 1350 °C nach 11,9 m. Die vollständige Verbrennung dieser Partikel erfolgt erst bei 14,6 m.

Nach Ende der Zersetzung bei ca. 12,8 m brennen immer noch ca. 8 % der gesamten Koksmenge und erwärmen die von unten zugeführte Kühlluft. Das Gas wird auf dem Weg nach oben sowohl durch die Verbrennung als auch durch die Wärmeübertragung durch die Steine schnell erwärmt. Wenn die Gastemperatur die Oberflächentemperatur der Steine überschritten hat, wird Wärme vom Gas zur endothermen Zersetzungsreaktion übertragen. In der Zersetzungszone liegt die Gastemperatur etwas höher als die Oberflächentemperatur des Kalksteines und etwas niedriger als die Oberflächentemperatur des Kokes (hier nicht dargestellt), da der konvektive Wärmeübergang in Schüttungen relativ groß ist. In der Vorwärmzone werden der Kalkstein und der Koks erwärmt. Die Gastemperatur sinkt und das Gas verlässt das Schüttbett mit einer Temperatur von 75 °C.

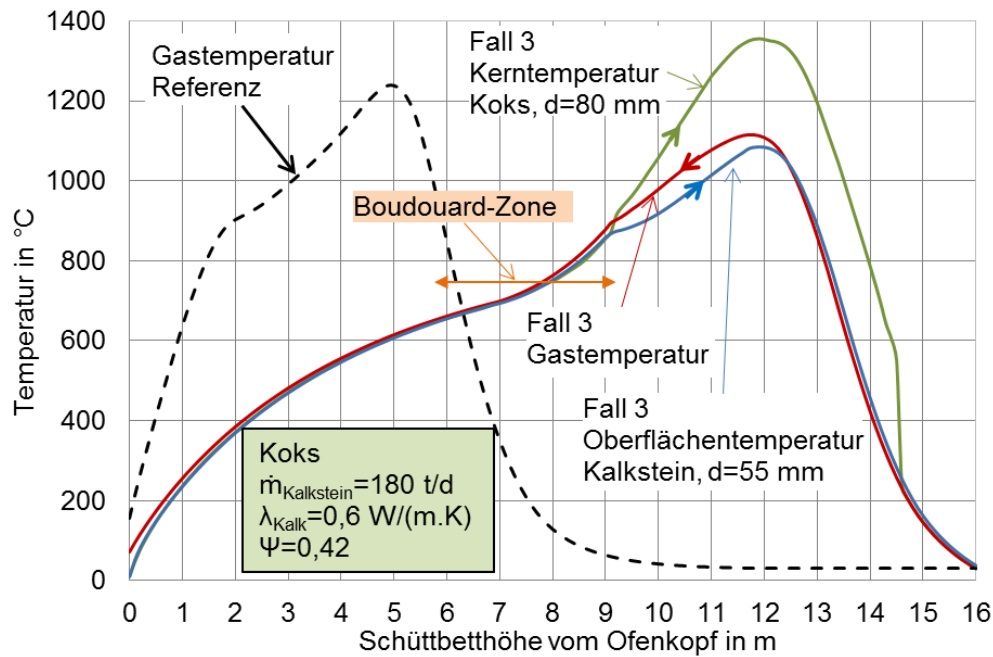


Abbildung 5-18: Temperaturprofile vom Fall 3.

Die den Fall 3 zugehörigen Umwandlungsverläufe sind in Abbildung 5-19 dargestellt. Am Ende der Boudouard-Zone hat die kleinste Klasse des Kokses mit 30 mm ca. 6 % ihrer Masse verloren. Hingegen hat die größte Klasse des Kokses mit 80 mm nur ca. 2 % ihrer Masse verloren. Der Koks hat insgesamt ca. 4 % seiner Masse in der Boudouard-Zone verloren. Diese Abnahme verursacht das Kohlenmonoxid im Abgas. Die Konzentrationen der Gaskomponente entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens sind in Abbildung 5-20 dargestellt. Die Konzentrationen sind in der Vorwärm- und Kühlzone konstant. Die Konzentration des Kohlendioxids erreicht am Ende der Boudouard-Zone mit 43 % ihr Maximum. Auf dem Weg nach oben verringert sich die Konzentration des Kohlendioxids und die Konzentration des Kohlenmonoxids steigt infolge der Boudouard-Reaktion. Die Konzentration des Kohlenmonoxids im Abgas beträgt ca. 1,2 %. Die Konzentration des Kohlendioxids im Abgas beträgt ca. 42,3 %.

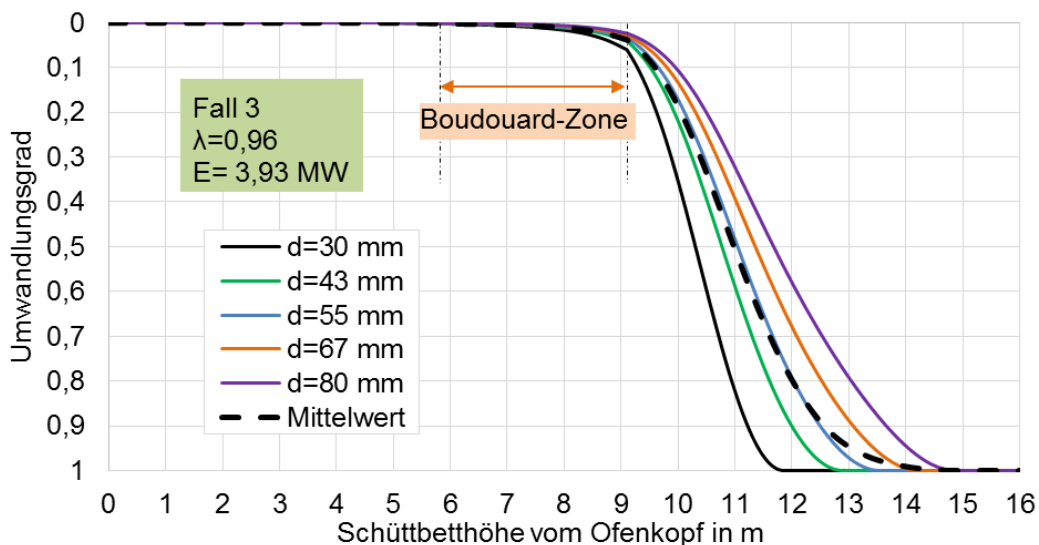


Abbildung 5-19: Umwandlungsgrade der Kokspartikel aus dem Fall 3.

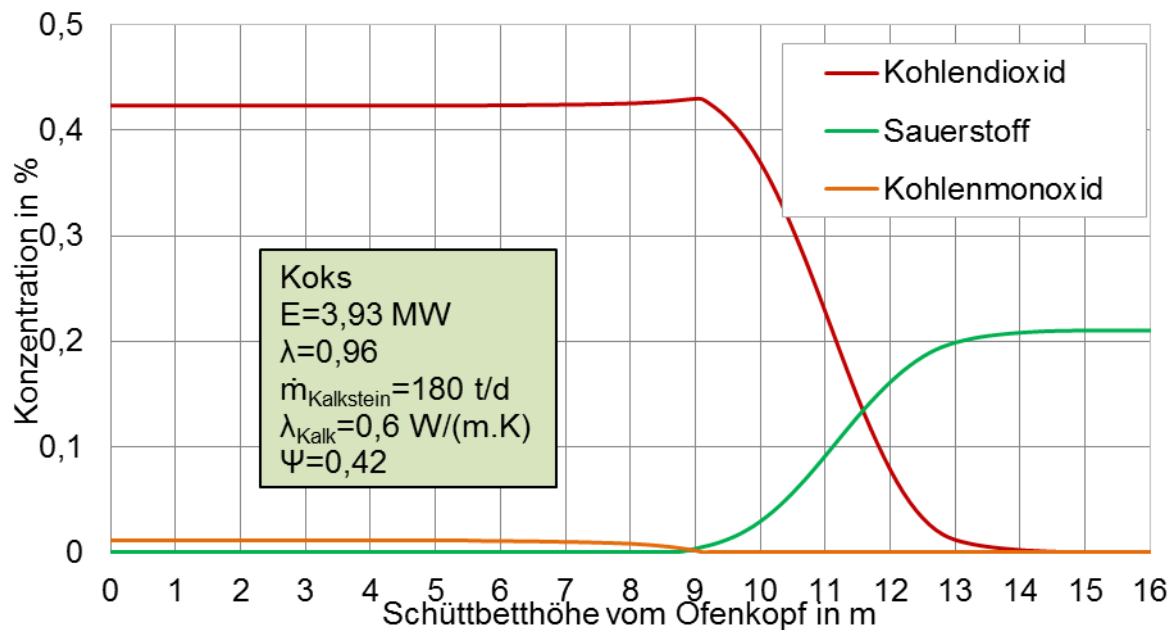


Abbildung 5-20: Die Konzentrationen der Gaskomponente entlang des mischgefeuerten Koksschachtofens

In den folgenden Abbildungen werden die Ergebnisse der beiden Fälle 3 und 4 mit dem Referenzfall verglichen. In Abbildung 5-21 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Klasse des Kalksteins mit 55 mm dargestellt. In Abbildung 5-22 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. Die axialen Verläufe der Kerntemperaturen der größten Klasse des Koks mit 80 mm sind in Abbildung 5-23 dargestellt. Die Abbildung 5-24 zeigt die zugehörigen mittleren Abbrandverläufe. In allen Bildern sind strichpunktartig die Verläufe des Referenzfalles mit aufgeführt.

Im Fall 3 steigen die Energieverluste erstens durch die Ofenwand, wegen der Verschiebung der Zonen auf 6,3 % und zweitens durch die CO-Konzentration im Abgas. Diese führten wiederum zu einem höheren Energieverbrauch und zu einem geringeren Kalzinierungsgrad. Der Rest-CO₂-Gehalt steigt auf 4,9 %.

Um den Rest-CO₂-Gehalt auf 1,1 % herabzusetzen, muss im Fall 4 bei gleichbleibender Luftzahl der Energiezufuhr um ca. 10 % von 3,93 MW auf 4,28 MW erhöht werden. Dies entspricht einer Koksmenge von 513 kg/h. Somit erhöht sich die Schüttbettgeschwindigkeit minimal um ca. 1 cm/h. Mit zunehmender Brennstoffzufuhr steigt die Kokstemperatur und somit die Gastemperatur (hier nicht dargestellt) und die Steintemperatur. Dadurch beginnt die Zersetzung früher und es wird ein höherer Zersetzungsgrad erreicht. In Tabelle 5-10 sind die charakteristischen Simulationsergebnisse wiederum als Zahlenwerte angegeben. Der spezifische Energieverbrauch, die Abgastemperatur, die maximale Gastemperatur und die maximale Steintemperatur steigen mit der Brennstoffzufuhr. Die Gastemperatur erreicht ein Maximum von 1265 °C. Diese ist nur 25 K höher als bei dem Referenzfall. Hingegen ist beim Fall 4 die Gastemperatur 5 Meter unter dem Steinspiegel ca. 500 K niedriger. Die Abgastemperatur ist mit 117 °C etwas niedriger als beim Referenzfall.

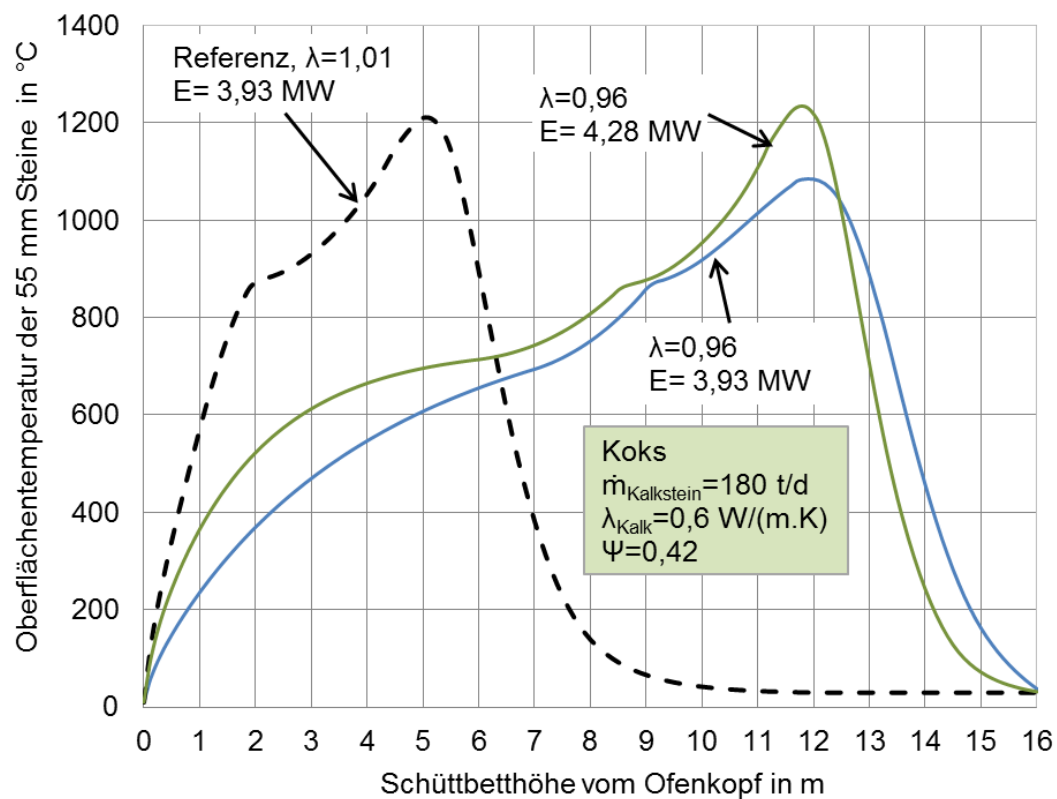


Abbildung 5-21: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf die Oberflächentemperatur der kleinsten 55 mm Steine.

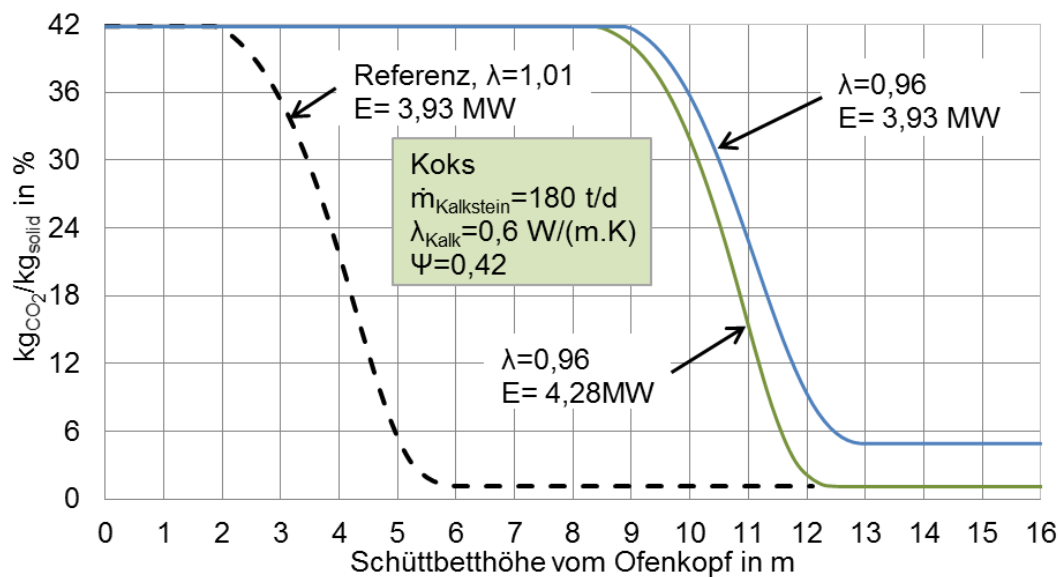


Abbildung 5-22: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den CO₂-Gehalt.

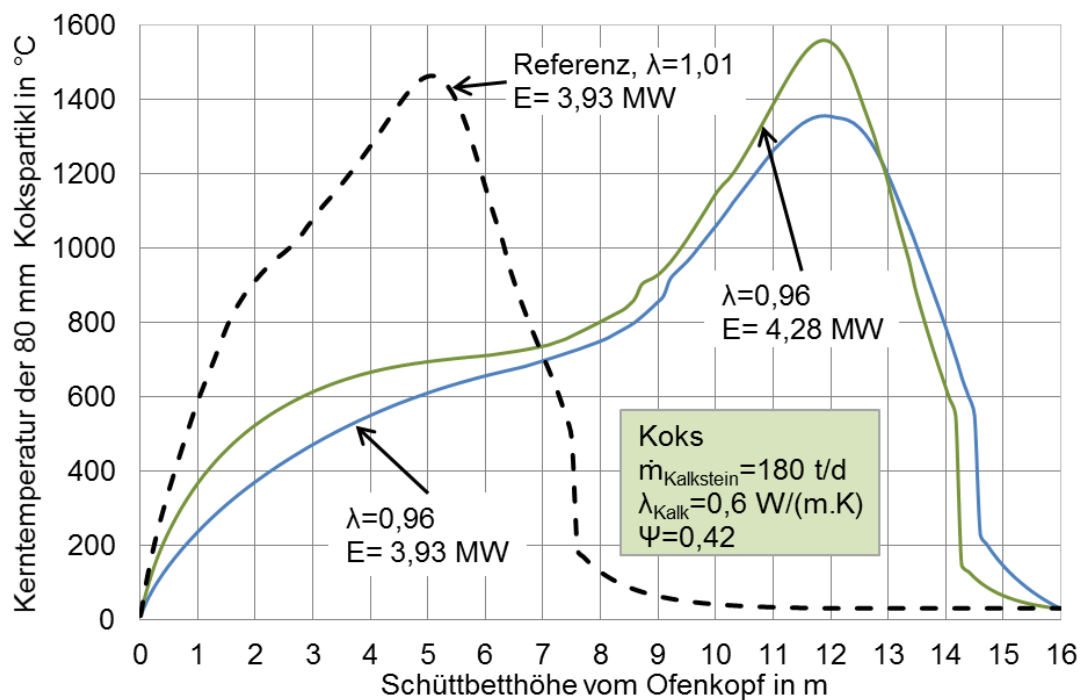


Abbildung 5-23: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf die Kerntemperatur der größten 80 mm Kokspartikel.

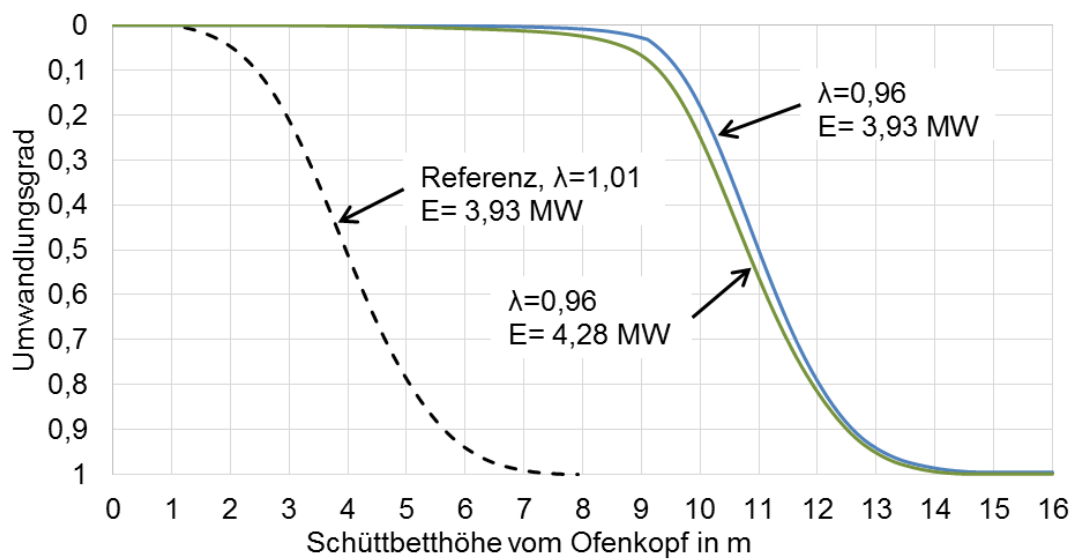


Abbildung 5-24: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den Umwandlungsgrad.

Tabelle 5-10: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr.

Partikel- durchmesser	Kalkstein	mm	55-105	55-105	55-105
	Koks		30-80	30-80	30-80
Energiezufuhr		MW	3,94	3,94	4,28
Luftzahl		-	1,01	0,96	0,96
Durchsatz des Kalksteines		t/d	180		
Rest-CO ₂ -Gehalt		%	1,14	4,9	1,14
Zersetzungsgrad		%	98,4	92,8	98,4
Kalkdurchsatz		t/d	106	109,5	106
Energieverbrauch	MJ/kg _{Kalk}		3,21	3,09	3,50
	MJ/kg _{CaO}		3,61	3,83	3,92
Abgastemperatur		°C	155	72	117
Maximale Gastemperatur		°C	1238	1115	1265
Wärmeverlust durch die Wand		%	3,8	6,3	6,1
Druckverlust		mbar	2	3	4
O ₂ -konzentration im Abgas		%	0,2	0	0,0
CO ₂ -konzentration im Abgas		%	43,6	40,6	42,6

5.4 Einfluss der Erhöhung der Energiezufuhr bei gleichbleibender Luftzahl

Mit zunehmender Energie- und Luftzufuhr steigt der Massenstrom des Gases im Schachtofen. Aufgrund der höheren Gasmenge kann das Gas mehr Energie in Richtung Ofenkopf transportieren. Die Verbrennungszone und die damit verbundene Zersetzungszone werden in Richtung Ofenkopf verschoben.

Bei überstöchiometrischer Fahrweise des Koksschachtofens startet die Koksverbrennung nah dem Steinspiegel und die maximalen Temperaturen werden in Richtung Ofenkopf verschoben. Die Abgastemperatur erhöht sich erheblich.

Bei unterstöchiometrischer Fahrweise des Koksschachtofens wird zur Analyse des Einflusses der Erhöhung der Energiezufuhr bei gleichbleibender Luftzahl auf den Brennprozess von Kalkstein ein weiterer Fall, Fall 5, berechnet und die Ergebnisse diskutiert:

Fall 5: Die Energiezufuhr und die zugeführte Luftmenge des Falles 4 werden erhöht, um den Rest-CO₂-Gehalt auf null herabzusenken. Weiterhin beträgt hier die Luftzahl $\lambda = 0,96$.

In Abbildung 5-25 sind die axialen Verläufe der Oberflächentemperaturen der kleinsten Klasse des Kalksteins mit 55 mm aus den Fällen 3, 4 und 5 dargestellt. In Abbildung 5-26 sind die zugehörigen mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. Die Abbildung 5-27 zeigt die zugehörigen mittleren Umwandlungsverläufe des Kokes. In allen Bildern sind strichpunktartig die Verläufe des Referenzfalles mitaufgeführt.

Um den Rest-CO₂-Gehalt auf null herabzusenken, muss im Fall 5 bei gleichbleibender Luftzahl die Energiezufuhr um ca. 3,4 % von 4,28 MW im Fall 4 auf 4,42 MW erhöht werden. Dies entspricht eine Koksmenge von 530 kg/h. Mit zunehmender Brennstoffzufuhr steigt die

Kokstemperatur und somit die Gastemperatur (hier nicht dargestellt) und die Steintemperatur. Dadurch beginnt die Zersetzung früher und es wird ein höherer Zersetzungsgrad erreicht. Die Kalksteine erreichen die Zersetzungstemperatur nach ca. 6,2 m. Danach steigt die Temperatur schnell und erreicht ein Maximum von 1830 °C bei 9,8 m. Dieses Maximum ist ca. 600 °C höher als beim Fall 4. Die Reaktivität des Kalkes ist von der Prozesstemperatur stark abhängig. Eine höhere Temperatur bedeutet eine niedrigere Reaktivität. An dieser Stelle, bei 9,8 m, ist der Zersetzung auch beendet.

Der Koks wird mit dem Kalkstein von oben in den Ofen geleitet und die Boudouard-Reaktion startet nach ca. 2,5 m. Am Ende der Boudouard-Zone bei 6,3 m beginnt die Verbrennung des Kokes. Die Koksverbrennung startet nach der Zersetzung. Das Gas hat am Ende der Boudouard-Zone mehr Energie als für die Boudouard-Reaktion notwendig ist. Nach der Zündung steigt die Temperatur des Kokes (hier nicht dargestellt) sehr schnell und erreicht ein Maximum von ca. 2040 °C bei 9,8 m.

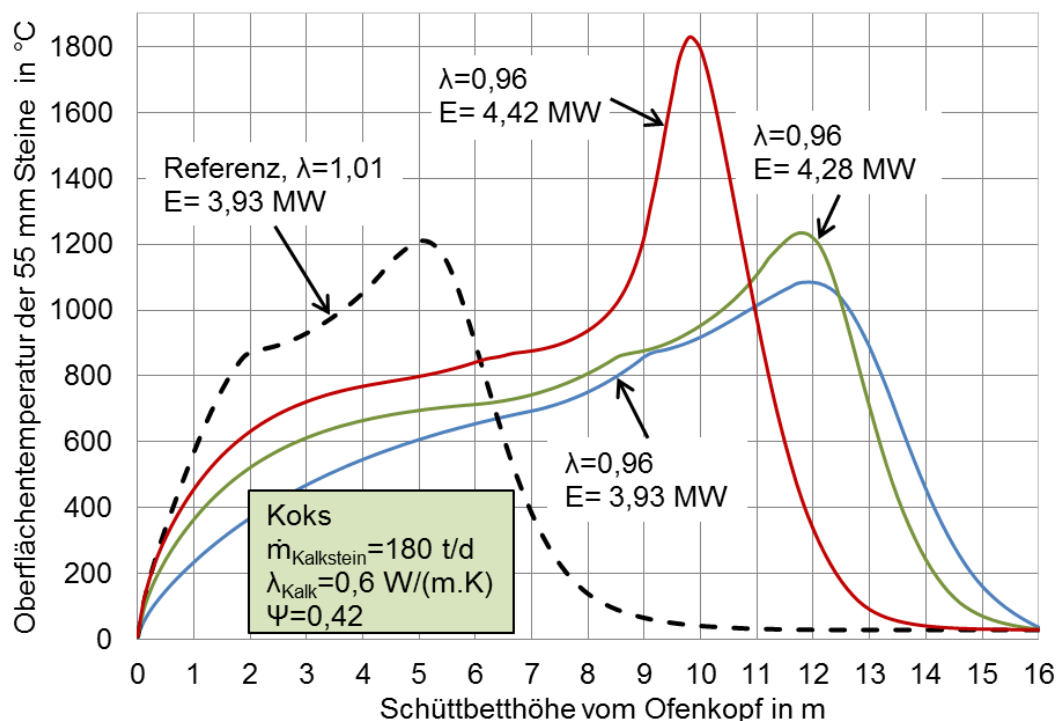


Abbildung 5-25: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf die Oberflächentemperatur der kleinsten 55 mm Steine.

Das Gas wird auf dem Weg nach oben sowohl durch die Verbrennung als auch durch die Wärmeübertragung durch die Steine schnell erwärmt. Nach Ende der Zersetzung bei ca. 9,8 m brennen immer noch ca. 31 % (bei Fall 4 sind nur 8%) der gesamten Koks menge und erwärmen die von unten zugeführte Kuhluf t auf ein Maximum von 1860 °C. In der Vorwärmzone werden der Kalkstein und der Koks erwärmt. Die Gastemperatur sinkt und das Gas verlässt das Schüttbett mit einer Temperatur von 151 °C.

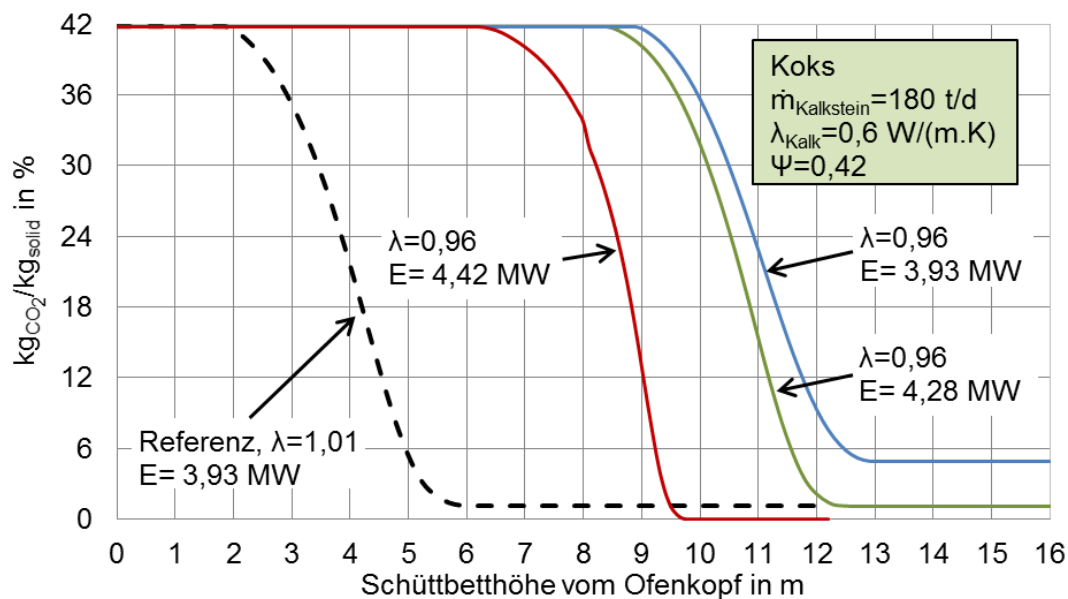


Abbildung 5-26: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den CO₂-Gehalt.

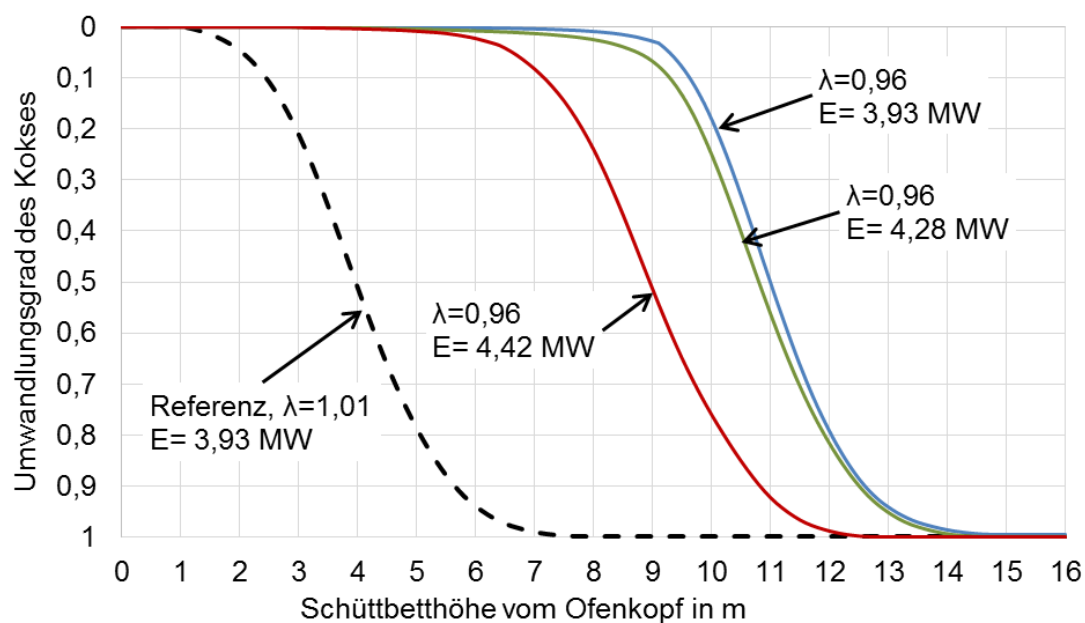


Abbildung 5-27: Einfluss der Energie- und Luftzufuhr auf den Umwandlungsgrad.

5.5 Einfluss der Herkunft des Kokes

Die Untersuchungen im Kapitel 6 haben gezeigt, dass Kokse unterschiedlicher Herkunft in ihrem Brennverhalten und ihrer Reaktivität voneinander abweichen. Der Abbrand von Koks wird sowohl von der Kinetik der chemischen Reaktion als auch von dem durch Diffusion bedingten Transport des Sauerstoffs bzw. Kohlendioxids an die Verbrennungsoberfläche gesteuert. Die Kinetik ist von der Temperatur abhängig. Die Diffusion hängt hingegen von der Temperatur, der Gasgeschwindigkeit und dem Partikeldurchmesser ab. Die Kinetik der Oxidation ist nur am Anfang im Temperaturbereich von 550 °C bis 850 °C von Bedeutung. Hingegen wird die Geschwindigkeit der Boudouard-Reaktion von der Kinetik gesteuert.

Bei überstöchiometrischer Fahrweise des Koksschachtofens spielt die Reaktivität des Kokes eine kleine Rolle, da die Temperaturen in der Vorwärmzone schnell ansteigen.

Bei unterstöchiometrischer Fahrweise des Koksschachtofens spielt die Herkunft des Kokes eine sehr wichtige Rolle, da die Temperaturen in der Vorwärmzone langsamer ansteigen und die Länge der Boudouard-Zone und somit die Position der Zersetzung und Verbrennungszone von der Kinetik des Kokes gesteuert wird. Zur Analyse des Einflusses der Herkunft des Kokes auf den Brennprozess von Kalkstein in einem mischgefeuerten Koksschachtofen bei unterstöchiometrischer Fahrweise wird der Fall 4 mit den Daten der Kokssorte 2 neu berechnet. In Abbildung 5-28 sind die mittleren Zersetzungsverläufe graphisch erfasst. Die Abbildung 5-29 zeigt die zugehörigen mittleren Umwandlungsverläufe des Kokes. Kokssorte 2 besitzt eine niedrigere Reaktivität als Kokssorte 1. Die Boudouard-Reaktion startet erst ca. 0,5 m tiefer und die Boudouard-Zone ist ca. 1,5 m länger. Die Verbrennungszone ist somit um ca. 2 m in Richtung Ofenboden verschoben. Die Verbrennung des Kokes ist erst bei 15,3 m beendet. Kommt in diesem Koksschachtofen unter der Bedingungen von Fall 4 eine Kokssorte, die mit dem Kohlendioxid langsamer als Kokssorte 1 bzw. Kokssorte 2 reagiert, zum Einsatz, wird diese Kokssorte innerhalb der 16 m Schüttung nicht vollständig verbrannt.

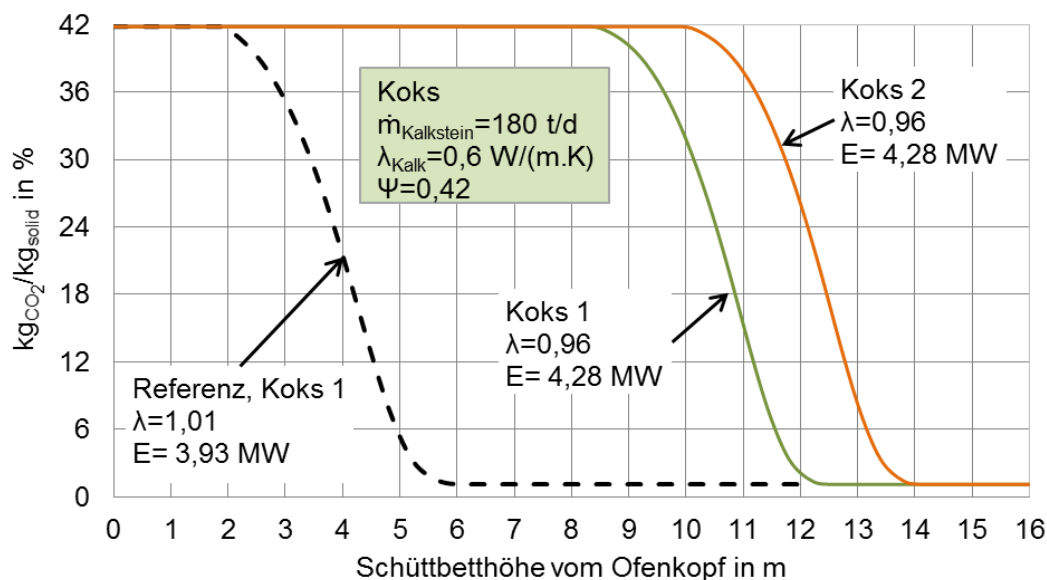


Abbildung 5-28: Einfluss der Herkunft des Kokes auf den CO_2 -Gehalt.

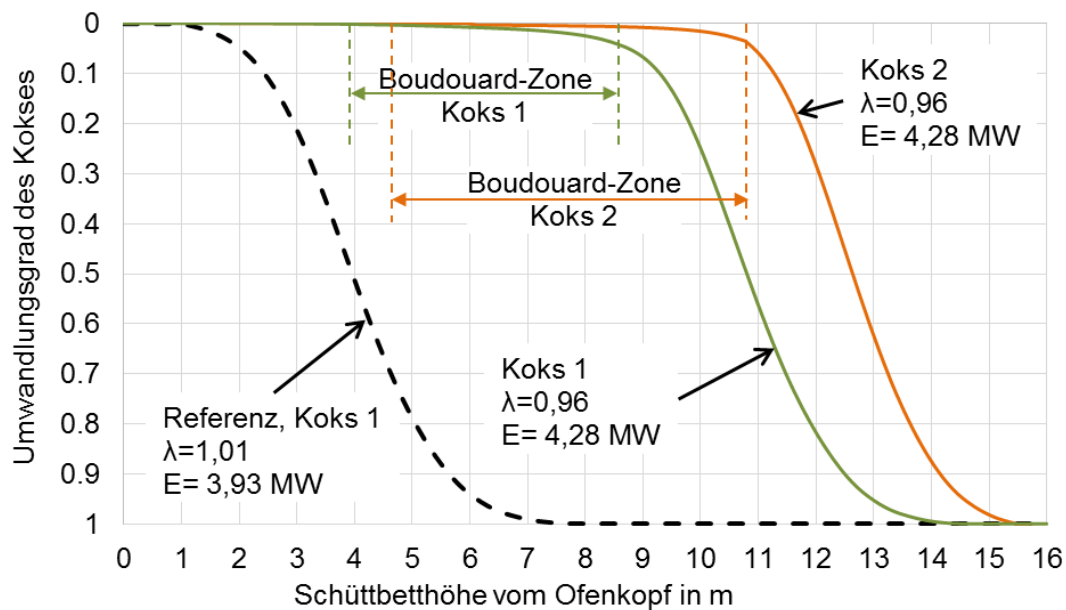


Abbildung 5-29: Einfluss der Herkunft des Kokses auf den Umwandlungsgrad.

5.6 Validierung mit Betriebsmessungen

Zur Validierung der Simulationsergebnisse wurden mehreren mischgefeuerten Normalschachtöfen aus der Praxis simuliert. Die berechneten Werte für die Abgastemperatur, Austragtemperatur, Rest-CO₂-Gehalt und Druckverlust aus den Simulationsergebnissen wurden mit dem jeweiligen gemessenen Wert verglichen. Die simulierten Öfen haben unterschiedliche Abmessungen, Durchsätze, Kalksteinzusammensetzungen und Brennstoffmengen. Die Simulationsergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten an den Öfen. In der Tabelle 11 werden die Daten aus den Simulationen von zwei Öfen als Beispiel mit den gemessenen Werten verglichen. Die Simulationsergebnisse geben jedoch etwa den Mittelwert aller Messergebnisse an. Der Prozess ist daher prinzipiell gut beschreibbar.

Tabelle 11: Vergleich der Simulationsergebnisse mit den gemessenen Daten.

		mischgefeuerten Normalschachtöfen 1		mischgefeuerten Normalschachtöfen 2	
Durchsatz des Kalksteineses	t/d	180		145	
Höhe des Schüttbettes	m	18		16	
Innerer Durchmesser	m	4		4	
		Simulation	Gemessen	Simulation	Gemessen
Rest-CO ₂ -Gehalt	%	0,1	0,3	0,1	0,5
Abgastemperatur	°C	146	142	132	129
Austragtemperatur	°C	35	37	30	32
Druckverlust	mbar	5	6	3	5
CO ₂ -Konzentration im Abgas	%	37,4	36,1	38,5	37,9

CO-Konzentration im Abgas	%	3	3,2	2,4	2,8
O ₂ -Konzentration im Abgas	%	0	1,1	0	1,2

5.7 Schlussfolgerungen

Um den Einfluss der Art des Festbrennstoffes und der Prozessbedingungen auf die Qualität sowie den Energieverbrauch beim Brennen von Kalk in mischgefeuerten Normalschachtöfen wurde ein mathematisches Modell zur Beschreibung und Simulation des Kalzinierungsprozesses von Polydispersen-Schüttungen in mischgefeuerten Kalkschachtöfen vorgestellt. Das Modell besteht im Wesentlichen aus einem System von gewöhnlichen Differenzialgleichungen, die auf Energie- und Massenbilanzen beruhen, gekoppelt mit diskreten Zersetzungsmodell basierend auf dem Kern-Schale-Modell und zwei Verbrennungsmodelle basierend auf dem Kern-Schale-Modell und dem Porenmodell. Somit wurden die axialen Temperaturprofile des Gases, die Oberflächen- und Kerntemperaturen von Stein und Koks, die Kalksteinzersetzung und der Umwandlungsgrad von Koks berechnet. Auf dieser Grundlage werden der spezifische Energiebedarf, der verbleibende CO₂-Gehalt, die Austrittstemperatur des Kalks, die Temperatur des Rauchgases, der Druckabfall und die Wärmeverluste durch die Wand berechnet. Es wurde festgestellt, dass die Oberflächentemperatur der Steine während der Zersetzungsphase unabhängig von ihrer Größe war. Die Kerntemperaturen der verschiedenen Partikelklassen unterscheiden sich jedoch erheblich voneinander. Es wurde festgestellt, dass die großen Teilchen eine unvollständige Zersetzung aufwiesen.

Bei einem Luftüberschuss von 1,01 beträgt die Länge der Verbrennungszone 7 m und ist damit etwa 2,5 m länger als die Zersetzungszone. Auf dem Weg nach unten steigen der Sauerstoffpartialdruck im Gas und die Dicke der durch die fortschreitende Verbrennung entstehenden Ascheschicht. Durch die niedrige Wärmeleitfähigkeit der Asche von 0,35 W/m/K besteht eine sehr hohe Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern des Kokes. Diese Temperaturdifferenz ist höher je höher der Abbrandgrad bzw. je dicker die Ascheschicht der Partikel ist. Nach der Zersetzung brennen noch ca. 8% der Gesamtmenge an Koks und erwärmt die von unten zugeführte Kühlluft.

Aufgrund der Zufuhr von zusätzlichem Luftvolumen zum Ofen wurde ein Anstieg der Verbrennungsrate zusammen mit einer Verschiebung der Verbrennung und der damit verbundenen Zersetzungszone nach oben beobachtet. Dies wird auf den Anstieg sowohl des Partialdrucks des Sauerstoffs im Gas als auch der Gasgeschwindigkeit selbst zurückgeführt. Die Temperatur des Abgases steigt deutlich an und damit der damit verbundene Energieverlust. Der Rest-CO₂-Gehalt steigt an. Um den Rest-CO₂-Gehalt zu verringern, müssen die Energieversorgung und das Luftvolumen erhöht werden, um die Maximaltemperaturen im Ofen zu erhöhen. In diesem Fall beginnt die Koksverbrennung in der Nähe des Steinniveaus und die Maximaltemperaturen werden in Richtung der Oberseite des Ofens verschoben. Die Abgastemperatur steigt erheblich an.

Bei einem Luftüberschuss von 0,96 wurde eine Verschiebung der Verbrennung und der damit verbundenen Zersetzungszone nach unten beobachtet. Diese führt zu einem höheren Energieverlust durch die Ofenwand. Infolge der Boudouard-Reaktion enthält das Abgas Kohlenmonoxid, was weitere Energieverluste bedeutet. Der Rest-CO₂-Gehalt steigt an. Um den Rest-CO₂-Gehalt zu verringern, müssen der Energiezufuhr und das Luftvolumen erhöht werden. Je höher der Energiezufuhr ist desto mehr Koks nach Ende der Zersetzung brennet. Die Maximaltemperaturen im Ofen steigen an.

Forschungsstelle 2:

6. Aufbau CARS-Messung (AS 1)

In einem ersten Arbeitsschritt war ein vorhandener Rohrofen umzubauen. Dieser Rohrofen ist gekennzeichnet durch ein durchgehendes vertikal angeordnetes Edelstahlrohr, welches von außen elektrisch beheizt wird (Abbildung 6-1). Um die im Forschungsantrag beschriebene CARS-Messtechnik einsetzen zu können, müssen in der Mitte des Edelstahlrohres Fenster angebracht werden, die den Einsatz der vorgesehenen Messtechnik ermöglichen. Die Abbildung 6-2 zeigt die Fensteröffnungen mit den für die Messung erforderlichen Maßen.

Zunächst sollte der Umbau in Eigenleistung des Institutes am vorhandenen Rohrofen vorgenommen werden. Dazu wurde ein Umbaukonzept erarbeitet, welches mit verschiedenen Fachabteilungen diskutiert wurde. Im Ergebnis gab es bezüglich des Umbaus vor allem sicherheitstechnische Bedenken der Abteilung Arbeitssicherheit, die von einer Eigenleistung abrieten, da die derzeitigen gültigen Anforderungen der Maschinenrichtlinie nur von zertifizierten Firmen umgesetzt werden können. Dazu gehört auch die Notwendigkeit einer CE-Zertifizierung für den Ofen.

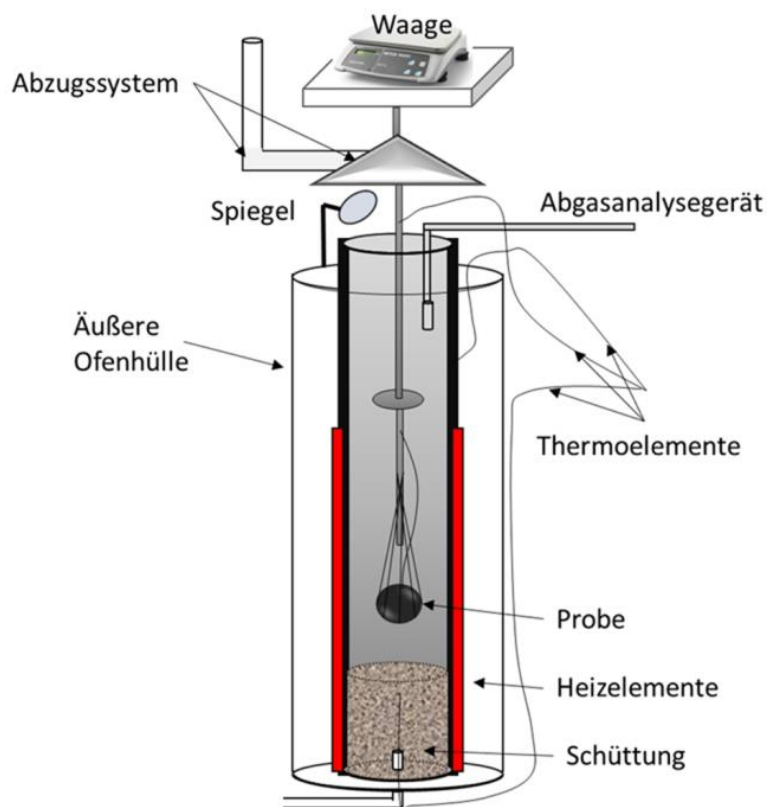
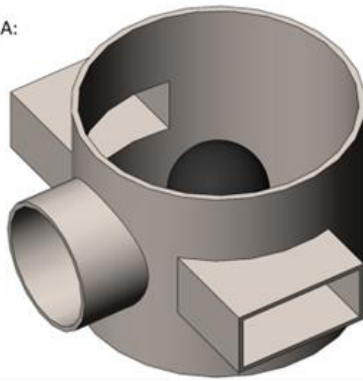


Abbildung 6-1: Rohrofen mit einem vertikal durchgehenden Rohr.

Teilzeichnung A:



Messöffnungen sind nach außen zu führen. Jede Messöffnung ist mit einem thermisch entkoppelten Schauglas zu verschließen.

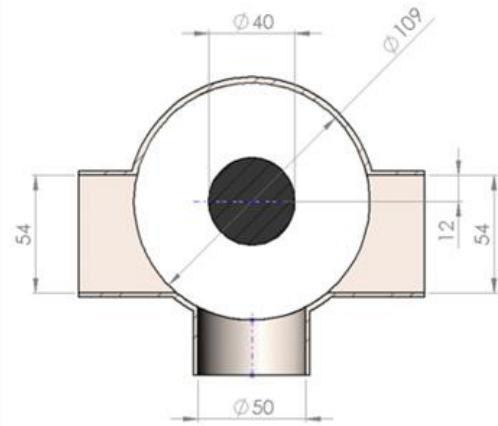


Abbildung 6-2: Erforderliche Fensteröffnungen in der Rohrmitte

Im Ergebnis aller Sondierungen wurde die Notwendigkeit der Neubeschaffung eines „Rohrofens in Sonderbauweise“ durch eine Fachfirma herausgearbeitet. Sondierungen am Markt ergaben, dass es Fachfirmen mit entsprechender Fachkompetenz am Markt gibt. Im ersten Arbeitsschritt wurde daher das neue Ofenkonzept erarbeitet und der Bau eines „Rohrofens in Sonderbauweise“ öffentlich ausgeschrieben. Dieser Ofen wurde anschliessend geliefert und in Betrieb genommen. Dieser neue Ofen hat etwa 40000 Euro gekostet und wurde aus eigenen Mitteln finanziert, um dieses Forschungsvorhaben durchführen zu können. Die notwendige Auslegung dieses Ofens hat unvorhergesehen Kapazität benötigt und zu einer kostenneutralen Verlängerung der Bearbeitungszeit geführt. Daher konnten nicht so viele Koksproben untersucht werden wie ursprünglich vorgesehen.

Die Abbildung 6-3 zeigt eine Skizze des Ofens mit der Lage der optischen Zugänge. Die Abbildung 6-4 zeigt den in Betrieb genommenen Ofen in Sonderbauweise und Fotoaufnahmen vom Koksartikel während des Versuches.

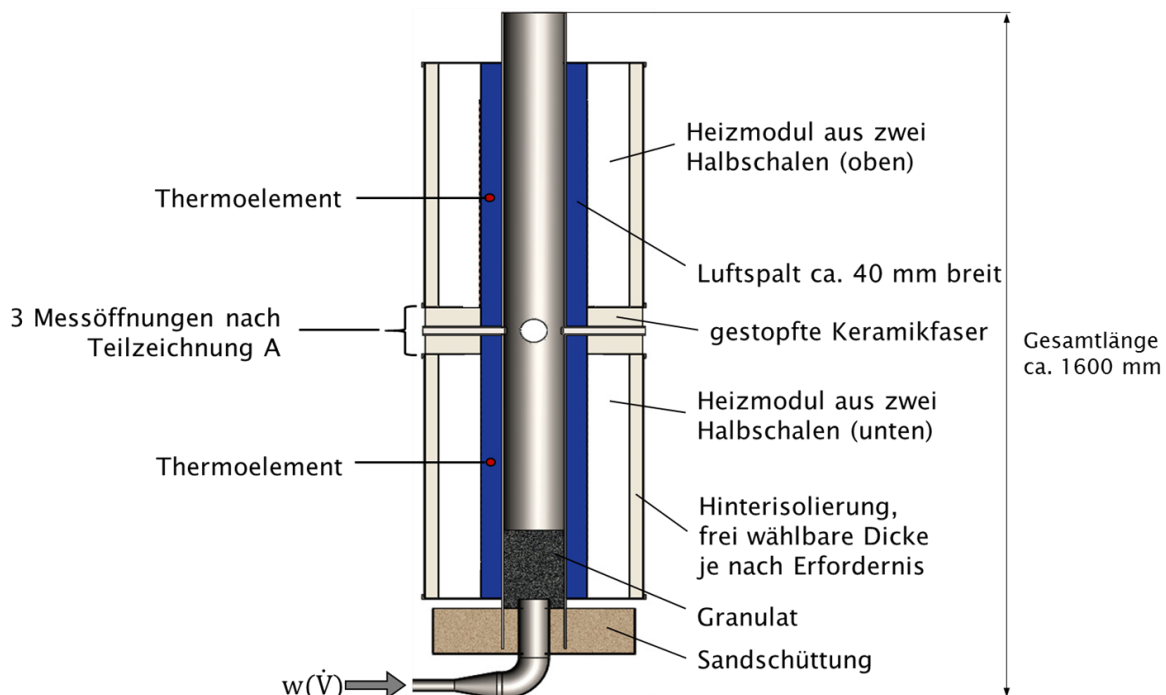


Abbildung 6-3: Prinzipskizze des ausgeschriebenen Rohrofens in Sonderbauweise.

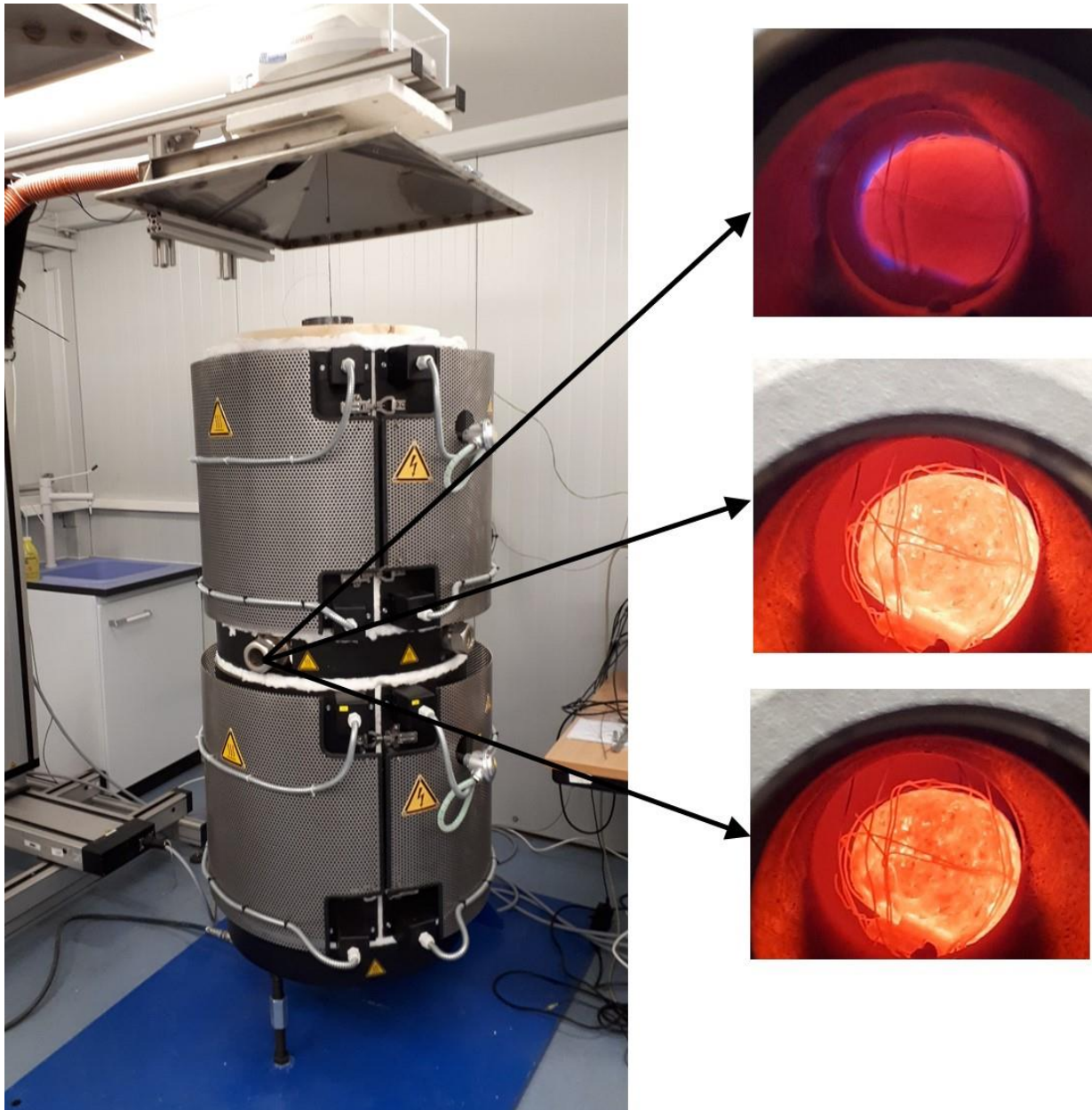


Abbildung 6-4: Der Ofen in Sonderbauweise und Fotoaufnahmen vom Kokspartikel während des Versuches.

Das CARS-Verfahren ist zur lokal- und zeitaufgelösten Temperaturmessung sowie zur Konzentrationsbestimmung von wenigen, ausgewählten Spezies einsetzbar und für den Einsatz in schwer zugänglichen Verbrennungssystemen wohletabliert. Durch den gerichteten, laserähnlichen Charakter des Signals und die Detektion der gegenüber den Anregungslasern spektral blauverschobenen anti-Stokes Strahlung ist die CARS-Technik auch für einen Einsatz beispielsweise in stark rußenden Umgebungen und in unmittelbarer Nähe zu sehr heißen Oberflächen gut geeignet. Aufgrund des speziellen Anregungsprozesses ist beim CARS-Verfahren das detektierte Signal um mehrere Größenordnungen stärker als bei der linearen Raman-Streuung. Bei der CARS-Spektroskopie wird zur Temperatur- und Konzentrationsbestimmung die Verteilung der Gasmoleküle im Messvolumen bezüglich ihrer Vibrations- bzw. Rotationszustände bestimmt, die im thermodynamischen Gleichgewicht durch die Boltzmann-Verteilung gegeben ist. Zur Messung der Konzentration der angeregten Spezies

kann die Intensität des CARS-Signals verwendet werden. Aufgrund des räumlich gerichteten Charakters des Messsignals werden bei der CARS-Spektroskopie sehr hohe Signalstärken detektiert, so dass eine Messwertbestimmung aus Einzelpulsspektren selbst bei sehr hohen Temperaturen bis weit über 2000K möglich ist. Für den Anregungsprozess werden die Laserstrahlen in einem gemeinsamen Punkt fokussiert. Durch die Wechselwirkung der Laserstrahlung mit den Gasmolekülen entsteht das CARS-Signal. Dabei definiert der Überlapp der Laserstrahlen das Messvolumen wobei sich typischerweise ein zylinderförmiges Messvolumen mit einer Länge von etwa 1 mm und einem Durchmesser von etwa 0,1 mm ergibt. Die zeitliche Auflösung der Technik resultiert aus der Pulsdauer der Anregungslaser typischerweise zu etwa 10ns. Das entstandene Signal wird als Strahl aus dem Messvolumen emittiert und mittels eines Spektrometers spektral zerlegt und mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Durch den gerichteten Charakter des CARS-Signals sind nur zwei kleine, in Flucht liegende, optische Zugänge zum Messobjekt nötig.

Für die CARS-Messung wird ein Pumplaser (532 nm) verwendet, um die N₂- und CO-Moleküle zu einem höheren virtuellen Schwingungsenergiezustand anzuregen. Das Spektrum des Breitband-Farbstofflasers deckt dabei den Bereich zwischen 596 und 608 nm ab, was ausreicht um sowohl CO, als auch N₂ anzuregen.

Ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser liefert Pump- und Probestrahlen für den CARS-Aufbau. Der Stokes-Strahl wird von einem Breitband-Farbstofflaser erzeugt, dessen Farbstofflösung Rhodamin B, gelöst in Ethanol, ist. Die Justierung der Farbstofflaserlösung ermöglicht die gleichzeitige CARS-Spektroskopie für N₂ und CO.

Abbildung 6-5 ist das Schema der kohärenten Anti-Stokes-Raman-Streuanordnung. Pump-, Sonden- und Stokes-Strahlen werden mit Hilfe eines Satzes von Spiegeln, Strahlteilern und Dichroiten ausgerichtet und überlagert. Das Probevolumen wird durch Fokussierung von drei Strahlen innerhalb des Ofens neben dem Kokspartikel gebildet. Der Winkel, unter dem jeder Strahl in das Probevolumen eintritt, muss spezifiziert werden, damit der CARS-Prozess stattfindet. Der Abstand zwischen den Zentren der Pump- und Sondenstrahlen soll 20 mm betragen, um genug Platz für den Durchgang durch die optischen Zugänge zu gewährleisten. In Abbildung 6-6 sind alle drei Strahlen mit ihren berechneten relativen Abständen dargestellt.

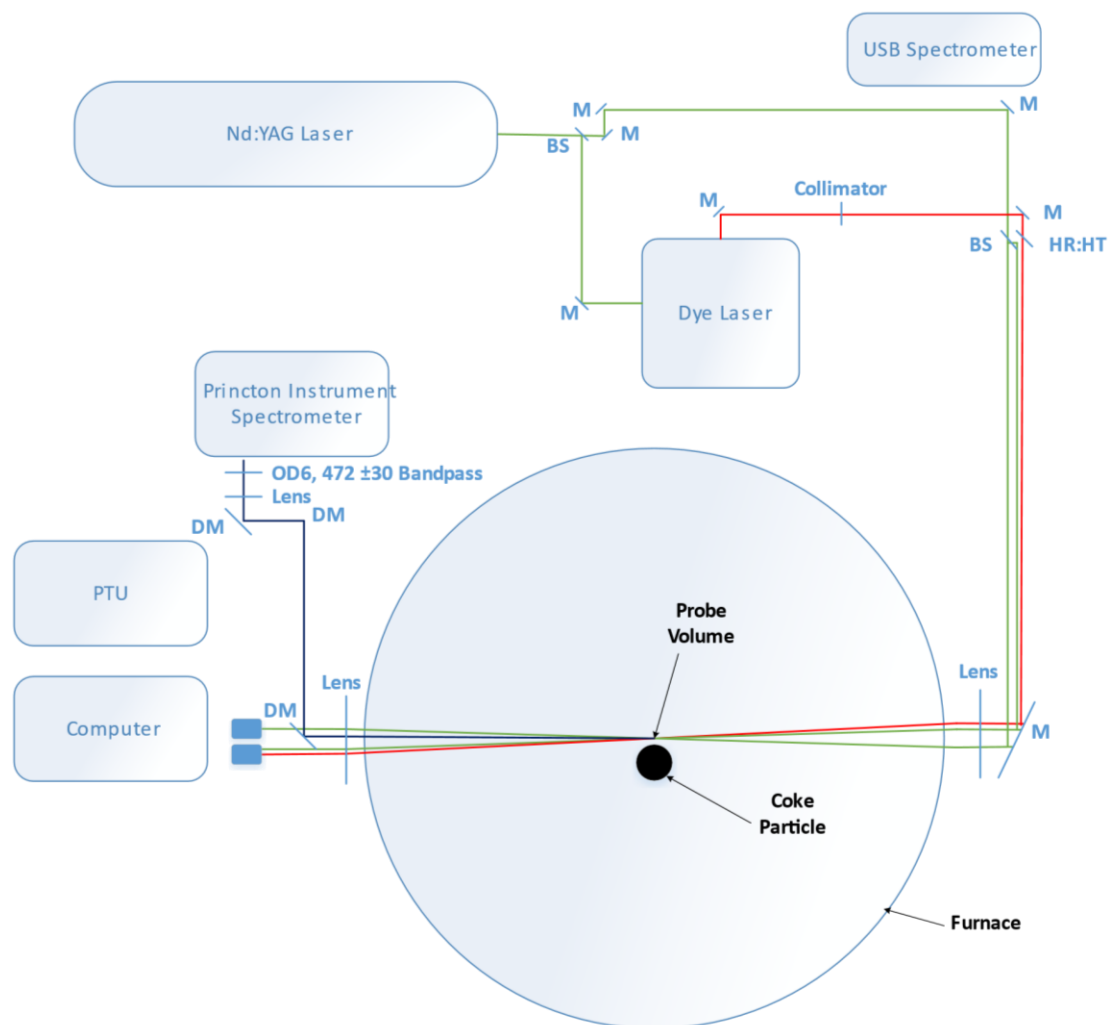


Abbildung 6-5: Schematische Darstellung des Aufbaus der CARS-Spektroskopie.

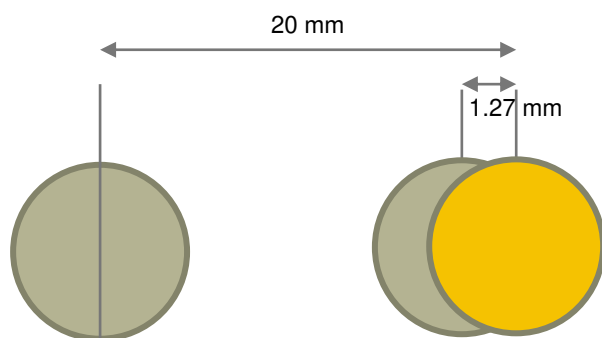


Abbildung 6-6: Pump- (grün), Sonden- (grün) und Stokes-Strahlen (orange).

Abbildung 6-7 ist eine Weitwinkelansicht des gesamten CARS-Aufbaus, wobei die Hauptausrüstung nummeriert ist. Die Ausrüstung und eine kurze Beschreibung sind wie folgt (entsprechend den Nummern in Abbildung 6-7):

1- Nd:YAG-Laser, erzeugt 532 nm Pump- und Sondenlaserstrahlen.

2- Breitband-Farbstofflaser, erzeugt einen Laserstrahl

3- Bildgebender Spektrograph Acton 2300i. Dieses Spektrometer wird zur Aufnahme des CARS-Signalspektrums verwendet.

4- Diodenlaser, dieser Diodenlaser stellt einen Oszillator für den Nd:YAG-Laser zur Verfügung und dient dazu, dessen Bandbreite weiter zu verkleinern.

5- USB-Spektrometer, dieses Spektrometer wird zur ständigen Überwachung des Farbstofflaserspektrums während des gesamten Experiments eingesetzt.

6- Die programmierbare Zeitsteuereinheit (PTU) wird durch den Q-Switch des Nd:YAG-Lasers getriggert. Dann triggert PTU die am Spektrometer installierte Kamera, um das CARS-Spektrum aufzuzeichnen.

7- PC zur Erfassung und Verarbeitung der Daten. Alle Benutzerschnittstellen einschließlich Davis (für das Spektrometer), Pylon Viewer (für die Basler-Kamera) und BWTEK (für das USB-Spektrometer) sind auf diesem Hochleistungs-PC installiert.

8- Digitales Oszilloskop

9- Die Basler-Kamera wird zur kontinuierlichen Überwachung und Korrektur der vertikalen Position des Koksteilchens verwendet

10- Elektrischer Ofen mit seinen optischen Achsen

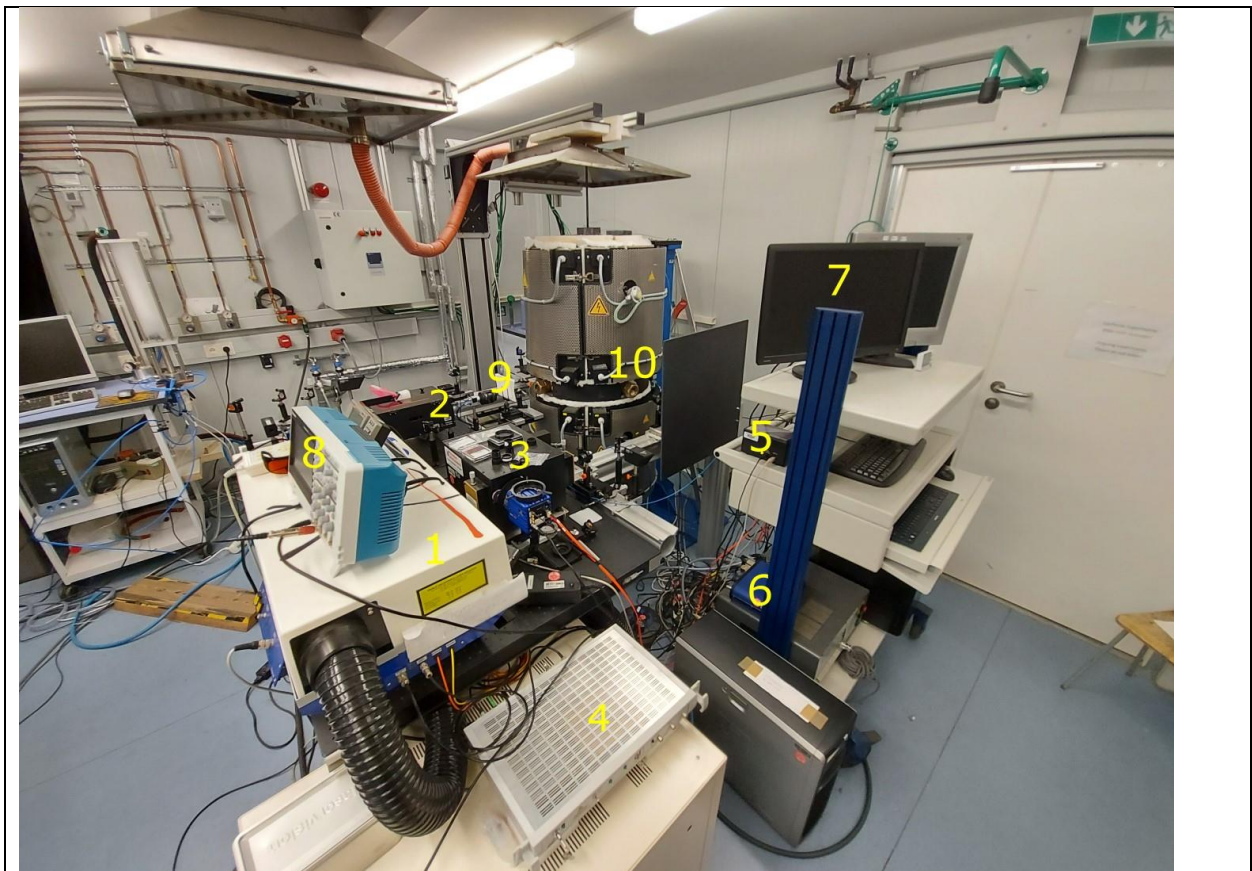


Abbildung 6-7: Weitwinkelansicht des CARS-Versuchsaufbaus

Abbildung 6-8 ist ein Bild der Strahlpräparationsseite des experimentellen Aufbaus. Der Kasten mit dem roten Gehäuse und den Zirkulationsrohren ist der Farbstofflaser. Sowohl Farbstofflaser- als auch Nd:YAG-Laserstrahlen werden auf die Aluminiumschiene gerichtet und dann nahe an die optische Achse des Ofens gedreht. Dort wird der Nd:YAG-Laserstrahl mit Hilfe eines 50:50-Strahlteilers in zwei Strahlen geteilt, um die so genannten Pump- und Sondenstrahlen bereitzustellen.



Abbildung 6-8: Strahlvorbereitungsseite des CARS-Versuchsaufbaus

Abbildung 6-9 illustriert die Detektionsseite des CARS-Versuchsaufbaus. Eine planar-konvexe Linse mit 500 mm Brennweite wird verwendet, um das divergierende CARS-Signal zu erfassen, das das Sondenvolumen im Ofen verlässt. Wie in dieser Abbildung dargestellt, werden drei Reinigungs-Hochpass-Spiegel auf den Weg des CARS-Strahls zum Spalt des Spektrometers gebracht. Vor dem Spalt wird eine Linse mit 75 mm Brennweite installiert, um den CARS-Strahl auf den 50 μm -Spalt zu fokussieren. Zu guter Letzt wird auf der letzten Fokussierlinse ein Bandpassfilter mit einer Bandbreite von 30 nm bei 472 nm zentriert, um zu verhindern, dass ein anderer Laserstrahl als der CARS-Strahl in das Spektrometer eintritt; dies ist absolut notwendig, um die Hochenergie-Pumpe, Sonde und Stokes-Strahlen nicht in das Spektrometer eintreten zu lassen.



Abbildung 6-9: Strahlerfassungsseite des CARS-Versuchsaufbaus

Wie in Abbildung 6-10 wird die Farbstofflaserkonzentration so eingestellt, dass 602 nm die Spitzenintensität des Spektrums ist. Durch Verdünnung der Lösung wird die Spitzenintensität des Farbstofflaserpektrums auf niedrigere Wellenlängen gebracht.

Da die Stickstoffkonzentration wesentlich höher als die CO-Konzentration ist, wird die Wellenlänge der maximalen Intensität auf 602 nm eingestellt, was zur Anregung von CO-Molekülen erforderlich ist. Abbildung 6-11 zeigt das endgültige Spektrum des Farbstofflasers, mit dem sowohl Stickstoff- als auch Kohlenmonoxidmoleküle angeregt werden.

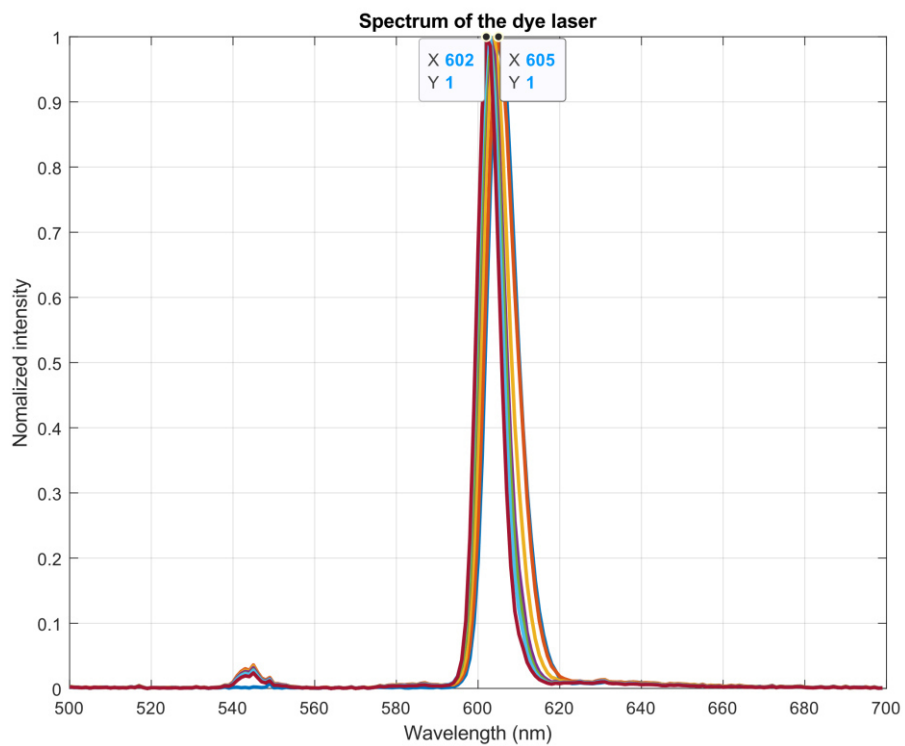


Abbildung 6-10: Änderung des Farbstofflaserspektrums mit der Konzentration der Farbstofflösung.

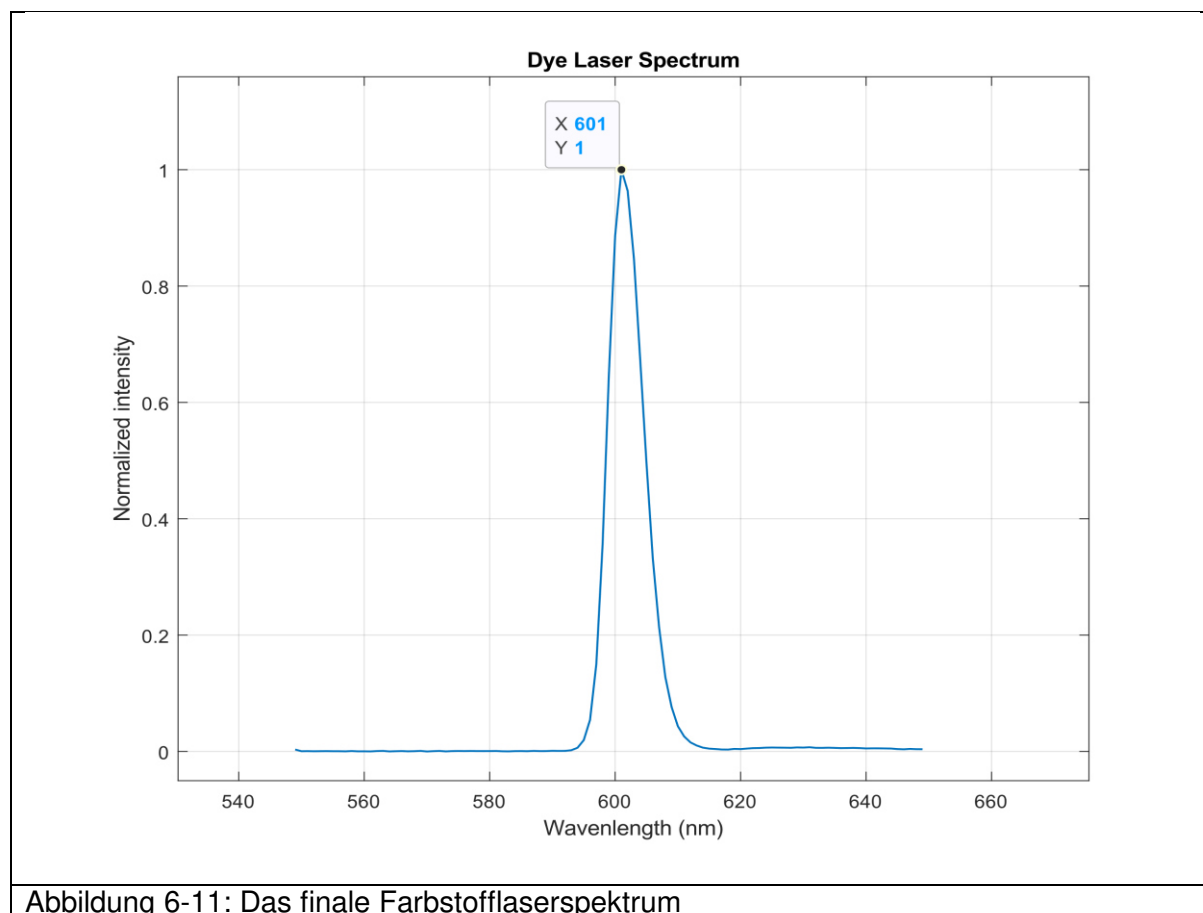


Abbildung 6-11: Das finale Farbstofflaserspektrum

Aufnahme des CARS-Spektrums ohne Kokspartikel

Um sicherzustellen, dass die Intensität des CARS-Signals in einem akzeptablen Bereich bleibt, werden CARS-Spektren zunächst in einem leeren Bereich aufgenommen. Abbildung 6-12 zeigt die aufgezeichneten CARS-Spektren bei vier verschiedenen Temperaturen. Das Auftreten von Rotationsmerkmalen auf der linken Schulter des Spektrums und die Verbreiterung des Signals werden beobachtet, wie durch den Temperaturanstieg erwartet. Außerdem werden die Laserenergien für den Fall von 464 K von insgesamt 50 mJ auf 70 mJ (Stokes-Strahl+Pumpstrahl+Sondenstrahl) geändert; dies hat keine spürbare Veränderung des CARS-Spektrums zur Folge.

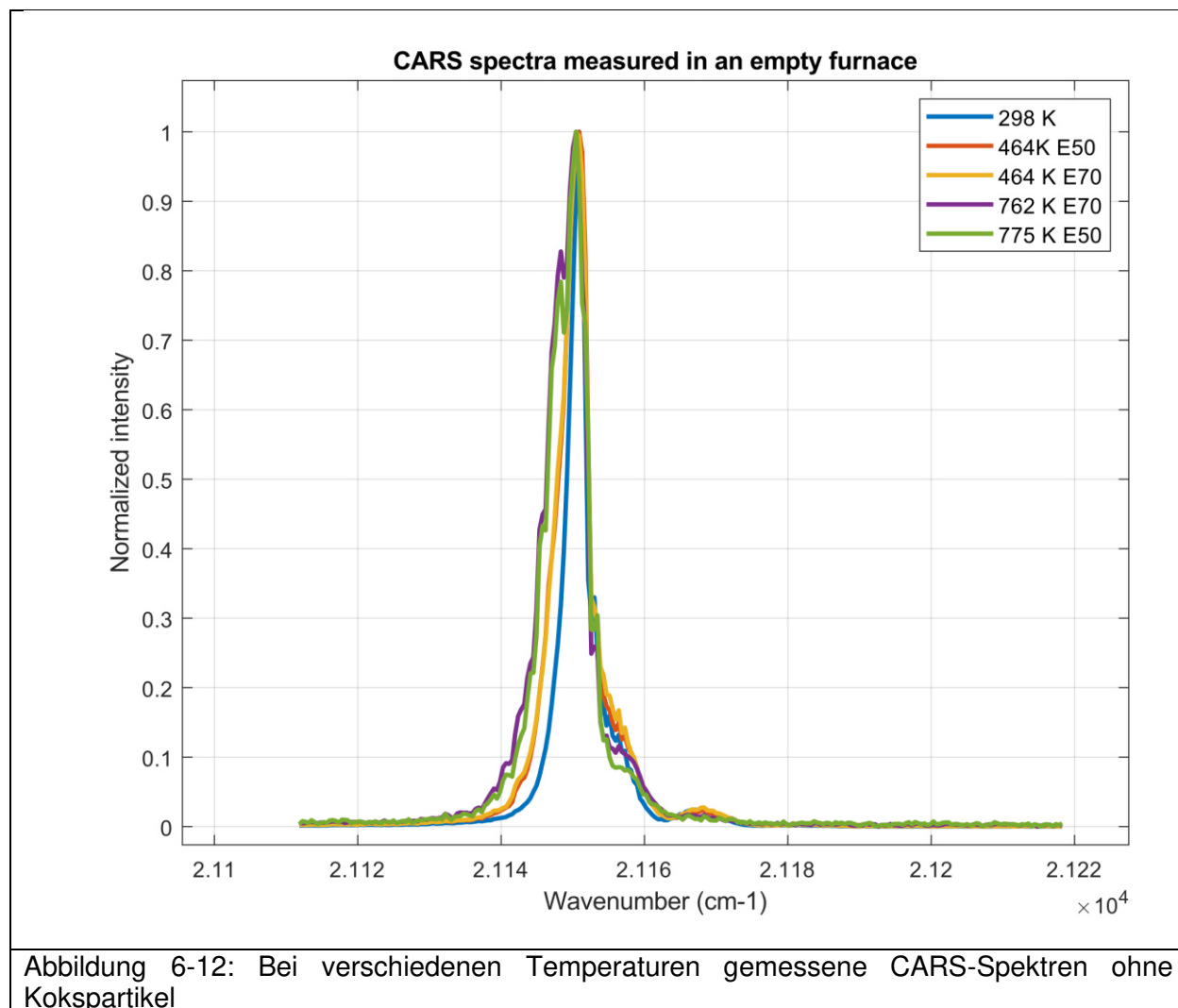


Abbildung 6-13 zeigt ein Bild, das von einer Farbkamera (LaVision E-Lite) aufgenommen wurde, die auf der Oberseite des Ofens installiert ist. Diese Farbkamera wird verwendet, um den Abstand zwischen dem Volumen der Lasersonde und der Koksoberfläche genau zu messen. Diese Kamera ermöglicht es uns, die Position des Probevolumens relativ zum Koksteilchen genau zu visualisieren. Eine monochrome Basler-Kamera konnte das Bild nicht erfassen, da der Intensitätsunterschied zwischen Laserlinien und Hintergrund innerhalb der Rauschgrenze der Basler-Kamera lag.

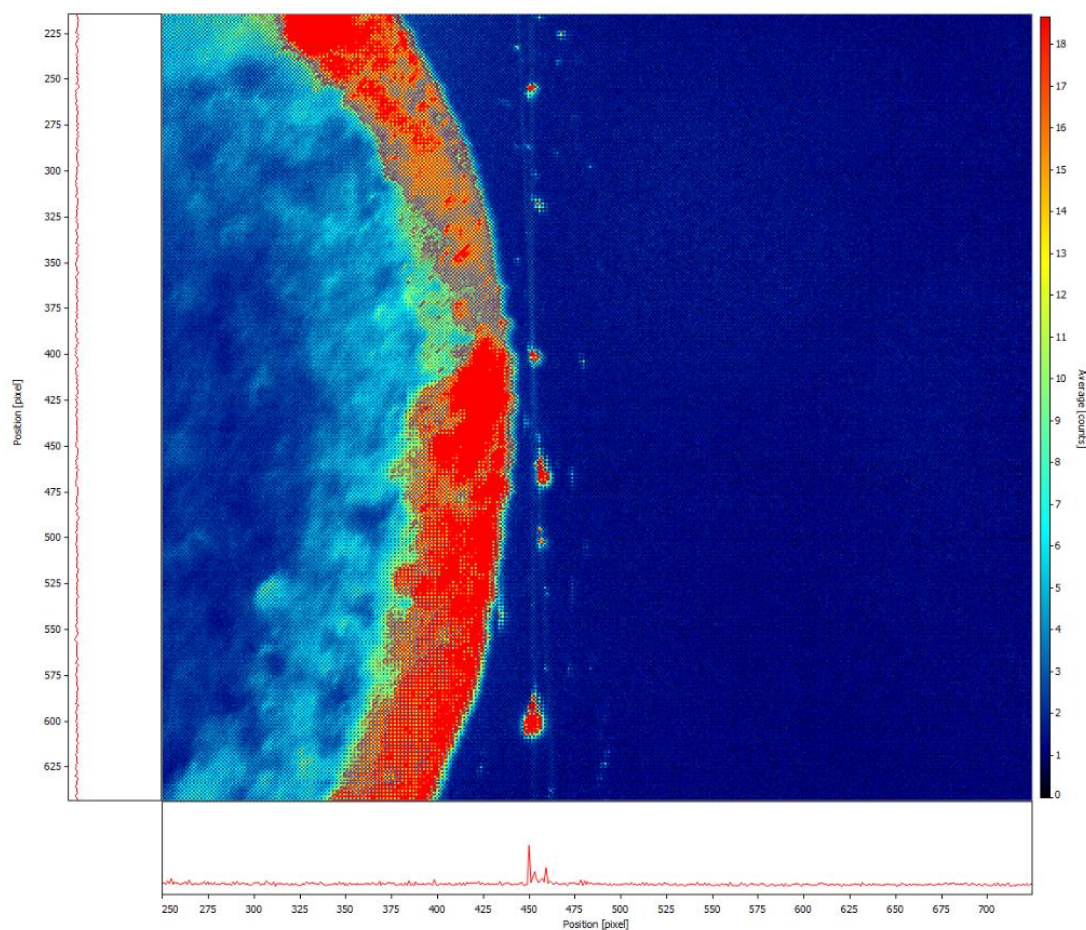


Abbildung 6-13: Laserlinien neben dem Kokspartikel.

Eine monochromatische Basler-Kamera ist vor dem seitlichen optischen Zugang des Ofens installiert. Aufgrund der thermischen Ausdehnung des Stabes, der das Kokspartikel hält, verändert sich die Position des Partikels mit der Zeit. Die relative Position des Probevolumens und des Kokspartikels muss jedoch unverändert bleiben. Um optisch die Position des Kokspartikels zu erfassen, ist die Basler-Kamera mit einem 55 mm Nikon-Objektiv ausgestattet. Außerdem wird eine Lampe verwendet, um die Szene sowohl bei Aufnahmen mit der Farbkamera von oben als auch bei Aufnahmen mit der monochromatischen Basler-Kamera von der Seite zu beleuchten. Wenn jedoch die Verbrennung beginnt und die Partikel zu glühen beginnen, wird die Lampe nicht mehr benötigt; in diesem Fall muss die Belichtungszeit der Kamera verringert werden, um eine langfristige Sättigung des Sensors zu vermeiden. Das Objektiv der Basler-Kamera muss immer blockiert sein, wenn der Laser läuft, da die hochintensive Streuung den Kamerachip beschädigen kann.

Durch die von dieser Kamera live aufgezeichneten Bilder (Abbildung 6-14) wird die Position des Kokspartikels kontrolliert und während des gesamten Experiments konstant gehalten.

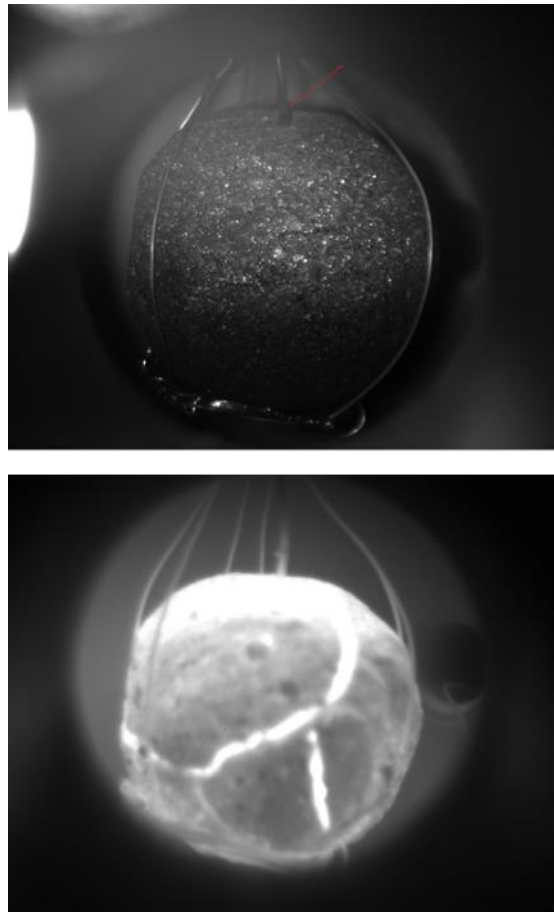


Abbildung 6-14: Kokspartikel von der Seite. Das obere Bild ist bei Raumtemperatur. Das untere Bild wurde aufgenommen, wenn die Kerntemperatur des Kokses etwa 1000 K hat.

Testprotokoll

Um jedes Experiment erfolgreich durchführen zu können, müssen mehrere wichtige Schritte unternommen werden. Das folgende Protokoll listet alle notwendigen Schritte auf.

- 1- Ausrichtung des CARS-Aufbaus; die Summe der Pixel-Intensitäten muss etwa 70.000 Counts betragen. Die entsprechende Spitzenpixelintensität sollte etwa 1500 Counts betragen. (Entfernung von Linsen mit 500 mm Brennweite und Überprüfung, ob die Ausrichtung relativ zu den optischen Zugängen korrekt ist). Bei allen Schritten muss sich das Quarzglasfenster auf den Röhren befinden. Kontrollieren Sie das gesamte System auf Strahlablösungen, beschädigte Spiegel usw. Endgültige Strahlprofile (Fotopapier) und Energie (Energemonitor) aufzeichnen.
- 2- Überprüfung, ob das Farbstofflaserspektrum für die CARS-Spektroskopie geeignet ist (Kontinuierliche Überwachung des Farbstofflaserspektrums mit dem USB-Spektrometer.
- 3- Aufnahme des Argon-Spektrums, wobei sichergestellt wird, dass sich das Probenvolumen direkt in der Mitte des Ar-Zufuhrrohrs befindet und der Ar-Fluss hoch genug ist, um jede Möglichkeit des Vorhandenseins von N₂ auszuschließen.

4- Auffinden der Position des Probevolumens entlang der optischen Achse relativ zu einer bekannten Stelle im Arbeitsrohr, z.B. der Verbindungsstelle zwischen Arbeitsrohr und senkrechtem optischen Zugang, mit Hilfe einer Farbkamera, die über dem Ofen installiert ist. Referenz derselben Stelle mit Webcam

5- Setzen einer vertikalen Referenz mit einer Webcam zur Überwachung der Partikelhöhe und -position entlang der optischen Achse.

6- Bohren eines Lochs (0,7 mm) auf der Oberfläche der verschiedenen Kokspartikel zur Messung der Kerntemperatur.

7- Einsetzen des Thermoelements in das gebohrte Loch und Trennen des Thermoelements. Den Kokskäfig an das Ende des Stahlstabes binden. Sicherstellen, dass sich der Stab nicht bewegt. Stellen Sie auch sicher, dass der Käfig den freien Weg der Strahlen und des Probevolumens zur Oberfläche des Kokses nicht behindert.

8- Richten Sie den Diodenlaser mit Pumpe und Sonde auf einer Art praktischer Klapphalterung aus, so dass er leicht und schnell in Position gebracht werden kann. Dies dient zur Überprüfung der Position des Kokspartikels in Richtung der optischen Querachse. Verwenden Sie zunächst die Basler Kamera, um das Partikel in die richtige optische Achse und vertikale Position zu bringen. Dann muss das Partikel schrittweise bewegt werden, bis es zuerst beginnt, die Übertragung des Diodenlaserstrahls zu stören; dann sollte es in diesem Moment um 500 Mikrometer zurückbewegt werden, um den Strahl freizugeben.

9- Das Partikel darf niemals mit dem Probevolumen kollidieren, da dies die Ascheschicht zerstört.

10- Zeichnen Sie eine Raumtemperaturreferenz auf, notieren Sie die Temperatur (Thermoelement) und eventuell den Luftdruck.

11- Achten Sie auf die Synchronisierung des Labview-Thermoelement-Schnittstellenrechners und den Zeitstempel in den CARS-Aufzeichnungen.

12- Aufnahme des CARS-Spektrums alle 10 Minuten bis zur 40. Minute; danach alle 3 Minuten bis etwa zur 70. Minute.

13- Behalten Sie immer ein Auge auf die Höhe des von der Webcam aufgenommenen Partikels; so dass der Partikel immer wieder auf seine ursprüngliche Höhe (und auch die Ausgangsposition entlang der optischen Achse) zurückgebracht werden kann.

14- Überwachen Sie die Laserenergie so oft wie praktisch möglich.

15- Eine Änderung der Koksposition entlang der optischen Querachse kann das Signal blockieren oder das Probevolumen weiter von der Koksoberfläche entfernen. Daher muss vor jeder Aufzeichnung der Diodenlaser verwendet werden, um die ursprüngliche Position des Koksteilchens entlang der optischen Querachse wiederherzustellen.

Die Position des Kokspartikels wird mit Hilfe einer Basler-Kamera unabhängig von den thermischen Ausdehnungen konstant gehalten. Die thematischen Ausdehnungen verändern

jedoch die Höhe des Ofens. Daher muss die Höhe der Laserstrahlen entsprechend verändert werden, um ein Strahlclipping zu verhindern.

Die für verschiedene Kerntemperaturen aufgenommenen CARS-Spektren sind in Abbildung 7-9 dargestellt. Das Probevolumen befindet sich in einem Abstand von 500 μm von der Koksoberfläche. Die Synthese des CARS-Spektrums und sein Vergleich mit dem durch das Experiment gemessenen ermöglicht die Berechnung des N_2/CO -Konzentrationsverhältnisses und der Gastemperatur am Ort des Probevolumens.

Abbildung 6-15 stellt ein einzelnes CARS-Signal dar, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. An seiner linken Schulter sind Rotationsmerkmale des Spektrums zu erkennen.

Die Verbreiterung des CARS-Spektrums von einer niedrigen Temperatur auf eine hohe Temperatur ist in Abbildung 6-16 zu sehen.

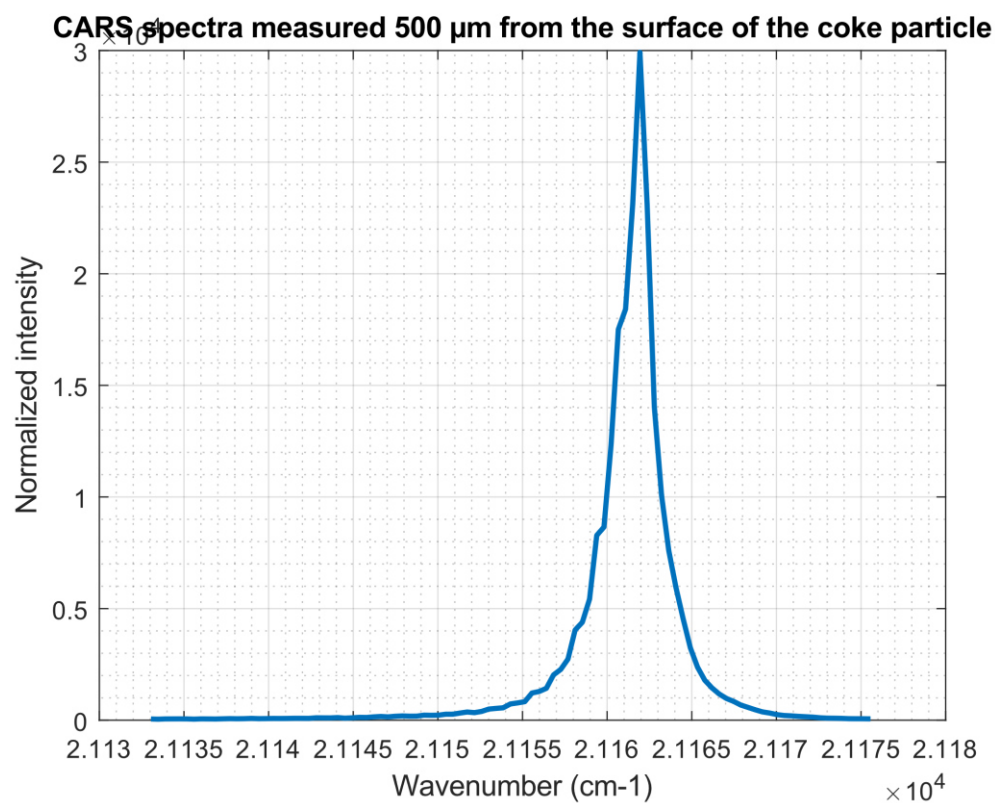


Abbildung 6-15: CARS-Spektrum bei Raumtemperatur.

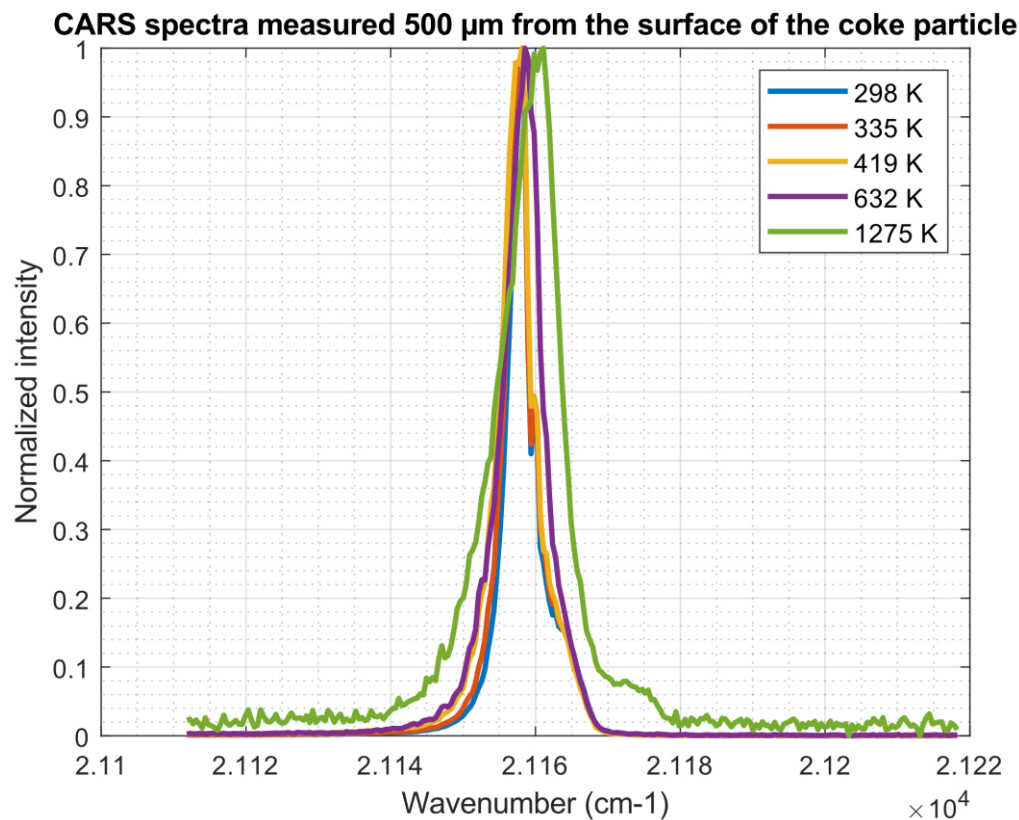


Abbildung 6-16: CARS-Spektren bei verschiedenen Kerntemperaturen der Kokspartikel.

Zweiter Versuch

Das zweite Experiment wird durchgeführt, nachdem die Spitzenintensität im Farbstofflaserspektrum auf etwa 602 nm gebracht wurde. Dies geschieht durch Verdünnung der Farbstofflösung und ermöglicht es, den Farbstofflaserstrahl mehr der Frequenzen enthalten zu lassen, die zur Anregung von CO benötigt werden.

Das Bild in Abb. 6-17 wurde mit einer Farbkamera von LaVision aufgenommen, um die relative Position des Kokspartikels zum Sondenvolumen zu zeigen. Eine vergrößerte Ansicht in Abb. 6-17 (b) zeigt diese 500 μm Entfernung viel deutlicher.

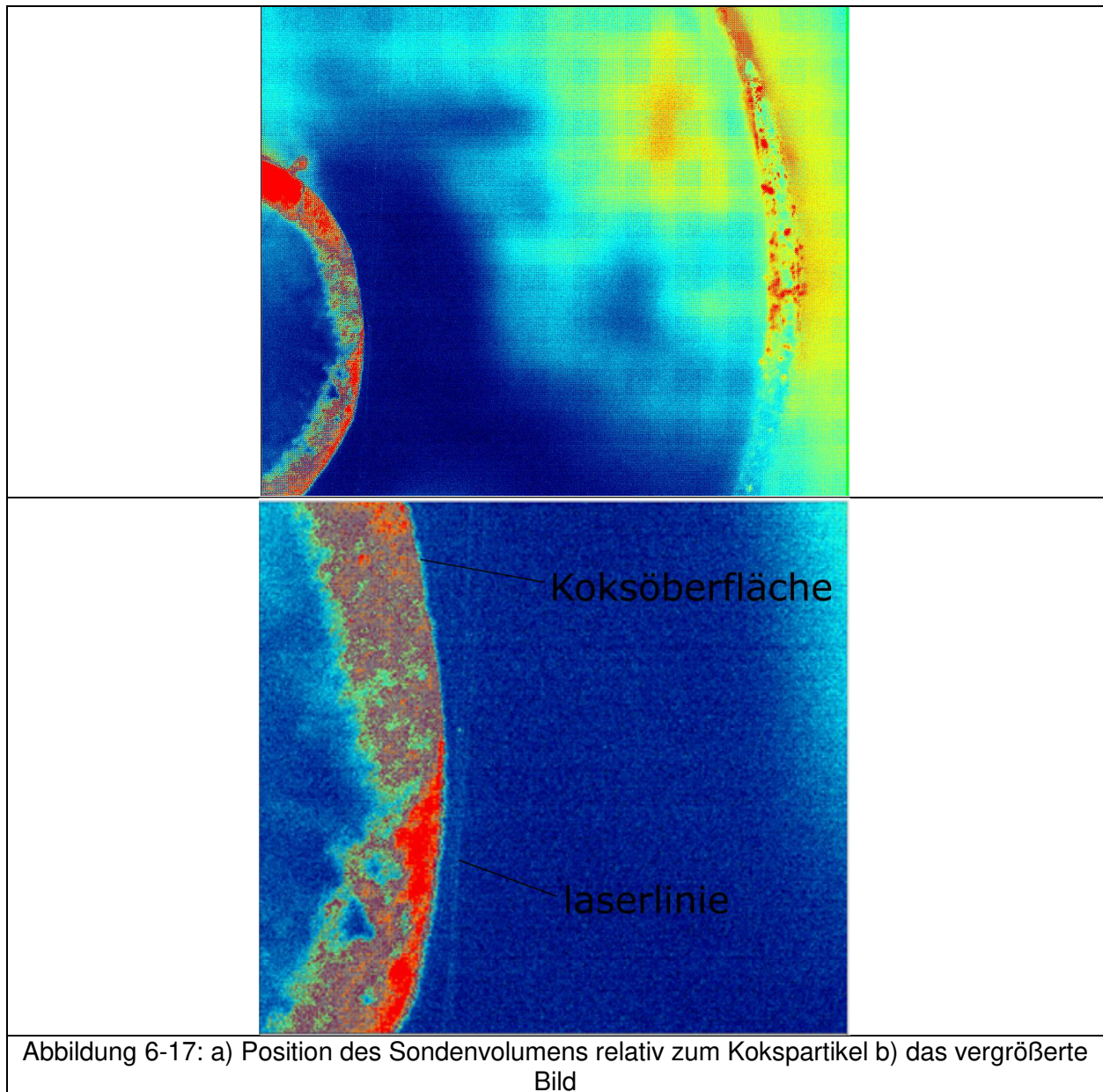


Abb. 6-18 zeigt die Messungen der CARS-Spektren in einem Sondenvolumen in unmittelbarer Umgebung des brennenden Koksteilchens. Diese Spektren dienen letztlich zur quantitativen Bestimmung der Gastemperatur, N₂- und CO-Konzentration. Mit steigender Temperatur wird in CARS-Spektren eine Rotationsverbreiterung beobachtet. Außerdem erscheint ein zweites Schwingungsmerkmal (der kleine Peak neben dem höheren Peak) im Spektrum, das für Temperaturen über 1200 K repräsentativ ist.

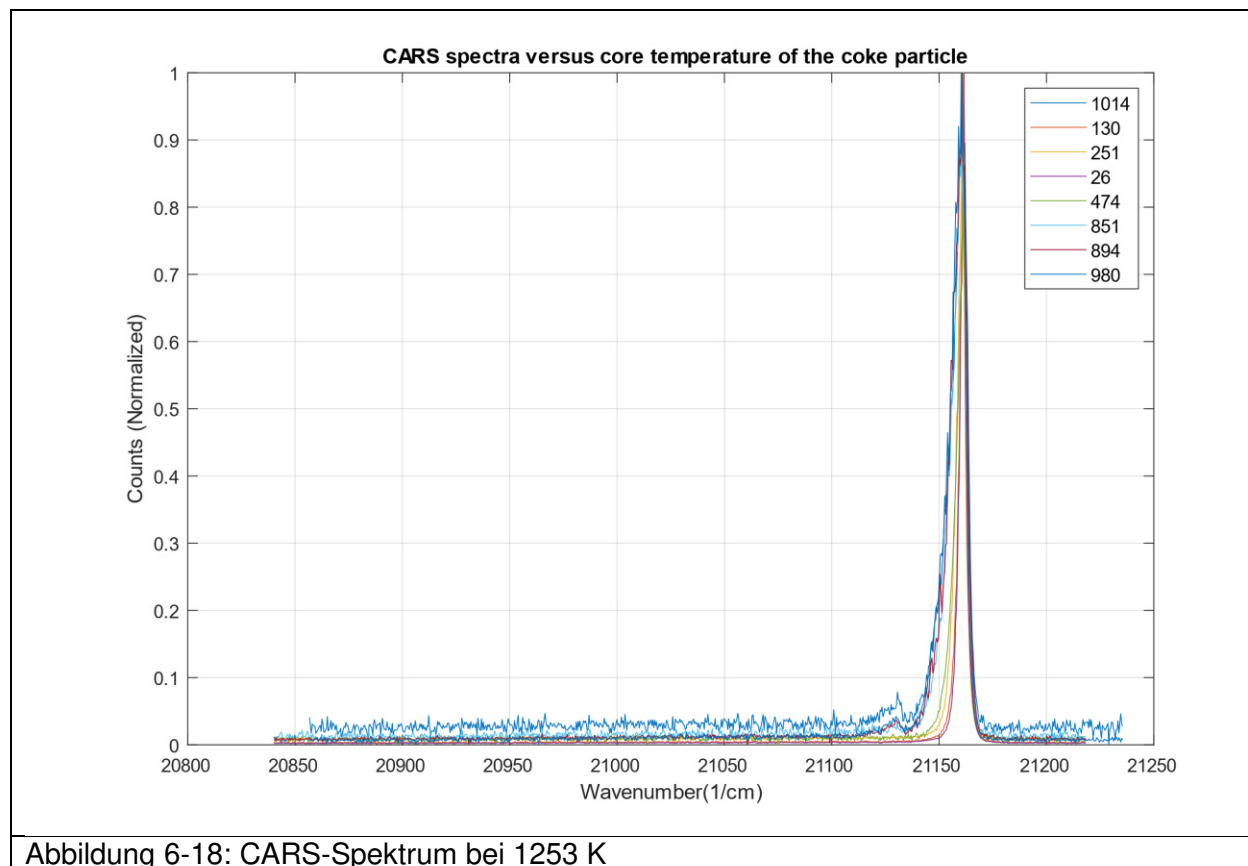


Abbildung 6-18: CARS-Spektrum bei 1253 K

7. Messung mit den thermografischen Phosphoren (AS 2)

Der Reaktor besteht aus einem vertikalen, elektrisch beheizten Ofen mit einem Arbeitsrohr mit einem Durchmesser von 105 mm und einer Länge von 1200 mm, das auf einer Seite über ein Quarzfenster optisch zugänglich ist (Abbildung 7-1). Ein Luftstrom (Geschwindigkeit 0,5 m/s) strömt nach oben durch ein poröses Bett, um den Gasstrom zu homogenisieren. Das Kokspartikel wurde in einem Edelstahldrahtrahmen in der Mitte des Ofens suspendiert. Der Draht, an dem die Kohlepartikel aufgehängt waren, war mit einer Waage verbunden, die zur Erfassung der Massenänderungen des Kokspartikels während der Verbrennung und der daraus abgeleiteten Massenumwandlungsrate verwendet wurde. Thermoelemente vom Typ K mit einer Nenngenauigkeit von 0,75 % sind an der Ofenwand und am Gaseinlass installiert, um die thermischen Randbedingungen zu verfolgen.

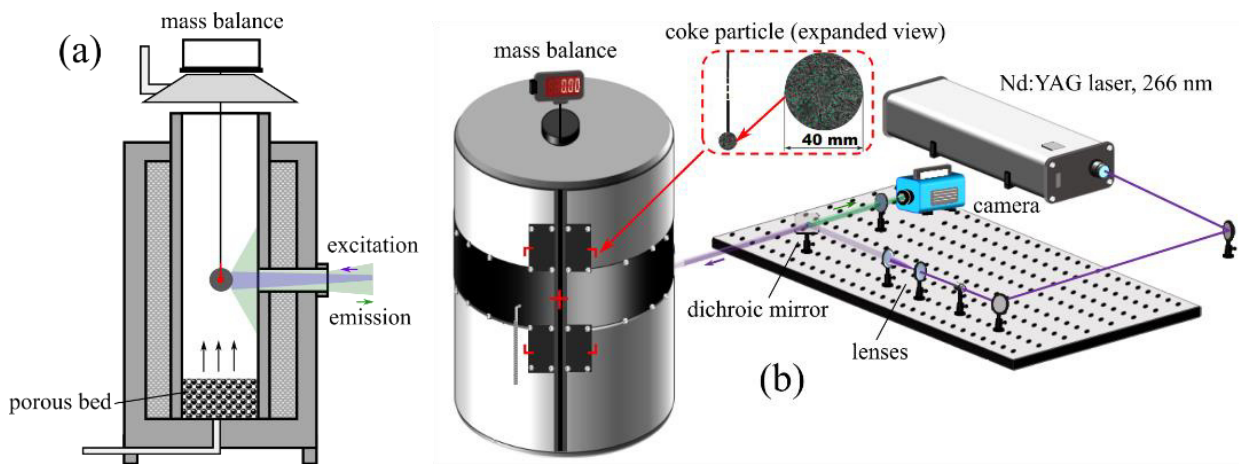


Abbildung 7-1 (a) Schema des Ofeninnenraums; (b) Laserdiagnose

Der hier untersuchte Rohkoks stammt aus Polen, und alle Kokspartikel wurden aus dem gleichen Material geschnitten. Die kugelförmigen Partikel wurden nach Durchmesser ($38 \pm 0,5$ mm) und Dichte (1050 ± 20 kg/m³) sortiert und hatten einen Aschegehalt zwischen 9 und 11%. Für die Installation der Thermoelemente vom Typ K zur Messung der Kerntemperatur wurde in die Mitte jedes Partikels ein Loch mit einem Durchmesser von 0,7 mm gebohrt.

Ein Experiment wird wie folgt durchgeführt. Das Kokspartikel wurden im Ofen suspendiert, der mit einer Geschwindigkeit von ca. 12 °C/min aus der Umgebung auf eine charakteristische Temperatur von ca. 850 °C aufgeheizt wurde, die aus der durchschnittlichen gemessenen Temperatur des gebrannten Kokses am Ende des Experiments bestimmt wurde. Die Ofentemperatur wird so lang konstant gehalten, bis das Kokspartikel verbraucht ist. Der anfängliche Temperatur-Zeit-Gradient ist repräsentativ für Schachtöfen, in denen sich das Schüttbett relativ langsam durch den Ofen bewegt. Thermoelement- und Massendaten werden von einer Datenerfassungskarte zusammen mit den Oberflächentemperaturen aufgezeichnet, die gleichzeitig mit dem Phosphorthermometer wie unten beschrieben gemessen werden.

Für die Phosphorthermometer-Messung wurde eine Lebensdaueremethode angewandt. Nach anschließender gepulster Anregung klingt das Phosphor-Lumineszenzsignal nach exponentieller Dynamik ab, d.h. bei einfach exponentiellem Verhalten:

$$I(t) = I_0 e^{-(t/\tau)} + c \quad (1)$$

wobei $I(t)$ die Lumineszenzintensität, I_0 die Intensität zum Zeitpunkt $t=0$, c eine Konstante und τ die Lumineszenzlebensdauer ist. Nicht-strahlende Übergänge werden wahrscheinlicher, wenn die Temperatur steigt und damit die Lebensdauer abnimmt. Diese Methode wurde verwendet, weil die Verbrennungsdynamik nicht schnell ist und daher eine Gesamtmessdauer von ~ 1 ms in diesem System akzeptabel ist. Im Vergleich zu Spektralmethoden hat die Lebensdauer im Allgemeinen eine höhere Genauigkeit und Präzision [41], da eine In-situ-Kalibrierung mit dem gleichen Detektionsaufbau nicht zwingend erforderlich ist [42] und die Lebensdauer oft eine höhere Temperaturempfindlichkeit aufweist. Eine bildgebende Konfiguration mit einer Hochgeschwindigkeitskamera, die zuerst von der Darmstädter Gruppe entwickelt wurde [43], wurde angenommen, da sich unsere zukünftige Arbeit auf die Extraktion räumlicher Temperaturschwankungen an der Oberfläche von reagierenden Medien konzentrieren wird.

Es wurden $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Tb$ -Phosphorpartikel mit einem Durchmesser von $5\ \mu m$ verwendet. Dieser Phosphor weist eine markante grüne Emission bei $544\ nm$ auf, die auf den $5D_4 \rightarrow 7F_5$ Übergang von Tb^{3+} zurückzuführen ist. Die Lebensdauer nimmt stark ab von über $1\ ms$ bei $600\ ^\circ C$ auf unter $1\ \mu s$ bei $1200\ ^\circ C$ [44, 45]. Dieser Phosphor wurde für die Hochtemperatur-Thermometrie typischerweise in Gasturbinenanwendungen erforscht, z.B. [45-48] und Referenzen im Überblick [46]. Bei höheren Temperaturen ist der Lumineszenzabfall multiexponentiell in Charakter und Ref. [48] berichtete, dass dies die Messunsicherheit erhöht, selbst bei Verwendung des empfohlenen einfach-exponentiellen mit iterativem Anpassfensteransatz [49]. Andererseits ist in dieser hochtemperaturstrahlenden Umgebung die grüne Emission im Vergleich z.B. zur roten Emission von Eu^{3+} Phosphoren günstig, da die Schwarzkörperstrahlung bei $950\ ^\circ C$ um den Faktor 6 geringer ist. Der historische Grund für die Ga-Substitution von Al im Wirtsgitter war die Erhöhung der Sättigungshelligkeit bei der Verwendung in Kathodenstrahlröhren-Fernsehgeräten [50], und ein Vergleich der in den genannten Studien publizierten Lebensdauer-Temperaturdaten für Wirte mit und ohne Ga-Substitution hat wenig Einfluss auf die Lumineszenzintensität oder den thermischen Abschreckungscharakter. Die thermische Stabilität von $Y_3Al_5O_{12}$ wurde zuvor in Luft bis zu $1650\ ^\circ C$ bestätigt [51]. In derselben Studie wurde ein Abbau des Materials in einer CO -reichen Umgebung beobachtet, jedoch nur bei $1650\ ^\circ C$, also weit unterhalb der in dieser Studie erwarteten Temperaturen ($<1000\ ^\circ C$).

Eine dünne Schicht von $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Tb$ -Partikeln (~ 1 Gew.-% Phosphor/Koks) wurde auf den Koks aufgetragen, indem etwas Pulver vorsichtig in die raue Oberfläche gerieben wurde. Abbildung 7-2 zeigt den mit Phosphor bedeckten Koks vor (b) und nach (c) einem vollständigen Verbrennungsexperiment, was darauf hinweist, dass die Form der Asche vor und nach der Verbrennung erhalten bleibt und die Phosphorpartikel wie beabsichtigt an der Oberfläche der intakten Ascheschicht verbleiben. Diese Schicht war während des Experiments stabil und lieferte geeignete Signal-Rausch-Verhältnisse über den gesamten Temperaturbereich.

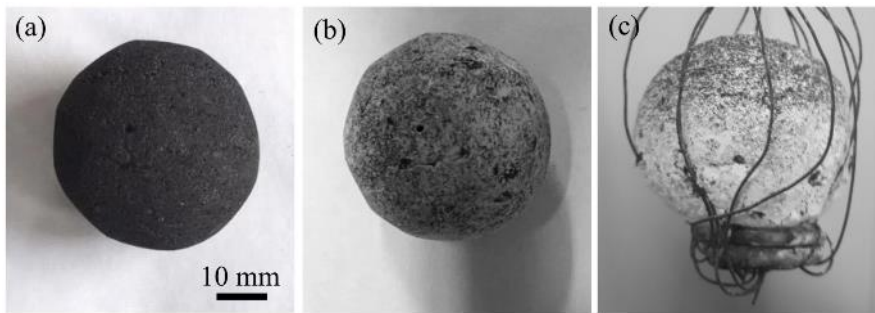


Abbildung 7-2: (a) Kokspartikel; (b) nach Phosphorzugabe; (c) nach Verbrennungsexperiment. Beachten Sie, wie die Asche ihre Form beibehält

Der Laserstrahl eines frequenzvervierten Nd:YAG-Lasers (266 nm, 10 ns-Pulse, 10 Hz Wiederholrate) wurde mittels Linsen auf 50 mm Durchmesser aufgeweitet und durch das Fenster in den Ofen und auf die Kokspartikeloberfläche gerichtet. Da die Lumineszenzintensität mit der Temperatur stark abnimmt, wurde die Laserfluenz während des Experiments in Abhängigkeit von den Bedingungen im Bereich von 0,5-3 mJ/cm² variiert, um ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Die Lumineszenz wurde durch einen 266 nm-Langpass-dichroitischen Spiegel übertragen und unter Verwendung eines 105 mm f/2,8-Objektivs (Nikon) mit einem Bandpassfilter (zentrale Wellenlänge 550 nm, FWHM Transmission 10 nm) auf dem Chip einer Hochgeschwindigkeitskamera (SA-X2, Photron) gesammelt. Die Kamera wurde mit dem Laser synchronisiert und bei einer Bildfrequenz von 300 kHz mit einer Aufzeichnungslänge von 1000 bis 3000 Bildern, abhängig von der erwarteten Temperatur, betrieben, um ausreichende Datenpunkte für die kürzeste ($1\tau \sim 10 \mu\text{s}$) bei den höchsten Temperaturen (1000 °C) erwartete Lumineszenzlebensdauer zu haben und einen ausreichend großen Teil des Zerfalls bei den niedrigsten relevanten Temperaturen (1 ms bei 600 °C) abzudecken. Bei dieser Bildfrequenz könnte die Kamera 256(h)x80(v) Pixel auslesen, was einem Sichtfeld von 43,5 mm Durchmesser in horizontaler Richtung entspricht.

Für jedes Verbrennungsexperiment wurden zehn Bildsequenzen (1 s bei 10 Hz) in Abständen von 3 bis 5 Minuten aufgenommen, um Zeit für die Übertragung der Bilder von der Kamera auf den Computer zu haben. Ein durchschnittliches Hintergrundbild, das aus etwa 100 Einzelbildern besteht, die vor der Subtraktion des Laserpulses von jedem Einzelbild aufgenommen wurden (beachten Sie, dass die automatische Shading-Funktion der Photron-Kamera deaktiviert werden muss, um eine genaue Hintergrundsubtraktion über die längere Dauer (>4 Stunden) dieser Experimente zu ermöglichen). Die Pixelintensität wurde für jedes Einzelbild über den gewählten Bereich gemittelt, um Punkte auf der Zerfallswellenform zu extrahieren. Es besteht ein vernachlässigbarer Unterschied zwischen der Temperatur, gemittelt über die gesamte gemessene Koksoberfläche (13 mm x 32 mm) und gemittelt über einen willkürlich gewählten Bereich von 5 mm x 5 mm in der Mitte des Kokspartikels. Die Daten wurden gemäß Gl. (1) unter Verwendung eines variablen Anpassungsfensters zwischen 0,1 und 2 angepasst τ gemäß Ref. [49] zur Bestimmung der Lebensdauer.

Die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer wurde im Ofen selbst mit dem gleichen Detektionssystem kalibriert. Eine Stahlkugel (Durchmesser 40 mm), in deren Mitte ein Typ-K-Thermoelement eingebettet war, wurde mit einer dünnen Schicht von Phosphorpartikeln bedeckt, indem die raue Oberfläche der Kugel einfach in dem trockenen Phosphorpulver gerollt wurde. Der Ofen wurde langsam in 50 °C-Intervallen im Bereich von 600-1000 °C aufgeheizt. Bei jedem Sollwert wurde die Lumineszenzmessung erst durchgeführt, nachdem die Kerntemperatur der

Stahlkugel konstant war, so dass die Oberflächentemperatur als gleich angenommen werden konnte. Die Kalibrierwellenformen wurden in identischer Weise wie oben beschrieben verarbeitet.

Die in Abbildung 7-3 gezeigte Stahlkugelkalibrierung zeigt die Lebensdauerschwankung mit der Temperatur an, was in guter Übereinstimmung mit den zuvor zitierten, bereits veröffentlichten Daten steht. Die oben beschriebenen kombinierten Unsicherheitsquellen, nämlich die Laserfluenzvariation (geprüft bei 950 °C) und der Thermoelement-Fehler, beträgt ± 12 °C (1% absolut) und wird auf dem Fehlerbalken angezeigt. Diese Grafik zeigt auch ein an einem zweiten Tag durchgeführtes Wiederholungsexperiment, bei dem die phosphorbeschichtete Stahlkugel nach der ersten Kalibrierung auf 1000 °C auf eine willkürliche Temperatur (~ 850 °C) aufgeheizt wurde. Die Übereinstimmung zwischen diesem Datenpunkt und der vorherigen Kalibrierung ist ein Hinweis auf die Gesamtwiederholbarkeit und zeigt auch, dass eine längere Exposition gegenüber hohen Temperaturen während der ersten Kalibrierung in einer Luftumgebung die Lumineszenzlebensdauer von $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ nicht beeinflusst.

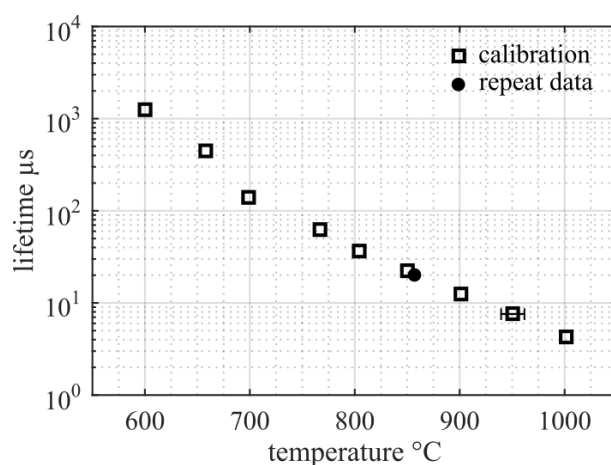


Abbildung 7-3: Lebensdauerkalibrierungsdaten für $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$, mit 1σ Fehler (± 12 °C) bei 950 °C und Wiederholungsdaten

8. Durchführung der Versuche und Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Asche (AS 3 und 4)

8.1 Einfluss von Phosphorpartikeln auf das globale Verbrennungsverhalten des Kokes

Um den Einfluss von Phosphorpartikeln auf das globale Verbrennungsverhalten zu untersuchen, wurden zwei Versuche ohne Phosphor und drei Versuche mit Phosphor unter denselben Bedingungen durchgeführt. Abbildung 8-1 zeigt die mittels Thermoelemente gemessenen Kokskerntemperaturen. Die Kurven unterscheiden farblich zwischen Experimenten, die mit (schwarz) und ohne (rot) Phosphor durchgeführt wurden. Anfänglich steigt die Kerntemperatur aufgrund der Erwärmung des Ofens an. Wie aus den in Abbildungen 8-2 und 8-3 dargestellten Massenumwandlungskurven hervorgeht, beginnt das Kokspartikel nach ~45 Minuten bei einer Temperatur von ca. 550 °C zu reagieren, was dem raschen Anstieg der Kerntemperatur über die Umgebungstemperatur des Ofens entspricht. Die Kerntemperatur bleibt relativ konstant, zwischen 1000 und 1100 °C, bis zum Ende der Verbrennung, woraufhin die Temperatur fällt und auf die charakteristische Ofentemperatur von 850 °C konvergiert. Die Ursache für die anschließende Abweichung der Kerntemperaturkurven nach ca. 3 Std. liegt im thermischen Kontakt zwischen dem Thermoelement und dem Kern, so dass sich die Thermoelementverbindung in der Ascheschicht befinden kann, was auch durch leichte räumliche Inhomogenitäten der sich ausbreitenden Reaktionsfront in jedem einzelnen Kokspartikel noch verstärkt werden kann. Diese Abweichung verdeutlicht die Schwierigkeit der Temperaturmessung in reaktiven festen Medien mit Thermoelementen, was insbesondere an der Gas-Festkörper-Grenzfläche zutrifft und ein Hauptgrund dafür ist, dass in dieser Studie die Phosphorthermometrie zur Messung der Oberflächentemperaturen eingesetzt wurde.

Es ist zu prüfen, ob das Phosphorpulver einen Einfluss auf das gesamte Verbrennungsverhalten hat. Beispielsweise könnte die Diffusion von Sauerstoff aus der Gasphase in das Kokspartikel durch zu großen Mengen an Phosphorpulver gehemmt werden. Der Phosphor könnte möglicherweise auch die Strahlungseigenschaften an der Partikeloberfläche verändern. Drei der fünf in Abbildungen 8-1 bis 8-3 gezeigten Experimente wurden mit in die Koksoberfläche gepressten Phosphorpartikeln durchgeführt, während die restlichen zwei nur mit dem Rohkoks durchgeführt wurden. Sowohl die Kerntemperatur als auch die Massenverlustkurven (und die kinetischen Kurven, siehe Abbildung 8-3c) zeigen im Großen und Ganzen das gleiche Verbrennungsverhalten mit geringfügigen Abweichungen, die in erster Linie auf die Rohbeschaffenheit der Koksmaterialien zurückzuführen sind, was das Bild unterstützt, dass bei Kokspartikeln dieser Größe der Phosphor keinen signifikanten Einfluss auf den Wärme- und Stoffübergang in diesem System hat.

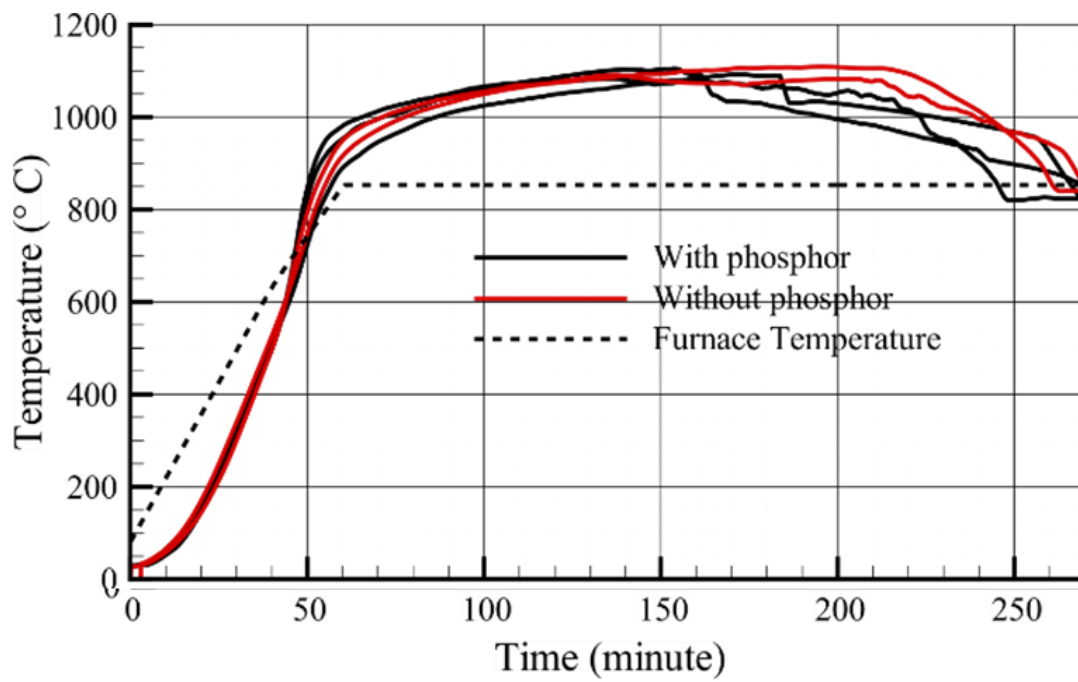


Abbildung 8-1: Partikelkerntemperaturprofile für fünf verschiedene Kokspartikel-Experimente.

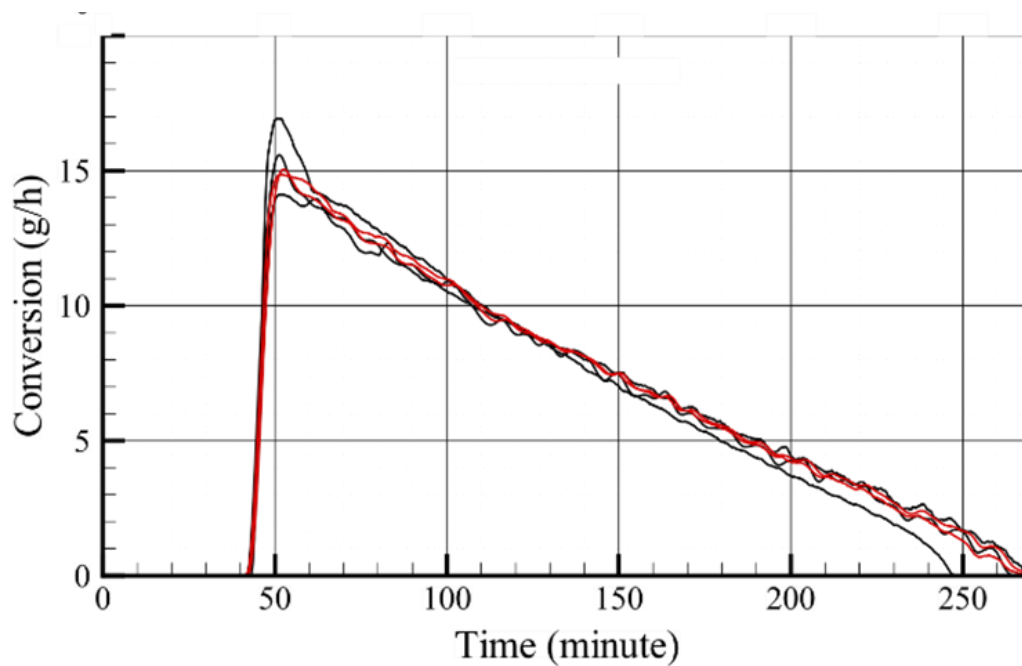


Abbildung 8-2: Massenumwandlungskurven für die gleichen fünf Experimente.

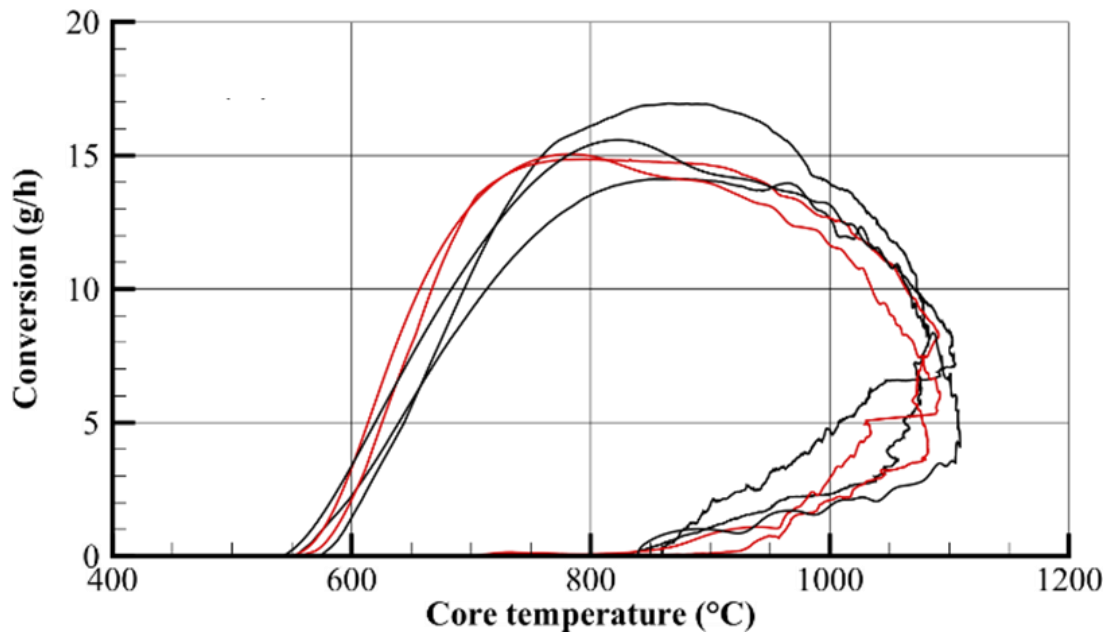


Abbildung 8-3: Massenumwandlungskurven in Abhängigkeit von der Kerntemperatur für die gleichen fünf Experimente.

8.2 Messungen der Oberflächentemperatur

Die Abbildungen 8-4a und b zeigen die Oberflächentemperaturen T_w und Kerntemperaturen T_δ . Die 8-4c und d zeigen die Differenztemperatur $T_w - T_\delta$ für zwei identische Koksverbrennungsversuche. Die Oberflächentemperatur wird über einen Bereich von 10 x 10 mm ungefähr in der Mitte des Kokspartikels gemessen. Beachten Sie, dass die linken Tafeln Abb. 5a und c detailliertere Angaben zu den anfänglichen Temperaturprofilen (40 bis 80 Minuten) enthalten. Anfänglich erwärmt die Wärmeübertragung aus der wärmeren Umgebung das Kokspartikel, und die Oberflächentemperatur des Teilchens wird um ~50 °C höher als die Kerntemperatur gemessen. Diese Temperaturdifferenz hängt vom Durchmesser des Partikels, der Wärmeleitfähigkeit des Kokes und der Aufheizgeschwindigkeit des Ofens ab.

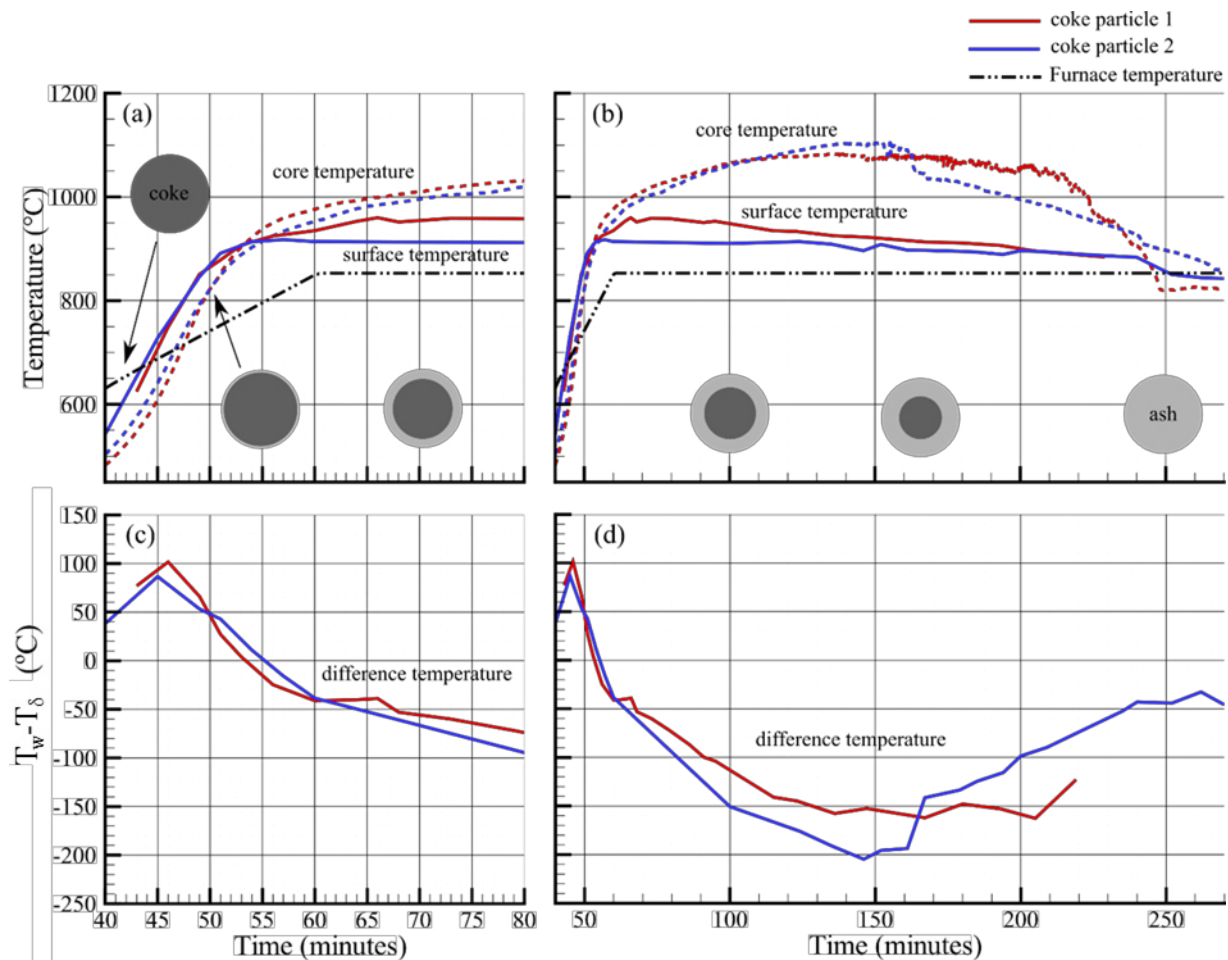


Abbildung 8-4: (a,b) Kern- (--) (Thermoelement) und Oberflächentemperaturen (—) (Phosphorthermometrie) für zwei Versuche; (c,d) Temperaturdifferenzdiagramme. Beachten Sie, dass (a) und (c) Details der 40- bis 80-minütigen Dauer des Experiments zeigen.

Bei ~45 Minuten beginnt das Kokspartikel zu reagieren. Kohlenstoff wird an der Oberfläche zu CO oxidiert, und es bildet sich eine Ascheschicht, die einen starken Einfluss auf das spätere Schicksal des Kokes hat. Zu diesem Zeitpunkt ist die Oberflächentemperatur bis zu 100 °C höher als die Kerntemperatur, wie in der Differenzdarstellung Abb. 8-4c dargestellt. Die Reaktionsfront bewegt sich weiter in das Partikel hinein. Das Wachstum der Ascheschicht hemmt sowohl die Diffusion von Sauerstoff zur Reaktionsfront als auch die Ableitung von Wärme von ihr weg und bestimmt damit die Temperatur des inneren Koks-kerns und die Reaktionskinetik. Der Unterschied zwischen der Oberflächen- und der Kerntemperatur nimmt ab, und nach etwa 55 Minuten übersteigt die Kerntemperatur die der Oberfläche. Dies deutet auf eine Umkehrung der Richtung der Wärmeenergieübertragung hin, die nun vom Kern zur Ascheschichtoberfläche verläuft, wo der Wärmeaustausch über Konvektion und Strahlung abgeführt wird.

Die Verbrennung tritt dann in einen relativ stabilen Bereich ein. Die für die beiden unterschiedlichen Koks-partikel gemessenen Oberflächentemperaturen stimmen ziemlich genau überein (~50 °C). Bei gegebenen thermischen Randbedingungen und Ausgangspartikeldurchmesser hängt die Differenz zwischen Oberflächen- und Kerntemperatur von der Dicke der Ascheschicht ab, die den Wärme- und Stoffaustausch und die

Verbrennungsreaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Bei diesen Experimenten nähert sich die maximal gemessene Temperaturdifferenz zwischen Kern und Oberfläche 200 °C. Auch von ~60 Minuten bis zum Ende der Verbrennung ist ein stetiger Abfall der Oberflächentemperatur von ca. 75 °C deutlich zu beobachten. Dies kann durch Bezugnahme auf Bild 50b erklärt werden, aus dem hervorgeht, dass die Massenumwandlungsrate erwartungsgemäß mit der Zeit abnimmt, da die kugelförmige Reaktionszone zur Mitte des Koksteilchens hin immer kleiner wird. Daher nimmt die Wärmeentwicklung während des gesamten Experiments ab, was mit dem Oberflächentemperatur-Zeit-Diagramm übereinstimmt. Schließlich, wenn die Verbrennung endet, tendieren sowohl die Oberflächen- als auch die Kerntemperatur zu der charakteristischen Temperatur des Ofens, was die Genauigkeit der Phosphorthermometrie anzeigt.

Es ist wichtig, sicherzustellen, dass der zur Berechnung der Oberflächentemperatur ausgewählte Bereich die gemessene Temperatur nicht beeinflusst. Zu diesem Zweck werden Regionen unterschiedlicher Größe ausgewählt und die Temperatur für jede von ihnen berechnet. Abb. 8-5 veranschaulicht das Temperatur-Zeit-Profil unter Berücksichtigung von drei verschiedenen Regionen mit unterschiedlichen Größen. Dementsprechend gibt es keine wesentliche Veränderung der gemessenen Temperatur.

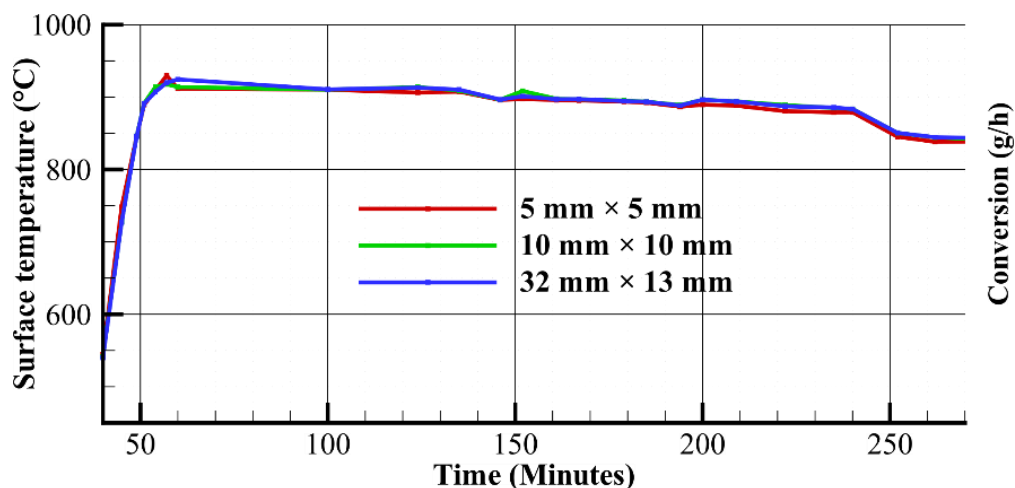


Abbildung 8-5: Auswirkung der Änderung des Berechnungsfensters auf die gemessene Oberflächentemperatur

8.3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Asche

Abbildung 8-6 zeigt beispielhaft für eine der untersuchten Kokskugel mit 38 mm Durchmesser die berechneten und gemessenen zeitlichen Verläufe der Kern- und Oberflächentemperatur. Für die Berechnung der Temperaturen wird das Kern-Schale-Modell (Abschnitt 2.9.1) verwendet. Die Kerntemperaturprofile sind von Anfang bis kurz vor Ende nahezu identisch. Danach trennen sich die Kurven. Der Grund dafür liegt an der Position der Spitze des Thermoelements. Bei einem Abbrandgrad über 0,9 ist die Kugel des Koksrestes im Kern so klein, dass ein Teil der Thermoelementspitze in die Ascheschicht eintritt und somit niedrigere Temperaturen gemessen werden. Die Verläufe der Oberflächentemperatur sind während des gesamten Verbrennungsprozesses nahezu identisch. Die durch die Simulation berechnete

Verbrennungszeit ist mit der aus dem Experiment ebenfalls identisch. Abbildung 8-7 zeigt den zugehörigen Umsatz in g/h. Die Verläufe des Umsatzes sind während des gesamten Verbrennungsprozesses nahezu identisch.

Diese gute Übereinstimmung wurde mit einem Wert der Wärmeleitfähigkeit der Asche von 0,35 W/m/K erreicht. Dieser Wert dient also als Anpassungsparameter und wird für die Betrachtungen zu Grunde gelegt.

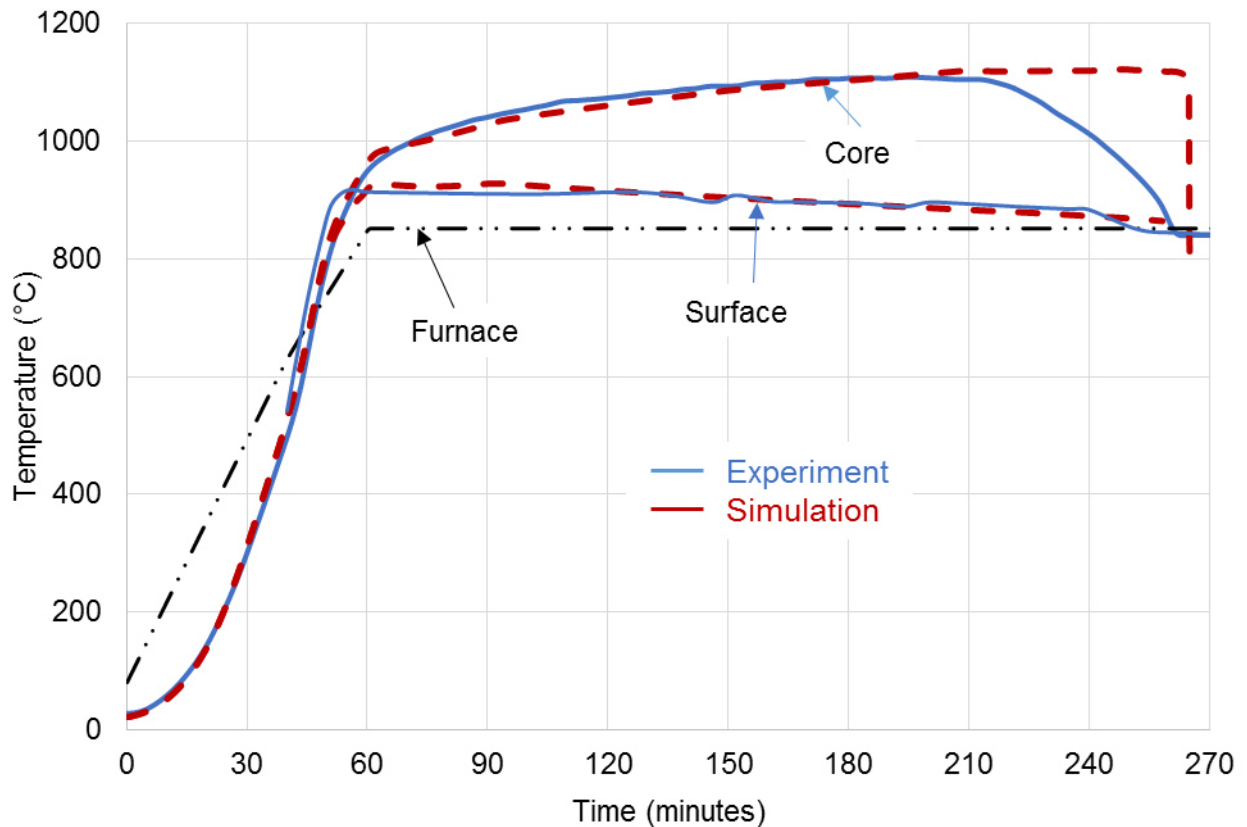
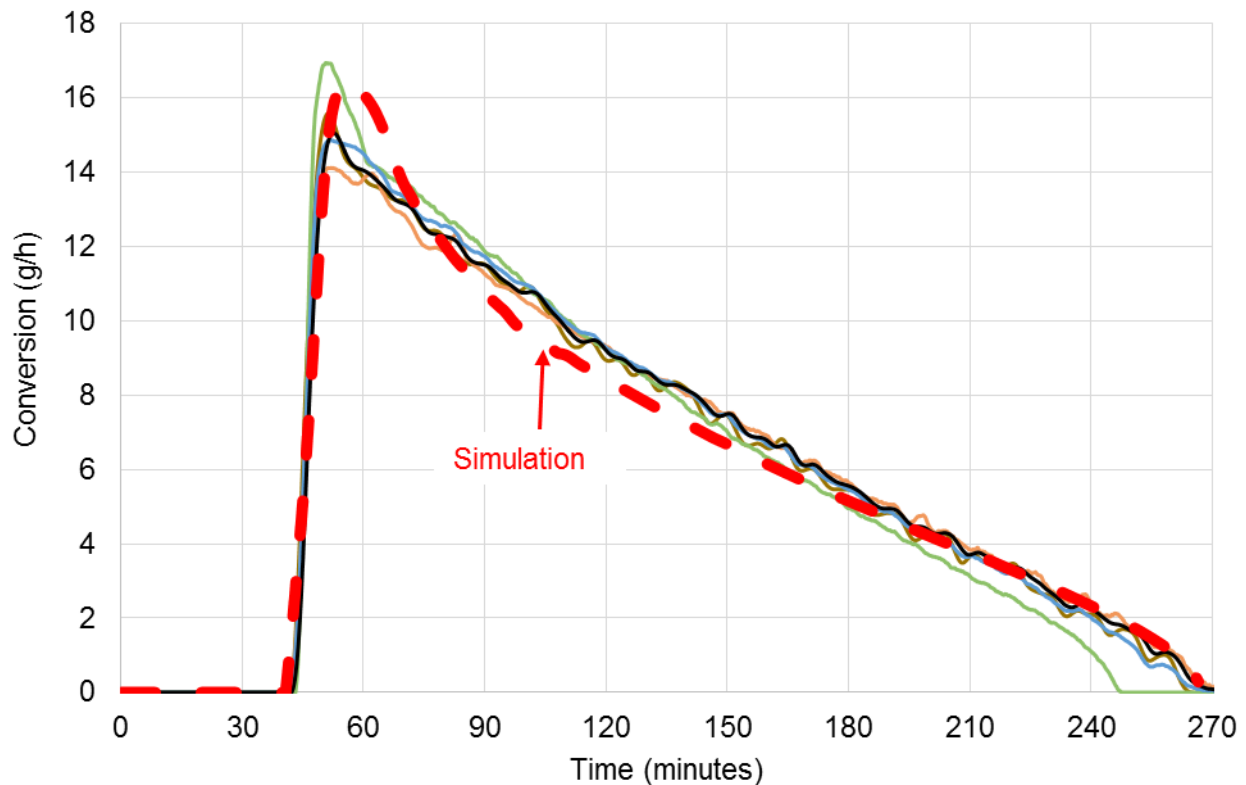


Abbildung 8-6: Simulation der Verbrennung des Kokes mit dem Kern-Schale-Modell.

Abbildung 8-7: Simulation des Umsatzes des Kokes q_c mit dem Kern-Schale-Modell.

8.4 Schlussfolgerungen

Die lebensdauerbasierte Phosphorthermometrie unter Verwendung von $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Tb$ wurde implementiert, um die Oberflächentemperatur einzelner kugelförmiger 38 mm-Kokspartikel während der Verbrennung in einem Hochtemperatur-Rohröfen zu messen. Zeitspuren der Kokspartikelkerntemperatur und der Massenumwandlungsrate unterscheiden sich nicht signifikant zwischen Experimenten, die mit und ohne Phosphorschicht durchgeführt wurden, was darauf hindeutet, dass das Vorhandensein der Phosphorpartikel das globale Verbrennungsverhalten nicht verändert. Oberflächentemperaturen von bis zu 950 °C wurden erfolgreich gemessen und mit der Kerntemperatur und der Massenumwandlungsrate des Brennstoffs korreliert, was eine Interpretation des Einflusses der Ascheschicht auf die Verbrennung ermöglicht. Die Phosphorthermometrie sollte sich für die Gemeinschaft der Festbrennstoffverbrennung als nützlich erweisen. Zum Beispiel liefern diese in-situ-Oberflächentemperaturmessungen zusätzlich zu den Massenverlust- und Kerntemperaturmessungen in Kombination mit einem Schrumpfkernmodell zusätzliche Validierungsdaten für Schrumpfkernverbrennungsmodelle, die dazu beitragen, die Schätzungen der Ascheschichttransporteigenschaften direkt bei den Reaktionsbedingungen zu verfeinern. Dies wird die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Ascheschicht direkt bei der Reaktionstemperatur ermöglichen. Die ermittelte Wärmeleitfähigkeit der Ascheschicht beträgt 0,35 W/m/K.

9. Verwendung der Zuwendung

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans). Der zahlenmäßige Nachweis ist dem Sammelbeleg für Personalausgaben zu entnehmen. Insgesamt waren bei der Forschungsstelle 1 zwei wissenschaftliche Mitarbeiter im Gesamtumfang von 21 Mannmonaten im Einsatz. Bei der Forschungsstelle 2 waren insgesamt zwei wissenschaftliche Mitarbeiter im Gesamtumfang von 20,15 Mannmonaten im Einsatz.
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) keine Ausgaben

10. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Zur Bearbeitung des Projektes wurden insgesamt 41,15 Mannmonate wissenschaftliches Personal der Universität Magdeburg eingesetzt. Alle Arbeiten wurden gemäß dem Forschungsantrag und den Festlegungen des projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt. Die für das Projekt geleisteten Arbeiten sind für den Umfang der Ergebnisse und die gewonnenen neuen Erkenntnisse angemessen.

11. Wirtschaftliche Bedeutung der angestrebten Forschungsergebnisse für KMU

Auf Basis der Kenntnis der Temperaturverläufe und der Zersetzungsverläufe der verschiedenen großen Steine kann die Qualität des Kalkes gezielter beeinflusst werden. So wird der Rest-CO₂-Gehalt, der vornehmlich die großen Steine betrifft, über die Betriebsbedingungen, wie Durchsatz, Energieeinsatz, und Luftmenge einstellbar werden. Es wird auch abschätzbar sein, in wie weit ein höherer Aufwand bei der Klassierung der Steine vor dem Ofeneinsatz die Brennqualität verbessert, den Energieverbrauch reduziert und die Produktivität über einen erhöhten Durchsatz steigert. Die Vorhersage über die Brennbedingungen von Kalksteinen unterschiedlicher Herkunft wird erheblich vereinfacht. Über standardisierte Laboruntersuchungen lassen sich die den Zersetzungsverlauf bestimmenden Stoffwerte (Wärmeleitfähigkeit, Porendiffusionskoeffizient, Reaktionskoeffizient) relativ schnell ermitteln. Mit diesen Stoffwerten kann dann das Zersetzungsverhalten und die Reaktivität des Branntkalkes über die Zersetzungstemperaturen vorbestimmt werden. Die Anpassung des Kalzinierungsvorganges und des Überbrennens des Kalksteines bzw. des Kalkes kann somit auf unterschiedliche Brennstoffe mittels Berechnung in bestehenden Öfen angepasst werden. Zum einen kann somit die Auswahl von Brennstoffen unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten erfolgen, ohne Qualitätseinbußen zu haben. Zum anderen kann der optimale Betriebspunkt der Verbrennung im Ofen ermittelt werden, was zu reduzierten Brennstoffverbräuchen und Emissionen (insbesondere CO) führt. Ferner können die Zonen, in denen hohe Betriebstemperaturen herrschen, genauer bestimmt werden. Aus diesen Ergebnissen lassen sich dann die Feuerfestqualitäten festlegen. Letztendlich wird dadurch auch die Auslegung von Kalköfen sicherer gemacht.

Mit Hilfe der Ergebnisse können Anlagenbauer Schachtöfen schneller und vor allem sicherer auslegen. Insbesondere die Zeit der Angebotsphase kann dadurch spürbar gesenkt werden. Ein großer Vorteil der Simulation besteht darin, dass der Einfluss spezifischer Ausgangsvoraussetzungen der Kunden, wie Verhalten der Rohstoffe, zur Verfügung stehende Brennstoffart, Qualitätsanforderung, beschreibbar gemacht werden kann. Die Anlagenbauer

stehen im internationalen Wettbewerb und somit unter großem Druck die Anlagen preiswert anzubieten. Die Größe der zu bauenden Anlage im Hinblick der spezifischen Kundenanforderungen basiert zurzeit rein auf Erfahrungswerten. Um die Garantiebedingungen mit Sicherheit einhalten zu können, sind die Öfen, insbesondere die Vorwärm- und die Kühlzone oftmals überdimensioniert. Mit dem zu erstellenden Simulationsprogramm kann ausgelotet werden, in wie weit die Anlagengröße gesenkt werden kann.

Zudem sei auch noch darauf hingewiesen, dass sich das Simulationsprogramm sehr gut zur Schulung von Personal eignet. Schachtöfen reagieren äußerst träge. Daher werden Einstellungen der Betriebsbedingungen selten vorgenommen, was ein Kennenlernen der Anlage von neu eingestelltem Personal erschwert. Das Personal ist stets relativ unsicher, wie auf Störungen im Betriebsablauf reagiert werden soll.

12. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

12.1 Liste der bisherigen und geplanten Publikationen aus dem Projekt

a) bisher

Hallak, B.; Linn, N.N.; Specht, E.; Herz, F.: Combustion Behavior of Coke in Shaft Kilns with Hypostoichiometric Air Flow. Energy procedia - Amsterdam [u.a.]: Elsevier, Bd. 120.2017, S. 612-619.

Hallak, B.; Linn, N.N.; Specht, E.; Herz, F.: Combustion Behavior of Lumpy Coke in Packed Bed in a Counter Current Air Flow. 3rd Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC), March 4-7, 2018, Fort Lauderdale, FL, USA.

Cai, T.; Khodsian M.; Hallak, B.; Abram, C.; Beyrau, F.; Specht, E.: Phosphor thermometry at the surface of single reacting large-diameter spherical coke particles to characterise combustion for packed bed furnaces. SOLID FUEL COMBUSTION

b) geplant

Hallak, B.; Specht, E.: Influence of air excess number and coke fraction on lime quality in Mixed Feed Shaft Kilns. Cement International

Hallak, B.; Specht, E.: Combustion Behavior of Lumpy Coke in Mixed Feed Lime Shaft Kilns. Industrial Furnaces and Boilers Conference (INFUB-12) 10-11 November 2020.

12.2 Plan Ergebnistransfer - Detaillierte Übersicht

Geplante spezifische Maßnahmen	Art des Transfers	Ziel	Datum / Zeitraum <u>während</u> des Bewilligungszeitraums	Datum / Zeitraum <u>nach</u> dem Bewilligungszeitraum
Information der Unternehmen des Projektbegleitenden Ausschusses (PA)	Sitzungen der PA	Festlegung der weiteren Arbeitsschritte und Parameter	Nov. 2017 April 2018 Okt. 2018 März 2019 Nov. 2019	Nov. 2020
Ansprache potenziell interessierter Unternehmen außerhalb des PA	Individuelle Ansprachen	Einbindung interessierter Unternehmen, Forschungsgemeinschaften und Verbände, damit direkter Ergebnistransfer in die Industrie	Process Net VDI Jahrestagung 06.-09.03.2018 Bremen	ProcessNet Fachgruppe „Hochtemperaturtechnik“ (HTT) 03.-04.03.2021
Publikation der Projektergebnisse im Internet, Datenträgern o.ä.	Einstellen von Zusammenfassungen auf der Homepage des Instituts und des Kalk-verbandes	Verbreitung der Ergebnisse an interessierte Unternehmen, ggf. auch branchenübergreifend	halbjährlich	1. Quartal
Wissenschaftliche Publikationen / Dissertation, in Fachzeitschriften oder sonstigen gedruckten Veröffentlichung	a) Masterarbeiten, Dissertationen b) Veröffentlichungen in relevanten Journals wie Zement, Kalk, Gips c) Einstellen in Universitätsbibliotheken	a) Vermitteln von wissenschaftlichen Erkenntnissen b) Verbreitung der Ergebnisse an interessierte Unternehmen	a) Während des gesamten Bewilligungszeitraums b) Energy procedia: Elsevier	a) c) 12/ 2019 Dissertation B. Hallak b) Cement International
Weitergabe von ausführlichen Forschungsberichten		Verbreitung der Ergebnisse an interessierte Unternehmen und Fachleute (national und international)		Fortlaufend auf Anfrage
Individuelle Umsetzung in Unternehmen	Erstellung benutzerfreundlicher Masken zur Anwendung	Optimierung industrieller Anlagen		Fortlaufend auf Anfrage
Vorträge und Präsentationen				
in den Arbeitskreisen der FV oder Seminaren		Verbreitung der Ergebnisse an interessierte Unternehmen und Fachleute (national und international)	Nov. 2017 April 2018 Okt. 2018 März 2019 Nov. 2019	Nov. 2020 Abschlussbericht
in anderen Fach- und Branchenverbänden und auf Fachtagungen	Vorträge auf der Process Net FDI Jahrestagung des Fa. „Hochtemperaturtechnik“	Nationaler und internationaler Ergebnistransfer	Process Net VDI Jahrestagung 06.-09.03.2018: „Einfluss der Koksqualität auf das Brennen von Kalk in Schächteöfen“	ProcessNet Fachgruppe „Hochtemperaturtechnik“ (HTT) 03.-04.03.2021 „Simulation der Kalksteinkalzination in mischgefeuerten Kalkschächteöfen“
auf Konferenzen		Verbreitung der Ergebnisse im Rahmen nationaler und internationaler Tagungen und Konferenzen	TFEC 2018 04.-07.03.2018 Ft. Lauderdale /USA	INFUB-12 10.-11.11.2020 Porto, Portugal Online
Übernahme der Ergebnisse in Lehre und Weiterbildung	Einbeziehung der Ergebnisse in die Lehrveranstaltungen	Anleitung der Studenten zur Anwendung der Ergebnisse in der Praxis	Process Engineering of Metals and Ceramics	fortlaufend
Beratung und Weiterbildung in Unternehmen	Workshops, Fortbildungen, Freigabe von	Erarbeitung des erforderlichen	8. Quartal	fortlaufend auf Anfrage

	Mitarbeiter zur Beratung und Problemstellung	Kenntnisstandes und Weiterbildung		
Personaltransfer		Einhaltung des Wissens und direkter Wissenstransfer in die Industrie	7. und 8. Quartal	fortlaufend auf Anfrage
Sonstige Transfermaßnahmen		Wissenstransfer für weitere und erweiterte Problemstellungen	6. Quartal	fortlaufend auf Anfrage

Literaturverzeichnis

- [1] Hallak, B.; Herz, F.; Specht, E.; Kehse, G., Energy consumption and CO₂ content in the flue gas of normal shaft kilns: Part 1: Influence of the air excess number, ZKG International 11, pp. 60-66, 2014.
- [2] Hallak, B.; Herz, F.; Specht, E.; Kehse, G., Energy consumption and CO₂ content in the flue gas of normal shaft kilns: Part 2: Influence of the limestone quality and the process parameters, ZKG International 12, pp. 38-41, 2014.
- [3] Szekely, J., Evans, J.W., Sohn, H.Y.: Gas-Solid-Reactions, Academic press, New York 1976.
- [4] Kainer, H., Specht, E., Jeschar, R.: Die Porendiffusions-, Reactions- und Wärmeleitkoeffizienten verschiedener Kalksteine und ihr Einfluss auf die Zersetzungszeit, Cement Lime Gypsum, Vol. 39, pp. 214-219, 1986.
- [5] M. Silva, Experimental investigation of the thermophysical properties of new and representative materials from room temperature up to 1300 °C. Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2009.
- [6] E. T. Turkdogan, R. G. Olsson, H. A. Wriedt, and L. Darken, Calcination of Limestone, vol. 254. Society of Mining Engineers, 1973.
- [7] Sandaka, G.: Calcination behavior of lumpy limestones from different origins, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2015.
- [8] D. Hai Do, Simulation of Lime Calcination in Normal Shaft and Parallel Flow Regenerative Kilns, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2012.
- [9] C. Cheng, E. Specht, and G. Kehse, "Influences of the origin and material properties of limestone on its decomposition behaviour in shaft kilns." ZKG International, Vol. 60, no.1, pp. 51-61, 2007.
- [10] Specht, E.: Kinetik der Abbaureaktionen. Cuvillier Verlag, Göttingen, 1993.
- [11] M. Silva, E. Specht, and J. Schmidt, Thermophysical properties of limestone as a function of origin (Part 1): Specific heat capacities, II vol. 63, no. 2, pp. 55–62, 2010.
- [12] Landolt and Börnstein, Thermodynamic Properties of Inorganic Materials: Pure Substances, New Series. Berlin: Springer, 2002.
- [13] K. Hild and K. Mitt, Thermophysical Properties of Matter, Thermal Radiative Properties, Nonmetallic Solids, Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseld., 1932.
- [14] A. W. D. Hills, The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate, Chem. Eng. Sci., vol. 23, pp. 297–320, 1968.
- [15] W. Bauer, Bauer_wolfgang, II Universität Duisburg - Essen.
- [16] Jeschar, R.: Heat transfer in pelletizing with mixed feed. Archive für das Eisenhüttenwesen, 35, H.6, 1964
- [17] Specht, E.: Wärme- und Stoffübertragung in der Thermoprozesstechnik - Grundlagen,

- Berechnungen, Prozesse, Essen: Vulkan-Verl., 2014.
- [18] Ergun, S.: Fluid flow through packed columns, Chem. Eng. Prog. 48 (1952) 89–94.
 - [19] Brauer, H.: Eigenschaften der Zweiphasen-Strömung bei der Rektifikation in Füllkörpersäulen. Dechema Monographien 37 (1960) 7–78.
 - [20] Carman, P.C.: Fluid flow through granular beds, Trans. Inst. Chem. Eng. 15 (1937) S32–S48.
 - [21] Lee, J.S. and Ogawa, K.: Pressure drop through packed bed, J. Chem. Eng. Jpn. 27 (1994) 691–693.
 - [22] Wentz, C.A. and Thodos, G.: Pressure drops in the flow of gases through packed and distended beds of spherical particles, AIChE J. 9 (1963) 81–84.
 - [23] Jones, D.P. and Krier, H.: Gas flow resistance measurements through packed beds at high Reynolds numbers, ASME J. Fluids Eng. (1983) 168–172.
 - [24] J. Hagen, Technische Katalyse: Eine Einführung, VCH, 1996..
 - [25] Seidel-Morgenstern, Vorlesungsmanuskript Reaktionstechnik 2, Kapitel 2: Mehrphasige Reaktionssysteme, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2011.
 - [26] B. Remiarova´ at al.: Identification of the mechanism of coal char particle combustion by porous structure characterization. Fuel Processing Technology 85, 2004, S. 303-321.
 - [27] A. K. Sadhukhan, P. Gupta, and R. K. Saha: Analysis of the dynamics of coal char combustion with ignition and extinction phenomena: shrinking core model. Int J Chem Kin (2007) 40(9):569–582.
 - [28] Sadhukhan, Gupta, Saha, Fuel 90: Modellierung und experimentelle Studien der Einzelpartikelentgasung und Restkoksverbrennung, Elsevier 2011, S. 9, Q11-12.
 - [29] Haas, J.: Experimentelle Untersuchungen der Reaktivität von Kohlenkoks zur Modellierung seines Verbrennungsverhaltens in Staubfeuerungen. Ph.D. dissertation, TU Clausthal, 1999.
 - [30] E. Specht: Kinetik der Abbaureaktionen. Cuvillier Verlag, Göttingen, 1993.
 - [31] M. S. Ulzama: A theoretical analysis of single coal particle behavior during spontaneous devolatilization and combustion. Ph.D. dissertation, Otto von Guericke University, Magdeburg, 2007.
 - [32] Kai Schaefer: Experimentelle Untersuchungen zur Reaktivität und Festigkeit von grobkörnigen Koksen unter Bedingungen von Kalkschächten. Ph.D. dissertation, TU Clausthal, 2005.
 - [33] D. Vamvuka and E. T. Woodburn: A model of the combustion of a single small coal particle using kinetic parameters based on thermogravimetric analysis. Int.J.Energy Res., 22, 657–670 (1998)
 - [34] Hallak, B.; Linn, N.N.; Specht, E.; Herz, F.: Combustion Behavior of Lumpy Coke in Packed Bed in a Counter Current Air Flow. 3rd Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC), March 4-7, 2018, Fort Lauderdale, FL, USA.
 - [35] Hallak, B.; Linn, N.N.; Specht, E.; Herz, F.: Combustion Behavior of Coke in Shaft Kilns with Hypostoichiometric Air Flow. Energy procedia - Amsterdam [u.a.]: Elsevier, Bd. 120.2017, S. 612-619.
 - [36] E. Specht: Vorlesungsmanuskript Verbrennungstechnik. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
 - [37] W. Xia, G. Xie: Comparison Of Surface Properties Of Anthracite Coals Before And After High Temperature Heating Process. Physicochem. Probl. Miner. Process. 51(1), (2015), 205–212.
 - [38] John W., Michael R. Velez: Development of surface area and pore structure for activation of anthracite coal. Fuel Processing Technology, 88 (2007) 369–374.

- [39] J. Moon and V. Sahajwalla: Investigation into the Role of the Boudouard Reaction in Self-Reducing Iron Oxide and Carbon Briquettes. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS, 37B (2006), 215-221.
- [40] B. Hallak: Simulation und Analyse des Kalkbrennens in Normalen-, GGR- und Koksschachtöfen. Ph.D. Dissertation, Otto von Guericke Universität, Magdeburg, 2019.
- [41] N. Fuhrmann, J. Brübach, and A. Dreizler. Phosphor thermometry: A comparison of the luminescence lifetime and the intensity ratio approach. Proceedings of the Combustion Institute, 34(2):3611 – 3618, 2013.
- [42] C. Abram, B. Fond, and F. Beyrau. Temperature measurement techniques for gas and liquid flows using thermographic phosphor tracer particles. Progress in Energy and Combustion Science, 64:93 – 156, 2018.
- [43] T. Kissel, E. Baum, A. Dreizler, and J. Brübach. Two-dimensional thermographic phosphor thermometry using a CMOS high speed camera system. Appl. Phys. B-LasersO, 96:731–734, 2009.
- [44] M. Aldén, A. Omrane, M. Richter, and G. Särner. Thermographic phosphors for thermometry: A survey of combustion applications. Prog. Energ. Combust., 37:422–461, 2010.
- [45] S. D. Alaruri, A. J. Brewington, M. A. Thomas, and J. A. Miller. High-temperature remote thermometry using laser-induced fluorescence decay lifetime measurements of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ thermographic phosphors. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 42(3):735–739, June 1993.
- [46] J. Brübach, C. Pflitsch, A. Dreizler, and B. Atakan. On surface temperature measurements with thermographic phosphors: A review. Prog. Energ. Combust., 39:37–60, 2013.
- [47] B.W. Noel, W.D. Turley, M.R. Cates, and Tobin K.W. Two-dimensional temperature mapping using thermographic phosphors. Technical report, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1990.
- [48] Patrick Nau, Zhiyao Yin, Oliver Lammel, and Wolfgang Meier. Wall Temperature Measurements in Gas Turbine Combustors With Thermographic Phosphors. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 141(4), 12 2018. 041021.
- [49] J. Brübach, J. Janicka, and A. Dreizler. An algorithm for the characterisation of multi-exponential decay curves. Optics and Lasers in Engineering, 47(1):75 – 79, 2009.
- [50] K. Ohno and T. Abe. Bright green phosphor $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{-xGa}_x\text{O}_{12}:\text{Tb}$ for projection crt. Journal of The Electrochemical Society, 134(8):2072–2076, 1987.
- [51] Tai-Il Mah, Kristin A. Keller, Sankar Sambasivan, and Ronald J. Kerans. High-temperature environmental stability of the compounds in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ system. Journal of the American Ceramic Society, 80(4):874–878, 1997.