

Kalkbasierter Feststoffreaktor zur CO₂- Abtrennung aus Abgasen mit regenerativer Rückgewinnung der Reaktionsenthalpie

A. Kropman, T. Bergold, A. Waliyu Abdulkadir, E. Specht, V. Scherer, F. Beyrau,
F. Ohnemüller, S. Hammerschmidt, M. Wissel



**Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AiF-Nr. 21261 BG:
Kalkbasierter Feststoffreaktor zur CO₂-Abtrennung aus Abgasen mit regenerativer
Rückgewinnung der Reaktionsenthalpie**

Forschungsvereinigung:

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



Forschungseinrichtung 1:

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Lehrstuhl Thermodynamik und Verbrennung
Universitätsplatz 2
39106 Magdeburg



Forschungseinrichtung 2:

Ruhr-Universität Bochum
Lehrstuhl Energieanlagen und Energieprozesstechnik
Universitätsstraße 150
44780 Bochum



Forschungseinrichtung 3:

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Lehrstuhl Technische Thermodynamik
Universitätsplatz 2
39106 Magdeburg



Gefördert durch:



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 IGF-Vorhaben 21261 BG wurde über das Programm zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Kalkbasierter Feststoffreaktor zur CO₂-Abtrennung aus Abgasen mit regenerativ Rückgewinnung der Reaktionsenthalpie**Einleitung**

Die Bundesregierung hat aus Gründen des Klimaschutzes das Ziel gesetzt, in Deutschland bis zum Jahre 2050 kein Kohlendioxid mehr zu emittieren. Die Kalkindustrie und auch die Zementindustrie steht daher unter großem Druck, Maßnahmen zur CO₂-freien Produktion von Kalk und Zement zu entwickeln. Das große Problem bei diesen beiden Industriezweigen besteht darin, dass etwa 2/3 des emittierten Kohlendioxids aus dem Produkt auf Grund der Kalksteinzersetzung $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ stammt. Die Kalk- und Zementindustrie trägt mit etwa 5 bis 7 % zum weltweiten CO₂-Ausstoß bei. Selbst durch den Einsatz von regenerativen Energien lässt sich der produktbedingte CO₂-Ausstoß also nicht vollständig vermeiden. Man ist folglich auf eine Abtrennung des Kohlendioxids angewiesen. Eine bekannte Technologie hierzu ist die Verbrennung eines fossilen Brennstoffs mit reinem Sauerstoff, um nur ein Abgas aus Kohlendioxid und Wasserdampf zu erhalten (Oxyfuel-Verbrennung). Der Wasserdampf kann dann auskondiert werden. Die vorhandenen Öfen der Kalkindustrie können prinzipiell nicht auf einen Oxyfuel Prozess umgestellt werden. Beim Oxyfuel Prozess muss CO₂ im Kreislauf geführt werden, um den Stickstoff zu ersetzen. Dies ist bei Kalköfen jedoch nicht möglich, da Kalk nicht mit CO₂ gekühlt werden kann. Daher müssen völlig neue Typen von Öfen gebaut werden. Dieses ist zum einen mit extrem hohen Investitionskosten verbunden und zum anderen mit dem Risiko, die geforderten Qualitäten zu erzeugen.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde ein neues Abscheideverfahren für Kohlendioxid entwickelt und untersucht. Die Grundidee dieses Verfahrens besteht darin, dass die Reaktionsenthalpie, die bei der exothermen CO₂-Aufnahme frei wird, direkt im Reaktor zur endothermen Calcination (CO₂-Freisetzung) genutzt wird. Problem ist der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der besagt, dass Wärme nur von höherer zu niedrigerer Temperatur fließt. Als Konsequenz daraus ergibt sich, dass der Temperaturbereich für die Carbonisation angehoben und der für die Calcination abgesenkt werden muss. Dazu wird das Abgas verdichtet und die Carbonisation ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$) unter Überdruck durchgeführt werden. Die Calcination ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) wird entsprechend unter Unterdruck durchgeführt. Bedingung muss stets sein, dass der CO₂-Partialdruck bei der Carbonisation oberhalb des CO₂-Partialdruckes bei der Calcination liegt. Dieses wird mit **Abbildung 1** erläutert. Die Basislinie ist wieder der Gleichgewichtsdruck des Kohlendioxids.

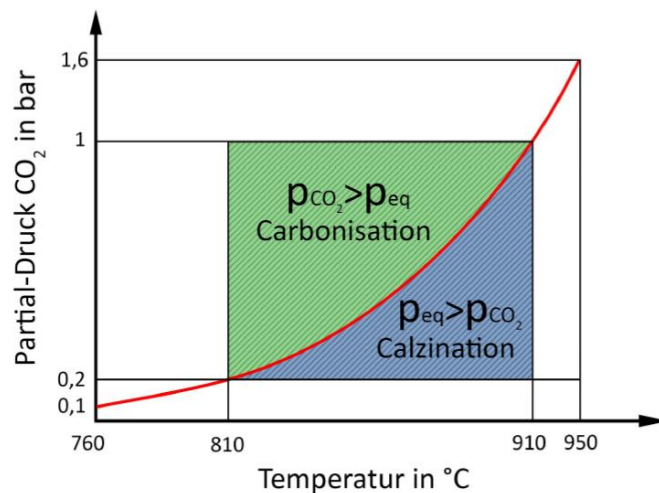


Abbildung 1: Gleichgewichtskurve mit Carbonisations- und Calcinationsbereich bei unterschiedlichen Absolutdrücken

Für dieses Beispiel wird angenommen, dass der Partialdruck des CO_2 im Abgas auf 1 bar eingestellt wird. Das Abgas eines Kalkschachtofens mit 20 % CO_2 müsste also auf 5 bar verdichtet werden. Bei der Calcination wird der Absolutdruck in diesem Beispiel auf 0,2 bar abgesenkt. Die zugehörigen Gleichgewichtstemperaturen sind 910 °C und 810 °C. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass nun im Bereich 810 °C bis 910 °C der Partialdruck des CO_2 über dem Gleichgewichtsdruck liegt, das CO_2 kann also in diesem Temperaturbereich absorbiert und die Carbonisation durchgeführt werden. Bei der Calcination liegt im selben Temperaturbereich der Gleichgewichtsdruck oberhalb des CO_2 -Partialdruckes. Die Carbonisation kann also stets bei einer höheren Temperatur durchgeführt werden als die Calcination. Der Temperaturbereich ist durch den Über- und Unterdruck einstellbar. Dieses Verfahren wird als Pressure-Swing-Verfahren bezeichnet.

Zur Übertragung der Reaktionsenthalpie wird ein Feststoffreaktor verwendet. Dieser ist gefüllt mit gebranntem Dolomit. **Abbildung 2** zeigt diesen Reaktor schematisch im Bereich der Carbonisation. Der Reaktor hat eine Anfangstemperatur von 810 °C auf Grund der vorherigen Calcination. Das Abgas tritt mit dem Gleichgewichtszustand 910 °C und 1 bar CO_2 -Partialdruck ein. Das CO_2 reagiert mit dem CaO . Die freiwerdende Reaktionsenthalpie erwärmt die Schüttung auf 910 °C und wird so gespeichert.

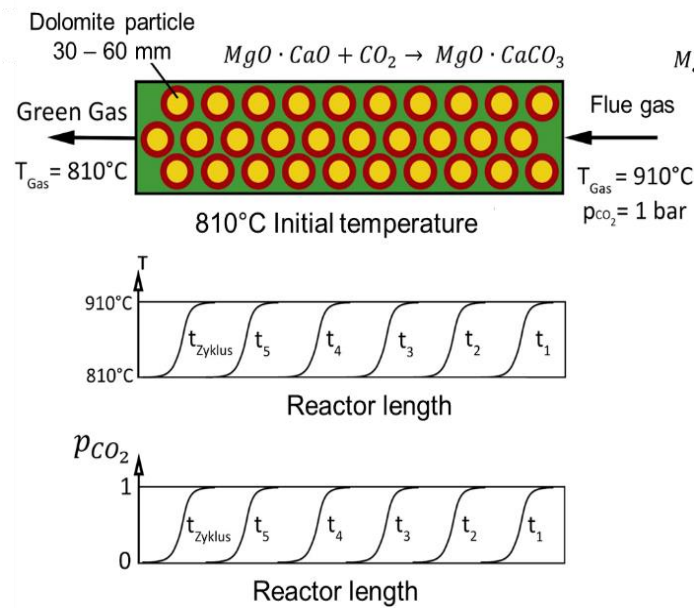


Abbildung 2: Feststoffreaktor bei der Carbonisation

Die zeitlichen Temperaturprofile sind in Abbildung 2 dargestellt. Eine Erwärmung auf Temperaturen oberhalb 910°C ist nicht möglich, da dann die exotherme Carbonisationsreaktion zum Erliegen kommen würde, wegen Überschreitung des Gleichgewichtes. Das CO_2 -abgereicherte Abgas, das sogenannte Green Gas, verlässt den Reaktor mit 810°C und dem Gleichgewichtspartialdruck des CO_2 von 0,2 bar. Die prinzipiellen, zeitlichen Partialdruckprofile sind ebenfalls in der Abbildung enthalten.

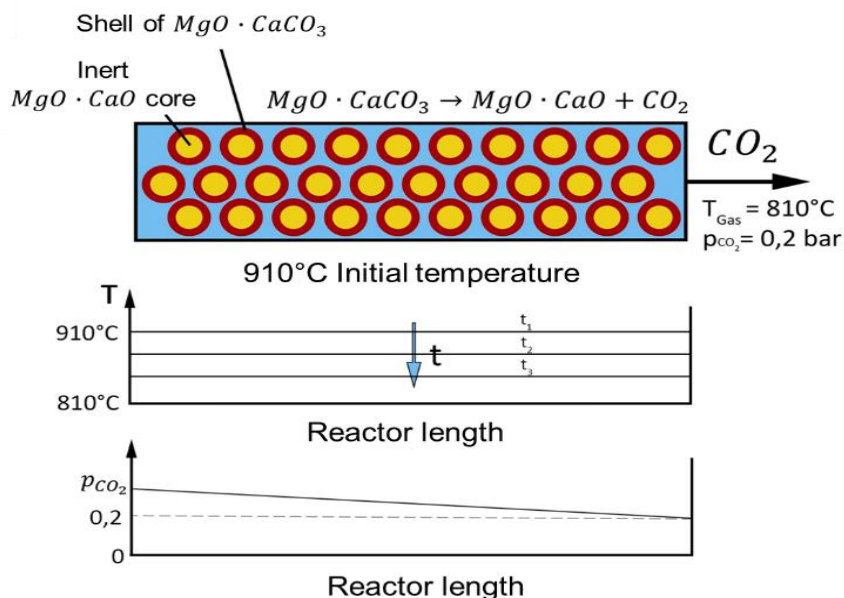


Abbildung 3: Feststoffreaktor bei der Calcination

Nachdem die Schüttung des Reaktors sich auf 910°C erwärmt hat, wird der Absolutdruck auf 0,2 bar abgesenkt. Der Gleichgewichtsdruck liegt nun über dem Partialdruck und die

Calcination beginnt. Die Reaktionsenthalpie liefert das Speichermaterial. Der Temperatur- und Partialdruckverlauf sind schematisch in der **Abbildung 3** dargestellt.

Die Wirkungsweise dieses neuen Verfahrens wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersucht. Anstatt eines verdichteten Abgases wurde reines Kohlendioxid verwendet. Hierdurch konnte der Partialdruck von 1 bar simuliert werden. Anstatt eines Unterdrucks wurde der Reaktor mit Luft betrieben. Dieses entspricht einem Unterdruck von 0,0004 bar, was der Partialdruck des Kohlendioxids in der Umgebungsluft ist.

Kurzfassung

Es wurde ein Verfahren entwickelt und untersucht, mit dem Kohlendioxid aus industriellen Abgasen besonders energieeffizient abgetrennt werden kann. Das Verfahren basiert auf der Pressure Swing Methode. Als Absorptionsmittel wird gebrannter Dolomit verwendet entsprechend $\text{MgO} \cdot \text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$. Das Abgas wird verdichtet, bis der CO_2 -Partialdruck 1 bar beträgt. Das Abgas aus Kalkschächtföfen mit etwa 20 % CO_2 muss also auf 5 bar verdichtet werden. Das Abgas wird über ein Schüttbett aus Dolomitsteinen geleitet. Durch die exotherme CO_2 -Absorption erwärmen sich die Steine von 810 °C auf 910 °C und speichern somit die Reaktionsenthalpie. In dem Forschungsvorhaben wurde das verdichtete Abgas durch einen Strom aus reinem Kohlendioxid simuliert. Der CO_2 -Partialdruck beträgt dadurch jeweils 1 bar. Anschließend wird der Schüttbettreaktor unter Unterdruck gesetzt. Das CO_2 wird dadurch abgespalten. Die Steine kühlen sich auf Grund der endothermen Reaktion wieder ab, wodurch die gespeicherte Enthalpie genutzt wird. Der Unterdruck wurde in dem Forschungsvorhaben durch einen Luftstrom simuliert, der den CO_2 -Partialdruck von 0,0004 bar hat (aktueller CO_2 -Gehalt der Umgebungsluft).

Bei der Forschungseinrichtung 1 wurde die Carbonisation und Calcination an einzelnen Partikeln mit einer Thermowaage untersucht. Es wurden reale Steine verschiedener Größe als auch künstlich hergestellte Zylinder mit Durchmessern von 25 mm bis 40 mm verwendet. Gemessen wurde neben der Gewichtsänderung insbesondere die Kerntemperatur, wozu die Partikel mit Bohrungen versehen wurden. Es wurden für verschiedene Temperaturen die reaktionskinetischen Parameter wie Wärmeleitfähigkeit, Porendiffusionskoeffizient, Stoffübergangskoeffizient und Reaktionskoeffizient ermittelt. Weiterhin wurden mit weiteren Versuchsanlagen wie DSC und LFA die spezifischen Wärmekapazitäten, Gleichgewichtstemperaturen und temperaturabhängige Wärmeleitkoeffizienten der Steine in den verschiedenen Zersetzungsstufen (Halbbrand, Vollbrand, etc.) gemessen. Es wurden vier Dolomite unterschiedlicher Standorte untersucht. Mit einigen Steinen wurde Carbonisations- und Calcinationszyklen bis zu 1000 Mal durchgeführt. Dabei zeigte sich keine Abnahme der Reaktionsfähigkeit. Im Gegensatz hierzu nimmt bei Kalksteinen die Reaktionsfähigkeit nach wenigen Zyklen bereits ab. Dolomit konnte somit als stabiles Absorptionsmittel nachgewiesen werden.

An der Forschungseinrichtung 3 wurden Versuche mit einem weitgehend adiabaten Feststoffreaktor mit 390 mm Durchmesser und 1,5 m Höhe, gefüllt mit Dolomitpartikeln, durchgeführt. Der zugeführte, reine CO_2 -Strom wurde vollständig absorbiert. Die Steine erwärmten sich dabei auf 900 °C. Bei der anschließenden Durchströmung mit Luft wurde das CO_2 wieder abgeschieden und die Steine kühlten sich auf 800 °C ab. Solche Zyklen wurden mehrfach wiederholt. Damit konnte die Funktionsweise des Pressure-Swing-Verfahrens eindeutig nachgewiesen werden.

An der Forschungseinrichtung 2 wurden schließlich die Temperatur- und Konzentrationsprofile im Schüttbettreaktor simuliert. Basis hierfür waren die von der Forschungseinrichtung 1 ermittelten reaktionskinetischen Daten und Stoffwerte. Die Simulationen dienen als Grundlage zur Auslegung industrieller Festbettreaktoren.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

Ergebnisse der Forschungseinrichtung 1

1.	Einleitung	8
2.	Experimenteller Aufbau	8
3.	Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur	10
4.	Kinetik der Kalzinierung von Dolomit	15
4.1	Variation der Kalzinierungstemperatur	16
4.2	Schrumpfkernmodell zur Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften von Dolomit	17
4.3	Ergebnis der Simulation	21
4.4	Thermophysikalische Eigenschaften von Dolomit	22
5.	Kinetik der Karbonisierung von Dolomit	26
5.1	Variation der Karbonisierungstemperatur	26
5.2	Variation der Partikelgröße	27
5.3	Karbonisierung im Festbett	28
5.4	Einfluss der Durchflussmenge	28
5.5	Bestimmung der Reaktionskinetik	29
5.6	Test zur Übertragung	33
6.	Zyklus Kalzinierung-Karbonisierung	34
7.	Vergleich zwischen Dolomit aus verschiedenen Quellen	36
8.	Messung der spez. Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit	39
9.	Referenzen	44

1. Einleitung

Bei der Forschungseinrichtung 1 wurde die Carbonisation und Calcination an einzelnen Partikeln mit einer Thermowaage untersucht. Es wurden reale Steine verschiedener Größe als auch künstlich hergestellte Zylinder mit Durchmessern von 25 mm bis 40 mm verwendet. Für einen Vergleichsfall wurde auch ein zylindrischer Korb mit 10 mm Partikeln zur Simulation einer Schüttung verwendet.

In den Arbeitsschritten 1 bis 3 wurden für verschiedenste Bedingungen reaktionskinetische Parameter ermittelt. Zur Berechnung der Carbonisation und Calcination wurden mathematische Modelle entwickelt.

Im Arbeitsschritt 4 wurden mittels DSC und LFA die spez. Wärmekapazitäten und die Wärmeleitfähigkeiten vom Reindolomit, dem Halbbrand und dem Vollbrand temperaturabhängig gemessen.

Im Arbeitsschritt 5 wurden die vier in Deutschland erhältlichen Arten von Dolomit aus unterschiedlichen Standorten miteinander verglichen.

Im Arbeitsschritt 6 wurden Langzeitversuche mit zyklischer Carbonisation und Calcination durchgeführt.

Parallel zu den Arbeitsschritten wurden noch zusätzlich die Gleichgewichtstemperaturen der verschiedenen Dolomite gemessen.

Alle Arbeitsschritte wurden planmäßig ausgeführt.

2. Experimenteller Aufbau

Die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Durchführung von Kalzinierungs- und Karbonisierungsversuchen ist in Abbildung 1a zu sehen, und Abbildung 1b zeigt die Darstellung des Aufbaus im Labor. Der Ofen hat eine Länge von 120 cm und einen Durchmesser von 8 cm. Der Ofen ist elektrisch beheizt und hat eine Höchsttemperatur von 1200 °C. Am Boden des Ofens befindet sich ein gepacktes Bett aus 3 mm dicken, inerten Aluminiumoxidkugeln, das für eine gute Verteilung des in den Ofen eintretenden Gases sorgt und gleichzeitig als Wärmetauscher dient, um die Temperatur des kalten Gases zu erhöhen. An der Wand des Ofens sind zwei 1 mm dicke Thermoelemente vom Typ K (NiCr-NiAl) zur Messung der Temperatur angebracht. Ein weiteres 1-mm-Thermoelement vom Typ K ist in das Füllkörperbett eingeführt, um die Gastemperatur zu messen. Der Probenhalter mit der Probe (Abbildung 1c) wird in den Ofen eingesetzt. Dieser wird an eine Waage (Mettler Toledo, PR5002) gehängt, die auf einem Stativ über dem Ofen angebracht ist, um die Massenänderung aufgrund der Freisetzung/Aufnahme von CO₂ zu messen, woraus sich der Umwandlungsgrad ergibt. Um die Ansammlung von CO₂ zu vermeiden und so einen konstanten Partialdruck von CO₂ /Luft aufrechtzuerhalten, wird das heiße Gas aus dem oberen Teil des Ofens entfernt.

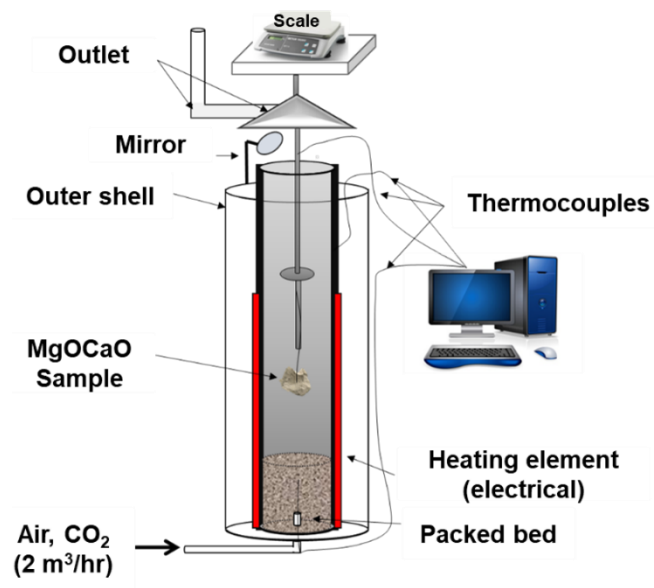


Abbildung 1a: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus



Abbildung 1b: Versuchsaufbau

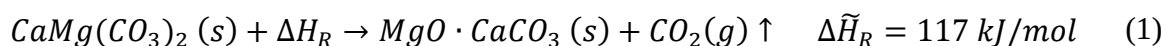


Abbildung 1c: Bilder von einigen Proben und Probenhalter

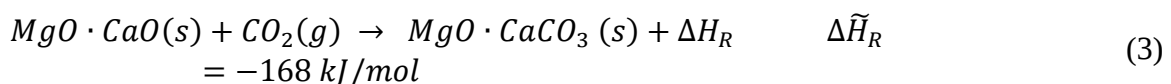
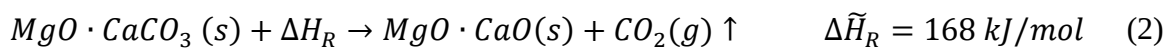
Für die Kalzinierungsversuche werden die Dolomitproben in zwei Schritten zersetzt. Schritt 1 (Gleichung (1)) beinhaltet die Zersetzung der $MgCO_3$ Struktur in reinem CO_2 bei 1 bar und Schritt 2 (Gleichung (2)) beinhaltet die Kalzinierung der $CaCO_3$ Struktur in Luft ebenfalls bei 1 bar.

Für Karbonisierungsexperimente werden Proben aus dolomitischem Kalk ($MgO \cdot CaO$) in den Ofen gegeben, reines CO_2 bei 1 bar eingeleitet, und es kommt zur Absorption. Dies ist durch Gleichung (3) gegeben.

Schritt 1:



Schritt 2:



wobei $\Delta \tilde{H}_R$ die molare Reaktionswärme darstellt.

3. Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur

Die Gleichgewichtstemperatur von Dolomitskalkproben wurde mit dem oben beschriebenen Versuchsaufbau gemessen. Die Messungen wurden bei 1 bar CO_2 und einer Durchflussrate von $4 \text{ m}^3/\text{h}$ durchgeführt. Es wurde sichergestellt, dass es sich bei dem durch den Rohrofen strömenden Gas um reines CO_2 handelt. Dazu wurde die CO -Konzentration₂ im Rohrofen mit einem Gasanalysator ECOM

J2KN^{pro} bei Umgebungstemperatur vor und nach den Messungen gemessen. Es wurden zylindrische Proben aus verschiedenen Standorten verwendet. Zur Ermittlung der Gleichgewichtstemperatur wurden zwei Verfahren angewandt: schrittweises Aufheizen und schrittweises Abkühlen.

Im ersten Ansatz (schrittweise Erwärmung) wurde die MgCO₃-Struktur bei einer Umgebungstemperatur von 850 °C in CO₂ zersetzt. Anschließend wurde die Umgebungstemperatur schrittweise um 10 K erhöht, bis sich die Struktur von CaCO₃ (an der Luft) zu zersetzen begann, wobei die Temperatur konstant gehalten wurde. Beim zweiten Ansatz (Abkühlung) wurde nach vollständiger Zersetzung der Dolomitprobe bei einer Umgebungstemperatur von 1000 °C in Luft CO₂ in den Ofen eingeleitet, damit die Karbonatisierung einsetzt und der Ofen anschließend abgeschaltet. Die Massenänderung und die Partikelkerntemperatur wurden in beiden Fällen gleichzeitig aufgezeichnet.

Im ersten Ansatz zeigen die Abbildungen 2, 3 und 4 die Kerntemperatur- und Massenverlustprofile der Proben für die partielle Zersetzung von 32 mm großen zylindrischen Dolomitproben von Rhein-Kalk, Köhler-Kalk und Wünschendorfer-Kalk. Betrachtet man die blauen Kurven (Kerntemperatur), so zeigen der erste und zweite Peak die Periode der schnellen chemischen Reaktion während der Zersetzung der MgCO₃ Struktur und die Periode der vollständigen Zersetzung. Die grün gepunkteten Kurven (Massenverlust) zeigen eine entsprechende Abnahme der Masse aufgrund der Freisetzung von CO₂. Am Ende der Zersetzung von MgCO₃ ist kein nennenswerter Massenverlust festzustellen, obwohl die Temperatur der Probe allmählich ansteigt. Wenn die Temperatur der Probe jedoch das Gleichgewicht erreicht, ist ein deutlicher Rückgang der Masse der Probe zu beobachten. Abbildung 2 zeigt beispielsweise, dass die Masse der Probe nach 80 Minuten stark abnimmt, wenn die Kerntemperatur 904 °C erreicht.

Der zweite Ansatz ist in den Abbildungen 5, 6 und 7 für 24-mm-Proben dargestellt. Nach der Einführung von CO₂ und dem Abschalten des Ofens begannen die Umgebungs- und Probentemperaturen zu sinken, und es wurde keine Massenzunahme und somit keine Reaktion festgestellt. In Abbildung 5 ist knapp unterhalb der Gleichgewichtstemperatur nach 5 Minuten eine Massenzunahme aufgrund der CO₂-Abscheidung zu erkennen. Außerdem ist zu erkennen, dass der Temperaturabfall der Probe aufgrund der durch die exotherme Reaktion erzeugten Wärme drastisch abnimmt. Die Abscheidung von CO₂ setzt sich fort und wird durch den Wärmeverlust an die Ofenwand und das CO₂ Gas aufrechterhalten. Nach 18 Minuten wurde der CO₂-Strom abgestellt, es wurde keine Massenänderung beobachtet und ein schnellerer Rückgang der Kerntemperatur festgestellt.

Die gemessenen Werte der Gleichgewichtstemperaturen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Bei Proben der Firma Lhoist Germany Rheinkalk liegen die gemessenen Werte der Gleichgewichtstemperatur zwischen 903 - 912 °C, bei Proben der Firma Köhler Kalk zwischen 898 - 906 °C und bei Proben der Firma Wünschendorfer zwischen 888 - 906 °C. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, variieren die Werte der Gleichgewichtstemperatur also von Probe zu Probe und auch je nach Art des Dolomits. Ein ähnliches Verhalten ist bei Kalksteinen zu beobachten: Partikel derselben Quelle haben keinen ausschließlichen Gleichgewichtstemperaturwert, sondern liegen innerhalb eines bestimmten Bereichs [1].

Tabelle 1: Gleichgewichtstemperaturen für drei dolomitische Kalk (MgOCaCO₃) bei 1 bar CO₂.

Quelle des Dolomits (MgCa(CO ₃))	Nummer der Probe	Messung Methode	Gleichgewichtstemperatur (°C) (Schritt 2)
Lhoist Germany Rheinkalk	1	Allmähliche Erwärmung	905
	2		903
	3		904
	4		910

Köhler Kalk	5	Kühlung	912
	1	Allmähliche	898
	2	Erwärmung	902
	3		901
	4		905
	5	Kühlung	906
	1	Allmähliche	890
	2	Erwärmung	895
	3		888
	4		909
Wünschendorfer	5	Kühlung	906

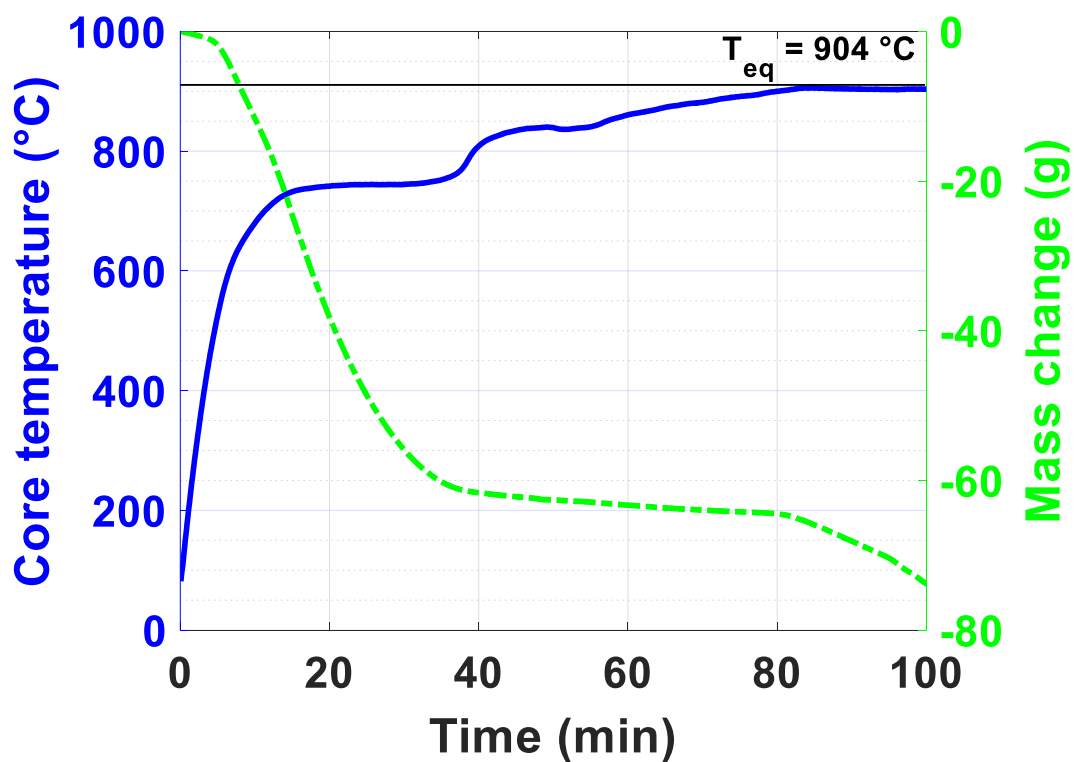


Abbildung 2: Temperatur- (blau) und Umsatzprofile (grün) für die partielle Zersetzung einer 32-mm-Dolomitprobe von Rhein Kalk (schrittweise Erwärmung)

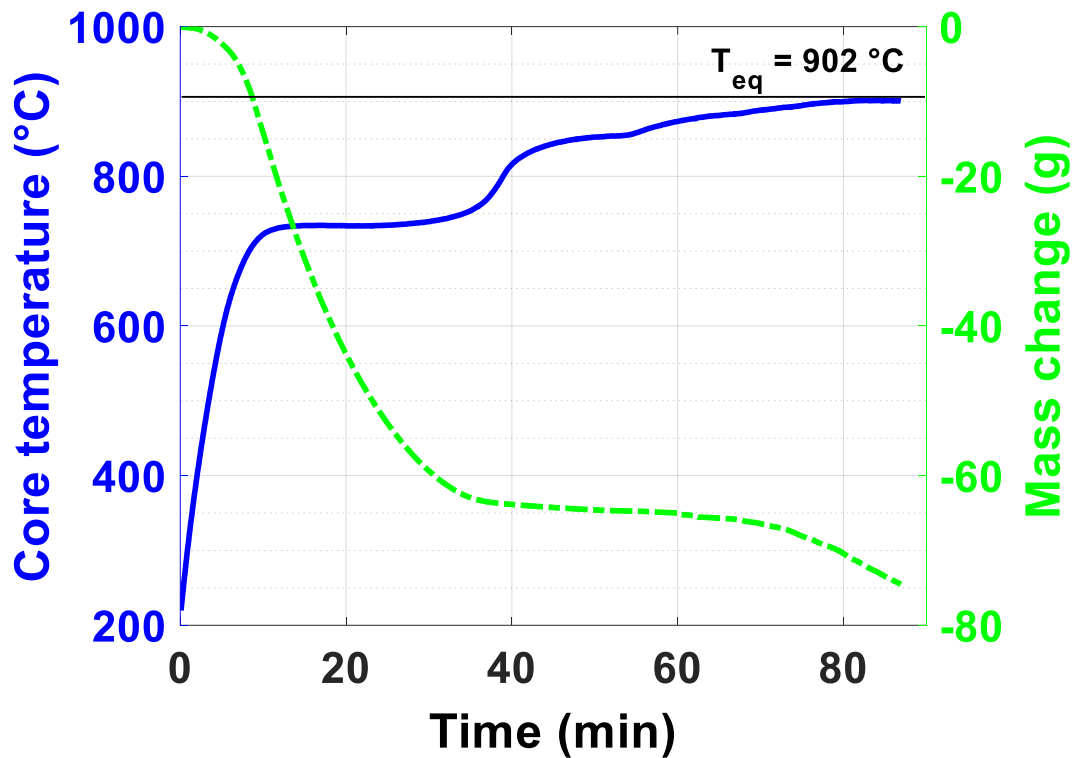


Abbildung 3: Temperatur- (blau) und Umsatzprofile (grün) für die partielle Zersetzung einer 32-mm-Dolomitprobe von Köhler Kalk (allmähliche Erwärmung)

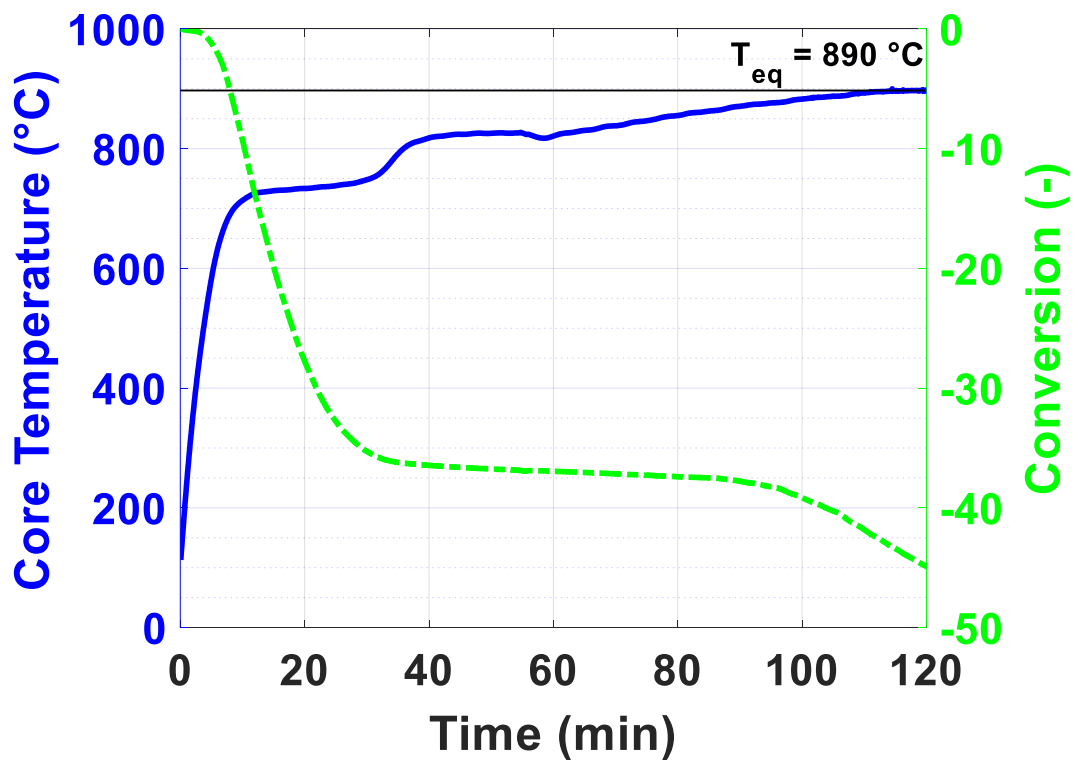


Abbildung 4: Temperatur- (blau) und Umsatzprofile (grün) für die partielle Zersetzung einer 32-mm-Dolomitprobe von Wünschendorfer (allmähliche Erwärmung)

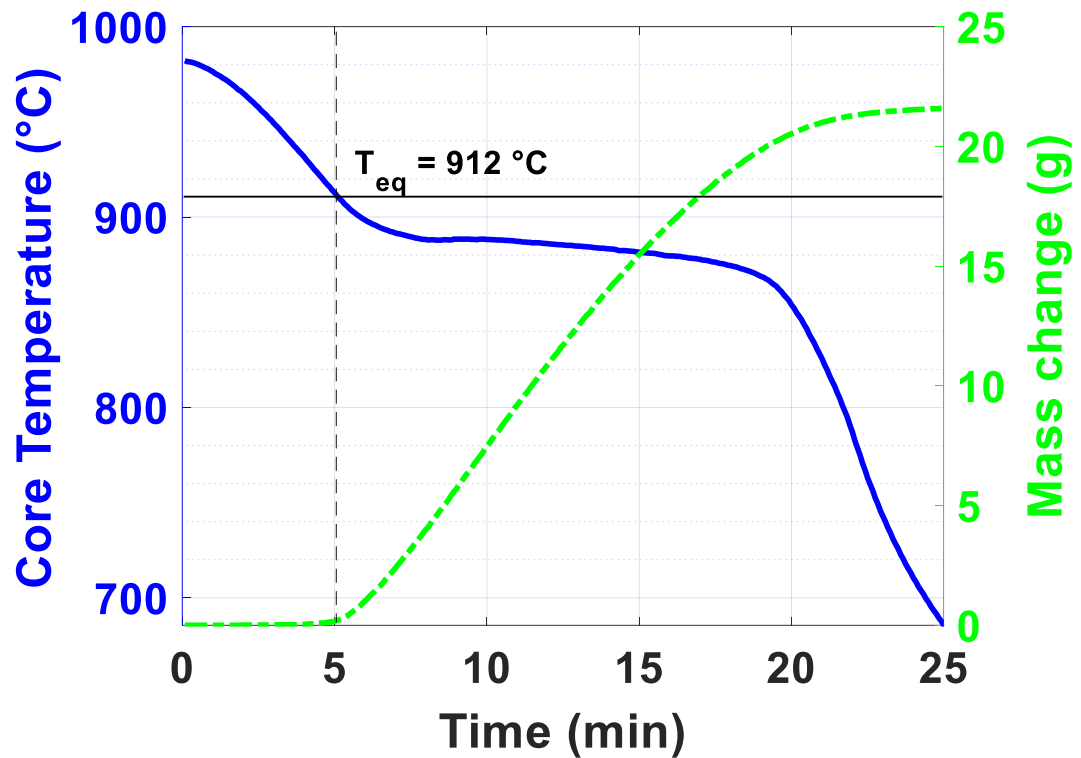


Abbildung 5: Temperatur- (blau) und Umsatzprofile (grün) für die partielle Zersetzung einer 24-mm-Dolomitprobe von Rhein Kalk (Kühlung)

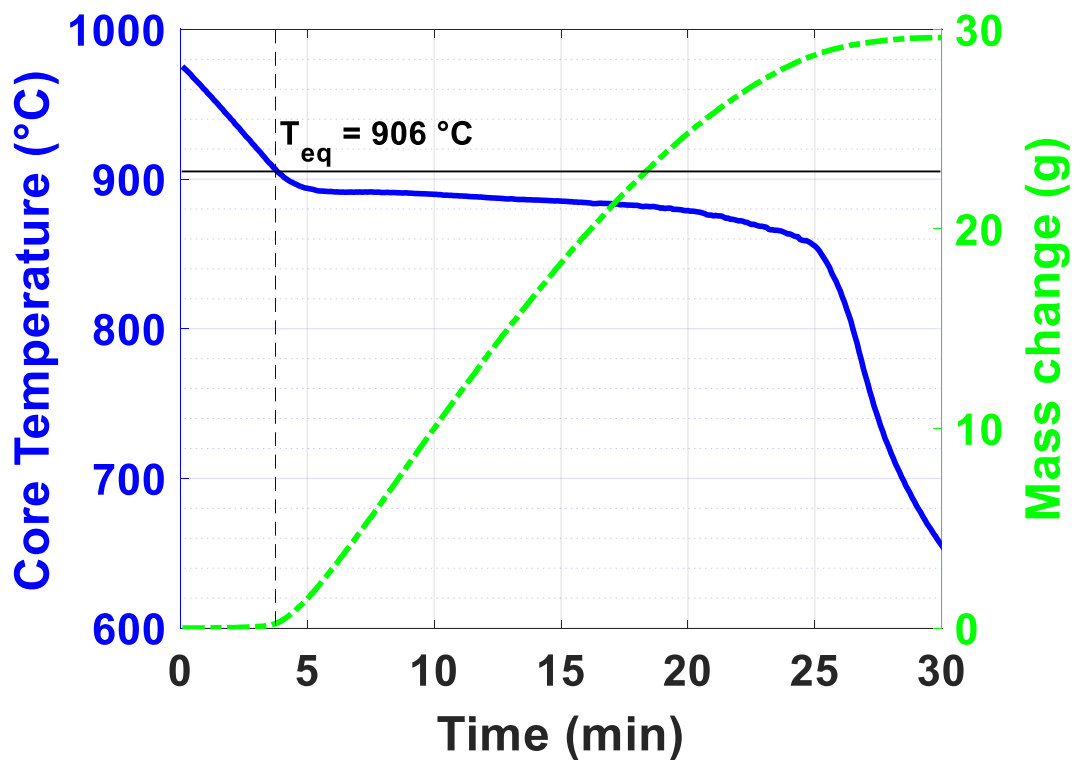


Abbildung 6: Temperatur- (blau) und Umsatzprofile (grün) für die partielle Zersetzung einer 24-mm-Dolomitprobe von Köhler Kalk (Kühlung)

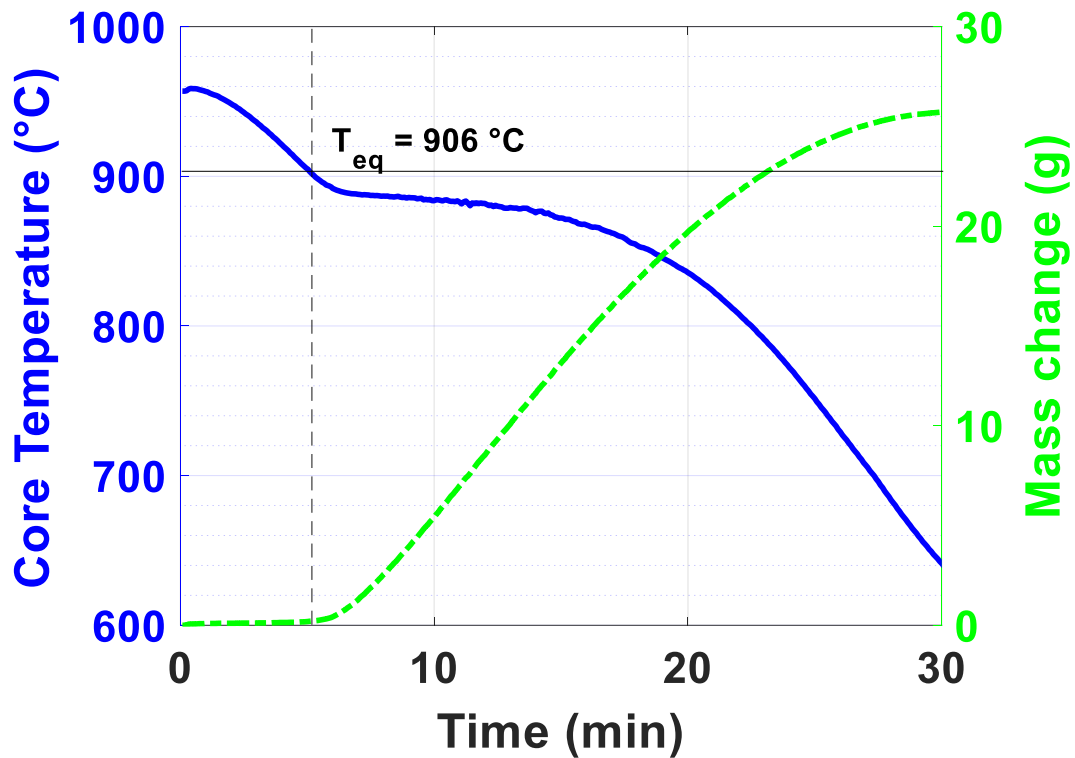


Abbildung 7: Temperatur- (blau) und Umsatzprofile (grün) für die partielle Zersetzung einer 24-mm-Dolomitprobe von Wünschendorfer (Kühlung)

4. Kinetik der Kalzinierung von Dolomit

MgO·CaO wird im Allgemeinen durch die vollständige Zersetzung von Dolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) gewonnen. Für den Zersetzungsprozess sind zwei Verfahren vorgeschlagen worden. Ein Schema beinhaltet eine einstufige vollständige Zersetzung von Dolomit in einem Luft/ CO_2 -Gemisch, wenn die CO_2 -Konzentration unter 10 % liegt. Das zweite Schema beinhaltet die Zersetzung von Dolomit in zwei Schritten. Hier liegt die CO_2 -Konzentration im Luft/ CO_2 -Gemisch über 10 %. Im ersten Schritt wird $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ zersetzt (Gleichung 1), wobei CO_2 aus dem Magnesiumcarbonatteil der Struktur freigesetzt wird und Magnesiumoxid und Calciumcarbonat ($\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$) bildet. Anschließend erfolgt der zweite Schritt mit der Zersetzung von Calciumcarbonat zu $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ (Gleichung 2). Für diese Studie wurde nur Köhler-Kalk-Dolomit verwendet.

Die Zersetzung kann in zwei Schritten erfolgen, da der Unterschied zwischen den Gleichgewichtsdrücken von Magnesit und Kalkstein bei Magnesit viel größer ist. Daher herrscht während der Zersetzung der MgCO_3 -Struktur ein hoher CO_2 -Partialdruck. Dieser Partialdruck ist höher als der Gleichgewichtsdruck bei der Zersetzung der CaCO_3 -Struktur, und die Zersetzung kann erst beginnen, wenn die Magnesitzerzersetzung abgeschlossen ist. [Abbildung 8](#) zeigt das Diagramm der Gleichgewichtsdrücke der Reaktionen in den Schritten 1 und 2 in Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur für verschiedene Dolomitproben.

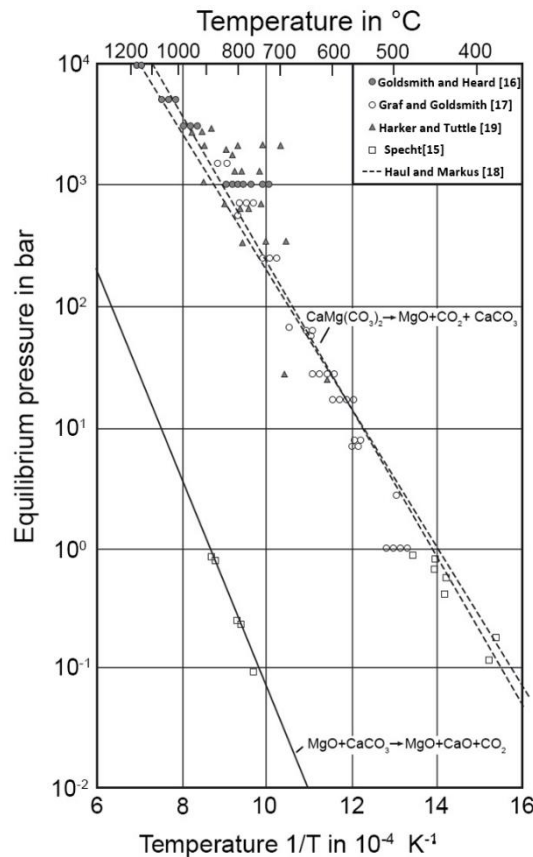


Abbildung 8: Gleichgewichtsdrucks bei verschiedenen Temperaturen für die Schritte 1 und 2

4.1 Variation der Kalzinierungstemperatur

In diesem Abschnitt wird die zweistufige Zersetzung von Dolomit vorgestellt. In Schritt 1 wurde eine zylindrische Dolomitprobe in den Ofen eingesetzt und reines CO_2 (Durchflussrate $5 \text{ m}^3/\text{h}$) vom Boden des Ofens zugeführt. Die Probe wurde bei einer konstanten Temperatur zwischen 765°C und 880°C zersetzt, wobei nur die Magnesitfraktion zersetzt wurde. Am Ende der Zersetzung wurde das Produkt ($\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$) entnommen und auf natürliche Weise auf Raumtemperatur abgekühlt. In Schritt 2 wurde der Gasstrom auf Luft umgestellt und die $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ -Probe wieder in den Ofen gegeben, wo sie bei einer konstanten Temperatur zwischen 800°C und 1000°C nach der Zersetzung der Calciumfraktion zu $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ zersetzt wurde. Während des gesamten Zersetzungsprozesses waren die Proben oben und unten isoliert, und die Länge jeder Probe betrug mindestens das Fünffache ihres Durchmessers. Dadurch wird erreicht, dass die Wärmeübertragung auf die Probe nur in radialer Richtung erfolgt.

Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die experimentell gemessenen Temperatur- (a) und Umsatzprofile (b) für die Schritte 1 und 2 für 32-mm-Proben, die bei verschiedenen Umgebungstemperaturen gemessen wurden. Wie bereits erwähnt, wurde die Zersetzung in Schritt 1 in reinem CO_2 (1 bar) durchgeführt, was die Zersetzung nur des Magnesitanteils der Dolomitstruktur ermöglicht. Der Grund dafür ist, dass bei diesen Temperaturen der CO_2 -Partialdruck im Gleichgewicht während der Zersetzung von CaCO_3 niedriger ist als der Umgebungsdruck für Schritt 1. Aus Abbildung 9 und Abbildung 10 ist ersichtlich, dass die Zersetzungstemperatur mit zunehmender Umgebungstemperatur ansteigt, was zu einer schnelleren Zersetzung führt. So wird beispielsweise in Schritt 2 bei gleichem Partikeldurchmesser etwa 500 Minuten weniger Zeit für die vollständige Zersetzung benötigt, wenn die Temperatur von 800°C auf 1000°C erhöht wird. Die Abbildungen 9a und 10a zeigen einen starken Temperaturanstieg zu Beginn der Zersetzung. In diesem Zeitraum findet aufgrund der niedrigen Gleichgewichtstemperatur keine Reaktion statt, da die auf das Partikel übertragene Wärme zur Erhöhung der inneren Energie des Partikels verwendet wird. Betrachtet man jedoch die Abbildungen 9b und 10b, so ist eine Umwandlung von etwa 20 % zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Partikeloberfläche die

Gleichgewichtstemperatur schneller erreicht als der Kern. Die Abbildungen 9a und 10a zeigen die für den Partikelkern aufgezeichneten Temperaturprofile. Nach der Periode des Temperaturanstiegs ist eine relativ konstante Kerntemperatur (± 5 K) zu beobachten, bei der die Gleichgewichtstemperatur ausreicht, damit die zum Partikel transportierte Wärme hauptsächlich durch Reaktion verbraucht wird und somit ein beschleunigter Grad der CO_2 -Umwandlung zu beobachten ist. Schließlich steigt die Kerntemperatur an, bis sie sich der Umgebungstemperatur nähert, was das Ende der Zersetzung bedeutet. Vergleicht man die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit denen, die in der Literatur beschrieben sind, so ist die Zersetzung in den Schritten 1 und 2 ähnlich wie bei der Zersetzung von reinem MgCO_3 bzw. CaCO_3 .

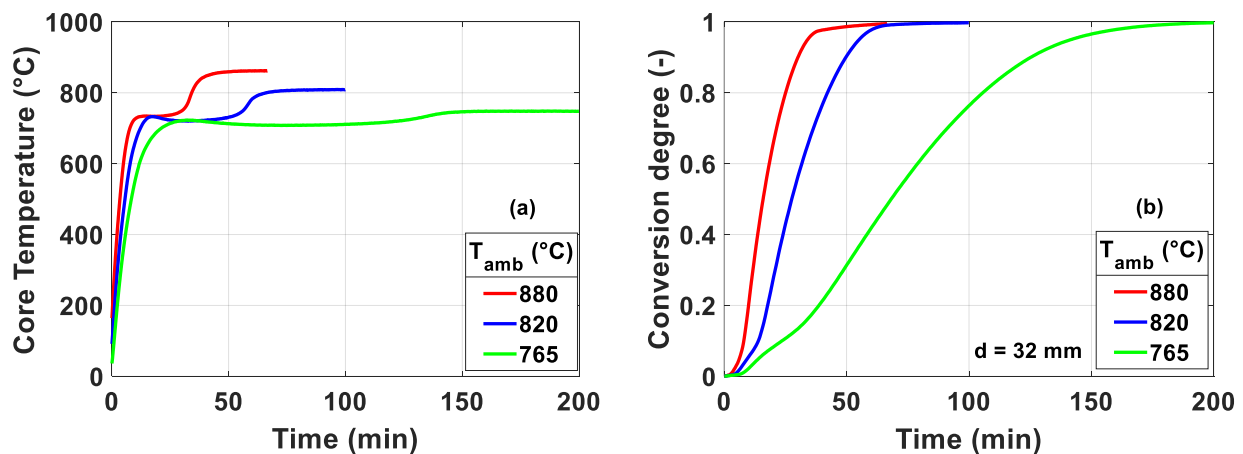


Abb. 9: (a) Temperatur- und (b) Umwandlungsprofile für die erste Stufe von Dolomit in CO_2 bei verschiedenen Umgebungstemperaturen zwischen 765 - 880 $^{\circ}\text{C}$ für eine 32 mm große zylindrische Probe.

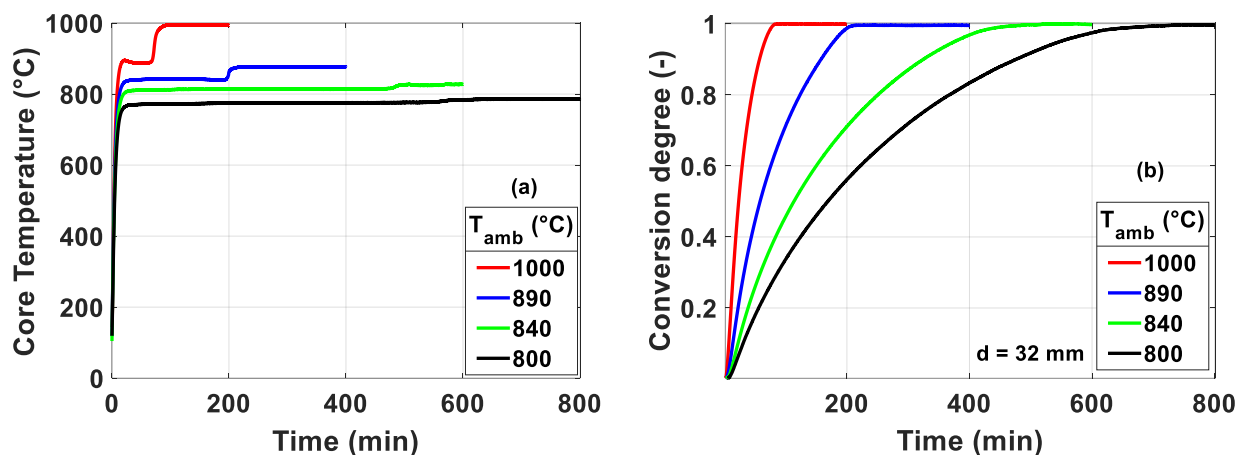


Abb. 10: (a) Temperatur- und (b) Umwandlungsprofile für die zweite Stufe von Dolomit in Luft bei verschiedenen Umgebungstemperaturen zwischen 800 - 1000 $^{\circ}\text{C}$ für eine 32 mm große zylindrische Probe.

4.2 Schrumpfkernmodell zur Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften von Dolomit

Das Modell des schrumpfenden Kerns kann zur Beschreibung des Zersetzungsverhaltens in den einzelnen Zersetzungsschritten des Dolomits verwendet werden. Die Temperatur- und Umwandlungsprofile während der Kalzinierung können vorhergesagt werden, und beim Vergleich mit experimentellen Messungen können die thermophysikalischen Eigenschaften ermittelt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Partikel eine ideale Geometrie (hier ein unendlicher Zylinder) mit homogener struktureller und chemischer Zusammensetzung haben und dass während der Zersetzung eine symmetrische Wärmezufuhr zu den Partikeln stattfindet. Die Zersetzungsreaktion beginnt an der

Probenoberfläche und bildet eine Reaktionsfront, die sich kontinuierlich bewegt und am Ende der Reaktion im Kern zum Stillstand kommt. Dies ist in Abbildung 11 dargestellt, die eine teilweise zersetzten Karbonatzylinder beschreibt und auch die Temperatur- und Druckprofile der Probe zeigt. Abbildung 12 zeigt den Schnitt durch den Querschnitt einer halb verbrannten (50 % umgesetzte Probe) zylindrischen Probe. Die scharfe Reaktionsfront ist an den unterschiedlichen Farben der verschiedenen verbrannten Materialien zu erkennen.

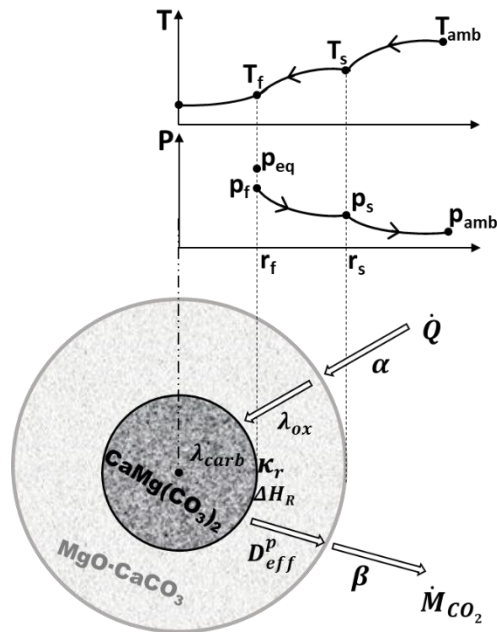


Abbildung 11: Teilweise zersetzte Dolomitprobe mit einem nicht umgesetzten dichten Kern, umgeben von einer porösen $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ Oxidschicht, die den Zersetzungsmechanismus zusammen mit Temperatur und CO_2 Partialdruck beschreibt.

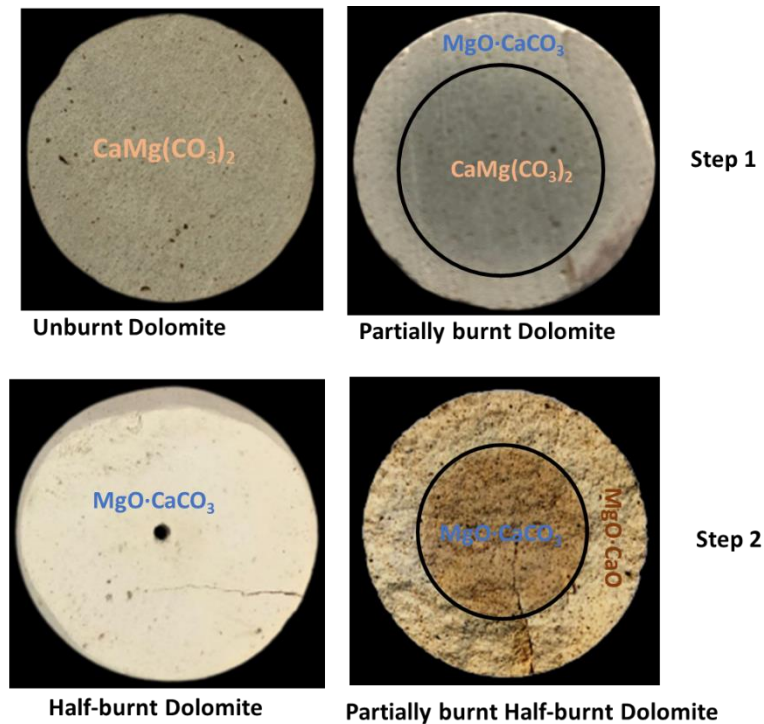


Abbildung 12: Schnitt durch den Querschnitt halbgebrannter Proben für die Schritte 1 und 2, der die Bewegung der Reaktionsschicht von der Oberfläche zum Kern zeigt

Die Temperaturprofile werden mit der eindimensionalen Fourier-Gleichung (Gleichung (4)) in zylindrischen Koordinaten berechnet, die an der Reaktionsfront gültig ist. In den Oxid- und dichten Karbonatschichten wird der zweite Term (Erzeugungsterm) ignoriert, da in diesen Regionen keine CO₂-Freisetzung stattfindet.

$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) - \Delta H_R \cdot \dot{M}_{v,CO_2} \quad (4)$$

Hier, ρ die Partikeldichte in kg/m³, c die spezifische Wärmekapazität der Partikel in J/kg/K, λ die Wärmeleitfähigkeit der Partikel in W/m/K, t die Zeit in s, r der Radius in m, ΔH_R ist die Reaktionsenthalpie in J/kg, und $\dot{M}_{v,CO_2}$ ist die Massenrate der CO₂ Freisetzung pro Volumeneinheit in kg/s/m³.

Zur numerischen Lösung der Gleichung wurde die Finite-Differenzen-Methode verwendet. Die eindimensionale Diskretisierung der Raumdomäne ist in [Abbildung 13](#) dargestellt. Es wird von einer Anzahl N von Raumelementen ausgegangen. Knoten N ist die Oberfläche der Probe, die der Hitze des Ofens ausgesetzt ist, während Knoten 1 der Kern der Probe ist.

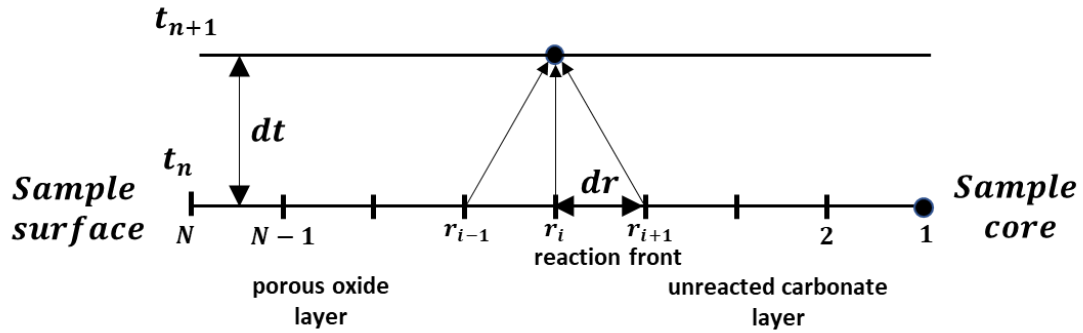


Abbildung 13: Eindimensionale Diskretisierung des räumlichen Bereichs

Die Differenz zwischen dem Partialdruck von CO₂ an der Reaktionsfront, p_f in N/m² und dem Gleichgewichtsdruck (bei Zersetzungstemperatur), p_{eq} in N/m² ist die treibende Kraft für die Freisetzung von CO₂ an der Reaktionsschicht, die Massenrate des an der Front freigesetzten CO₂ ist:

$$\dot{M}_{CO_2} = \frac{k_r}{R_{CO_2} \cdot T_f} \cdot 2\pi r_f L \cdot (p_{eq} - p_f) \quad (5)$$

wobei k_r der Reaktionskoeffizient in m/s ist, R_{CO_2} die Gaskonstante für CO₂ in J/kg/K ist, T_f die Temperatur der Reaktionsfrontschicht in K ist, r_f und L der Radius der Reaktionsfrontschicht und die Länge der Partikelhöhe, beide in m, sind.

Die Darcy-Strömung (Gleichung (6)) wurde zur Berechnung der CO₂-Massenrate verwendet, die in Schritt 1 durch die poröse Oxidschicht fließt. Die Größe der nach der Zersetzung in Schritt 1 gebildeten Poren liegt zwischen 10 und 50 nm. Diese feine Porengröße führt während der Zersetzung von reinem MgCO₃ zu einem hohen Druckgradienten zwischen der Reaktionsfront und der Partikeloberfläche, der den Massenfluss von CO₂ verursacht.

$$\dot{M}_{CO_2} = \frac{k \cdot \rho}{\mu} \cdot \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{r_s}{r_f}\right)} \cdot (p_f - p_s) \quad (6)$$

wobei k ist die Permeabilität in m², μ ist die dynamische Viskosität von CO₂ in N/s/m².

In Schritt 2 wurde die Stefan-Strömung (Gleichung (7)) verwendet, um den Massenstrom von CO₂ durch die poröse Schicht zu berechnen. Der Stefan-Fluss berücksichtigt sowohl die CO₂ Massendiffusion durch die Poren als auch den zusätzlichen CO₂ Fluss, der durch die kontinuierliche Freisetzung von CO₂ an der Reaktionsschicht aufgrund der chemischen Reaktion entsteht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die in Schritt 2 gebildeten Poren etwa 10 - 100 Mal größer sind als die in Schritt 1 gebildeten (siehe [Abbildung 14](#)).

$$\dot{M}_{CO_2} = \frac{P \cdot D_p}{R_{CO_2} \cdot T_f} \cdot \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{r_s}{r_f}\right)} \cdot \ln\left(\frac{P - p_s}{P - p_f}\right) \quad (7)$$

wobei P der Gesamtdruck ist, 10⁵ N/m², p_s ist der Partialdruck von CO₂ an der Partikeloberfläche in N/m², D_p ist der Porendiffusionskoeffizient in m/s² und r_s ist der Radius des Partikels in m.

Die Massenrate des an die Umgebung abgegebenen CO₂ ist durch Gleichung (8) gegeben:

$$\dot{M}_{CO_2} = \frac{\beta}{R_{CO_2} \cdot T_f} \cdot 2\pi r_s L \cdot (p_s - p_{amb}) \quad (8)$$

wobei β der Stoffübergangskoeffizient in m/s ist, der unter Verwendung der Sherwood-Funktion für laminare Strömung in einem Rohr berechnet wurde, und p_{amb} der CO₂ Partialdruck in der Umgebung N/m² ist, p_{amb} ist 0,9 x 10⁵ N/m² und 400 ppm in den Schritten 1 und 2.

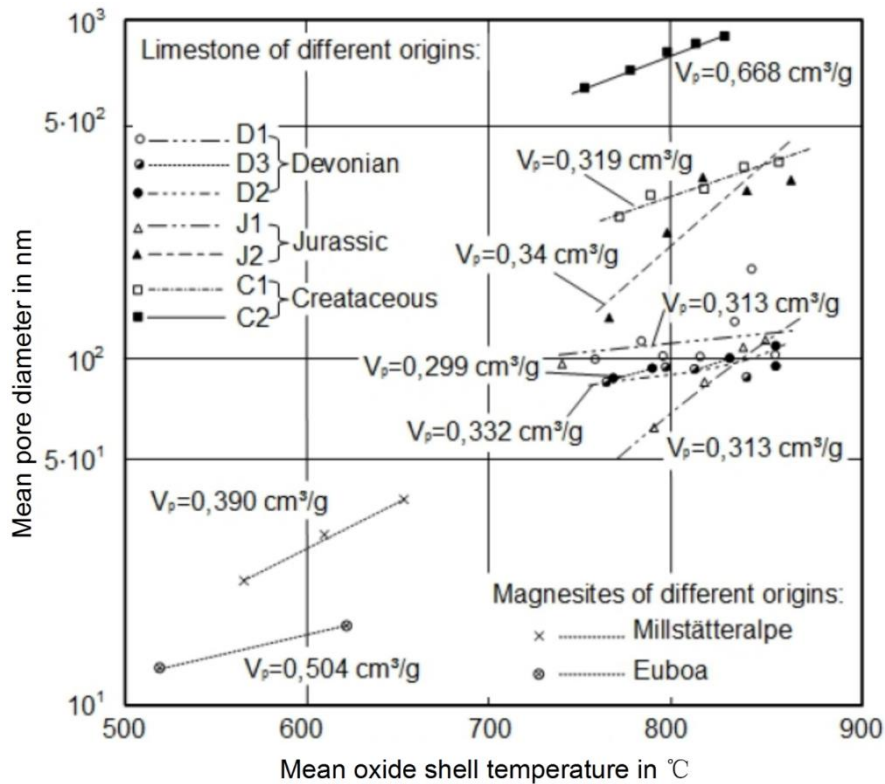


Abbildung 14: Einfluss der Oxidschalentemperatur auf den mittleren Porendurchmesser ([2]):

Die Bewegung der Reaktionsfront wird durch die Massenbilanz nachvollzogen und ist gegeben durch:

$$\dot{M}_{CO_2} = -K_{CO_2} \cdot \frac{dr_f}{dt} \cdot 2\pi r_f L \quad (9)$$

wobei K_{CO_2} die CO-Konzentration₂ in der sich zersetzenden Komponente des Dolomits ist.

Die nachstehende thermodynamische Beziehung, Gleichung (10), gibt das Verhältnis zwischen Gleichgewichtsdruck (p_{eq}) und Temperatur (T).

$$p_{eq} = p_{eq_0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta\tilde{H}_R}{\tilde{R} \cdot T}\right) \quad (10)$$

wobei $\tilde{R}$ die molare Gaskonstante ist (J/mol·K) und p_{eq_0} der vorexponentielle Koeffizient (N/m²) ist. Die Werte von p_{eq_0} für die Schritte 1 und 2 sind 2×10^{11} bzw. 3×10^{12} N/m².

Der Grad der CO₂ Umwandlung (X) ist definiert als das Verhältnis zwischen der Masse des zu einem beliebigen Zeitpunkt (t) freigesetzten CO₂ und der Gesamtmasse des in der sich zersetzenden Dolomitkomponente vorhandenen CO₂:

$$X = \frac{M_{CO_2}(t)}{M_{CO_2}(t=0)} \quad (11)$$

Der Umwandlungsgrad kann auch wie folgt geschrieben werden:

$$X = 1 - \left(\frac{r_f}{r_s}\right)^n \quad (12)$$

wobei n der Formfaktor ist und für einen Zylinder gleich 2 ist (für eine Platte und eine Kugel ist er gleich 1 bzw. 3).

4.3 Ergebnis der Simulation

Abbildung 15 vergleicht die aus dem Modell hergeleiteten Temperatur- und Umsatzprofile mit denen, die im Experiment in Schritt 1, der Zersetzung von $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, gemessen wurden. Aus Abbildung 15 geht hervor, dass das Modell zufriedenstellende Ergebnisse für die Zersetzung in Schritt 1 vorhersagt, wie aus den Temperatur- und Umsatzprofilen ersichtlich ist. Die Gesamtzeit der Zersetzung und der anfängliche Temperaturanstieg sind identisch. Das experimentelle Ergebnis zeigt einen allmählichen Anstieg der Partikelkerntemperatur nach etwa 50 Minuten, im Gegensatz zu dem des Modells, das ziemlich konstant bleibt, mit nur 65 % CO₂ Umwandlung. Dies könnte auf das Vorhandensein von Reaktionszonen neben der Reaktionsschicht zurückzuführen sein oder darauf, dass die auf das Partikel übertragene Wärmemenge viel größer ist als nach 65 % Umwandlung erforderlich, was beides im Modell nicht berücksichtigt wird. Abbildung 16 vergleicht die aus dem Modell hergeleiteten Temperatur- und Umsatzprofile mit denen, die im Experiment in Schritt 2, der Zersetzung von $MgO \cdot CaCO_3$, gemessen wurden. Auch das Modell schätzt das Zersetzungsverhalten ausreichend. Die Temperatur- und Umsatzprofile stimmen recht gut überein. Es fällt auf, dass die experimentell aufgezeichnete Kerntemperatur nach 70 Minuten allmählich auf 990 °C ansteigt, die des Modells dagegen erst nach 80 Minuten. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass das Thermoelement (0,5 mm Durchmesser) nicht die genaue Kerntemperatur misst, da es in ein 1 mm großes Loch in der Dolomitprobe eingeführt wird.

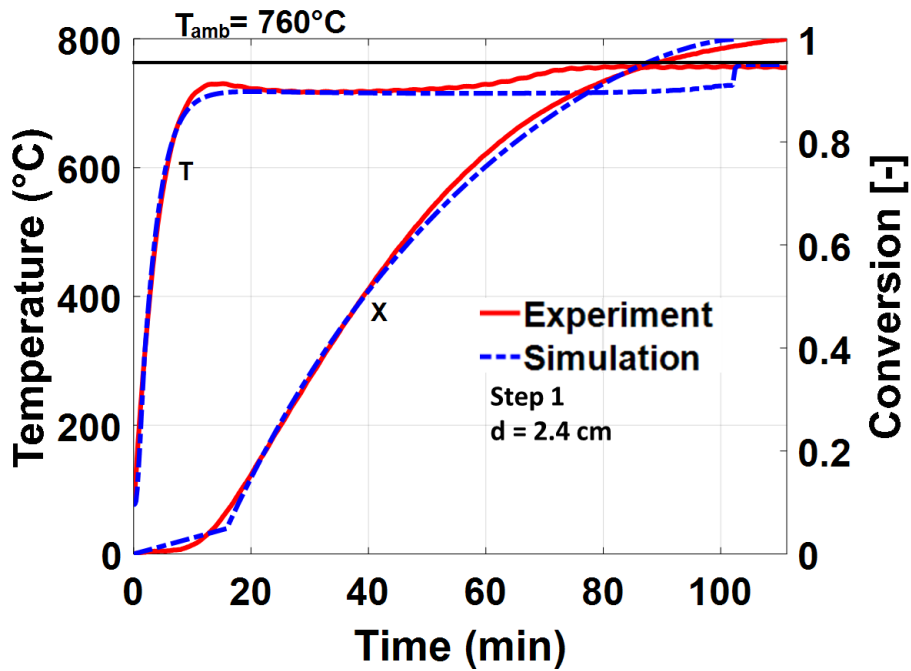


Abbildung 15: Vergleich zwischen experimentell gemessenen (rote Linien) und vorhergesagten (blau gestrichelte Linien) Temperatur- und Umwandlungsprofilen von 2,4 cm großen Partikeln, die in Schritt 1 bei 760 °C zersetzt wurden

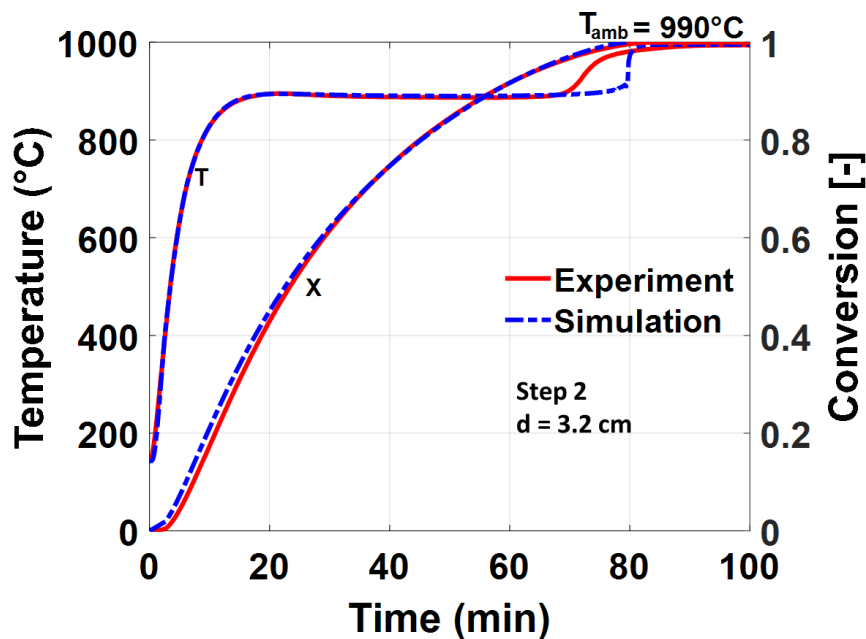


Abbildung 16: Vergleich zwischen experimentell gemessenen (rote Linien) und vorhergesagten (blau gestrichelte Linien) Temperatur- und Umwandlungsprofilen von 3,2 cm großen Partikeln, die bei 990 °C in Schritt 2 zersetzt wurden

4.4 Thermophysikalische Eigenschaften von Dolomit

Es wurden die Werte der in das Modell eingefügten thermophysikalischen Materialeigenschaften genommen, die zu Ergebnissen führen, die mit denen des Experiments übereinstimmen. Diese vorhergesagten Werte der Wärmeleitfähigkeit, des Reaktionskoeffizienten, der Massendiffusivität und

der Permeabilität sind in den Abbildungen 17, 18, 19 und 20 als Funktion der Zersetzungstemperatur dargestellt.

Die Wärmeleitfähigkeit (Abbildung 17) der Zersetzung der Calcitstruktur ist temperaturunabhängig und hat einen Wert von $0,8 \text{ W/m/K}$, der mit den Werten der Zersetzung von reinem Calcit übereinstimmt [3]. Auch die Wärmeleitfähigkeit von reinem Kalzit ist unabhängig von der Temperatur, hängt jedoch geringfügig von der Herkunft des Kalksteins ab. Bei den meisten Kalksteinsorten liegt die Wärmeleitfähigkeit im Bereich von $0,5$ bis $0,9 \text{ W/m/K}$. Der Wert der Wärmeleitfähigkeit in Stufe 1 ist etwas höher als der in Stufe 2 und hängt mit Werten zwischen $0,8$ und $0,92 \text{ W/m/K}$ leicht von der Temperatur ab. Die höhere Wärmeleitfähigkeit in Schritt 1 ist auf die geringere Porosität von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ im Vergleich zu der von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ in Schritt 2 zurückzuführen.

Der Reaktionskoeffizient (Abbildung 18) in Schritt 1 nimmt mit der Temperatur zu. Dagegen ist der Reaktionskoeffizient in Stufe 2 unabhängig von der Temperatur und hat einen höheren Wert. Der Reaktionskoeffizient bei der Zersetzung von reinem Calcit ist ebenfalls temperaturunabhängig, variiert jedoch mit der Herkunft des Kalksteins. Die Werte liegen im Bereich von 3×10^{-3} bis $10 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ und sind etwas niedriger als in Stufe 2 [4]. Die Zersetzung in Stufe 2 erfolgt nicht mit einer so scharfen Reaktionsfront wie im Falle von reinem Calcit. Der Grund dafür ist, dass die Zersetzung in Stufe 2 aufgrund der Zersetzung in Stufe 1 in einem porösen Körper stattfindet. Es existiert also ein Reaktionsbereich, der zu einer schnelleren Reaktion und damit zu einem höheren Reaktionskoeffizienten führt.

Der Wert der Porendiffusionsfähigkeit (Abbildung 19) in Schritt 2 erhöht sich bei einem Temperaturanstieg von 790 auf 1020 °C um fast das Doppelte von $1,7 \times 10^{-5}$ auf $3,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ und liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie bei der Zersetzung von reinem Calcit. In Schritt 1 wird ein Darcy-Fluss angenommen, und der geschätzte Wert der Permeabilität (Abbildung 20), $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, ändert sich nicht mit der Temperatur.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Modell des schrumpfenden Kerns den Zersetzungsprozess recht gut vorhersagt. In Schritt 1 ist die Permeabilität von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ nicht von der Temperatur abhängig, der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient zeigt eine schwache Abhängigkeit und die Wärmeleitfähigkeit ändert sich nur geringfügig. In Schritt 2 zeigen der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient, die Wärmeleitfähigkeit und die Porendiffusivität von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ keine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur.

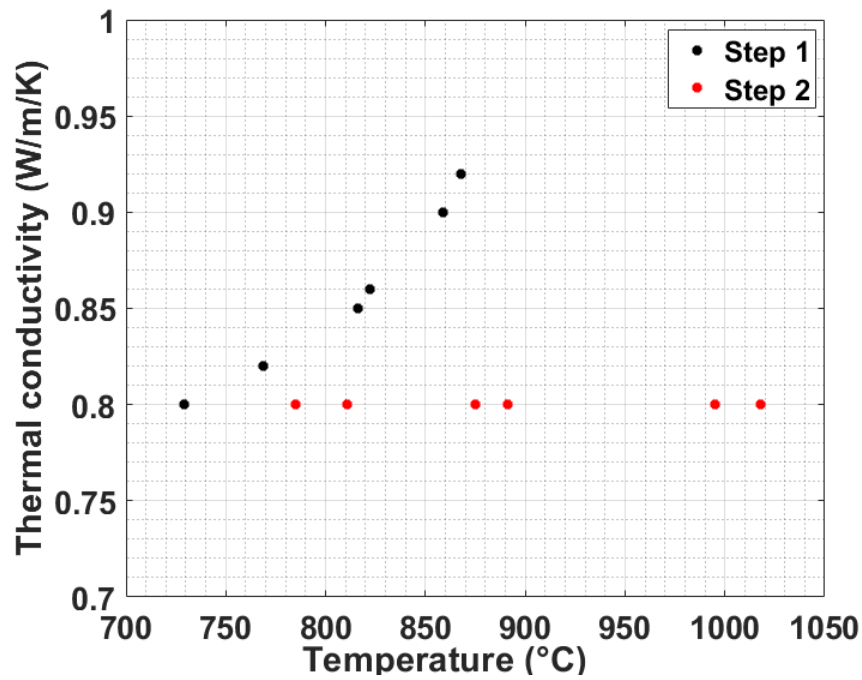


Abbildung 17: Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur für Schritt 1 (schwarze Punkte) und Schritt 2 (rote Punkte).

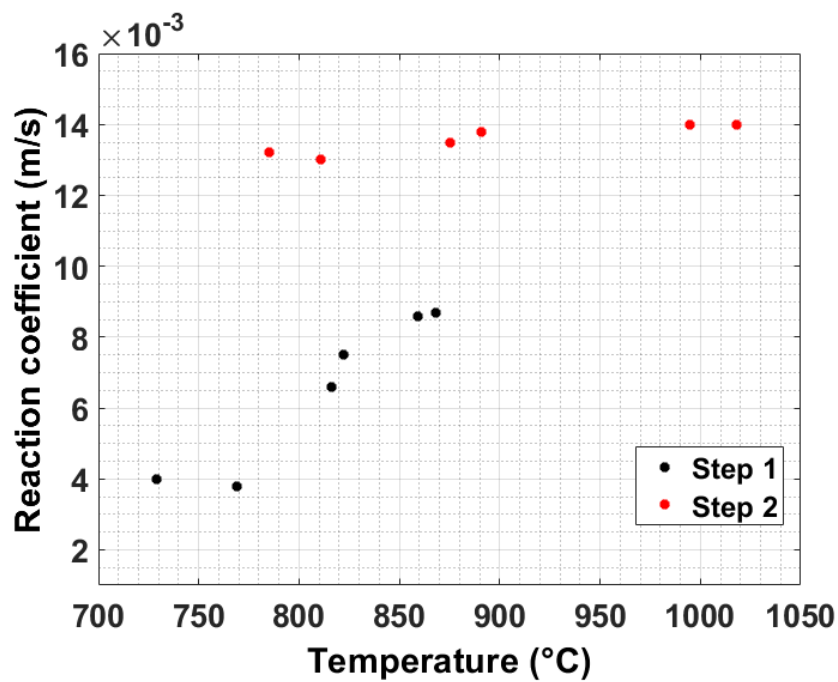


Abbildung 18: Reaktionskoeffizient als Funktion der Temperatur für Schritt 1 (schwarze Punkte) und Schritt 2 (rote Punkte).

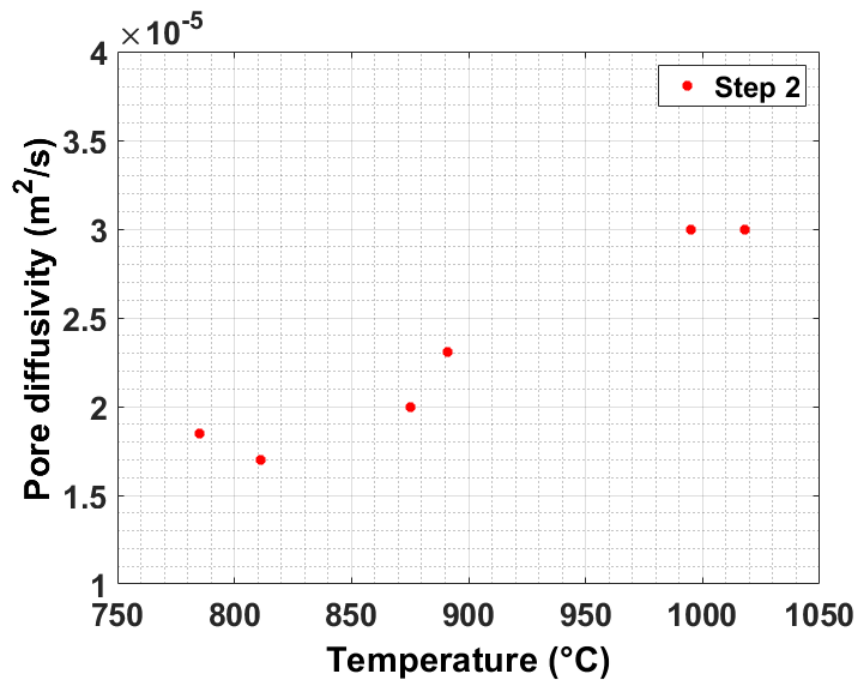


Abbildung 19: Porendiffusivität als Funktion der Temperatur für Schritt 2.

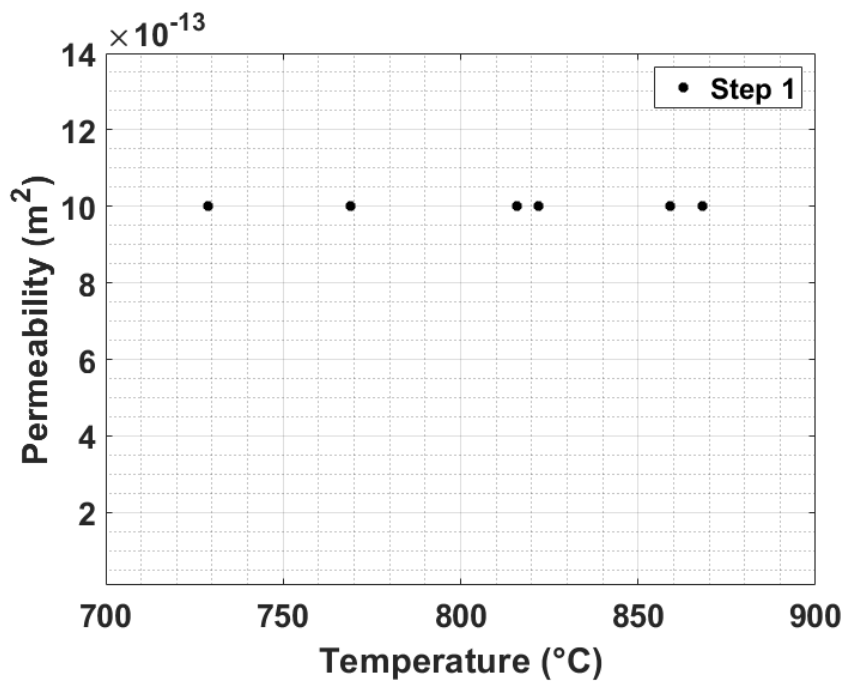


Abbildung 20: Permeabilität als Funktion der Temperatur für Schritt 1.

Die Tabellen 2 und 3 enthalten eine Zusammenfassung der in Schritt 1 bzw. 2 ermittelten Werte.

Tabelle 2: Geschätzte Werte der thermophysikalischen Materialeigenschaften von MgO·CaCO₃ in Schritt

1

Temperatur (°C)	Wärmeleitfähigkeit (W/m/K)	Reaktionskoeffizient (m/s)	Durchlässigkeit (m) ²
730	0.80	4.0 x 10 ⁻³	1 x 10 ⁻¹²

769	0.82	3.8×10^{-3}	1×10^{-12}
816	0.85	6.6×10^{-3}	1×10^{-12}
822	0.86	7.5×10^{-3}	1×10^{-12}
859	0.90	8.6×10^{-3}	1×10^{-12}
870	0.92	8.7×10^{-3}	1×10^{-12}

Tabelle 3: Geschätzte Werte der thermophysikalischen Materialeigenschaften von MgO·CaO in Schritt 2

Temperatur (°C)	Wärmeleitfähigkeit (W/m/K)	Reaktionskoeffizient (m/s)	Porendiffusionsvermögen (m ² /s)
785	0.80	1.32×10^{-2}	1.85×10^{-5}
811	0.80	1.30×10^{-2}	1.80×10^{-5}
875	0.80	1.35×10^{-2}	2.00×10^{-5}
891	0.80	1.38×10^{-2}	2.31×10^{-5}
995	0.80	1.40×10^{-2}	3.00×10^{-5}
1020	0.80	1.40×10^{-2}	3.0 10^{-5}

5. Kinetik der Karbonisierung von Dolomit

Die Absorption von CO₂ erfolgt zunächst durch eine schnelle exotherme topochemische Reaktion an der Oberfläche der Probe, die zur Bildung einer dichten Schicht aus $MgO \cdot CaCO_3$ führt, gefolgt von einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Diffusion von CO₂ durch die Poren von MgO·CaO.

5.1 Variation der Karbonisierungstemperatur

In diesem Versuch wurde die Karbonatisierung von MgO·CaO des Dolomits von Köhler Kalk bei verschiedenen Umgebungstemperaturen durchgeführt. Die ursprünglichen Dolomitproben wurden bei 1000 °C kalziniert. Es wurde eine zylindrische Probe von 24 mm Durchmesser verwendet, und die Umgebungstemperatur wurde auf 550 °C, 750 °C, 800 °C und 850 °C eingestellt. Anschließend wurde reines CO₂ mit einer Durchflussrate von 2 m³/h in den Ofen geleitet, und die Reaktion verlief nach Gleichung (3).

Die Abbildungen 21a und 21b zeigen die aufgezeichneten Temperatur- bzw. Umsatzprofile. Mit Beginn der Karbonisierungsreaktion steigt die Temperatur der Probe aufgrund des exothermen Charakters der Reaktion stark an, gleichzeitig beginnt die Masse der Probe zuzunehmen, da sich MgO·CaCO₃ bildet. Eine maximale Probentemperatur von ca. 890 °C wird erreicht, wenn die Umgebungstemperatur z. B. 850 °C beträgt. Die Probentemperatur bleibt aufgrund der kontinuierlichen Umwandlung von MgO·CaO relativ konstant und nimmt dann allmählich ab, bis sie ein Gleichgewicht mit der Umgebungstemperatur erreicht. Die maximale Probentemperatur liegt unter der gemessenen Gleichgewichtstemperatur (~902 °C), was auf den Wärmeverlust der Probe durch Strahlung an die Ofenwand und Konvektion an die CO₂ Strömung zurückzuführen ist. Aus Abbildung 21b ist ersichtlich, dass mit steigender Temperatur die Rate der CO₂-Abscheidung abnimmt. Nach 20 Minuten sind etwa 80 % der CaO-Struktur von MgO·CaO bei einer Umgebungstemperatur von 750 °C (grüne Kurve) im

Vergleich zu 50 % bei 850 °C (rote Kurve) umgewandelt. Der entgegengesetzte Trend wird bei der Karbonisierung von CaO in einem thermogravimetrischen Analysator beobachtet. Dieser Unterschied wird auf den Wärmeverlust an die Umgebung während der Reaktion in unserem Ofen zurückgeführt. Bei niedrigeren Umgebungstemperaturen ist der Temperaturunterschied zwischen der Probe und der Umgebung höher, so dass der Wärmeverlust größer ist.

Es wird eine maximale Absorption von ca. 90-95 % erreicht. Dies ist möglich, weil die Poren in der MgO-Struktur, die bei der Zersetzung von MgCO_3 entstehen, den Fluss von CO_2 in den Kern der Probe ermöglichen. Die Umwandlung ist höher als bei der Karbonisierung von reinem Kalk, wo eine Absorption von 55 bis 75 % erreicht wird.

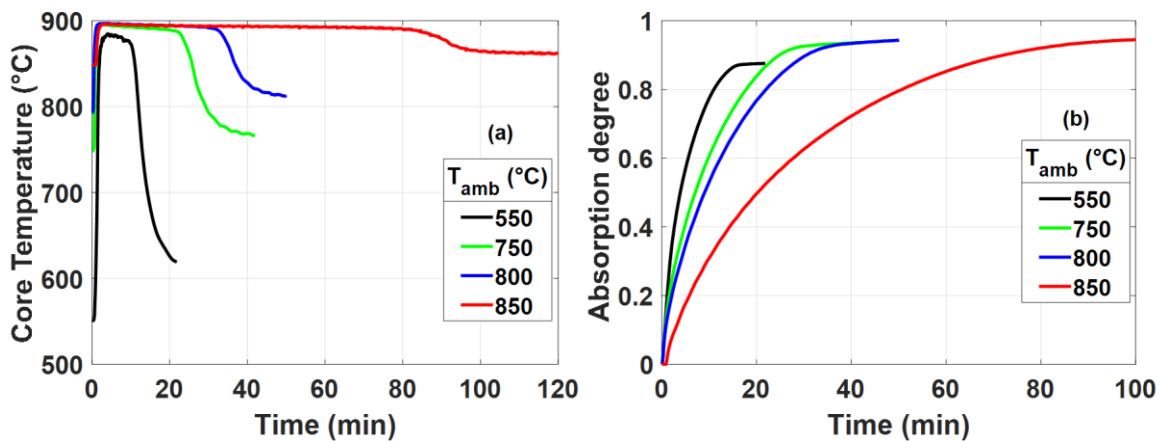


Abbildung 21: (a) Temperatur- und (b) Umwandlungsprofile für die Karbonisierung von MgO-CaO bei verschiedenen Umgebungstemperaturen zwischen 550 und 850 °C für eine 24 mm große zylindrische Probe.

5.2 Variation der Partikelgröße

Für dieses Experiment wurde die Absorption von CO_2 bei einer konstanten Umgebungstemperatur von 750 °C für verschiedene Probengrößen (24 mm, 32 mm und 40 mm) durchgeführt.

Die Abbildungen 22a und 22b zeigen die aufgezeichneten Temperatur- und Umwandlungsprofile. Die Tendenzen in den Abbildungen 21a und 22a sind ähnlich und wurden oben erläutert. Abbildung 22b zeigt eine erhöhte CO_2 -Abscheidungsrate mit abnehmender Partikelgröße. Zu Beginn der Reaktion, in den ersten Phasen des reaktionsgesteuerten Regimes, weisen die drei Kurven jedoch ähnliche Steigungen auf. Auch am Ende der Reaktion wird ein Absorptionsgrad von fast 95 % erreicht.

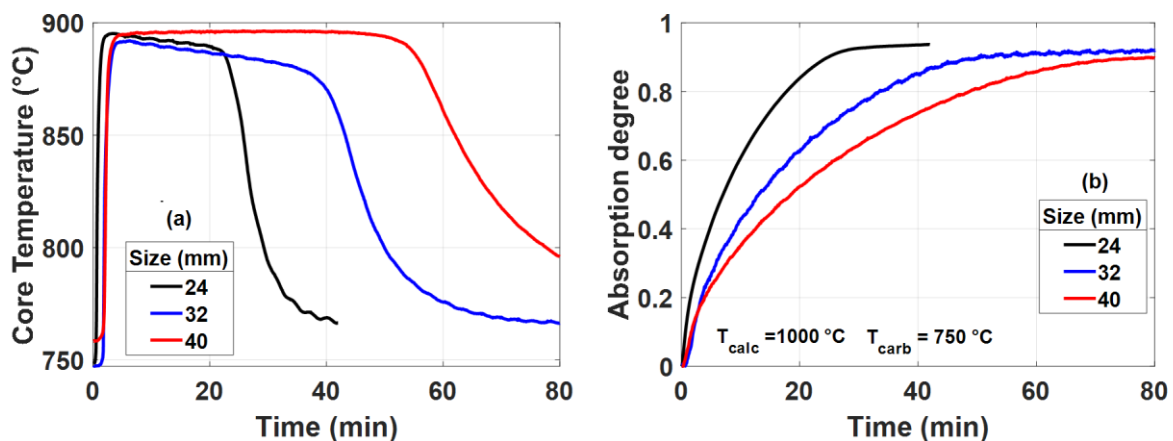


Abbildung 22: (a) Temperatur- und (b) Umwandlungsprofile für die Karbonisierung von MgO-CaO bei einer konstanten Umgebungstemperatur von 750 °C für zylindrische Proben von 24 bis 40 mm.

5.3 Karbonisierung mit Festbett

In dieser Studie wurde ein 45 mm dickes Schüttbett, das Dolomitpartikel mit einer Größe zwischen 16 und 32 mm enthielt, bei 1000 °C zersetzt. Der so entstandene Dolomitkalk wurde zur Absorption von CO₂ bei einer Umgebungstemperatur von 720 °C verwendet. Drei Thermoelemente, bezeichnet als TE₁, TE₂ und TE₃, wurden an verschiedenen Positionen im Füllkörperbett angebracht. TE₁ wurde am dichtesten an der Schichtwand angebracht, dann TE₂ und TE₃ im Kern. Damit sollte die Entwicklung der Temperatur während der Karbonisierung erfasst werden.

Die Abbildungen 23a und 23b zeigen die aufgezeichneten Temperatur- und Umsatzprofile. Aus Abbildung 23a ist ersichtlich, dass mit Beginn der Karbonisierungsreaktion die Temperatur überall im Bett gleichzeitig ansteigt. Die Temperatur der Partikel, die sich näher an der Bettwand befinden (TE₁), sinkt jedoch schneller als die im Kern (TE₃). Die Partikel in diesem Bereich verlieren schneller Wärme an die Ofenwand und CO₂ strömt in den Ofen.

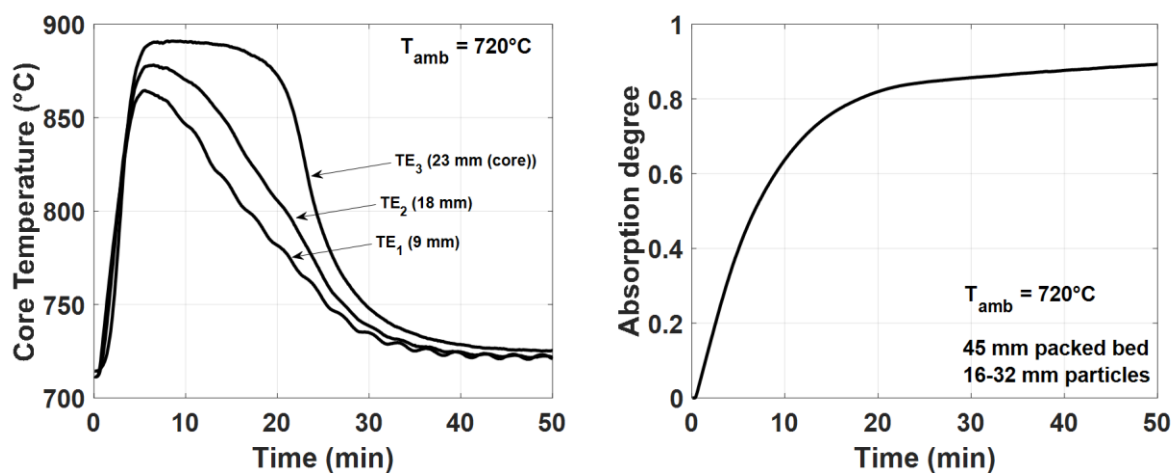


Abbildung 23: (a) Temperatur- und (b) Umsatzprofile für die Karbonisierung von MgO-CaO bei einer konstanten Umgebungstemperatur von 720 °C für 16-32 mm große Partikel in einem 45 mm dicken Schüttbett.

5.4 Einfluss der Durchflussmenge

In diesem Experiment wurde der Einfluss der CO₂ Durchflussrate auf die Karbonisierung von MgO-CaO bei einer Karbonisierungstemperatur von 800 °C untersucht. Bei allen Experimenten betrug die Durchflussrate von CO₂ durch den Ofen 2 m³ /h. Bei dieser Durchflussrate ist sichergestellt, dass der absolute Druck des CO₂ im Ofen bei der Betriebstemperatur 1 bar beträgt. Unterhalb dieses Durchsatzes wurde ein absoluter Druck von unter 1 bar gemessen. Die Durchflussmenge wurde auf 4 m³ /h verdoppelt, um zu sehen, wie sich das Umwandlungsprofil ändert. Das Ergebnis ist in Abbildung 24 dargestellt, die die Umsetzungsprofile für die CO₂ Durchflussrate bei 2 m³ /h (schwarze Kurve) und 4 m³ /h (grüne Kurve) zeigt.

Aus Abbildung 24 ist ersichtlich, dass sich die Kurven des Absorptionsgrades fast überschneiden, so dass die Auswirkung einer Änderung der Durchflussmenge verschwindend gering ist.

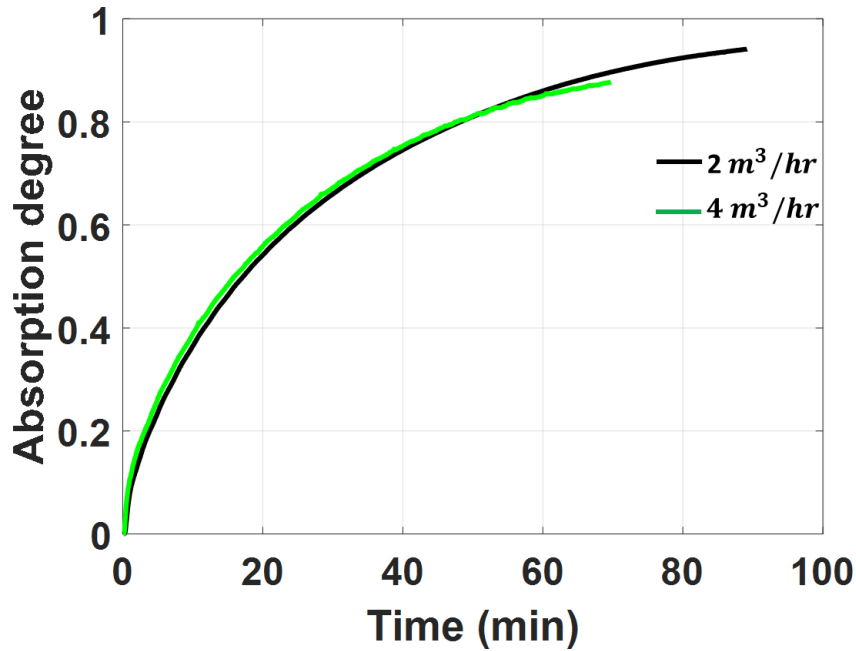


Abbildung 24: Umsetzungsprofile für die Karbonisierung von 24 mm zylindrischem Dolomitkalk bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C für 2 m³ /h (schwarze Kurve) und 4 m³ /h (grüne Kurve).

5.5 Bestimmung der Reaktionskinetik

In dem neuen Druckwechselsystem wird die bei der CO₂ -Abscheidung freigesetzte Reaktionsenthalpie direkt im Reaktor für die endotherme Kalzinierung von $MgO \cdot CaCO_3$ genutzt, um CO₂ freizusetzen. Die MgO-CaO-Partikel haben eine Temperatur von 810°C, und das Abgas wird mit 910°C in den Reaktor geleitet. Wenn das Abgas mit den MgO-CaO-Partikeln in Kontakt kommt, erfolgt eine Absorption von CO₂ an der Oberfläche, gefolgt von einem Temperaturanstieg der Partikel auf 910°C, bei dem keine Reaktion mehr stattfindet. Dies geschieht in einer kurzen Zeit (etwa 3 Minuten), innerhalb derer nur eine chemische Reaktion die CO₂ Abscheidung beeinflussen kann. Es wird eine einfache Modellgleichung zur Bestimmung des Reaktionskoeffizienten der MgO-CaO-Karbonisierung vorgestellt, bei der nur die chemische Reaktion berücksichtigt wird.

Wie bereits erwähnt, wird CO₂ absorbiert, wenn es mit MgO-CaO in Kontakt kommt. Die treibende Kraft für die Reaktion ist die Differenz zwischen dem Partialdruck von CO₂ im Abgas und dem Gleichgewichtsdruck. Die Massenrate von CO₂ ist gegeben als:

$$\dot{M}_{CO_2} = \frac{k_r}{R_{CO_2} \cdot T_{gas}} \cdot A_s \cdot (p_{CO_2, gas} - p_{eq}(T_s)), \quad (13)$$

wobei k_r der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient (m/s) ist, T_{gas} die Umgebungstemperatur (K) ist, R_{CO_2} die individuelle Gaskonstante von CO₂ (J/kg·K), p_{eq} die Gleichgewichtstemperatur ist, $p_{CO_2, gas}$ ist der CO₂ Partialdruck in der Umgebung (bar) und A_s ist die Oberfläche der Probe (m²). Die Oberfläche von Steinen mit unregelmäßiger Form ist nicht bekannt und kann nicht gemessen werden, aber die Masse kann gemessen werden. Daher wird die Fläche durch die Masse ersetzt. Auf diese Weise muss die Form des Steins durch die einer Kugel angenähert werden.

Das Volumen der Kugel beträgt:

$$V_s = \pi \cdot \frac{d^3}{6}. \quad (14)$$

Wenn die Masse der Kugel durch das Verhältnis zwischen ihrer Dichte und ihrem Volumen gegeben ist, dann als:

$$M_s = \rho_s \cdot V_s , \quad (15)$$

wobei M_s und ρ_s die Masse der MgO-CaO-Probe (kg) bzw. ihre Dichte (kg/m^3) sind.

Kombiniert man die Gleichungen (14) und (15), so ergibt sich die folgende Gleichung:

$$M_s = \rho_s \cdot \pi \cdot \frac{d^3}{6} \quad (16a)$$

$$d = \left(\frac{6 \cdot M_s}{\rho_s \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{3}} . \quad (16b)$$

Die Fläche wird wie folgt angegeben:

$$A_s = \pi \cdot d^2 . \quad (17a)$$

So:

$$A_s = \pi \cdot \left(\frac{6 \cdot M_s}{\rho_s \cdot \pi} \right)^{\frac{2}{3}} . \quad (17b)$$

Die Beziehung zwischen Gleichgewichtsdruck (p_{eq}) und Proben temperatur (T_s) ist durch die nachstehende thermodynamische Beziehung gegeben;

$$p_{eq} = p_{eq_0} \cdot \exp \left(\frac{-\Delta \tilde{H}_R}{\tilde{R} \cdot T_s} \right) , \quad (18)$$

wobei $\tilde{R}$ und p_{eq_0} jeweils die molare Gaskonstante ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$) und der vorexponentielle Koeffizient (N/m^2) sind. Der Wert von p_{eq_0} beträgt 3×10^7 bar. Die Proben temperatur (T_s) wird aus experimentellen Messungen gewonnen.

Der Absorptionsgrad (X) ist gegeben durch das Verhältnis der Masse des absorbierten CO_2 ($M_{\text{CO}_2}(t)$) zur Gesamtmasse des CO_2 , die von der Calcitstruktur des Dolomits während der Zersetzung freigesetzt wird ($M_{\text{CO}_2, \text{max}}$). Dies wird geschrieben als:

$$X(t) = \frac{\dot{M}_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2, \text{max}}} \quad (19a)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\frac{dM_{\text{CO}_2}}{dt}}{M_{\text{CO}_2, \text{max}}} . \quad (19b)$$

Die Gesamtmasse von CO_2 $M_{\text{CO}_2, \text{max}}$ ist gegeben durch:

$$M_{\text{CO}_2, \text{max}} = M_s \cdot X_{\text{CaO}} \cdot \frac{\tilde{M}_{\text{CO}_2}}{\tilde{M}_{\text{CaO}}} , \quad (20)$$

wobei X_{CaO} der Anteil von CaO in MgO-CaO ist und $\tilde{M}_{\text{CaO}}$ und $\tilde{M}_{\text{CO}_2}$ die Molmassen von CaO bzw. CO_2 sind. Kombination der Gleichungen (13) und (19b):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{M_{\text{CO}_2, \text{max}}} \cdot \frac{k_r}{R_{\text{CO}_2} \cdot T_{\text{gas}}} \cdot A_s \cdot (p_{\text{CO}_2, \text{gas}} - p_{eq}(T_s)) . \quad (12)$$

Setzt man die Gleichungen (16b) und (17b) in Gleichung (20) ein, erhält man die Beziehung zwischen der CO_2 -Rate und der Masse von MgO-CaO;

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\tilde{M}_{CaO}}{M_s \cdot X_{CaO} \cdot \tilde{M}_{CO_2}} \cdot \frac{k_r}{R_{CO_2} \cdot T_{gas}} \cdot \pi \cdot \left(\frac{6 \cdot M_s}{\rho_s \cdot \pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot (p_{CO_2, gas} - p_{eq}(T_s)) \quad (13a)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\tilde{M}_{CaO}}{M_s^{\frac{1}{3}} \cdot X_{CaO} \cdot \tilde{M}_{CO_2}} \cdot \frac{k_r}{R_{CO_2} \cdot T_{gas}} \cdot \pi \cdot \left(\frac{6}{\rho_s \cdot \pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot (p_{CO_2, gas} - p_{eq}(T_s)) \cdot \quad (13b)$$

Unregelmäßig geformte MgO-CaO-Proben mit einer Temperatur von 810°C wurden in den Ofen eingehängt und reines CO₂ (2 m³ /h) eingeleitet, damit die Karbonisierung bei einer Umgebungstemperatur von 910°C stattfinden kann. Dies wurde für verschiedene Probenmassen durchgeführt.

Abbildung 25 zeigt die experimentell aufgezeichneten Temperatur- und Umsatzprofile für die CO₂ Absorption von 72 g Probe. Zu Beginn der Karbonisierungsreaktion steigt die Temperatur der Probe aufgrund des exothermen Charakters der Reaktion stark an und gleichzeitig nimmt die Masse der Probe zu, da *MgO* · *CaCO*₃ gebildet wird. Nach etwa 3 Minuten erreicht die Temperatur der Probe die Gleichgewichtstemperatur von ca. 900 °C, bei der die Karbonisierung aufhört. Es wurde ein maximaler Umsatz von etwa 3 % erreicht. Abbildung 26 ist ein Bild der unregelmäßig geformten Probe nach der Karbonisierung.

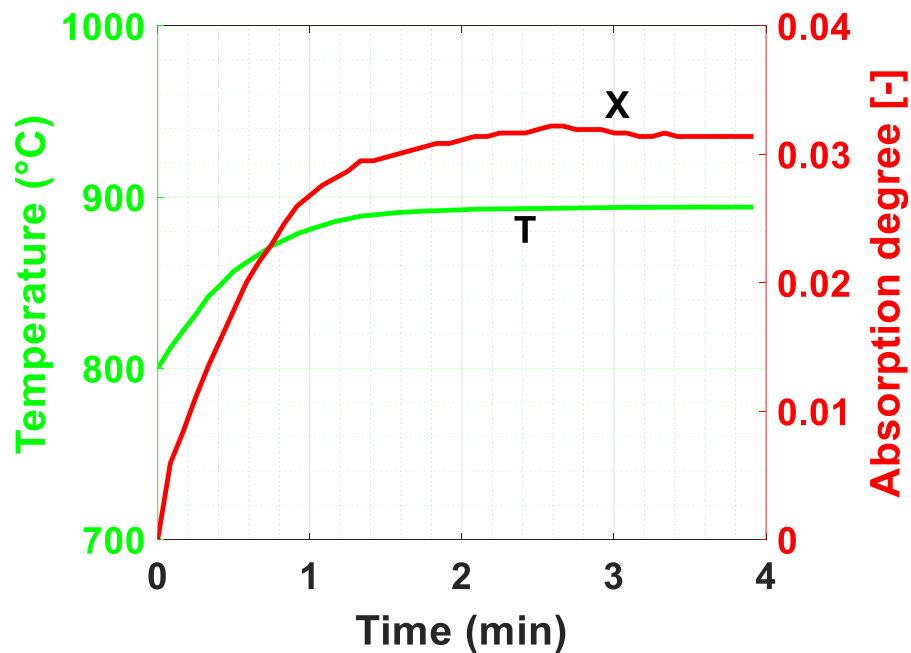


Abbildung 25: Temperatur- und Umwandlungsprofile für die Karbonisierung von unregelmäßig geformtem dolomitischem Kalk bei einer Umgebungstemperatur von 910 °C.

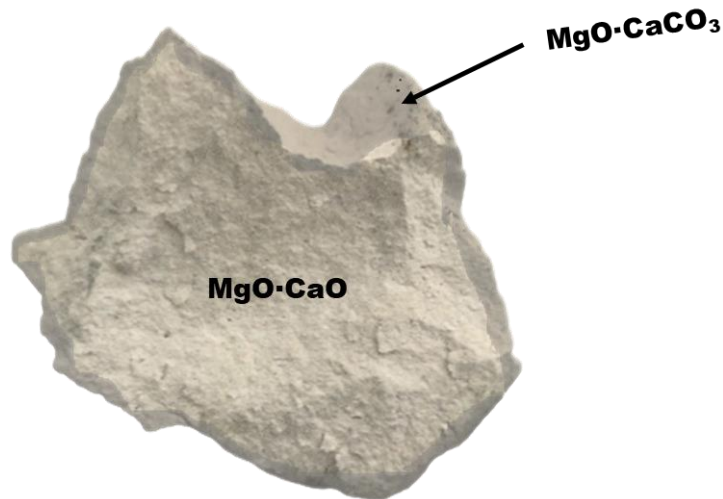


Abbildung 26: Unregelmäßig geformte Dolomitkalkprobe nach der Karbonisierung, wobei eine maximale Umwandlung von 3 % erreicht wird.

Der Karbonisierungsprozess wurde anhand des oben beschriebenen Modells simuliert und das vorhergesagte Umwandlungsprofil mit dem experimentell ermittelten verglichen. Die unregelmäßig geformten Proben, die für die experimentellen Messungen verwendet wurden, wurden in der Simulation als Kugeln betrachtet, und als solche wurde ein äquivalenter Durchmesser auf der Grundlage einer Kugel gleichen Volumens zur Berechnung der Fläche der Probe verwendet. Das Modell sagt die Absorption von CO_2 recht gut voraus, wie die übereinstimmenden Kurven in [Abbildung 27](#) zeigen.

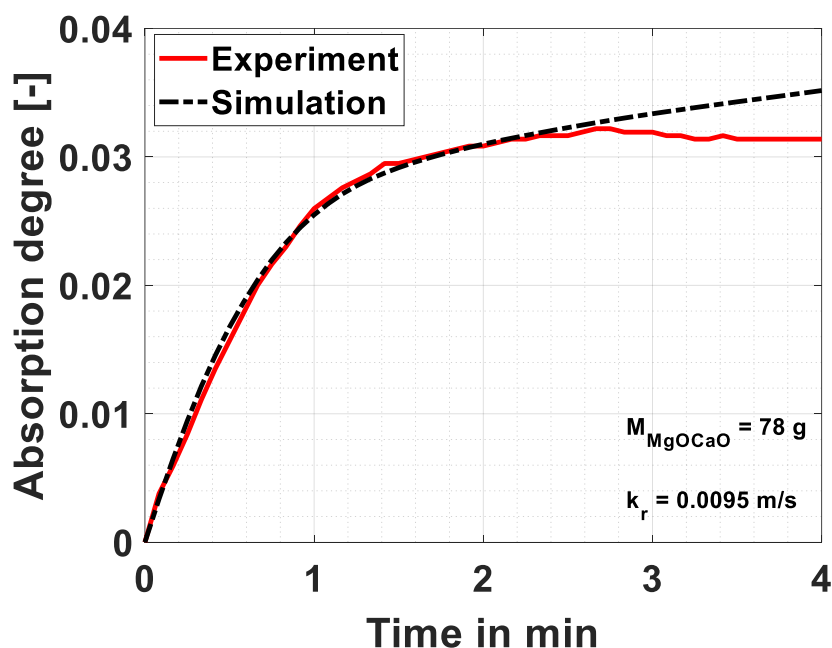


Abbildung 27: Vergleich zwischen aufgezeichneten und gemessenen Umwandlungsprofilen für die Karbonisierung von unregelmäßigem dolomitischem Kalk bei einer Umgebungstemperatur von 910 °C.

Der geschätzte Wert des Reaktionskoeffizienten für die Karbonisierung wird gegen die Masse des Dolomitkalkes aufgetragen und ist in [Abbildung 28](#) dargestellt. Der Reaktionskoeffizient liegt schätzungsweise zwischen 0,003 und 0,014 m/s bei einer Umgebungstemperatur von 910 °C und 0,0285 m/s bei Umgebungstemperaturen von 750 °C, 800 °C und 850 °C.

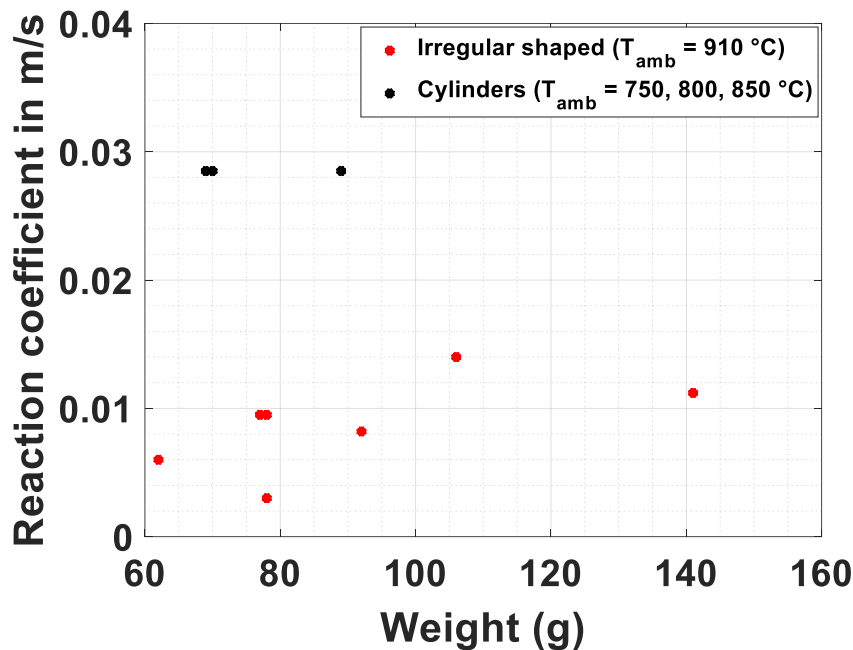


Abbildung 28: Reaktionskoeffizient als Funktion der Masse des dolomitischen Kalks.

5.6 Test zur Übertragung der gespeicherten Reaktionsenthalpie für die Kalzinierung

Diese Studie wurde durchgeführt, um festzustellen, ob die in der Struktur des MgO gespeicherte Wärme $MgO \cdot CaCO_3$ für die Kalzinierung genutzt werden kann.

Unregelmäßig geformte MgO-CaO-Proben mit einer Temperatur von 810 °C wurden in den Ofen eingeführt und reines CO_2 ($2\text{ m}^3/\text{h}$) wurde eingeleitet, so dass die Karbonisierung bei einer Umgebungstemperatur von 910 °C gemäß Gleichung (3) stattfinden konnte. Am Ende der Karbonisierung wurde der CO_2 -Durchfluss gestoppt und Luft eingeleitet, damit die Kalzinierung nach Gleichung (2) erfolgen konnte.

Die Abbildungen 29a und 29b zeigen die Temperatur- und Massenänderungsprofile der Probe, die experimentell für die CO_2 Absorption durch 127 g einer unregelmäßig geformten MgO-CaO-Probe für einen Zyklus der Karbonisierung/Kalzinierung aufgezeichnet wurden. Die Probe wird bei einer Temperatur von 810 °C eingeführt und die Umgebungstemperatur beträgt 910 °C , wodurch die Bedingungen im vorgeschlagenen Reaktor nachgeahmt werden. Aus Abbildung 29a geht hervor, dass die Temperatur der Probe von 810 °C aufgrund der exothermen Reaktion nach 3 Minuten auf 890 °C ansteigt. Abbildung 29b zeigt außerdem, dass die Masse der Probe nach 3 Minuten um $1,04\text{ g}$ ansteigt. Bei dieser Temperatur entspricht der Gleichgewichtsdruck von CO_2 dem Partialdruck von CO_2 in der Umgebung, so dass die Reaktion zu Ende ist. Anschließend wird Luft zugeführt, um die Kalzinierung zu beginnen. Zu diesem Zeitpunkt ist ein allmähliches Absinken der Proben temperatur von 890 °C auf 870 °C zwischen 3 und 6,5 Minuten zu beobachten, danach beginnt die Temperatur zu steigen. Der Rückgang der Proben temperatur ist auf die Wärmeübertragung vom Probenkern auf die äußere Schicht zur Kalzinierung zurückzuführen. Der Temperaturanstieg nach 6,5 Minuten ist auf den Wärmeübergang von der Umgebung auf die Probe zurückzuführen. In der Zeit des Temperaturabfalls erfolgt die Freisetzung von CO_2 schneller, wie die Steigung der Kurve, die die Kalzinierung darstellt, zeigt. Innerhalb dieses Zeitraums sind etwa 60 % des abgeschiedenen CO_2 freigesetzt worden. Dies zeigt, dass die abgeschiedene innere Energie für die Kalzinierung genutzt wurde. Abbildung 29b zeigt eine maximale Massenzunahme von $1,14\text{ g}$ aufgrund der CO_2 -Abscheidung während der Karbonisierung, was einem Absorptionsgrad von etwa $\sim 3,5\%$ entspricht. Außerdem ist eine schnellere Karbonisierung im Vergleich zur Kalzinierung zu beobachten. Für die Karbonatisierung werden etwa 3 Minuten

benötigt, während die Probe etwa 10 Minuten benötigt, um die gleiche Menge an gebundenem CO_2 freizusetzen.

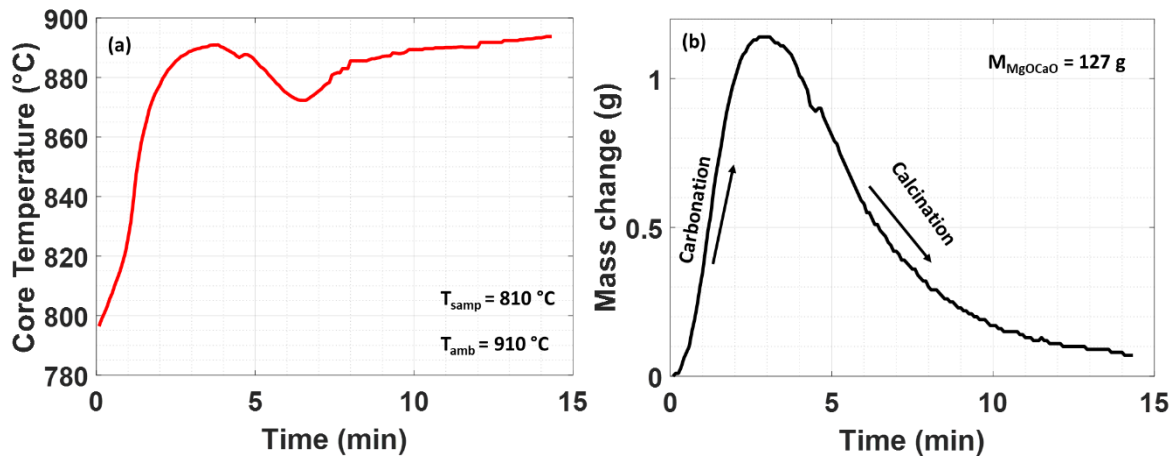


Abbildung 29: (a) Temperatur- und (b) Massenänderungsprofile für einen Karbonisierungs-/Kalzinierungszyklus einer 127 g schweren unregelmäßig geformten MgO-CaO-Probe

6. Zyklus Kalzinierung-Karbonisierung

Für eine zylindrische MgO-CaO-Probe mit 63 mm Durchmesser und 208 g Gewicht wurden 500 Karbonisierungs-/Kalzinierungszyklen bei einer Umgebungstemperatur von 830 °C durchgeführt. Jeder Zyklus dauerte 30 Minuten, d. h. jeweils 15 Minuten für Karbonisierung und Kalzinierung. Abbildung 30 zeigt, wie sich die Temperatur und die Masse während jedes Zyklus zwischen 500 und 650 Minuten ändern. Das Absorptionsgradprofil für die Karbonisierung in jedem Zyklus ist in Abbildung 31 dargestellt. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass bei Zyklus 1 ein maximaler Umsatz von 11 % erreicht wurde. Die Kurven liegen während der gesamten Dauer der Karbonisierung nahe beieinander. Ein minimaler Umsatz von 10 % ist bei Zyklus 500 mit einem Abfall von nur 1 % zu erkennen. Die Abbildungen 32 und 33 zeigen die Temperatur- und Massenänderungsprofile für 10 Zyklen der Karbonisierung/Kalzinierung einer 102,5 g schweren unregelmäßig geformten MgO-CaO-Probe bei einer Umgebungstemperatur von 850 °C.

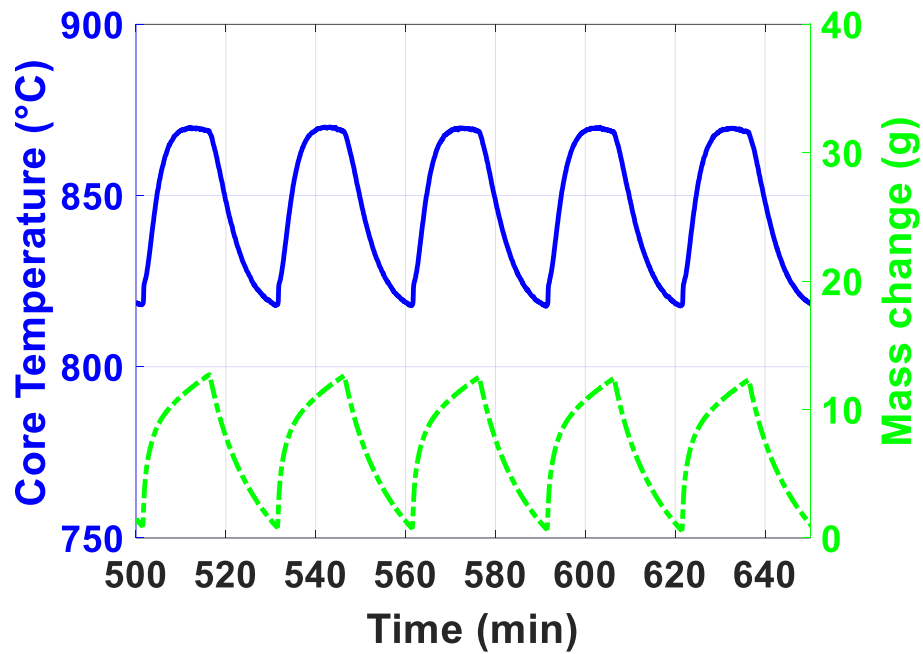


Abbildung 30: Temperatur- (blau) und Massenänderungsprofile (grün) für Karbonisierungs-/Kalzinierungszyklen einer 63 mm MgO-CaO-Probe bei einer Umgebungstemperatur von 830 °C.

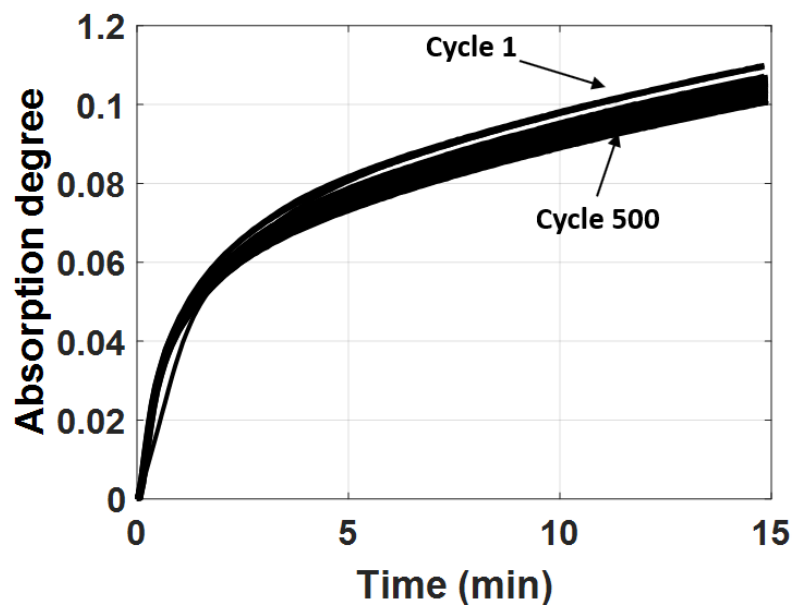


Abbildung 31: Umwandlungsprofile für die Karbonisierung einer 63 mm MgO-CaO-Probe bei einer Umgebungstemperatur von 830 °C (500 Zyklen).

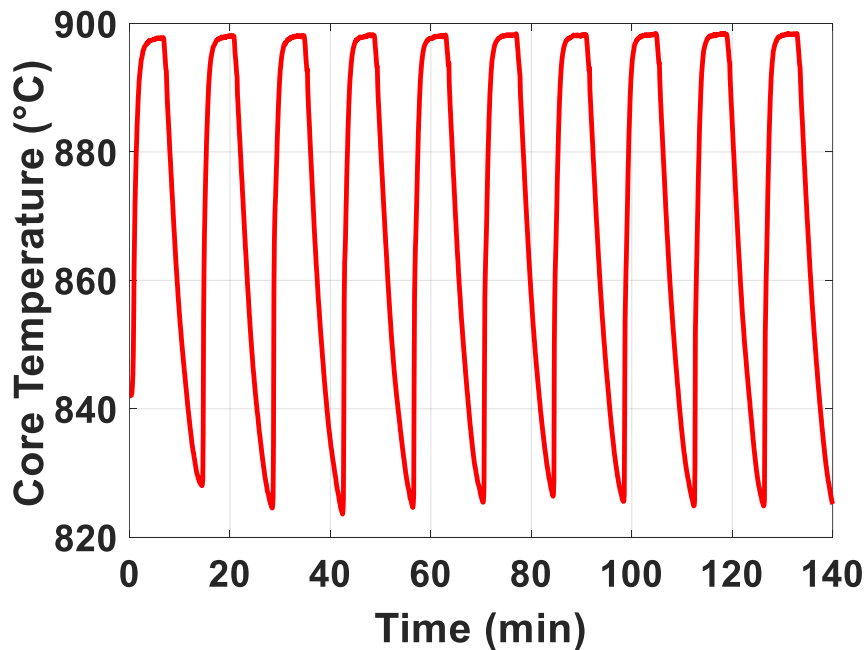


Abbildung 32: Temperaturprofil für Karbonisierungs-/Kalzinierungszyklen einer 102,5 g schweren unregelmäßig geformten MgO-CaO-Probe bei einer Umgebungstemperatur von 850 °C.

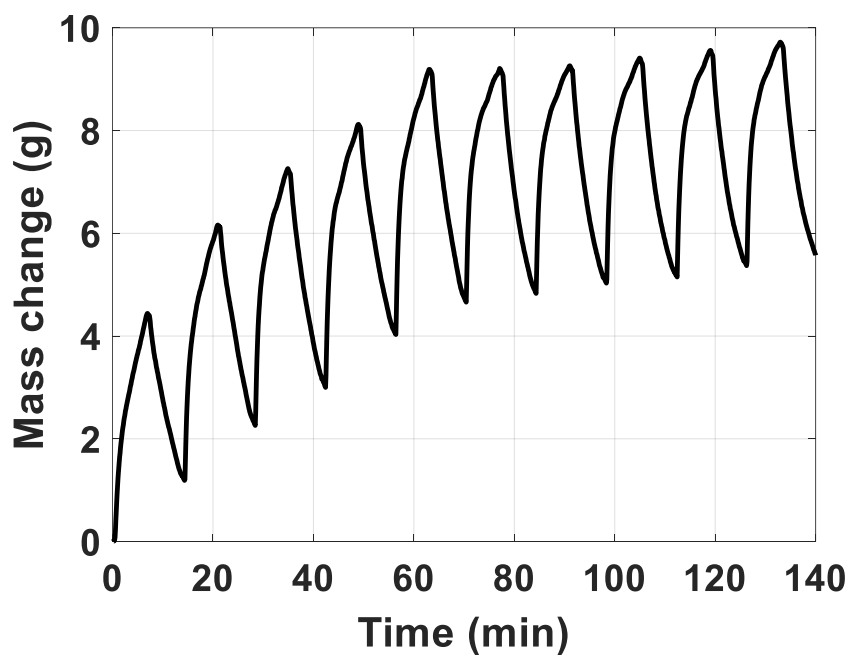


Abbildung 33: Massenänderungsprofil für Karbonisierungs-/Kalzinierungszyklen einer 102,5 g schweren unregelmäßig geformten MgO-CaO-Probe bei einer Umgebungstemperatur von 850 °C.

7. Vergleich zwischen Dolomit aus verschiedenen Quellen

Drei Dolomitproben (Abbildung 34) der Firmen Köhler Kalk, Rheinkalk und Wünschendorfer Dolomitwerk wurden miteinander verglichen. In Tabelle 4 sind die ungefähren Werte der Dichte jedes Dolomits und die Zusammensetzungen von MgCO_3 und CaCO_3 im Gefüge aufgeführt. Aus der Tabelle geht hervor, dass der Rheinkalkdolomit der dichteste und damit am wenigsten poröse Dolomit ist, gefolgt vom Wünschendorfer Dolomitwerk und schließlich vom Köhler Kalk. Die Zusammensetzung

von CaCO_3 im Gefüge des Dolomits ist bei den drei Proben ähnlich und der Unterschied liegt in der Zusammensetzung von MgCO_3 .



Köhler Kalk Dolomite Rheinkalk Dolomite Wünschendorfer Dolomite

Abbildung 34: Unregelmäßig geformte Dolomitproben aus Köhler Kalk (links), Rheinkalk Dolomite (Mitte) und Wünschendorfer Dolomitwerk (rechts).

Tabelle 4: Dolomiddichte und Zusammensetzung von MgCO_3 und CaCO_3 .

Quelle des Dolomits	Dichte (kg/m^3)	Zusammensetzung von MgCO_3 (%)	Zusammensetzung von CaCO_3 (%)
Köhler Kalk	~2370	~38	~56
Rheinkalk	~2800	~42	~55
Wünschendorfer	~2600	~42	~56

Die Abbildungen 35a und 35b zeigen die Kerntemperatur- bzw. Umwandlungsprofile für die Karbonisierung bei 810 °C von unregelmäßig geformten Proben für die drei Dolomitarten mit einer Ausgangsmasse von 120 g. Die Zusammensetzungen von MgCO_3 und CaCO_3 sowie die Masse des resultierenden MgOCaO sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Masse von Dolomit und dolomitischem Kalk und Zusammensetzung von MgCO_3 und CaCO_3 .

Quelle des Dolomits	Anfangsmasse des Dolomits (g)	Zusammensetzung von MgCO_3 (%)	Zusammensetzung von CaCO_3 (%)	Masse des dolomitischen Kalks (g)
Köhler Kalk	120	38	56	59.35
Rheinkalk	120	42	55	60.96
Wünschendorfer	120	42	56	61.63

Aus Abbildung 36a geht hervor, dass bei allen Proben zu Beginn der Reaktion aufgrund der exothermen Reaktion ein starker Temperaturanstieg zu beobachten ist. Für den Rheinkalk Dolomit ist zu erkennen, dass der Temperaturanstieg nur bis 860 °C erfolgt, was unter der Gleichgewichtstemperatur von ~907 °C liegt (siehe Kapitel 3). Dies ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der geringeren Porosität des Dolomits die Wärme schneller an die Umgebung des Ofens verloren geht als CO_2 aufgenommen wird.

Ein ähnliches Verhalten ist beim Wünschendorfer Dolomit zu beobachten. Abbildung 35b zeigt außerdem, dass die Absorptionsrate von CO_2 durch Rheinkalk Dolomit langsamer ist als die von Wünschendorfer Dolomit und Köhler Kalk, so dass die Aufnahme von CO_2 langsamer ist. Ein maximaler Absorptionsgrad von 95 % wird jedoch für Rhein-Kalk- und Köhler-Kalk-Dolomite und etwa 78 % für Wünschendorfer Dolomit verzeichnet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die CO_2 Abscheidungsrate mit zunehmender Porosität des Dolomitmalkes steigt und der maximale Prozentsatz des abgeschiedenen CO_2 von der Herkunft des Dolomits abhängt. Außerdem neigt eine Probe mit höherer Dichte eher dazu, Wärme zu speichern.

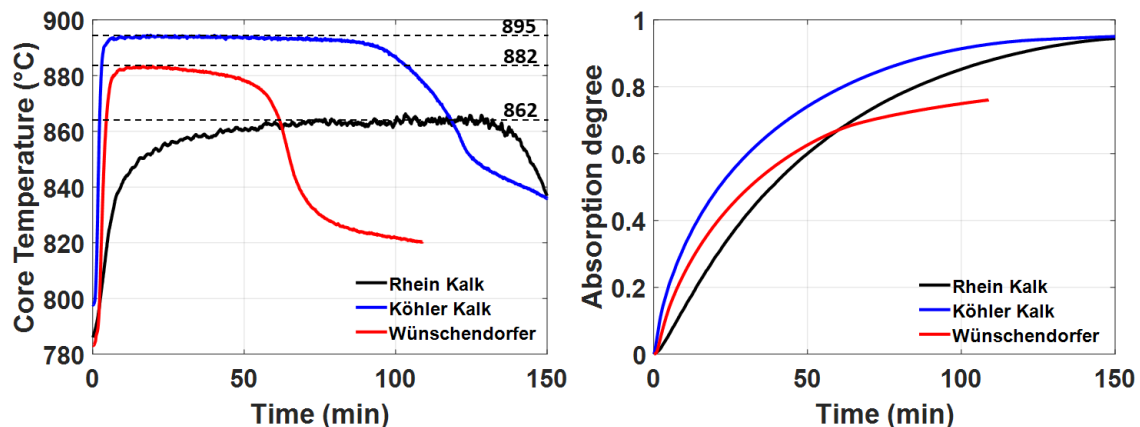


Abbildung 35: (a) Temperatur- und (b) Umsatzprofile für die Karbonisierung von unregelmäßig geformtem MgO-CaO aus Rheinkalk (schwarze Kurve), Köhler Kalk (blaue Kurve) und Wünschendorfer (rote Kurve) bei konstanten Umgebungstemperaturen von 810 °C.

Die Abbildungen 36a und 36b zeigen die Kerntemperatur- bzw. Umsatzprofile der Proben, wenn die Karbonisierung der drei Arten von Dolomitmalk unter ähnlichen Temperaturbedingungen wie im Druckwechselreaktor erfolgt, d. h. die Partikel haben eine Temperatur von 810 °C und die Umgebungstemperatur liegt bei 910 °C. Bei den drei Proben ist ein Temperaturanstieg der Partikel aufgrund der exothermen Reaktion bis zu 890 °C zu verzeichnen, und es wird ein ähnlicher maximaler Absorptionsgrad beobachtet, auch wenn die CO_2 Abscheidungsrate leicht unterschiedlich ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es unter dieser Bedingung keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Proben gibt.

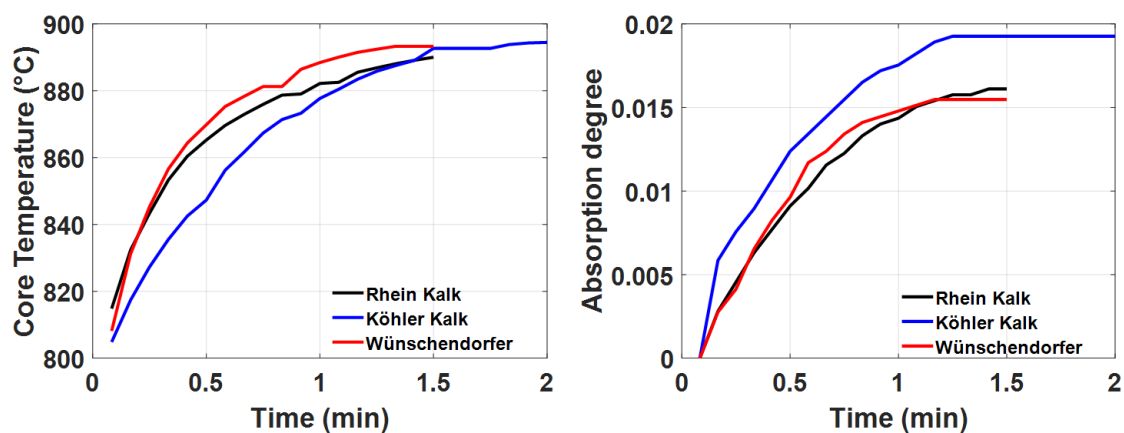


Abbildung 36: (a) Temperatur- und (b) Umsatzprofile für die Karbonisierung von unregelmäßig geformtem MgO-CaO aus Rheinkalk (schwarze Kurve), Köhler Kalk (blaue Kurve) und Wünschendorfer (rote Kurve) bei konstanten Umgebungstemperaturen von 910 °C.

8. Messung der spez. Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit

Spez. Wärmekapazität

Im Schüttbett wird die Wärme regenerativ gespeichert. Das Speichervermögen hängt neben der Dichte von der spez. Wärmekapazität ab. Die spez. Wärmekapazität von Dolomit, dem Halbbrand von Dolomit und dem Vollbrand sind in der Literatur nur unvollständig beschrieben. Die wenigen vorhandenen Werte unterscheiden sich relativ stark.

Zwei unterschiedliche Dolomite wurden untersucht und gemessen (**Abbildung 37**)

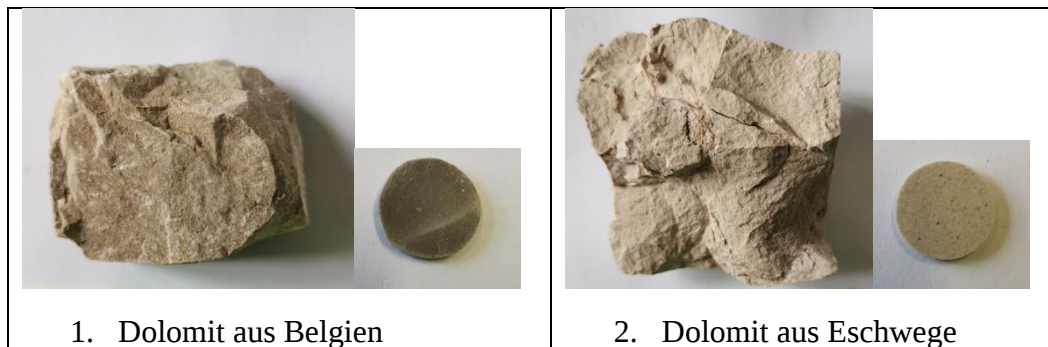


Abbildung 37: Dolomit aus Belgien und aus Eschweg

Die Beiden unterscheiden sie sich hinsichtlich der Farbe (Dolomit aus Belgien ist dunkler als Dolomit aus Eschwege). Die Messungen für beide Typen zeigen nur kleine Unterschiede, die im Rahmen der Messfehler liegen.

Es wurden zahlreiche Messungen, um die spezifische Wärmekapazität C_p , Temperaturleitfähigkeit a und die Wärmeleitfähigkeit λ sowie die Massenverlust und die Dichte zu ermitteln, unter Benutzung von Setaram TGDTA, Netzsch DSC 404 C Pegasus und Laser-Flash-Anlage Netzsch LFA 427 das sich der Gärten und mit verschiedenen Spülgasen (CO_2 , Argon und statische Luft) durchgeführt.

Zunächst wurde eine Messung mit Setaram TGDTA unter CO_2 als Spülgas bis 1000°C durchgeführt, dadurch wurden die Massenverluste und die Reaktionstemperaturen registriert (**Abbildung 38**).

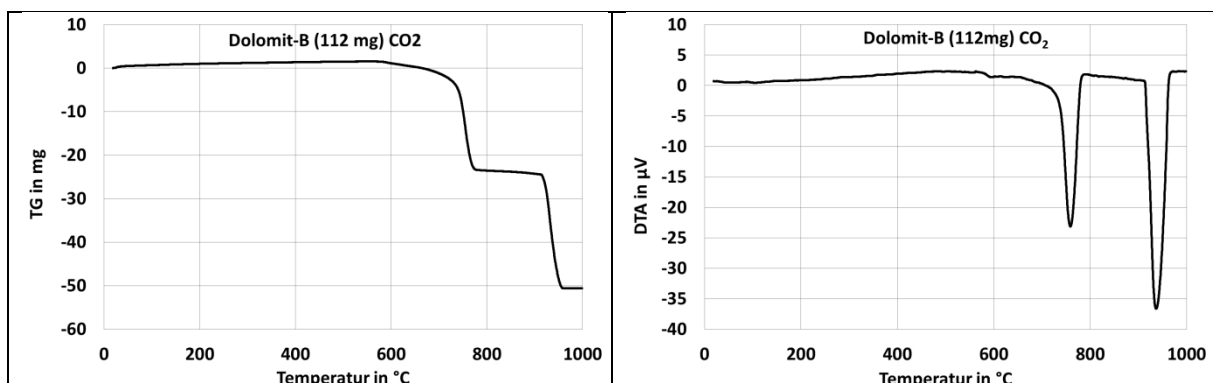
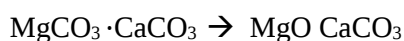
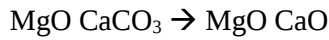


Abbildung 38: TG/DTA Messung von Dolomit Typ B unter CO_2 als Spülgas

Man erkennt, dass sich der Dolomit in zwei getrennten Stufen zersetzt. Bei etwa 700°C wird zunächst nur der Magnesitanteil zersetzt. Es entsteht ein sogenannter Halbbrand



Bei etwa 900°C zersetzt sich dann auch der Calciumanteil. Es entsteht der Vollbrand



Nach mehrmaligen Messungen mit DSC und LFA wurde erfahrungsgemäß eine Messreihe als die Beste gewählt, die wie folgendes beschrieben ist:

1. Eine Dolomit- Probe Typ E ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) wurde gewogen und unter CO_2 bis 850°C gefahren und danach mit geschlossene Ofen abgekühlt. Die Dichte wurde grob über die Masse durch Volumen ermittelt $\rho_{(\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3)} = 2,37 \text{ g/cm}^3$
2. Dieselbe halbgebrannte Probe ($\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$) wurde nochmal unter CO_2 bis 850°C gefahren. Danach abgekühlt und die Masse registriert, die Massenverlust beträgt ca. 22% und die Dichte $\rho_{(\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3)} = 1,856 \text{ g/cm}^3$ berechnet.
3. Die halbgebrannte Probe ($\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$) wurde unter Argon bis 1000°C gefahren. Ab ca. 900°C ist die Reaktion abgeschlossen und die Probe ist vollkommen gebrannt ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$). Danach ist die Probe mit geschlossenem Ofen abgekühlt.
4. Die gebrannte Probe ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$) ist nochmal unter Argon bis 1000°C gefahren worden und am Ende der 4. Aufheizung wurde die Probe gewogen und die Massenverlust (ca.47%) sowie die Dichte ($\rho_{(\text{MgO} \cdot \text{CaO})} = 1,257 \text{ g/cm}^3$) ermittelt.

Abbildung 39 zeigt die spez. Wärmekapazität verschiedener Proben der beiden Dolomite, die unter CO_2 und Argon erwärmt wurden. Die Werte unterscheiden sich relativ wenig voneinander. Diese betragen etwa $1 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ bei 100°C und steigen dann kontinuierlich mit der Temperatur an, bis etwa zum Wert $1,3 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$. Danach beginnt die Zersetzung des Magnesitanteils.

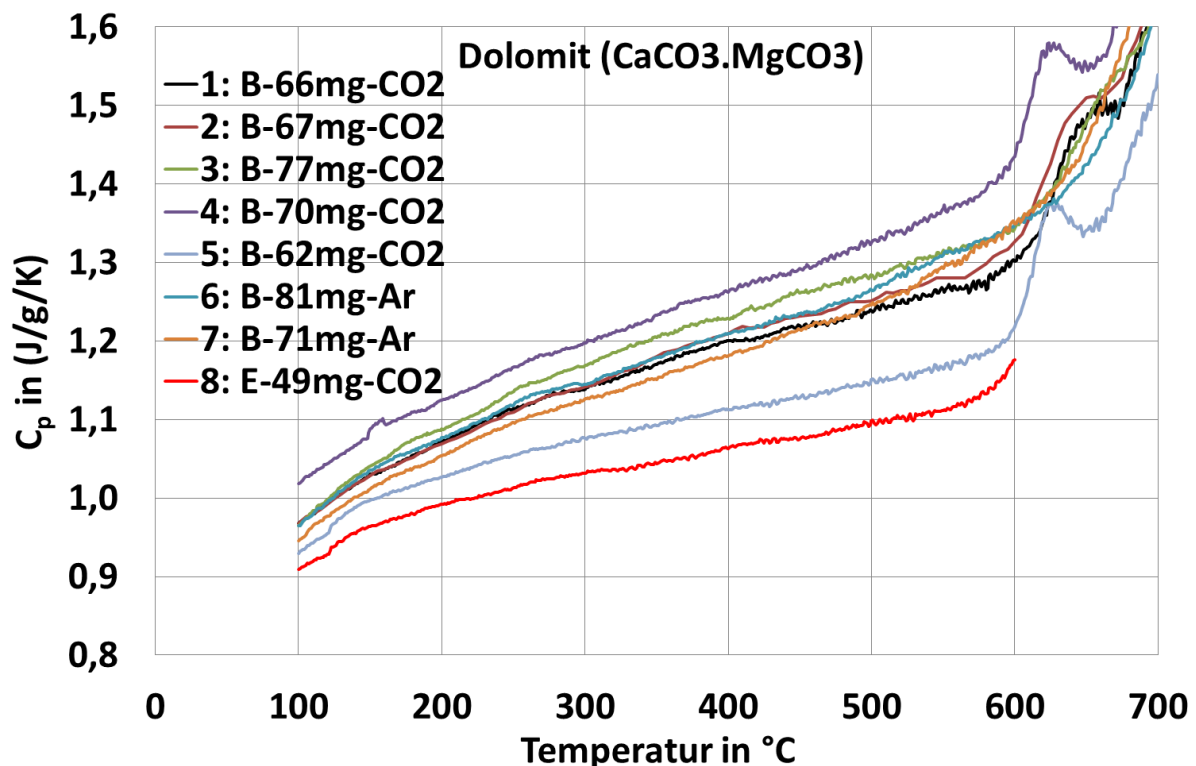


Abbildung 39: Spez. Wärmekapazität für Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)

Im **Abbildung 40** ist die spez. Wärmekapazität des Halbbrandes gezeigt. Jeweils zwei Proben der Dolomite B und E wurden unter Argon und unter CO_2 aufgeheizt. Die Werte hängen demnach von der Art des Gases ab. Beim Vollbrand im vorherigen Bild war keine Abhängigkeit vom umgebendem Gas erkennbar. Beim Halbbrand wird vermutet, dass unter Argon noch eine

geringe Zersetzung stattfindet, was zu höheren Werten auf Grund der endothermen Reaktion führt. Die Werte für CO_2 beginnen bei $0,9 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ und steigen bis $1,1 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ bei 700°C . Die Werte sind somit etwas geringer als der reine Dolomit und steigen geringfügiger mit der Temperatur an. Zwischen den beiden Arten des Dolomits ist wiederum kein Unterschied erkennbar.

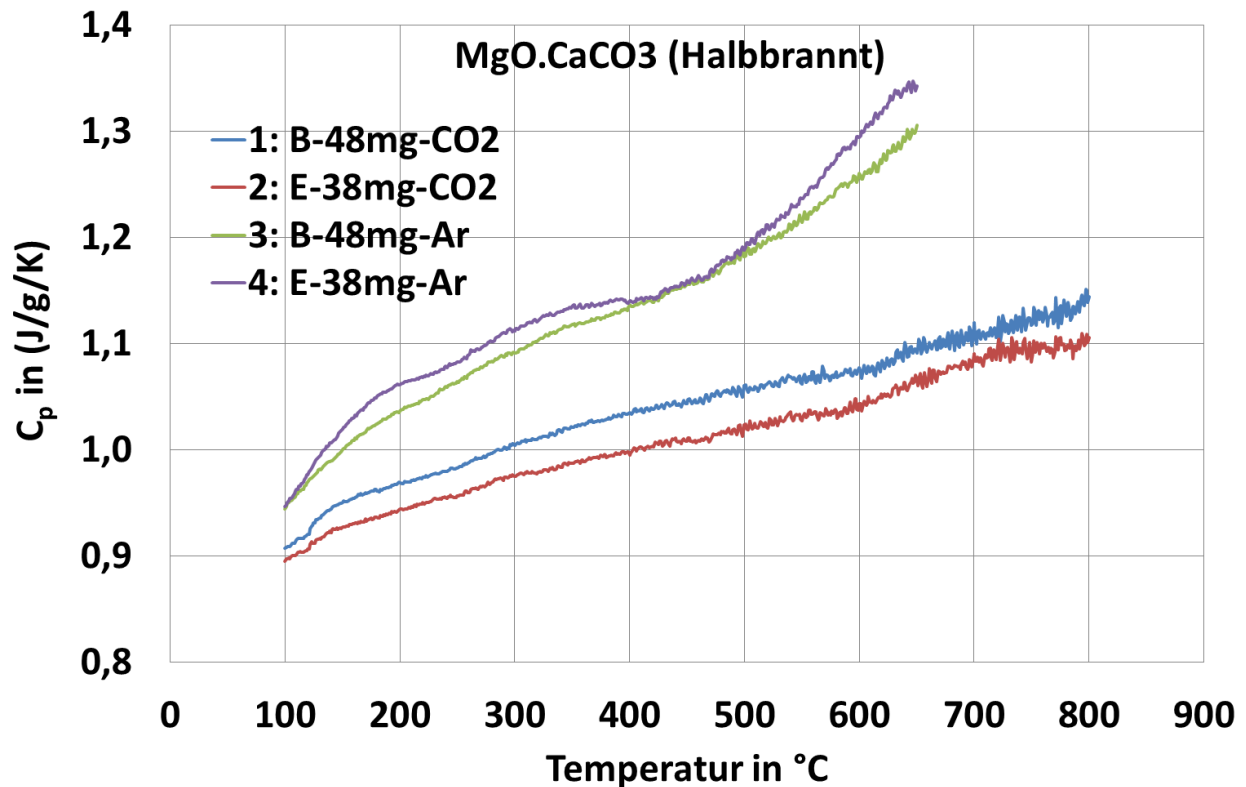


Abbildung 40: Spez. Wärmekapazität für halbgebrannten Dolomit Typ B und Typ E

In **Abbildung 41** sind die spez. Wärmekapazitäten für den Vollbrant dargestellt. Die Werte liegen ungefähr bei $1,0 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ und sind von der Temperatur nahezu unabhängig.

Die Werte entsprechen von der Tendenz her denen von Kalkstein. Bei reinem Kalkstein CaCO_3 steigen die spez. Wärmekapazitäten ebenfalls relativ stark mit der Temperatur an, sind jedoch etwas geringer als Dolomit. Die Werte von gebranntem Kalk CaO sind ebenfalls von der Temperatur unabhängig. Diese Werte liegen im Bereich $0,6$ bis $0,8 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ je nach Herkunft des Kalksteins. Diese Werte sind somit ebenfalls geringer als die des gebrannten Dolomits.

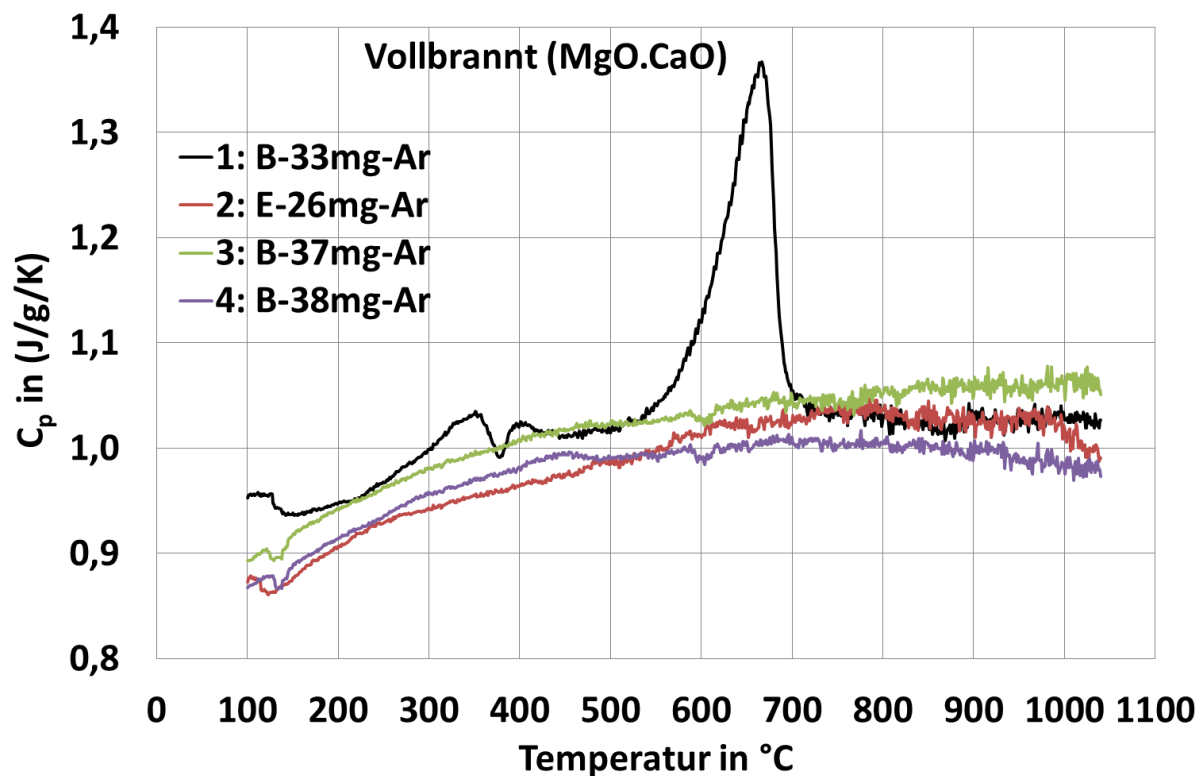


Abbildung 41: Spez. Wärmekapazität für Vollbrannt-Dolomit (MgO.CaO) Typ B und Typ E

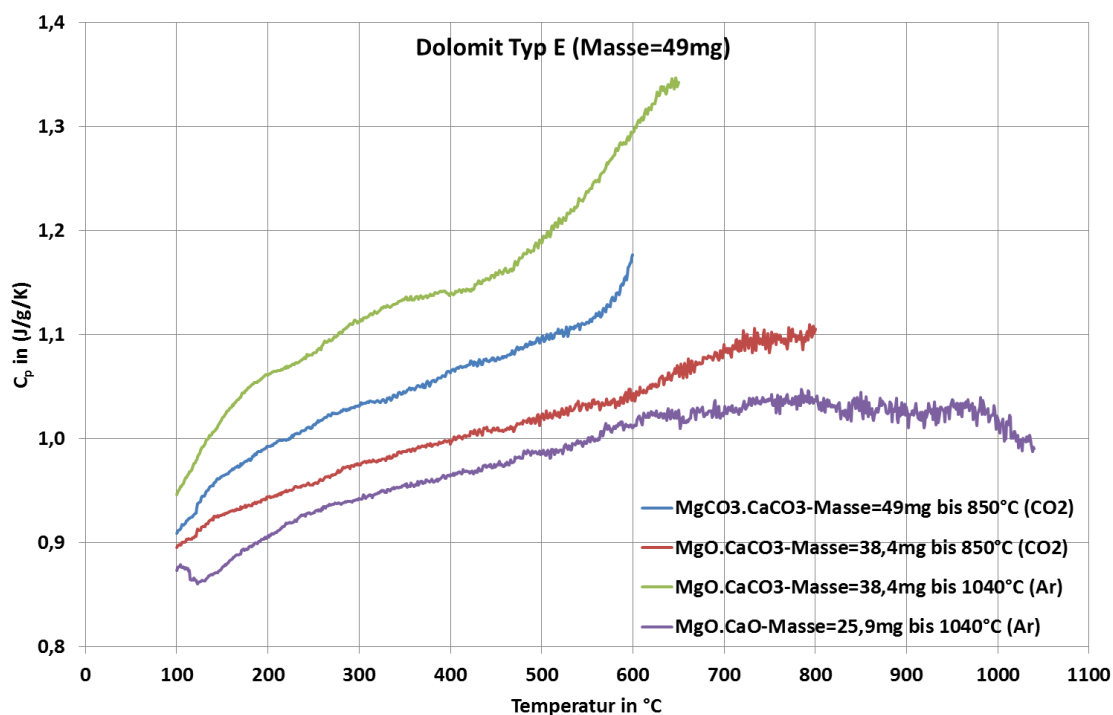


Abbildung 42: Gegenüberstellung der spez. Wärmekapazität der verschiedenen Branntarten

In **Abbildung 42** sind die spez. Wärmekapazitäten der verschiedenen Reaktionsstufen gegenübergestellt

Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit der Laser-Flash-Apparatur (LFA) bestimmt. Hierbei wird auf eine scheibenförmige Probe mit einer Dicke von 2-3 mm und einem Durchmesser von 13 mm ein kurzzeitiger Laserimpuls von wenigen Millisekunden aufgegeben. Die Temperaturänderung auf der Rückseite wird mit einer Infrarot-Thermokamera gemessen. Diese Temperaturänderung hängt von der Temperaturleitfähigkeit ab, die somit die originäre Messgröße ist.

Abbildung 43 zeigt beispielhaft für den Dolomit E die Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, und zwar für reinen Dolomit, den Halbbrand und den Vollbrand. Der Halbbrand wurde unter Argon und CO₂ gemessen. Beide Werte unterscheiden sich geringfügig. Der Grund hierfür ist nicht bekannt. Der Einfluss des Messgases ist reproduzierbar.

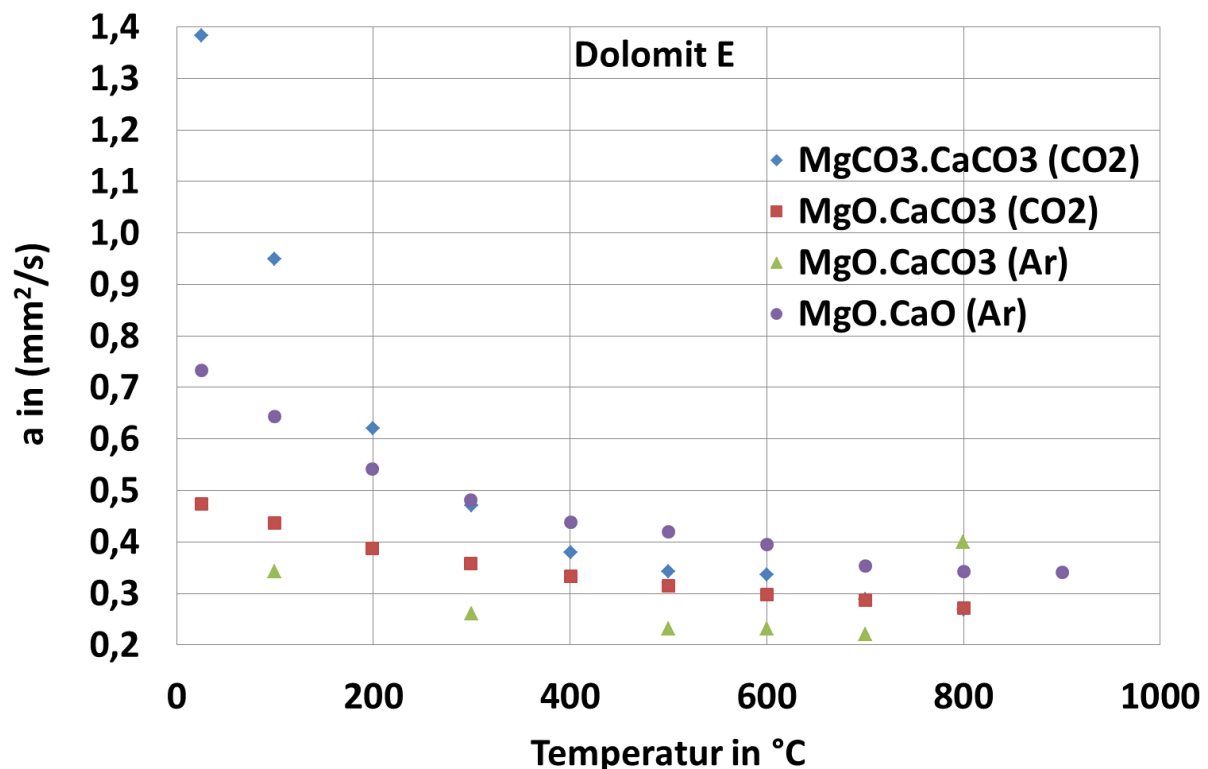


Abbildung 43: Darstellung der Temperaturleitfähigkeit

Der Wärmeleitkoeffizient λ wird aus den gemessenen Daten der spezifischen Wärmekapazität c_p , der Dichte ρ sowie des Temperaturleitkoeffizienten a entsprechend der Formel

$$\lambda(T) = a(T) \cdot \rho(T) \cdot c_p(T)$$

bestimmt.

Abbildung 44 zeigt beispielhaft für den Dolomit E die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Der reine Dolomit hat die höchsten Werte. Diese beginnen bei 0°C mit 3 W/(m·K) und fallen dann stark mit der Temperatur ab bis auf einen Wert von 1,0 W/(m·K) bei 600°C. Kalkstein zeigt ein analoges Temperaturverhalten. Die Werte für den Halbbrand und den Vollbrand unterscheiden sich nicht. Diese sind nahezu temperaturunabhängig. Ein Einfluss der Schutzgase Argon und CO₂ ist nicht erkennbar. Die wichtige Erkenntnis aus diesen Messungen besteht darin, dass die Wärmeleitfähigkeit unabhängig von der Temperatur ist.

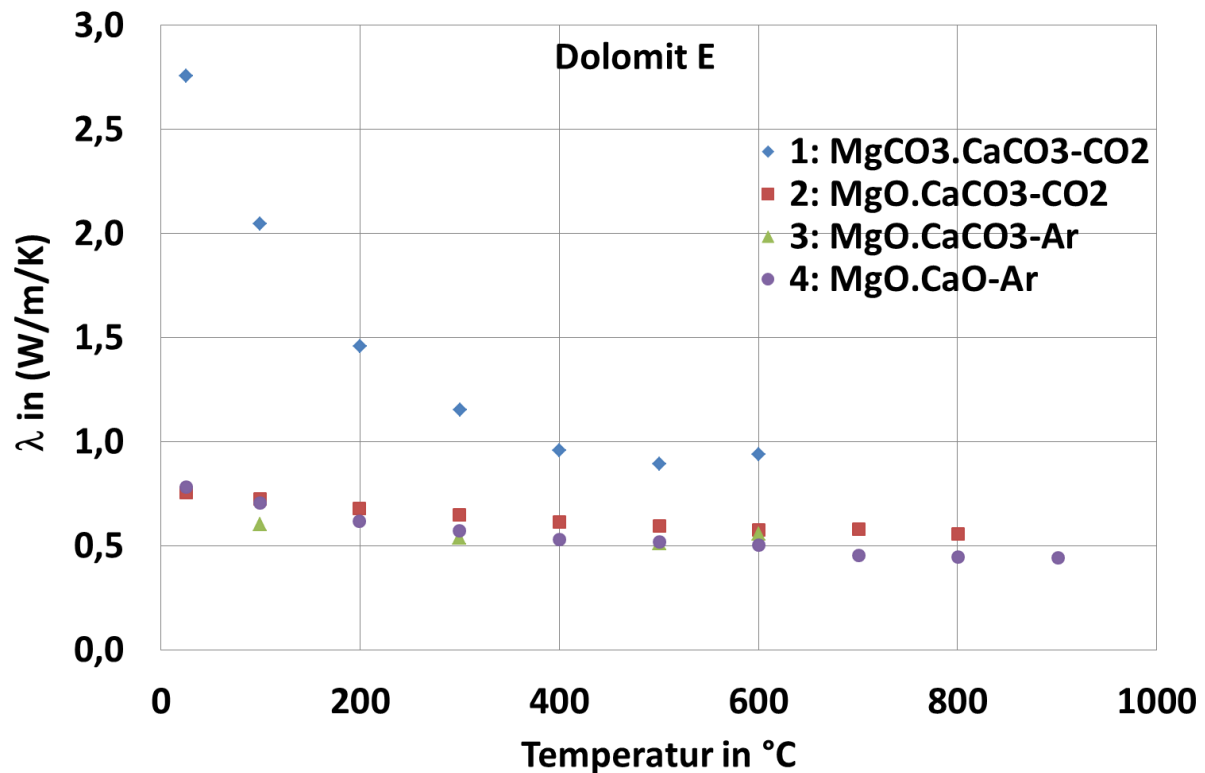


Abbildung 44: Darstellung der λ -Werte

Die Wärmeleitfähigkeit wird ebenfalls auch aus den gesamten Zersetzungsmodell ermittelt, wie an späterer Stelle noch erläutert wird. Diese Werte werden punktuell nur für eine spezifische Temperatur ermittelt. Die aus dem Zersetzungsmodell ermittelten Wärmeleitfähigkeiten sind signifikant höher. Diese liegen etwa bei 0,8 bis 0,9 W/(m·K), im Gegensatz zu den LFA-Werten von etwa 0,6 W/(m·K). Dieses Ergebnis ist analog zu einem früheren IGF-Forschungsvorhaben über die Zersetzung von Kalkstein. Auch hier waren die Werte der Wärmeleitfähigkeit aus den LFA-Messungen etwas geringer als aus den Zersetzungsversuchen stückiger Kalksteinproben.

9. Referenzen

- 1 M. Silva, E. Specht, J. Schmidt, Thermophysikalische Eigenschaften von Kalkstein in Abhängigkeit von der Herkunft (Teil 2): Kalzinationsenthalpie und Gleichgewichtstemperatur, ZKG INTERNATIONAL 63 (2010) 51-57.
- 2 E. Specht, Wärme- und Stoffübertragung in der Thermoprozesstechnik: Grundlagen, Berechnungen, Verfahren, Vulkan Verlag, Essen, Deutschland, 2017.
- 3 G. Sandaka, J. Al-Karawi, E. Specht, M. Silva, Thermophysical properties of lime as a function of origin (Part 4): Thermal conductivity 69 (2017) 36-41.
- 4 C. Cheng, E. Specht, Reaction rate coefficients in decomposition of lumpy limestone of different origin, Thermochemica Acta 449 (2006) 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.06.001>.

Umsetzung und Transfer der Ergebnisse

Der Nachweis des Pressure-Swing-Verfahrens zur Abscheidung von Kohlendioxid aus industriellen Abgasen ist unter Laborbedingungen gelungen. Als nächster Schritt muss nun eine halbtechnische Anlage zur Abscheidung errichtet werden. Diese halbtechnische Anlage muss mit Überdruck und Unterdruck arbeiten und ein reales industrielles Abgas verwenden. Zur Errichtung einer halbtechnischen Anlage hat sich ein Konsortium aus neun Kalkfirmen gebildet. Diese haben den mittelständischen Anlagenbauer Pergande GmbH aus Sachsen-Anhalt zum Entwurf einer solchen Anlage beauftragt. Dieser Anlagenbauer hat in Zusammenarbeit mit den drei Forschungsstellen eine Anlage konzipiert, die für 10 % des Abgases eines großen Kalkschachtofens ausgelegt wurde. Als Standort wurde bereits das Kalkwerk Elbingerode im Harz von den Fels-Werken bestimmt. Die wissenschaftliche Betreuung der Anlage soll von den Forschungsstellen der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg übernommen werden. Für den Bau der Anlage und einem vierjährigen Betrieb wurden ca. 10 Mio. Euro veranschlagt.

Die Bundesregierung Deutschland hat erst vor Kurzem CCS (Carbon Capture and Storage) erlaubt. Dieses kommt der Umsetzung dieses Pressure-Swing-Verfahrens sehr entgegen.

Zurzeit wird nach einer Förderung für die Umsetzung mit der halbtechnischen Anlage gesucht. Förderrichtlinien des Ministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz sollen in der Bearbeitung sein.

Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik)

1. Einleitung	2
2. Mathematische Modellbildung	3
2.1. Intrapartikelmodell	3
2.2. Kopplung zwischen der DEM Phase und der CFD	7
2.3. Kopplung zwischen den Partikel	9
3. Durchführung von Einzelpartikelrechnungen und Modellvalidierung	11
3.1. Einzelpartikelsimulationen	12
4. Emissionsgradmessungen	17
5. Simulation der Calcinierung und Carbonisierung in Schüttungen	21
6. Reaktoroptimierung	25
7. Referenzen	33

1. Einleitung

Die Forschungsstelle 2 (Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik der Ruhr-Universität Bochum) hat ein mathematisches Modell auf Basis der Kopplung der Diskreten Elemente Methode (DEM) mit der numerischen Strömungsmechanik (CFD) zur Simulation des Feststoffreaktors erstellt. Grundlage der Simulation bildet der am Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik (LEAT) entwickelte DEM-Code, in Verbindung mit dem transienten OpenFOAM CFD-Solver (fireFoam) zur Berechnung des Strömungsfeldes [1].

In dem Modell werden Partikel abhängig der vorzufindenden thermodynamischen Randbedingung der Gasphase entweder calciniert ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) oder wieder recarbonisiert ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$). In Absprache mit der Forschungsvereinigung und dem Projektbegleitenden Ausschuss wurde die Betriebsparameter für eine Anlage im halb technischen Maßstab (1 m Durchmesser und eine Höhe von 10 m) festgelegt, die es zu simulieren galt. Die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid in einem Abgas wurden im Pressure-Swing-Verfahren simuliert. Hierbei findet die Absorption im Überdruck und die Desorption im Unterdruck statt.

Im Arbeitspaket 1 wurde das mathematische Modell entwickelt. Die Schüttung wird auf der CFD-Seite als ein poröses Medium angenähert. Es wurden Modellansätze implementiert, die den Wärme- und Stofftransport von den Partikeln in die Schüttung beschreiben. Es lassen sich polydisperse Schüttungen modellieren. Auch kann der Einfluss nicht sphärischer Partikel berücksichtigt werden.

Im Arbeitspaket 2 wurde das mathematische Modell durch den Abgleich der Ergebnisse der Forschungsstelle 1 validiert und Einzelpartikelsimulationen durchgeführt.

Im Arbeitspaket 3 wurde der Gesamtemissionsgrad von Dolomit als Funktion der Umgebungstemperatur bestimmt. Die Messungen hierfür wurden im Temperaturbereich von 300 °C bis 1000 °C durchgeführt.

Im Arbeitspaket 4 wurde die Calcinierung und Carbonisierung von monodispersen Schüttungen simuliert. Hierbei wurde das Umwandlungsverhalten unter dem Einfluss einer Veränderung des Temperaturbereichs und der Steingröße untersucht.

In den Arbeitspaketen 5 und 6 wurden schließlich Möglichkeiten der Reaktoroptimierung erschlossen. Es ließe sich zeigen, dass insbesondere das Druckniveau einen großen Einfluss auf die Abscheiderate der Carbonisierung hat.

Alle Arbeitspakete wurden planmäßig ausgeführt.

2. Mathematische Modellbildung

Für die Simulation der Calcinierung und Carbonisierung wurde ein Intrapartikelmodell erstellt, das die Wärme- und Stoffströme innerhalb eines Partikels mittels finiter Volumen auf Basis der Diskreten Elemente Methode (DEM) berechnet. Da es sich bei dem zu simulierenden Schüttgut um Gesteine handelt, die weder als besonders klein anzunehmen sind, noch eine hohe innere Wärmeleitung aufweisen, musste in dem Modell zur Berechnung der inneren thermodynamischen Zustandsgrößen ein inneres Profil berücksichtigt werden (Biot-Zahl > 1).

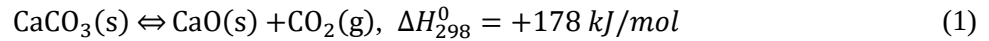
2.1 Intrapartikelmodell

Das DEM-Modell besteht aus den zwei folgenden diskreten Phasen:

- (1) die feste Phase, zusammengesetzt aus Kalkstein (CaCO_3) und Branntkalk (CaO) sowie
- (2) die Gasphase, bestehend aus Luft mit einem diskreten Anteil an Kohlenstoffdioxid.

Die als sphärisch angenommen Kalksteine werden in eine endliche Anzahl von Schalen s , die als Kontrollvolumina dienen, diskretisiert. Die Reaktion zwischen der Gasphase und dem Festkörper läuft topochemisch ab. Es bildet sich innerhalb des Partikels eine Reaktionsfront aus, die sich bei der Calcinierung (Umwandlung von CaCO_3 in CaO) nach innen und bei der Carbonisierung (Umwandlung von CaO in CaCO_3) nach außen bewegt [2].

Die Zersetzung von Kalkstein wie Dolomit ist eine endotherme Reaktion, die unter atmosphärischen Bedingungen ab etwa 900°C abläuft. Um ein Mol CO_2 zu dissoziieren, wird unter Standardbedingungen für beide Reaktionen etwa 178 kJ Wärme benötigt [3]. Es ist daher valide, für die weitere Modellbeschreibung die folgende Reaktion zu Grunde zu legen:



Reaktionsmodell für die Calcinierung und Carbonisierung

Die nachfolgenden Gleichungen beschreiben den reaktiven Stofftransport aus der festen Gesteinsphase in die Gasphase im Partikelinneren.

$$\frac{dn_{\text{CO}_2,s}}{dt} = A_{r,s} k_{r,s} (c_{\text{CO}_2,s} - c_{\text{CO}_2,eq}) \quad (2)$$

Die treibende Kraft für die chemische Reaktion ist der Gradient zwischen der lokalen CO_2 -Konzentration $c_{\text{CO}_2,s}$ (vgl. hierzu Gleichung 3) einer Schale und der Gleichgewichtskonzentration $c_{\text{CO}_2,eq}$ (vgl. hierzu Gleichung 6).

$$c_{\text{CO}_2,s} = \frac{\rho_{\text{gas},s} \cdot Y_{\text{CO}_2,\text{gas},s}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (3)$$

Die effektive Oberfläche der Reaktionsfront $A_{r,s}$ entspricht für kugelförmige Partikel der mittleren Oberfläche zwischen zwei Schalen. Ist die Schalenkonzentration geringer als die Gleichgewichtskonzentration, so ist der molare CO_2 -Reaktionsstrom negativ und das Partikel calciniert unter den gegebenen thermodynamischen Randbedingungen (T , $p_{\text{CO}_2,\text{gas}}$). Die Partikel recarbonisieren entsprechend, wenn die Differenz positiv wird. Die chemische Reaktionsrate k_r lässt sich mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes mit dem präexponentiellen Faktor $k_0 = 1\text{e-}4\text{ m/sK}$, dem Temperaturexponenten $b = 1$ und der Aktivierungsenergie $E_a = 33.474\text{ kJ/mol}$ bestimmen [4]:

$$k_r = k_0 \cdot T_s^b \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R_m T}\right) \cdot Y_{T,c} \quad (4)$$

Hierbei dient $Y_{T,c}$ als ein Korrekturfaktor, der aus experimentellen Daten abgeleitet wird [5].

$$Y_{T,c} = \begin{cases} 2.5, & T_s < 1150 \text{ K} \\ \frac{480}{T_s - 958}, & T_s \geq 1150 \text{ K} \end{cases} \quad (5)$$

Zwischen der Schalentemperatur T_s und dem CO_2 Gleichgewichtsdruck $p_{\text{CO}_2,eq}$ besteht der nachfolgende exponentielle Zusammenhang (vgl. Abbildung 1) [6].

$$c_{\text{CO}_2,eq} = \frac{p_{\text{CO}_2,eq}}{R_m T_s} = \frac{1}{R_m T_s} \left(101325 \cdot \exp \left(17.74 - 0.00108 T_s + 0.332 \ln(T_s) - \frac{22020}{T_s} \right) \right) \quad (6)$$

Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, steigt der Gleichgewichtsdruck $p_{\text{CO}_2,eq}$ erst bei Temperaturen über 550 °C über den aktuellen CO_2 -Partialdruck in der Luft (etwa 42 Pa), sodass Kalkstein zersetzt werden kann. Ab dieser Temperatur kann so viel CaCO_3 zersetzt werden, bis lokal im Inneren des Partikels die CO_2 -Konzentration die Gleichgewichtskonzentration erreicht (vgl. Gleichung 6). Bei Temperaturen über 900 °C wird $p_{\text{CO}_2,eq}$ größer als der Umgebungsdruck p_u . Der Kalkstein zersetzt sich unabhängig vom CO_2 -Anteil in den Poren unter Normaldruck vollständig. Dies gilt auch dann, wenn die Poren vollständig mit CO_2 gesättigt sind.

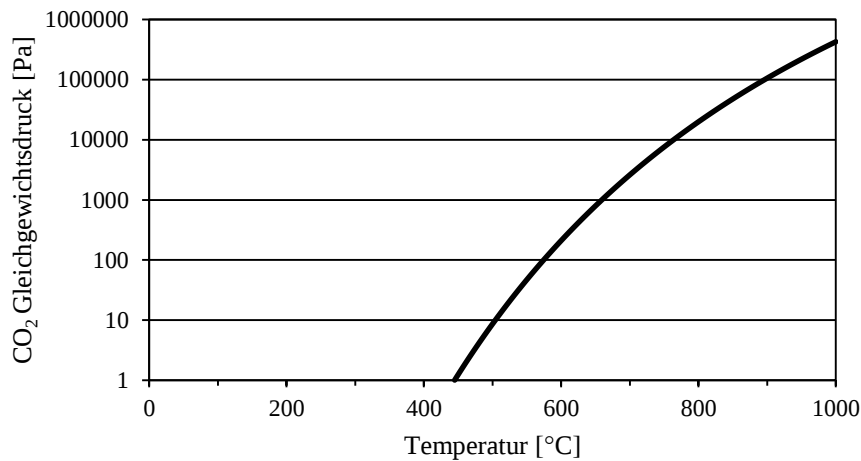


Abbildung 1. CO_2 -Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit der Temperatur

Wärme und Stofftransport innerhalb des Partikels

Bei der Stoffumwandlung während der Reaktion ändert sich die Porosität der Feststoffe deutlich. Während der Calcinierung bewegt sich die Reaktionsfront durch den dichten Kern und hinterlässt eine poröse Struktur aus CaO . Da die Größe von Gesteinspartikeln für diesen Anwendungsfall typischerweise mehrere Zentimeter beträgt, hat die Änderung der Porosität Auswirkungen auf den Stoff- und Wärmetransport.

Die Porosität jeder Schale s wird basierend auf den festen Molvolumina V_{m,CaCO_3} und $V_{m,\text{CaO}}$, der initialen Porosität $\varepsilon_{\text{CaCO}_3}$ sowie der Reaktionsfortschrittsvariable rp_s berechnet:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{\text{CaCO}_3} + \left(1 - \frac{V_{m,\text{CaO}}}{V_{m,\text{CaCO}_3}} \right) (1 - \varepsilon_{\text{CaCO}_3}) rp_s \quad (7)$$

Die Reaktionsfortschrittsvariable beschreibt den Grad der Calcinierung einer jeden Schale. Definitionsgemäß liegt der Wert der Variable zwischen Null und Eins.

$$rp_s = \frac{m_{s,CaO}}{\varepsilon_{CaO} \varrho_{CaO} V_s} \quad (8)$$

Sie ist definiert als das Verhältnis zwischen der aktuell erzeugten Produktmasse $m_{s,CaO}$ und der Produktmasse am Ende der Calcinierung ($rp = 1$), gegeben durch das Schalenvolumen V_s , der Dichte ϱ_{CaO} und der Produktporosität ε_{CaO} .

Der Wärmetransport im Inneren des Partikels ist wichtig, da während der Aufheiz- und Abkühlphase Temperaturgradienten auftreten. Außerdem wird durch den Reaktionsquellterm $\dot{S}_q$ dem Partikelinneren in Abhängigkeit der Reaktion Wärme entzogen oder zugeführt. Es wird angenommen, dass die Feststofftemperatur einer Schale aufgrund der großen inneren Oberfläche im thermischen Gleichgewicht mit der Gasphase im Inneren ihrer Poren steht. Auf diese Weise ist nur eine Lösung für den Energietransport im Inneren des Partikels erforderlich.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s c_{p,s} T) = \nabla \cdot (\lambda_s \cdot \nabla T) + \dot{S}_q \quad (9)$$

Um die massengemittelte spezifische Wärmekapazität $c_{p,s}$ und Wärmeleitfähigkeit λ_s einer Schale zu berechnen, wird jede Komponente mit ihrem Massenanteil Y_i berücksichtigt. Die Schalendichte ρ_s der Feststoffphase wird direkt aus der Schalenmasse ermittelt.

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = (1 - \varepsilon_{CaCO_3}) \rho_{CaCO_3} (1 - rp_s) + (1 - \varepsilon_{CaO}) \rho_{CaO} rp_s \quad (10)$$

Der volumetrische Quellterm $\dot{S}_q$ hängt vom reaktiven Wärmebedarf und dem Reaktionsumsatz ab

$$\dot{S}_q = \Delta H_{T_s}^0 \cdot \frac{dn_{CO_2,s}}{dt} \cdot \frac{1}{V_s}, \quad (11)$$

wobei die Reaktionsenthalpie $\Delta H_{T_s}^0$ aus dem Kirchhoffschen Gesetz für die Reaktionspartner abgeleitet werden kann. Für die Calcinierungsreaktion sieht dies wie folgt aus:

$$\Delta H_{T_s}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{T=298}^{T_s} c_{p,CO_2} M_{CO_2} + c_{p,CaO} M_{CaO} - c_{p,CaCO_3} M_{CaCO_3} dT \quad (12)$$

Die Randbedingungen im Zentrum des Partikels und an der Oberfläche sind wie folgt definiert:

$$\nabla T|_{r=0} = 0 \quad (13a)$$

$$\lambda_s \nabla T|_{r=r_p} = \alpha(T_f - T_{surf}) + \dot{q}_{contact} + \dot{q}_{rad} \text{ mit } \alpha(T_f - T_{surf}) := \omega_q \quad (13b)$$

Die Neumann-Randbedingung an der Oberfläche setzt sich aus den nachfolgenden Termen zusammen. Der Wärmeübergang durch Konvektion koppelt die Partikel- mit der Gasphase. Die Oberflächentemperatur T_{surf} ist für jedes Partikel konstant. Der Wärmeaustausch durch Partikelkontakt und die Gaswärmeleitung in den Partikelzwickeln wird durch $\dot{q}_{contact}$ beschrieben. Der infolge Strahlung ausgetauschte Wärmestrom zwischen den Partikeln wird durch $\dot{q}_{rad}$ dargestellt.

Das im Gestein gebundene und durch die Reaktion $\dot{S}_{CO_2}$ freigesetzte CO_2 muss durch die Hohlräume der porösen Kalkmatrix in die Gasphase transportiert werden. Dieser Transport wird durch die nachfolgende Gleichung beschrieben. Die Massenerhaltung wird zur Lösung des Gasdrucks $p_{s,gas}$ im Partikelinneren verwendet.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \varrho_{s,gas}) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \varrho_{s,gas} \vec{v}) = \dot{S}_{CO_2} \quad (14)$$

Die durch einen Druckgradienten resultierende Gasgeschwindigkeit $\vec{v}$ im Porenraum wird durch das Darcy-Gesetz für poröse Medien beschrieben und kann zur vereinfachten Lösung der Impulserhaltung herangezogen werden [10].

$$\vec{v} = -\frac{K_s}{\mu} \nabla p \quad (15)$$

Die Permeabilität K_s ist eine Materialkonstante und kann sich zwischen den Gesteinen deutlich unterscheiden. In der Literatur lassen sich hierfür Werte im Bereich von $1e-13$ und $1e-16$ m² finden [11]. Der Druck p_s in jeder Schale lässt sich durch das ideale Gasgesetz berechnen, wobei M_s die mittlere molare Masse der Schale darstellt.

$$p_{s,gas} = \frac{\varrho_{s,gas} R_m T}{M_s} \quad (16)$$

Der netto aus der Reaktion entstammende Produktstrom $\dot{S}_{CO_2}$ wird pro Schale wie folgt berechnet.

$$\dot{S}_{CO_2} = M_{CO_2} \frac{dn_{CO_2,s}}{dt} \cdot \frac{1}{V_s} \quad (17)$$

Die nachfolgenden Randbedingungen werden zur Lösung der Massenerhaltung herangezogen.

$$\varepsilon_s \varrho \frac{K}{\mu} \nabla p|_{r=0} = 0 \quad (18a)$$

$$\varepsilon_s \varrho \frac{K}{\mu} \nabla p|_{r=r_p} = \frac{K \varrho_f}{\mu_f \cdot d_p} (p_f - p) := \omega_{ges} \quad (18b)$$

Die erste ergibt sich aus dem impliziten Lösungsverfahren der Differentialgleichung, die zweite beschreibt, dass mittels advektiven Transports exakt die Masse über die Systemgrenze transportiert wird, sodass sich an der Partikeloberfläche der Umgebungsdruck p_f einstellt.

Eine Veränderung des Reaktordrucks p_f hat große Auswirkung auf das Reaktionsverhalten des Partikels (vgl. Abbildung 1). Die Dirichlet-Randbedingung an der Oberfläche ist zur Lösung der Problemstellung erforderlich. Durch Zersetzung wird an der Partikeloberfläche so viel CO₂ in die Gasphase abgegeben, bis der Druck sich der Gasphase angeglichen hat. Die Erhaltungsgleichung für die chemische Spezies CO₂ kann wie folgt geschrieben werden

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \varrho_{s,gas} Y_i) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \varrho_{s,gas} Y_i \vec{v}) = \nabla \cdot (\varepsilon_s \varrho_{s,gas} D_{eff} \cdot \nabla Y_i) + \dot{S}_{CO_2} \quad (19)$$

und dient der Bestimmung des Massenanteils Y_{CO_2} im Gasgemisch. Dabei beschreibt $\dot{S}_{CO_2}$ die Produktionsrate der Spezies durch die chemische Reaktion. Der Speziestransport zwischen zwei Schalen läuft nach den folgenden Mechanismen ab. Der advektive Stofftransport resultiert aus einer Druckänderung (vgl. Gl. 15). Infolge der Zersetzungsreaktion erhöht das freigesetzte CO₂ den Druck in den Poren, wodurch die Spezies zur Oberfläche transportiert wird. Der Stofftransport durch Diffusion kann den der Advektion verstärken oder hemmen, abhängig dem Konzentrationsgradienten ∇Y_{CO_2} .

Der effektive Diffusionskoeffizient D_{CO_2} wird an der Grenzfläche zwischen zwei Schalen aus der effektiven Diffusion $D_{eff,k}$ innerhalb eines porösen Mediums und dem Reaktionsfortschritt rp berechnet.

$$D_{eff} = rp D_{eff, CaO} + (1 - rp) D_{eff, CaCO_3} \quad (20)$$

Hierbei ist der effektive Diffusionskoeffizient im porösen Medium k wie folgt definiert [12].

$$D_{eff,k} = \frac{\varepsilon_k}{\tau_k^2 \left(\frac{1}{D_{CO_2,air}} + \frac{1}{D_{Kn,k}} \right)} \quad (21)$$

Dieser ist von der Porosität ε_k und der Tortuosität τ_k abhängig und setzt sich weiterhin zusammen aus der binären Diffusion zweier Gase und der Knudsen-Diffusion. Der binäre Diffusionskoeffizient $D_{CO_2,air}$ kann nach der Methode von Fuller abgeschätzt werden [13]. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient beschreibt die Transporthemmung in den Poren eines porösen Mediums. Dieser steigt mit zunehmender Temperatur T und der Größe des spezifischen Porenradius r_{pore} .

$$D_{Kn,k} = \frac{2}{3} r_{pore,k} \sqrt{\frac{8 R_{CO_2} T}{\pi}} \quad (22)$$

Die dem Speziestransport von CO_2 zugrundeliegenden Randbedingungen sind wie folgt definiert.

$$\varepsilon_s \varrho_{s,gas} D_{eff} \nabla Y_{CO_2} \big|_{r=0} = 0 \quad (23a)$$

$$\varepsilon_s \varrho_{s,gas} D_{eff} \nabla Y_{CO_2} \big|_{r=r_p} = \beta \varrho_f (Y_{CO_2,f} - Y_{CO_2,surf}) := \omega_{CO_2} \quad (23b)$$

Während der Calcinierung führt der Diffusionsterm das erzeugte CO_2 zur Oberfläche, wo es durch Konvektion an die Gasphase überführt wird.

2.2 Kopplung zwischen der DEM Phase und der CFD

Zur Kopplung der diskreten Partikel-Phase mit der kontinuierlichen Gasphase wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhaben ein vereinfachter Lösungsansatz gewählt. Das Festbett wird als ein poröses Medium mit einer über der gesamten Festbetthöhe konstanten Porosität beschrieben. Lokale Prozesse innerhalb der Freiräumen zwischen den Partikeln können mit dieser Methode nicht abgebildet werden, da diese kleiner als die Zellgröße der CFD-Kontrollvolumina sind.

Das poröse Medium wurde mit dem Strömungslöser “fireFoam” der Softwarebibliothek OpenFOAM-v2012 simuliert. Die Erhaltungsgleichungen sind für unsere Problemstellung angepasst worden. Um die Massenerhaltung zu gewährleisten, wird diese an die Porosität ε_f angepasst. Weiterhin wird die Fluidichte ϱ_f und die physikalische Geschwindigkeit $\vec{u}_f$ der Strömung benötigt.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_f \varrho_f) + \nabla \cdot (\varepsilon_f \varrho_f \vec{u}_f) = \frac{1}{V_{cell}} \sum_i^{n_p} \omega_{ges} \quad (24)$$

Der Quellterm ω_{ges} entstammt der Randbedingung des intrapartikulären advektiven Transportes und beschreibt die gesamte von der DEM zur CFD-Seite transportierten Masse. Diese setzt sich zusammen aus dem durch die Reaktion induzierten CO_2 -Stroms, überlagert mit einem ausgleichenden Luft-Strom infolge einer Änderung des Reaktorinnendrucks.

Die Impulserhaltung der inkompressiblen Navier-Stokes Gleichung wird mit Hilfe des nachfolgenden Ansatzes beschrieben. Hier wird ein äußerer Druckgradient ∇p infolge des schnellen Druckwechsels,

ein Spannungstensor $\nabla \vec{\tau}$ unter der Annahme einer laminaren Strömung, die Gravitationskraft $\epsilon_f \rho_f \vec{g}$ sowie ein zusätzlicher Impulsaustauschterm $\vec{f}_i$ auf die Fluidströmung aufgeprägt.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_f \rho_f \vec{u}_f) + \nabla \cdot (\epsilon_f \rho_f \vec{u}_f \vec{u}_f) = -\epsilon_f \nabla p + \epsilon_f \nabla \vec{\tau} + \epsilon_f \rho_f \vec{g} - \frac{1}{V_{cell}} \sum_i^{n_p} V_{p,i} (\vec{f}_i + \omega_{ges} \vec{u}_f) \quad (25)$$

Dieser Term ruft im Festbett einen zusätzlichen Strömungswiderstand hervor. Nach Ergun lässt sich der Term über die nachfolgende empirische Korrelation berechnen [17].

$$\vec{f}_i = \left(\frac{150 \mu_f}{(\psi \cdot d_{h,p})^2} \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} + \frac{1.75 \rho_f}{\psi \cdot d_{h,p}} \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^2} \|\vec{u}\| \right) \vec{u} \quad (26)$$

Hierbei beschreibt der erste Term der sogenannten Ergun-Gleichung den laminaren und der zweite Term den turbulenten Beitrag zum Druckverlust. Die Gleichung von Ergun wurde für eine polydisperse Schüttung mit nicht sphärischen Partikel durch Einführung des volumengewichteten Sauter Durchmessers angepasst:

$$d_{h,p} = \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{V_j}{V} \cdot \frac{1}{d_{p,j}} \right) \right]^{-1} \quad (27)$$

Durch den Formfaktor ψ können die Auswirkung der unregelmäßigen Krümmung der realen Partikeloberfläche berücksichtigt werden. Dieser beruht im Wesentlichen auf der Sphärizität und lässt sich mittels Experimenten bestimmen. Die Sphärizität ist eine Kenngröße und beschreibt, wie gut ein komplex geformter Körper eine Kugel approximiert. Durch fotogrammetrische Aufnahmen drei realer Kalksteine konnte ein mittlerer Formfaktor von etwa 0.82 bestimmt werden.

Um das Temperaturfeld erzeugen zu können, wird der Transport der Fluidenthalpie gelöst. λ_f ist die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase. Der Quellterm ω_q beschreibt den konvektiven Enthalpieaustausch mit der festen Phase. Der Quellterm ω_q beschreibt den konvektiven Enthalpieaustausch mit der festen Phase.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_f \rho_f h_f) + \nabla \cdot (\epsilon_f \rho_f \vec{u}_f h_f) = \nabla(\lambda_f \nabla T) + \frac{1}{V_{cell}} \sum_i^{n_p} \omega_q \quad (28)$$

In der vorliegenden Simulationsumgebung besteht die Gasphase aus den Fraktionen CO_2 , O_2 und N_2 . Die Speziestransportgleichung wird für die Massenanteile Y_{CO_2} sowie Y_{O_2} gelöst, während der Massenanteil von N_2 die Summe der Massenanteile zu eins schließt. Der diffusive Speziestransport wird mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten $D_{\text{CO}_2,i}$ berechnet. Der Speziesquellterm ω_{CO_2} folgt analog dem konvektiven Enthalpieaustausch.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_f \rho_f Y_{\text{CO}_2}) + \nabla \cdot (\epsilon_f \rho_f \vec{u}_f Y_{\text{CO}_2}) = \nabla(D_{\text{CO}_2} \nabla Y_{\text{CO}_2}) + \frac{1}{V_{cell}} \sum_i^{n_p} \omega_{\text{CO}_2} \quad (29)$$

Die Quellterme ω_i der Spezies O_2 und N_2 folgen aus der Bedingung, dass die Summe aller Quelltermanteile den Gesamtquellterm ω_{ges} entspricht und das Verhältnis aus O_2 zu N_2 konstant bleibt und dem von trockener Luft entspricht.

Wärme- und Stofftransport zwischen Partikel und Gasphase

Sowohl der Wärme- als auch der Stoffübergang können mit Hilfe einer identischen Korrelation auf Basis eines Ansatzes nach Gnielinski für ein sphärisches Einzelpartikel ermittelt werden [9]. Hierbei wird der Wärmeübergangskoeffizient α mit Hilfe der Nusselt-Zahl und der Stoffübergangskoeffizient β mit Hilfe der Sherwood-Zahl bestimmt. Beiden wird zu Teil, dass diese über eine laminare und turbulente Komponente berechnet werden, die jeweils eine Funktion der Partikel Reynolds-Zahl Re_p sowie der Prandtl-Zahl Pr oder Schmidt-Zahl Sc sind.

$$\left(\frac{Nu}{Sh}\right)_p = 2 + \sqrt{\left(\frac{Nu}{Sh}\right)_{lam}^2 + \left(\frac{Nu}{Sh}\right)_{turb}^2} \quad (30)$$

$$\left(\frac{Nu}{Sh}\right)_{lam} = 0.664 \cdot Re_p^{1/2} \cdot \left(\frac{Pr}{Sc}\right) \quad (31)$$

$$\left(\frac{Nu}{Sh}\right)_{turb} = \frac{0.037 \cdot Re_p^{0.8} \cdot \left(\frac{Pr}{Sc}\right)}{1 + 2.443 \cdot Re_p^{-0.1} \cdot \left(\left(\frac{Pr}{Sc}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right)} \quad (32)$$

Die Nusselt-Zahl ist für sphärische Partikel definiert als $Nu = \alpha \cdot d_p / \lambda_f$, die Partikel Reynolds-Zahl als $Re_p = \rho_f \cdot |\vec{u}| \cdot d_p / \mu_f$, die Prandtl-Zahl als $Pr = \nu_f / a_f$. Hier sind $|\vec{u}|$ der Betrag der physikalischen Geschwindigkeit, λ_f die Wärmeleitfähigkeit, μ_f die kinematische Viskosität und a_f die Temperaturleitfähigkeit der fluiden Phase, die temperaturabhängig sind und mit Hilfe des CFD-Lösers berechnet werden. Als charakteristisches Längenmaß wird für ein sphärisches Partikel der Partikeldurchmesser d_p herangezogen. Analog zur Nusselt-Zahl wird der Stoffübergang von CO_2 durch die Sherwood-Zahl als $Sh = \beta_{CO_2} \cdot d_p / D_{CO_2,air}$ und die Schmidt-Zahl als $Sc = \nu_f / D_{CO_2,air}$ bestimmt, wobei der binäre Diffusionskoeffizient von CO_2 und Luft mit Hilfe der Methode nach Fuller berechnet wird. Der erhöhte Wärme- und Stoffübergang in einem Festbett gegenüber eines Einzelpartikels kann mit Hilfe eines von der Schüttungsporosität abhängigen Korrekturfaktors f_ϵ abgeschätzt werden.

$$\left(\frac{Nu}{Sh}\right) = f_\epsilon \cdot \left(\frac{Nu}{Sh}\right)_p \quad \text{mit } f_\epsilon = 1 + 1.5 \cdot (1 - \epsilon) \quad (33)$$

2.3 Wärmeaustausch zwischen den Partikeln

In Gleichung 13b sind die Partikel-Partikel-Wärmeübertragungsmechanismen als Bestandteil der Energiebilanz eingeführt worden. Der an der Partikeloberfläche aufgeprägte Wärmestrom durch Partikelkontakte und über die ruhende Gasphase im Zwickel um den Kontaktpunkt wird durch

$$\dot{q}_{contact} = \left(\frac{1}{R_c} + \frac{1}{R_g}\right) (T_{p,1} - T_{p,2}) \quad (34)$$

repräsentiert und lässt sich durch die parallele Verschaltung der beiden thermischen Widerstände R_c und R_g beschreiben. Als Temperaturgradient dient die Differenz der Oberflächentemperatur der beiden in Kontakt stehenden Partikel. Der thermische Widerstand infolge direkten Partikelkontakts R_c wird durch den Kontaktradius r_c der kreisförmigen Kontaktzone ermittelt. Die Grundlage zur Berechnung der Kontaktfläche liefert das Hertzsche Kontaktmodell sphärischer Körper.

$$R_c = \frac{1}{2 \cdot \lambda_{hm} \cdot r_c}, \text{ mit } r_c = \left(\frac{3 \cdot (1 - \Phi_{hm}^2) \cdot |\vec{F}_n| \cdot r_{hm}}{2 \cdot E_{hm}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (35)$$

$|\vec{F}_n|$ ist der Betrag des Normalkraftvektors, der auf die beiden sich berührenden Partikel wirkt. Der Index hm einer physikalischen Größe zeigt auf, dass diese als harmonisches Mittel der beiden in Kontakt tretenden Partikel in die Gleichung einfließt, wobei λ_{hm} die Partikelwärmeleitfähigkeit, Φ_{hm} die Querkontraktionszahl, E_{hm} der Elastizitätsmodul und r_{hm} den Partikelradius darstellt. Der zweite thermische Widerstand R_g mit der freiliegenden Oberfläche A_g und dem mittleren Abstand l_g gibt den Einfluss der Gaszwickel auf den konduktiven Wärmetransport wieder, wobei λ_g die lokale Wärmeleitfähigkeit der Gasphase entspricht.

$$R_g = \frac{l_g}{\lambda_g \cdot A_g}, \text{ mit } A_g = 2\pi r_{hm}^2 - \pi r_c^2 \text{ und } l_g = \frac{r_{hm}^2 \cdot (1 - \frac{\pi}{4})}{r_{hm} - r_c} \quad (36)$$

Neben der Kontaktwärmeleitung tauschen Partikel Wärme auch durch Strahlung aus. Das hier gezeigte Modell beruht auf den Annahmen eines grauen Körpers, wobei der mittlere Emissionsgrad $\varepsilon_{1,2}$ nur abhängig der Temperatur ist.

$$\dot{q}_{rad} = \sigma \cdot A_{p,min} \cdot \varepsilon_{1,2} \cdot (T_{p,1}^4 - T_{p,2}^4) \quad (37)$$

Die Wirkfläche des Wärmeaustausches $A_{p,min} = \pi \cdot \min(r_{p,1}^2, r_{p,2}^2)$ wird durch den kleineren Partikelradius bestimmt, sodass die gesamte Austauschfläche auf ein Partikel nie größer als die eigentlich Partikeloberfläche werden kann.

$$\varepsilon_{1,2} = \left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)^{-1} \quad (38)$$

Um Rechenzeiten einzusparen, wurde in dem Modell auf einen Sichtfaktor verzichtet.

3. Durchführung von Einzelpartikelrechnungen und Modellvalidierung

Validieren lässt sich das Modell anhand der von Hills 1968 erzeugten Ergebnisse zur Zersetzung eines kugelförmigen Einzelpartikels [14]. Jedes Partikel besteht im Experiment aus Calciumcarbonat und hat einen Durchmesser von 10 mm. Untersucht wurde die Calcinierungszeiten für unterschiedliche CO_2/Luft -Verhältnisse und Temperaturen. Jeder Versuch wurde mit einer Probe im thermischen Gleichgewicht gestartet. Um eine Zersetzung für die Dauer der Aufheizphase zu unterdrücken, wurden während dieser Zeit die Proben im Experiment mit reinem CO_2 gespült.

In den nachfolgenden Abbildungen werden die Experimente und Simulationen verglichen. Es wird in Abbildung 2 der Calcinierungsgrad in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene CO_2 -Konzentration X_{CO_2} bei konstanter Temperatur $T = 1150 \text{ K}$ dargestellt. Abbildung 3 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Calcinierung unter Luftatmosphäre. Der Gesamtcalcinierungsgrad c^* eines Partikels ist wie folgt definiert:

$$c^* = \frac{m_{\text{CaCO}_3} - m(t)}{m_{\text{CaCO}_3} - m_{\text{CaO}}} \quad (39)$$

und gibt das Verhältnis aus der nach einem Zeitpunkt t emittierten Masse CO_2 zu dem initial im Partikel absorbiertem CO_2 wieder. Wie in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt wird, verlangsamt eine Erhöhung der CO_2 -Konzentration oder Verringerung der initialen Partikeltemperatur den diffusiven Transport innerhalb des Partikels. Beide Effekte lassen sich mit dem vorgestellten Modell gut reproduzieren, sobald das sphärische Partikel mit 20 radialen Kontrollvolumina (Schalen) räumlich diskretisiert worden ist. Nähere Informationen zu den eingesetzten thermophysikalischen Stoffdaten und den thermodynamischen Prozessgrößen der Feststoffe lassen sich aus [7], [15] entnehmen.

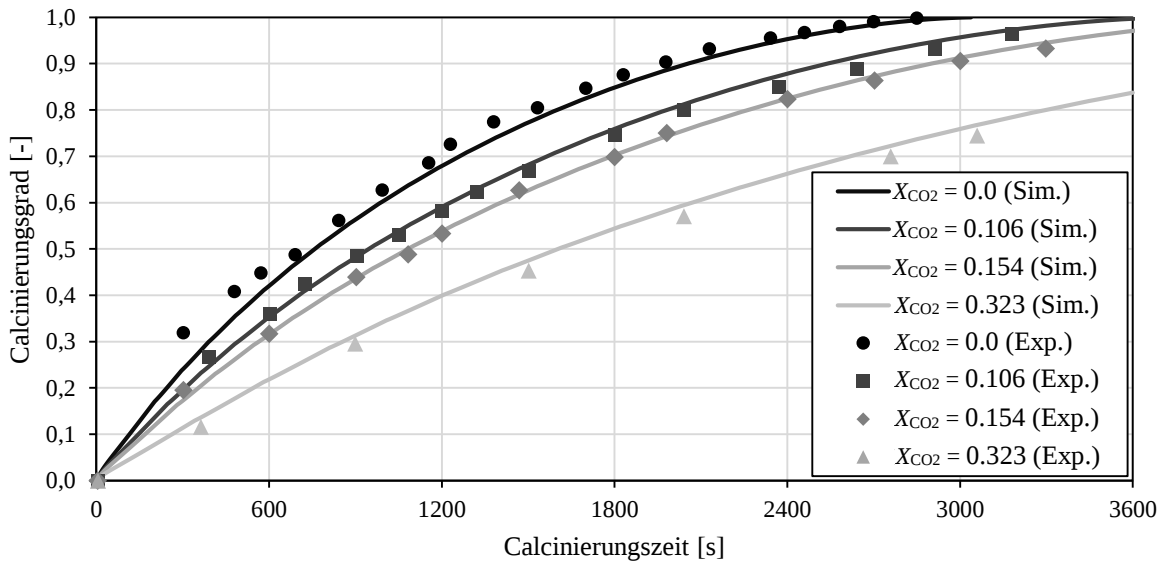


Abbildung 2: Vergleich zwischen Modell (Linie) und Experiment (diskrete Messwerte) nach [14] zur Darstellung der Calcinierungszeit für ein Einzelpartikel bei unterschiedlichen CO_2 -Molanteilen

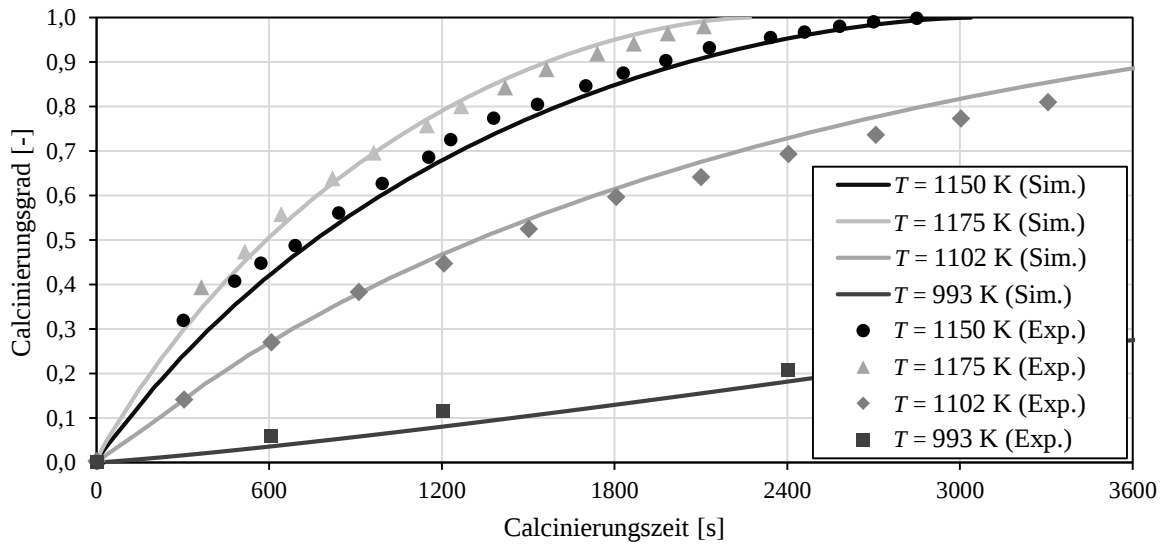


Abbildung 3: Vergleich zwischen Modell (Linie) und Experiment (diskrete Messwerte) nach [14] zur Darstellung der Calcinierungszeit für ein Einzelpartikel bei unterschiedlichen Temperaturen

3.1 Einzelpartikelsimulationen

Im weiteren Verlauf sind Parametervariationen für die Einzelpartikelsimulation durchgeführt worden, um den Einfluss der jeweiligen Betriebsparameter herauszufinden. Für die Calcinierung als auch Carbonisierung sind die folgenden Einflussgrößen variiert worden: Druck- und Temperatur, Partikelgröße sowie eine Änderung der Gasgeschwindigkeiten und der Gaszusammensetzung. In Tabelle 1 sind die angepassten Größen dargestellt. Es werden jeweils die geänderten Parameter mit einem in fetter Schrift dargestellten Referenzzustand verglichen. Die sphärischen Partikel befinden sich im Initialzustand jeweils im thermischen Gleichgewicht mit der über die Parameter geänderten Umgebung, sodass im gesamten Partikel initial der Umgebungsdruck p_u und die Umgebungstemperatur T_u anliegt. Der Gleichgewichtspartialdruck bestimmt den initialen Massenanteil von CO_2 im Partikel, sodass hier ein Gradient gegenüber der Umgebung auftritt.

Tabelle 1: Parametervariation der Einzelpartikelrechnungen: Calcinierung (links) und Carbonisierung (rechts), der Referenzzustand ist **fett** dargestellt

	Calcinierung	Carbonisierung
$d_p[\text{mm}]$	10 20 40	10 20 40
$T_u[\text{K}]$	1150 1100 1050	1050 1100 1150
$p_u[\text{atm}]$	1 0.5 0.2	5 2 10
$Y_{\text{CO}_2,u}[-]$	0 0.5 0.8	0.25 0.2 0.15
$v_u[\text{m/s}]$	0.5 2 5	0.5 2 5

Einen großen Einfluss auf die Umwandlungsrate hat eine Änderung des Partikeldurchmessers d_p (vgl. Abbildung 4). Hieraus wird deutlich, dass schon zu Beginn große Partikel sowohl langsamer calcinieren als auch carbonisieren. Folglich nimmt das Potential CO_2 abzuscheiden mit zunehmender Partikelgröße ab. Mit zunehmender Partikelgröße nimmt die spezifische Oberfläche der Partikel ab, der Wärme- und

Stoffübergang wird kleiner. Durch die erhöhte Partikelmasse steigt die Gesamtwärmekapazität der Partikel und mit ihr die thermische Trägheit. Dadurch speichern größere Partikel mehr Wärme im Kern.

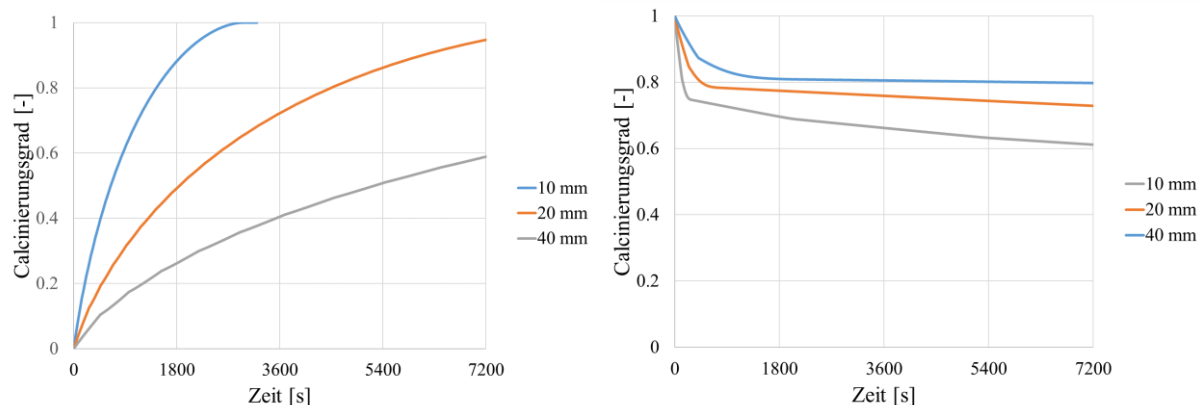


Abbildung 4: Temperaturprofile für ein Einzelpartikel: Calcinierung (links) und Carbonisierung (rechts) für unterschiedliche Partikeldurchmesser d_p von 10 mm bis 40 mm

Die Abbildung 5 zeigt die Temperaturprofile sowohl für die Calcinierungs- als auch für die Carbonisierungsreaktion für unterschiedliche Umgebungstemperaturen T_U . Während der Calcinierung zeigt die Temperatur im Partikelkern einen charakteristischen steilen Abfall, der auf das rasche Einsetzen der endothermen Calcinierungsreaktion zurückzuführen ist. Das Minimum dieser Kerntemperatur ist dann erreicht, wenn die durch die Reaktion umgesetzte Enthalpie genau der Wärmemenge entspricht, die durch Wärmeleitung zur Reaktionsfront gelangt. Mit der Bildung einer äußeren Schicht porösen Oxidschicht wird der Transport des bei der Reaktion freigesetzten CO_2 zur umgebenden Gasphase zunehmend geschwindigkeitsbestimmend. Infolgedessen nähert sich die Temperatur im Partikelkern allmählich der Temperatur der Gasphase an. Der Temperaturabfall durch die endotherme Reaktion sinkt mit abnehmender Temperatur aufgrund der mit sinkender Temperatur abfallenden Reaktionsrate.

Durch die exotherme Carbonisierungsreaktion gibt es im Partikel einen steilen Temperaturanstieg. Die Kerntemperatur bleibt aufgrund der kontinuierlichen Umwandlung relativ konstant und nimmt dann allmählich ab, bis sie einen Gleichgewichtszustand mit der Umgebung erreicht. Auch hier wird das Maximum der Kerntemperatur dadurch bestimmt, dass der abgeführte Wärmestrom durch Wärmeleitung genauso groß ist, wie die durch den Reaktionsstrom freigesetzte Wärme. Das theoretische Maximum wird durch den Gleichgewichtspartialdruck bestimmt und liegt bei knapp 1163 K. Mit sinkender Temperatur wird Abstand zum Gleichgewichtszustand größer, was einen größeren Reaktionsstrom zur Folge hat.

Die charakteristische Entwicklung der Kerntemperatur wird sowohl für die Calcinierungs- als auch für die Carbonisierungsreaktion präzise nachgebildet und entsprechen der Entwicklung aus experimentellen Ergebnissen (vgl. Abbildung. 21.a Fst. 1) [14].

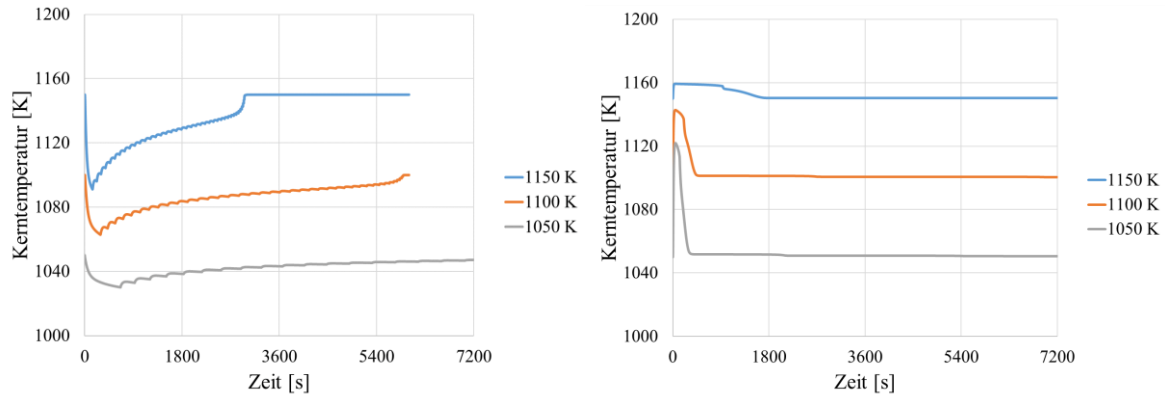


Abbildung 5: Temperaturprofile für ein Einzelpartikel: Calciniierung (links) und Carbonisierung (rechts) für unterschiedliche Umgebungstemperaturen T_U von 1050 K bis 1150 K

Die in Abbildung 6 dargestellten Umsatzprofile für die Calciniierung und Carbonisierung zeigen den Einfluss der Temperatur hierauf und ergänzen die in der vorherigen Abbildung gezeigten Temperaturprofile. Es lässt sich mit Hilfe der Abbildung zeigen, dass mit steigender Temperatur die Rate der CO_2 -Aufnahme der Carbonisierung abnimmt, wohingegen die Calciniierungsrate mit steigender Temperatur zunimmt. Dies kann anhand der in Abbildung 5 gezeigten Temperaturprofile erklärt werden. Insgesamt steigt mit zunehmender Temperatur die Reaktionsrate, gleichzeitig nimmt bei der Carbonisierung die treibende Kraft für die chemische Reaktion ab (vgl. Gleichung 2), sodass sich diese Effekte zwischen 1100 K und 1050 K ein Stückweit ausgleichen. Bei der Calciniierung vergrößert sich der Gradient zum Gleichgewicht mit größerer Temperatur, sodass sich hier beide Effekte verstärken.

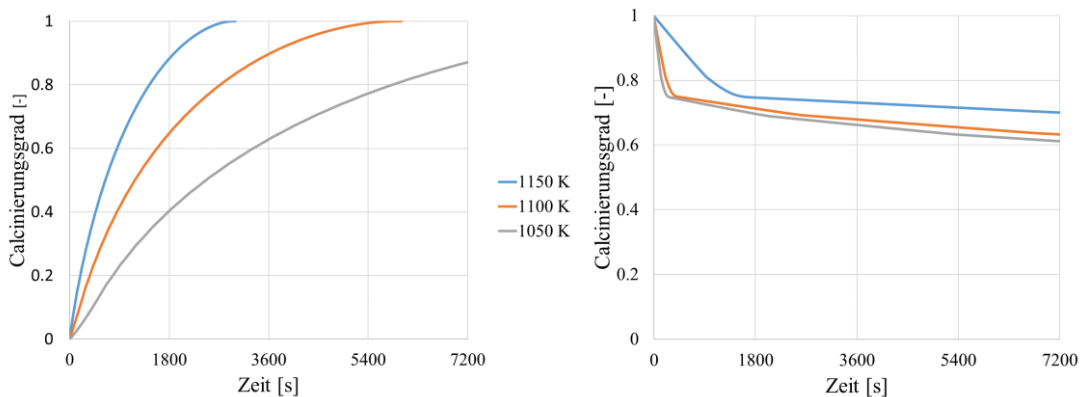


Abbildung 6: Umwandlungsprofile für ein Einzelpartikel: Calciniierung (links) und Carbonisierung (rechts) für unterschiedliche Umgebungstemperaturen T_U von 1050 K bis 1150 K

In Abbildung 7 wird der Einfluss des Umgebungsdrucks auf die Umwandlungsraten gezeigt. Der Umgebungsdruck hat nahezu keine Auswirkung auf das Calcinierverhalten, sofern im Kern der reduzierte Umgebungsdruck vorliegt. Hingegen ist eine Änderung des Umgebungsdrucks auf die Carbonisierung gegeben. Bei steigendem Umgebungsdruck ist zu Beginn eine starke Erhöhung der Umsatzrate auszumachen. Eine Änderung des Umgebungsdrucks bei gleichbleibender Gaszusammensetzung verändert gleichermaßen auch den CO_2 -Partialdruck und damit den treibenden Gradienten zur Umwandlung. Weiterhin ändert sich mit dem Druck reziprok der binäre Diffusionskoeffizient. Durch die parallele Kopplung mit dem Knudsen-Diffusionskoeffizient wird der effektive Diffusionskoeffizient gebildet (vgl. Gleichung 20). Aufgrund der in der Simulation zugrunde liegenden Materialparameter ist

die Knudsendiffusion in dem zu betrachtenden Temperatur- und Druckbereich ratenbestimmend. Damit ändert sich die effektive Diffusion bei Druckminderung nur sehr wenig, wohingegen eine Druckzunahme den Diffusionskoeffizienten verkleinert. Die Carbonisierung ist zu Beginn stark reaktionsgetrieben, wodurch die Verringerung des Diffusionsvermögens erst im späteren Verlauf signifikant wird, was durch die experimentellen Ergebnisse der Forschungsstelle 1 bestätigt wird (vgl. Abbildung 22 Fst. 1).

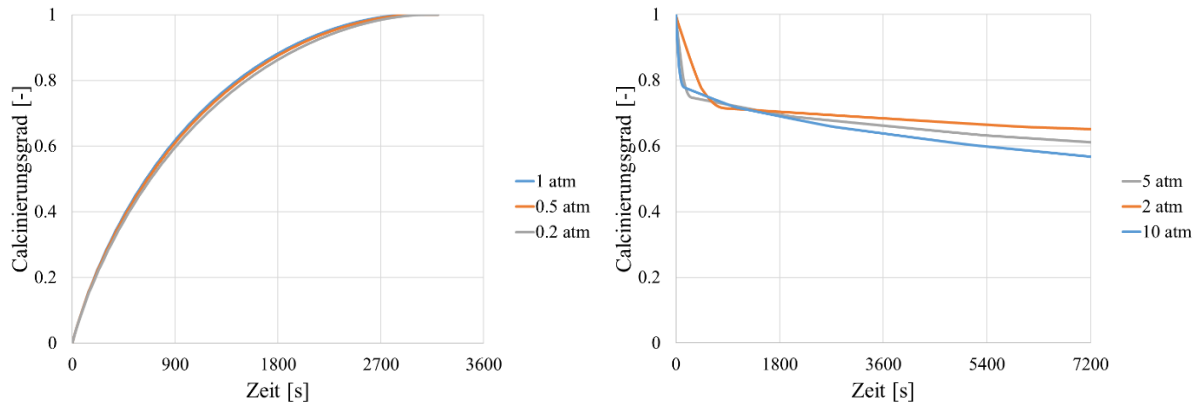


Abbildung 7: Umwandlungsprofile für ein Einzelpartikel: Calcinierung (links) und Carbonisierung (rechts) für unterschiedliche Umgebungsdrücke p_u

Abbildung 8 stellt den Einfluss einer Änderung der CO_2 -Atmosphäre auf die Umsatzraten dar. Eine zunehmende Vergrößerung verschlechtert das Calcinierungsverhalten signifikant. Unter den gegebenen thermischen Randbedingungen liegt der Zersetzungspartialdruck bei 74kPa und ist (für $Y_{\text{CO}_2,u} = 0.8$) im Bereich des CO_2 -Partialdrucks der Umgebung. Ein Anstieg der CO_2 -Konzentration hemmt zunehmend den diffusive Stofftransport. Infolge der Calcinierung steigt im Partikelinneren der Druck, sodass der advective Transport dies ein Stückweit ausgleicht. Eine Erhöhung des CO_2 -Anteils verbessert zunehmend das Carbonisierungsverhalten. Eine Änderung ist gegenüber der Calcinierung nicht so stark ausgeprägt. Zu Beginn der Umwandlung weisen die drei Kurven ähnliche Steigungen auf, was auf die reaktionsgesteuerte Umwandlung zurückzuführen ist.

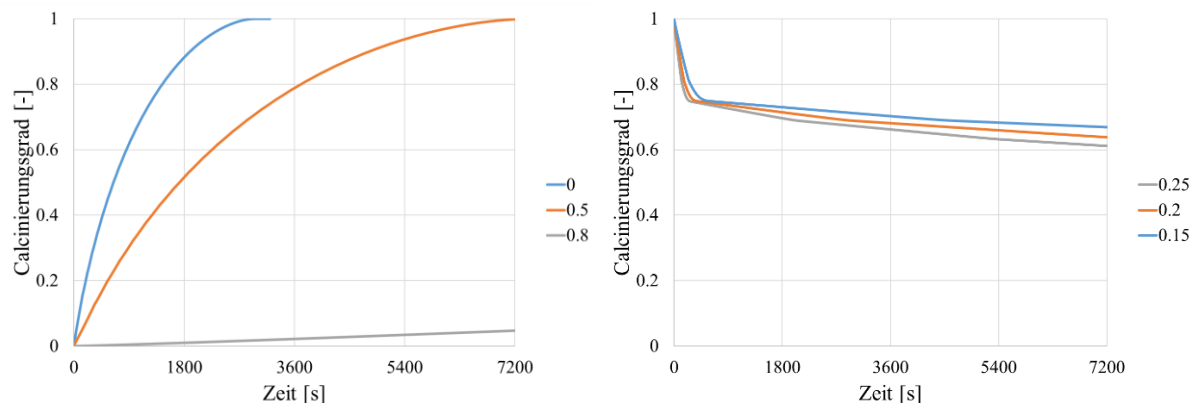


Abbildung 8: Umwandlungsprofile für ein Einzelpartikel: Calcinierung (links) und Carbonisierung (rechts), für unterschiedliche CO_2 -Konzentrationen $Y_{\text{CO}_2,u}$ der Umgebung

In der Abbildung 9 wird der Einfluss der Umgebungsgeschwindigkeit v_u auf die Umwandlung untersucht. Es wird ersichtlich, dass die Auswirkung einer Änderung der Durchflussmenge verschwindend gering ist. Die Kurven des Absorptionsgrades überschneiden sich bei der Carbonisierung nahezu, bei der Calcinierung ist die Relevanz etwas ausgeprägter. Durch eine Erhöhung der Fluidgeschwindigkeit wird konvektiv über die Nusselt- und Sherwood-Korrelation schneller Wärme und CO_2 auf das Partikel übertragen. Insgesamt zeigt die Abbildung, dass der Wärme- und Stoffübergang auf das Partikel den gesamten Wärme- und Stofftransport kaum beeinflusst. Dieses Resultat steht im Einklang mit den von der Forschungsstelle 1 durchgeführten Experimenten (vgl. Abbildung 24 Fst. 1).

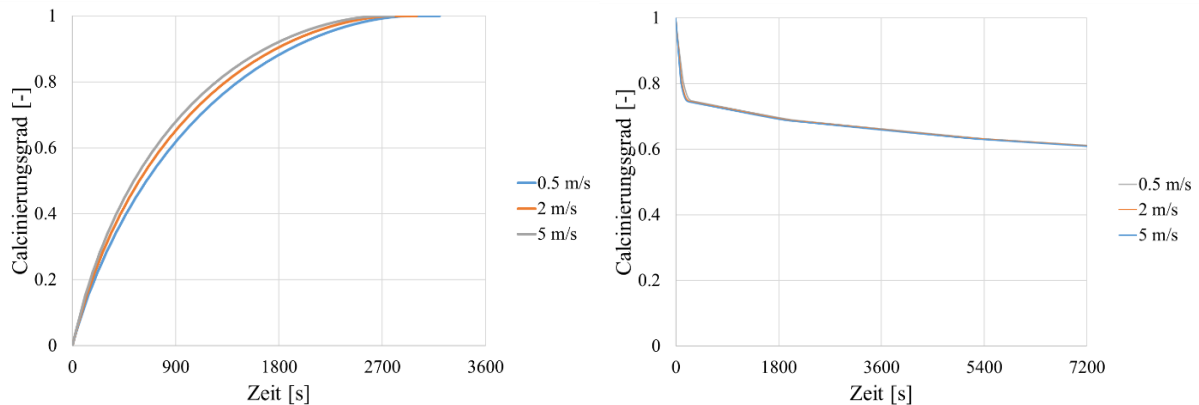


Abbildung 9: Umwandlungsprofile für ein Einzelpartikel: Calcinierung (links) und Carbonisierung (rechts), für unterschiedliche Einlassgeschwindigkeit v_u von 0.5 m/s bis 5 m/s

Anhand der Einzelpartikelsimulationen konnte ein Abgleich mit den Ergebnissen der Forschungsstelle 1 erzielt werden. Dies beinhaltet sowohl die Calcinierung als auch die Carbonisierung.

4. Emissionsgradmessungen

Physikalisch beschreibt der Emissionsgrad ε (Gleichung 40) das Verhältnis der spezifischen Ausstrahlung M_K eines realen Körpers zu der spezifischen Ausstrahlung eines idealisierten Körpers (Schwarzkörper) M_{SK} bei identischer Temperatur T .

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{M_K(\lambda, T)}{M_{SK}(\lambda, T)} \quad (40)$$

Dabei ist ein Schwarzkörper ein idealisierter Körper, der bei jeder Wellenlänge λ elektromagnetischer Strahlung vollständig absorbiert. Steht ein Schwarzkörper im thermischen Gleichgewicht zu seiner Umgebung, besitzt dieser das größtmögliche Vermögen, diffuse Strahlung zu emittieren. Daher sind die Werte des Emissionsgrads stets kleiner als eins. Ein idealisierter Körper wird durch das Planck'schen Strahlungsgesetz vollständig beschrieben, wobei seine spektrale spezifische Ausstrahlung nur von der Temperatur abhängt, nicht aber von der seiner Beschaffenheit.

Die nachfolgende Abbildung 10 zeigt schematisch den Versuchsaufbau, um spektrale Emissionsgrade fester Oberflächen zu bestimmen. Die Anlage besteht aus zwei Hauptkomponenten: einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) zur Detektion der von der zu untersuchenden Probe ausgesandten infraroten Strahlung und einer elektrischen Heizeinheit mit dem Schwarzkörper als Referenzstrahler. Für die Vermessung der Dolomitproben werden diese in den Probenhalter auf dem Schwarzkörper gelegt. Der Referenzstrahler dient gleichzeitig als Arretierung für den Probenhalter und ist zentral im elektrischen Heizelement gelagert. Um Wärmeverluste zu minimieren, ist das Heizelement mit einer Isolierung umschlossen. Die obere Isolierplatte ist mit einer kreisrunden Öffnung versehen. Durch einen goldbeschichteten Off-Axis-Parabolspiegel wird die gerichtete Infrarotstrahlung der Probe oder des Referenzstrahlers in das Spektrometer eingekoppelt.

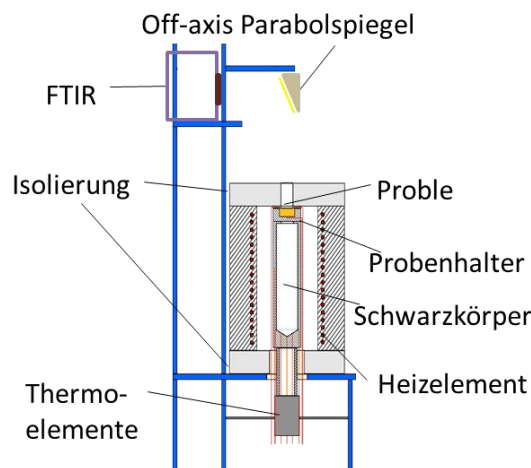


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Detektion der Infrarotstrahlung

Die Probentemperaturen werden durch zwei Thermoelemente Typ-K bestimmt. Diese sind an der Unterseite der Probe und mittig in zentraler Achse 2 mm unterhalb der Probenoberfläche positioniert. Durch ein lineares Temperaturprofil über die Probenhöhe lässt sich die Temperatur der Probenoberfläche extrapolieren. Zur Referenzmessung des Schwarzkörpers wird der Probenhalter entfernt und der Schwarzkörper wird soweit nach oben gehoben, bis seine Öffnung in gleicher Position wie zuvor die Probe liegt. Der Schwarzkörper ist als zylindrischer Hohlkörper gefertigt, mit einem Emissionsgrad des Hohlraums $\varepsilon_H > 0,9985$ an der Öffnung. Zur Temperaturerfassung des

Hohlraumstrahlern werden fünf Thermoelemente genutzt. Die Daten der Thermospannungen werden mit LabVIEW verarbeitet, wodurch zur Umrechnung in entsprechende Temperaturen hinterlegte Spannungs-Temperatur-Kennlinien verwendet werden.

Die Strahlungsmessungen der Dolomitproben und des Schwarzkörpers finden zeitlich bedingt immer an unterschiedlichen Tagen statt. Die Vermessung findet in 100 °C Schritten in einem Temperaturbereich zwischen 300 °C und 1000 °C statt. Die Reglereinstellung der Probe gibt eine Soll-Temperatur der Probenunterseite vor. Bei den Schwarzkörpermessungen wird die Soll-Temperatur so festgelegt, dass das arithmetische Mittel der Temperaturen der fünf im Schwarzkörper platzierten Thermoelemente den Oberflächentemperaturen der zuvor getätigten Probenmessungen entspricht.

Um das Rauschen der Messsignale des FTIR zu entfernen, wird ein gleitender Mittelwert aus jeweils 100 Messwerten gebildet. In den nachfolgenden Abbildungen 11 und 12 sind die Signalamplituden einer Referenzmessung des Hohlraumstrahlers und der Dolomitprobe für den Temperaturbereich von 300 °C bis 1000 °C in Abhängigkeit der Wellenlänge veranschaulicht. Obwohl im Spektrum einige Unstetigkeiten zu erkennen sind, folgt der qualitative Verlauf dem Planck'schen Strahlungsspektrum. Das bedeutet, dass die Intensität des Messsignals mit steigender Temperatur zunimmt und sich das Strahlungsmaximum zu kürzeren Wellenlängen verschiebt.

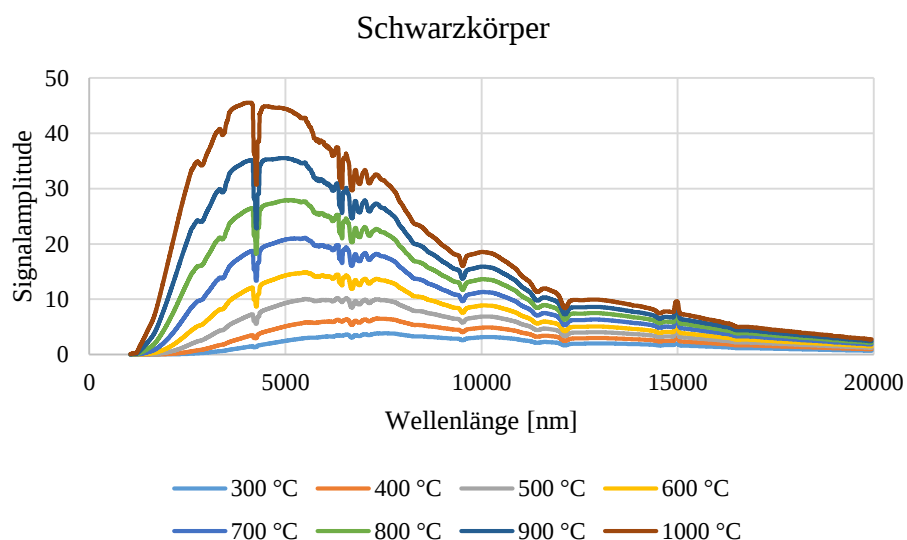


Abbildung 11: Detektierte Schwarzkörperstrahlung im Messbereich von 300 °C bis 1000 °C

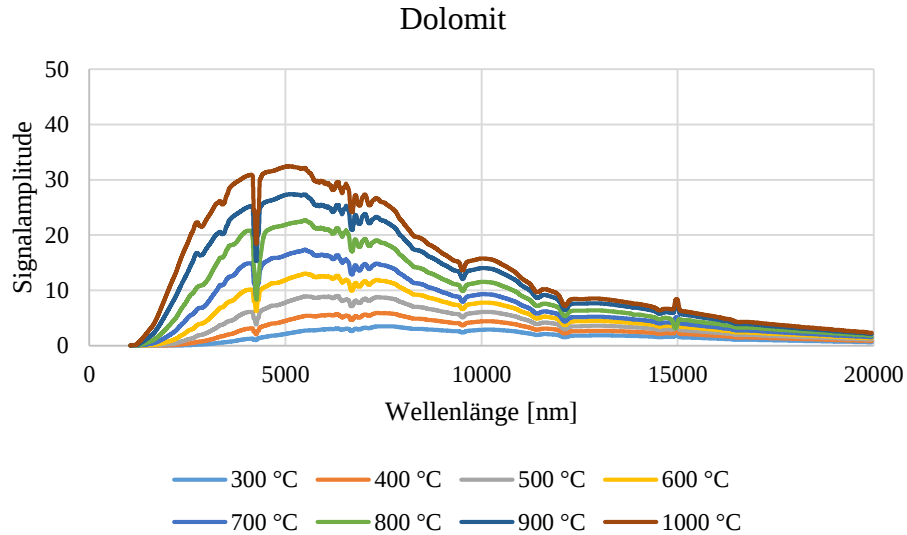


Abbildung 12: Detektierte Strahlung der Dolomitprobe im Messbereich von 300 °C bis 1000 °C

Der Versuchstand steht im freien Raum und ist nicht in einer Vakuumbox eingekapselt, daher kann es durch Gasabsorption zwischen den Messobjekten und dem FTIR-Spektrometer zu Messfehlern kommen. Bei einer Wellenlänge im Bereich von $4,2\text{ }\mu\text{m}$ – $4,4\text{ }\mu\text{m}$ tritt im Spektrum des Schwarzkörpers und der Dolomitprobe eine scharfe Unstetigkeit auf. Dies lässt sich auf Absorptionslinien des CO_2 in der Umgebungsluft zurückführen. Ähnliche Banden lassen sich für Wasserdampf Bereich von $6\text{ }\mu\text{m}$ – $7\text{ }\mu\text{m}$ beobachten. Die Effekte treten bei beiden Messungen gleichermaßen auf und lassen sich bei der Ermittlung des Gesamtemissionsgrades $\varepsilon(T)$ (Gleichung 41) kompensieren, wenn die spezifische Ausstrahlung $M(\lambda, T)$ über den gesamten Wellenlängenbereich aufintegriert wird.

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_0^\infty M_K(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^\infty M_{SK}(\lambda, T) d\lambda} \quad (41)$$

In Abbildung 13 ist der Gesamtemissionsgrad von Dolomit in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Zur Ergebnisauswertung sind vier Einzelmessungen vorgenommen worden. Der dargestellte Gesamtemissionsgrad besteht aus dem arithmetischen Mittel der vier Einzelmessungen. Durch Einschlüsse oder anderen Verunreinigungen auf den Oberflächen der einzelnen Proben kann es zu Messabweichungen im spektralen Emissionsgrad kommen.

Grundsätzlich sinkt der Gesamtemissionsgrad mit steigender Temperatur. Dieser Trend lässt sich auch von untersuchten Carbonaten anhand der Literatur bestätigen [18]. Durch die Phasenumwandlungen während der Calcinierung verschwinden die Absorptionsbanden des Carbonats, wodurch eine Reduzierung des spektralen Emissionsgrades einhergeht.

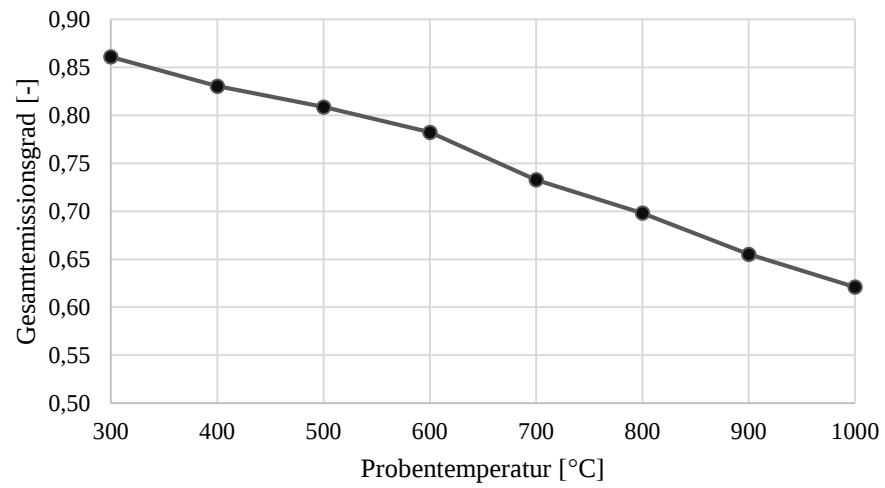


Abbildung 13: Gesamtemissionsgrad von Dolomit, bestehend aus dem Mittelwert von vier Einzelmessungen

5. Simulation der Calcinierung und Carbonisierung in Schüttungen

In Abbildung 14 ist die Simulationsumgebung für den Schachtreaktor dargestellt. Zu simulieren sind zwei 10 m hohe zylindrische Druckreaktoren im Druckwechsel-Verfahren, sodass die Reaktoren abwechselnd mit CO₂ be- und entladen werden können. Die Prozessreaktoren sind so ausgelegt, dass diese in 15 min be- und entladen werden können. Das Schüttbett weist im gedämmten Reaktor einen Durchmesser von 1 m und eine Länge von 9 m auf [16], wobei die Reaktorhöhe 10 m entspricht. Gefüllt ist der Reaktor mit 48.600 Partikeln, bestehend aus zwei Partikelklassen: je zur Hälfte mit Partikeln mit einem Durchmesser von 50 mm (weiß) und 60 mm (rot). Die Verteilung ist über die gesamte Schachthöhe homogen. Auf Seiten der CFD ist die Schüttung als ein poröses Medium mit einer mittleren Packungsdichte von 0,4 approximiert. Diese wird sowohl in axialer als auch in radialer Richtung als konstant angenommen. Wärmeverluste sind vernachlässigt. Die Schachtsimulationen werden transient gerechnet, wodurch die erforderlichen 900 s Realzeit nachgebildet wird [16].



Abbildung 14: DEM-CFD Kopplung des Schachtreaktors: DEM-seitige Partikelverteilung (links), Poröses Medium zur Lösung der CFD (rechts)

Als Standardfall bei der Carbonisierung wird ein Abgas als Propfenströmung von unten in den Reaktor aufgegeben. Die Zusammensetzung des trockenen Abgases ist an einen Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativofen (GGR) angelehnt und weist einen CO₂-Anteil von 20 vol-% auf (entspricht 27,61 m-%), wobei die restlichen Anteile O₂ und N₂ im Verhältnis von Luft vorliegen. Der Druckreaktor ist für einen Abgasstrom von 0.739 kg/s Abgas ausgelegt. Das Abgas tritt mit einer Temperatur von 900 °C in den Reaktor, die Anfangstemperatur der Schüttung beträgt über der ganzen Höhe 800 °C.

Zum Simulieren der Calcinierung wird der Einlass geschlossen. Es wird nur ein Basisdruck (0,2 bar) am Austritt vorgegeben. Die Calcinierungssimulation wird mit den Endbedingungen der vorangegangenen Carbonisierung initialisiert: Für den Gesamtdruck werden 5 bar und für die Partikeltemperatur werden 900 °C angenommen. Die Austrittsgeschwindigkeit wird über den Druckgradienten bestimmt, wobei zu Beginn Geschwindigkeiten von über 50 m/s auftreten. Dies spült innerhalb der ersten Sekunden das im Reaktor befindliche Abgas weg, sodass nach spätestens 10 s im Reaktor eine Atmosphäre aus über 99 % CO₂ vorzufinden ist. Die Strömung wird durch den fortwährenden CO₂-Quellterm aufrechterhalten. Durch die im Partikel gespeicherte initiale Wärme kann das Partikel calciniert werden. Die Calcinierungsreaktion läuft so lange ab, bis der Gleichgewichtszustand hierfür erreicht wird. Unter den

gegebenen Modellannahmen beträgt die Gleichgewichtstemperatur nach Gleichung 6 etwa 801 °C. Nach 900 s liegt die Austrittsgeschwindigkeit bei unter 0.3 m/s. Nach dem Gesetz von Ergun führt die Impulsabnahme der Strömung zu einer Minderung des aufgebrachten Unterdrucks [17]. Die Druckdifferenz zwischen geschlossenem Ein- und Austritt beträgt aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeit nur wenige Millibar. Dies führt lokal zu einer Erhöhung der Gleichgewichtstemperatur von unter 1 K.

Abbildung 15 zeigt unterschiedliche zeitliche Verläufe während der Calcinierung für verschiedene Partikelgrößen. Aus den Verläufen der Kerntemperatur lässt sich schlussfolgern, dass nach 900 s weder für die 60 mm (durchgezogene Linie), noch für die 50 mm Partikel (gestrichelte Linie) ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Der theoretisch maximale Calcinierungsgrad unter den gegebenen Materialparametern beträgt etwa 3,4 %. Durch die schlagartige Entspannung zu Beginn der Simulation, wird dem Rauchgas innere Energie entzogen, wodurch es sich stark abkühlt. Das emittierte CO₂ hat daher im Mittel eine niedrigere Temperatur. Kleinere Partikel nähern sich dem Gleichgewichtszustand asymptotisch zeitlich früher an. Dies hat im Wesentlichen zwei Gründe. Zum einen steigt bei gleichbleibender Packungsdichte die Gesamtpartikeloberfläche, wodurch die Gradienten zum CO₂-Transport zur Partikeloberfläche verringert werden. Zum anderen kann die gespeicherte Wärme des Kerns schneller die Reaktionszone erreichen.

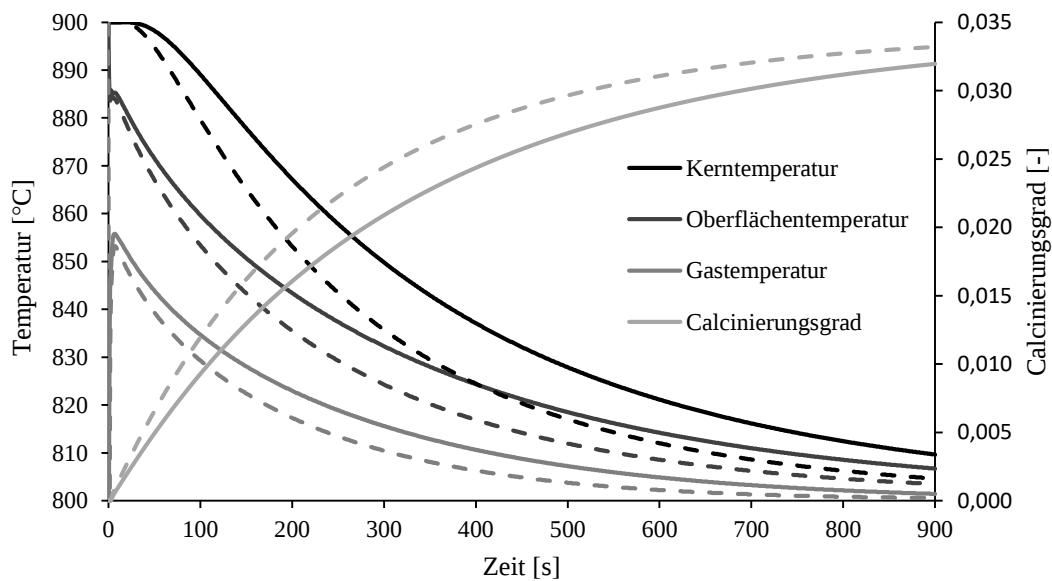


Abbildung 15: mittlere Partikeltemperaturen und Calcinierungsgrade für verschiedene Partikeldurchmesser:
gestrichelte Linie für $d = 50$ mm, durchgezogene Linie für $d = 60$ mm

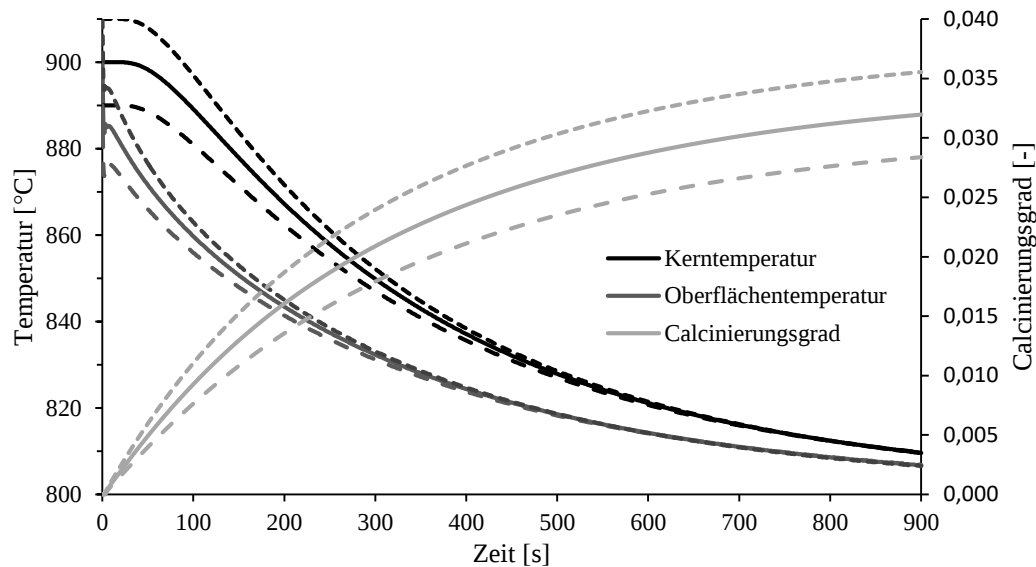


Abbildung 16: mittlere Partikeltemperaturen und Calcinierungsgrade für $d = 60$ mm: gestrichelte Linie für 890 °C, durchgezogene Linie für 900 °C, feingestrichelte Linie für 910 °C

Je höher die Temperatur eines Partikels ist, desto mehr Enthalpie ist in diesem gespeichert. Dies führt dazu, dass dieses stärker calciniert werden kann, wie aus Abbildung 16 ersichtlich wird. Anders als bei einer Verringerung des Partikeldurchmessers, lässt sich durch Senken der initialen Partikeltemperatur der Gleichgewichtszustand nicht früher erreichen. Dies lässt sich anhand der Gleichung 2 erklären. Durch einen Anstieg der Partialdruckdifferenz, wird die initiale CO_2 -Produktionsrate erhöht, wodurch der Calcinierungsgrad zu Beginn stärker steigt. Mit zunehmender Zeit wird die Calcinierungsrate durch die Transportgrößen dominiert.

Die Reaktion zur Recarbonisierung wird induziert, wenn der CO_2 -Partialdruck über den Gleichgewichtsdruck in einer Schale steigt. Initialisiert wird die Simulation ohne aktives Rest- CO_2 im Partikel. Dieser Zustand lässt sich erreichen, wenn die Schüttung nach der Calcinierung unter Umgebungsdruck mit Luft gespült wird [16]. Durch die initial vorherrschende Druckdifferenz von 4 bar zwischen Strömung und Partikel, wird das CO_2 sowohl diffusiv als auch advektiv aus der Strömung im Partikel adsorbiert. Es folgt ein Druckanstieg, durch den die Recarbonisierungsreaktion eingeleitet wird.

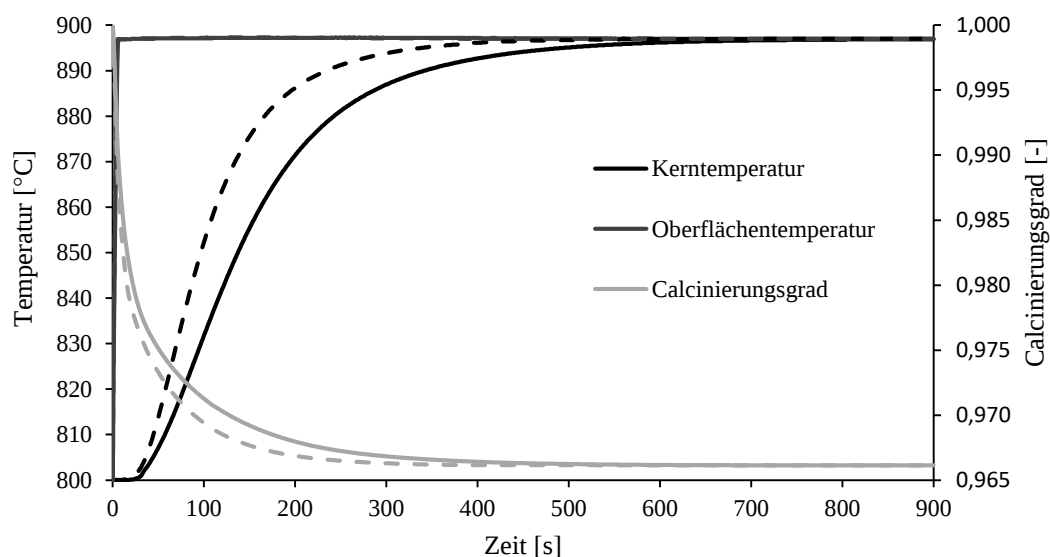


Abbildung 17: mittlere Partikeltemperaturen und Calcinierungsgrade für verschiedene Partikeldurchmesser während der Recarbonisierung: gestrichelte Linie für $d = 50 \text{ mm}$, durchgezogene Linie für $d = 60 \text{ mm}$

Aus Abbildung 17 wird ersichtlich, dass das CO_2 aus dem Rauchgas von der Partikeloberfläche schlagartig aufgenommen wird. Die Oberfläche erreicht durch die exotherme Reaktion bereits nach wenigen Sekunden die Gleichgewichtstemperatur. Es bildet sich im Partikel eine Reaktionsfront aus, die sich entgegen der Calcinierung zum Zentrum ausbreitet. Infolge der Absorption sinkt die Porosität der äußeren Partikelschalen und der Diffusionswiderstand steigt. Analog zur Calcinierung absorbieren oberflächennahe Schalen den größten Anteil an CO_2 , die überschüssige Reaktionswärme wird durch Wärmeleitung zum Kern transportiert. Die Recarbonisierung ist abgeschlossen, sobald der Kern die Gleichgewichtstemperatur erreicht.

6. Reaktoroptimierung

Ein wichtiger Punkt bei der Reaktorauslegung ist die Maximierung des Abscheidegrads η unter gegebenen Prozessbedingungen. Der Abscheidegrad beschreibt, wie effektiv eine Abscheideanlage CO_2 aus einem Abgasstrom entfernen kann und wird durch das Verhältnis der Menge an ausströmendem CO_2 zur gesamten Menge an CO_2 im einströmenden Abgas definiert.

$$\eta = 1 - \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Auslass}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Einlass}}} \quad (42)$$

Marktreife Anlagen für das Amin-Wäsche-Verfahren haben wirtschaftliche CO_2 -Abscheideraten von 85 % bis 95 % [19].

Eine weitere Kenngröße, die dem weiteren Verständnis des vorgeschlagenen Abscheideverfahrens dient, ist das theoretische Abscheidepotential ψ . Dieses setzt sich zusammen aus dem Verhältnis der Reaktionsrate zum einströmenden CO_2 Strom.

$$\psi = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{reagiert}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Einlass}}} = \psi(T_{\text{surf}}, p_{\text{surf}}, A_{\text{surf}}, Y_{\text{CO}_2, \text{Einlass}}, \dot{m}_{\text{Einlass}}) \quad (43)$$

Es definiert das Potential, CO_2 anhand der thermodynamischen Randbedingungen ($T_{\text{surf}}, p_{\text{surf}}$) absorbieren zu können. Durch eine Erhöhung der Partikeloberfläche A_{surf} und des CO_2 -Gehalts des Abgases $Y_{\text{CO}_2, \text{Einlass}}$, kann das Abscheidepotential erhöht werden. Eine Erhöhung des Eintrittsstroms $\dot{m}_{\text{Einlass}}$ lässt das Abscheidepotential verringern. Durch diffusive und advektive Transportwiderstände ist das effektive Abscheidepotential stets kleiner als das theoretische.

Die nachfolgenden drei Zustände lassen sich herausstellen und sind wie folgt gekennzeichnet:

- $\psi > 1.0$: Es kann theoretisch mehr CO_2 reagieren, als CO_2 durch das Abgas in den Reaktor strömt
- $\psi < 1.0$: Es gelangt mehr CO_2 in den Reaktor, als theoretisch umgesetzt werden kann: es kommt zu einer Sättigung im Partikel
- $\psi = 0.0$: Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, kein weiteres CO_2 kann mehr aufgenommen werden

Die Änderung des theoretischen Abscheidepotentials mit fortschreitender Reaktionsdauer kann unter Zuhilfenahme der nachfolgenden Abbildung 18 beschrieben werden. Sowohl Calcinierung als auch Carbonisierung laufen solange ab, bis der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die Absorption von CO_2 startet bei einer Schüttungstemperatur von 800 °C und wird durch eine Erhöhung des Umgebungsdrucks induziert. Das theoretische Abscheidepotential hat zu Beginn der Carbonisierung ein lokales Maximum aufgrund der größten Differenz des CO_2 -Partialdrucks zum Gleichgewicht (vgl. Gleichung 2). Mit fortschreitender CO_2 -Aufnahme erhöht sich die Partikeltemperatur aufgrund der endothermen Reaktion. Damit einhergehend ist eine Erhöhung des CO_2 -Partialdrucks verbunden, die Reaktionsrate nimmt ab. Das theoretische Abscheidepotential ψ sinkt mit fortschreitender Reaktionsdauer und wird null bei Erreichen des Gleichgewichtszustands (900 °C bei 5 atm Betriebsdruck). Ab einer Partikeltemperatur von 877 °C übersättigt der Reaktor ($\psi \leq 1.0$). Die Reaktion läuft bis zum Gleichgewicht weiter, nur wird effektiv kein CO_2 mehr abgeschieden, da mehr CO_2 über den Eintrittsstrom in den Reaktor strömt, als theoretisch durch die Reaktion absorbiert werden kann. Bei einer Druckerhöhung auf 6.5 atm ließe

sich theoretisch bis 900 °C CO₂ abgeschieden, die Gleichgewichtskurve würde dann bei 915 °C getroffen werden.

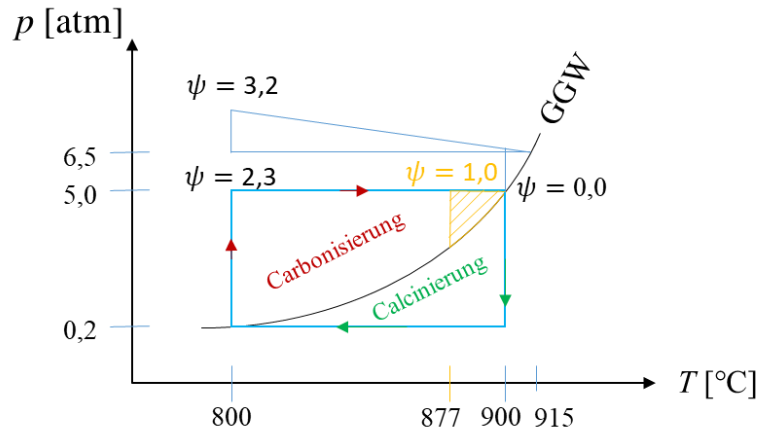


Abbildung 18: Gleichgewichtskurve mit Carbonisierungs- und Calcinierungsbereich mit zusätzlich dargestellten Abscheidepotentialen ψ

In dem Diagramm in Abbildung 19 sind exemplarisch die zeitlichen Änderungen des Abscheidegrads η und der Austrittstemperatur T sowie der kumulierte Abscheidegrad η^* für unterschiedliche Betriebsdrücke aufgetragen. Dieser ist definiert als

$$\eta^*(t) = \frac{1}{t} \int_0^t \eta(\tau) d\tau \quad (44)$$

und beschreibt den mittleren Abscheidegrad bis zu einem Zeitpunkt t . Es lässt sich hieraus zeigen, dass erst ab einem Betriebsdruck über 10 bar ein initialer Abscheidegrad ($t < 300$ s) von etwa 90 % erreicht werden kann. Charakteristisch für jedes Abscheideverfahren ist, dass eine Komplettabscheidung nur asymptotisch anzunähern ist. Die starke Abnahme der Abscheideleistung zu Beginn und das anschließende Einschwingen bestätigt dies. Nach der Calcinierung sind die Poren der Partikel mit CO₂ gesättigt. Der CO₂-Anteil im Partikelinneren ist damit größer, als in der äußeren Gasphase ($Y_{CO_2} = 0.2761$), diffusiver Stofftransport in das Partikel ist daher nicht möglich. Erst nach über 10 s wird im Partikelkern $Y_{CO_2} < 0.2761$, sodass von den Partikeln CO₂ aus dem Abgas aufgenommen wird. Dabei zeigen die bis 50 s andauernden Schwingungen im Abscheidegrad die Sprungantwort des Systems auf die schlagartige Änderung des Betriebsdrucks, der zuvor bei 0.2 atm lag. Der Abscheidegrad für einen Betriebsdruck von 10 atm bleibt bis über 300 s nahezu konstant bei über 88 %, die Temperatur des ausströmenden Gases erfährt dabei einen Temperaturhub von 3 K. Der Abscheidegrad der 5 atm Simulation ist schon zu Beginn kleiner als 80 %, sinkt nach 300 s auf 71 %. Eine Erhöhung des Betriebsdrucks sorgt zum einen dafür, dass der Reaktor eine höhere Abscheiderate erreicht, zum anderen kann diese über einen längeren Zeitraum gehalten werden, ohne dass nennenswerte Effizienzverluste auftreten. Allerdings folgt, dass mit zunehmendem Betriebsdruck der negative Gradient des Abscheidegrads aufgrund der Sättigung im Partikel immer größer wird. So lässt sich durch eine Druckerhöhung prinzipiell ein Durchbruch der Reaktionsfront über die Schachthöhe leichter detektieren.

Ein selbstgewähltes Sättigungskriterium ist ein CO₂-Anteil in der Gasphase von $Y_{CO_2} = 10$ m-%. Liegt diese Konzentration am Austritt an, wird eine momentane Abscheiderate von 63.8 % unterschritten. Dieser Sättigungspunkt tritt für 5 atm Betriebsdruck bereits nach 390 s auf. Der kumulierte

Abscheidegrad beträgt zu diesem Zeitpunkt unter 75 %. Nach 700 s tritt erst das Sättigungskriterium für 10 atm auf, wobei für die Dauer ein durchschnittlicher Abscheidegrad von über 85 % erreicht wird. Nach 900 s liegt die Gastemperatur am Austritt für beide Betriebsdrücke noch unterhalb der Gleichgewichtstemperatur, wobei diese für einen Betriebsdruck von 10 atm 947 °C entspricht, sodass noch weiteres CO₂ aufgenommen werden kann.

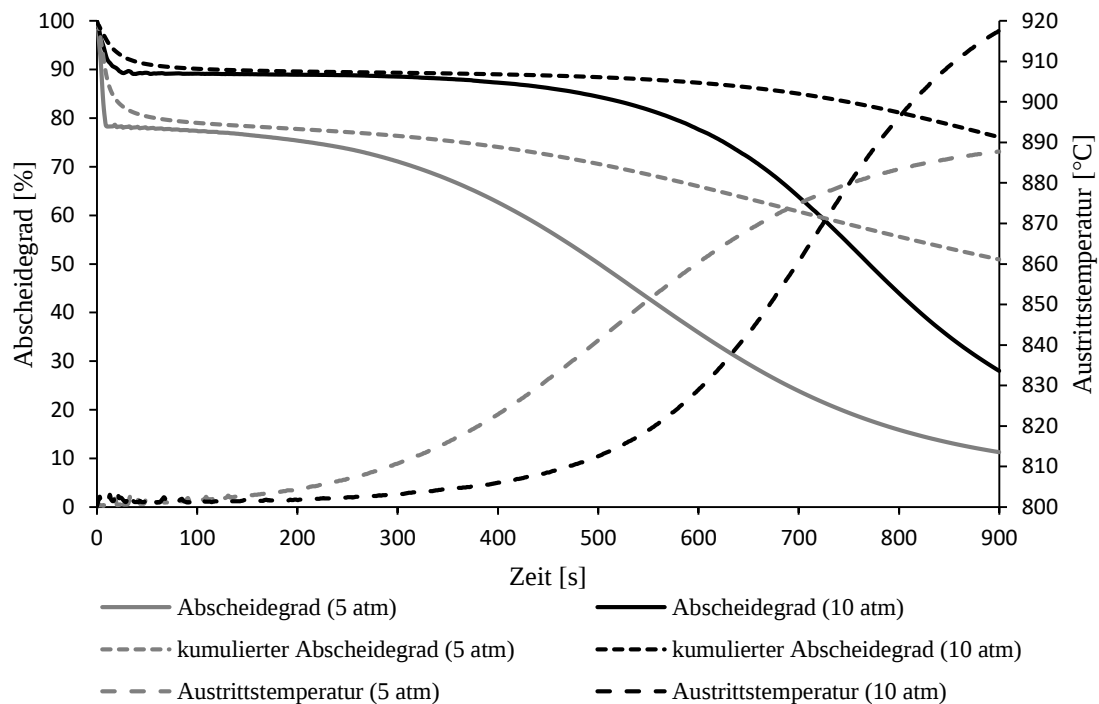


Abbildung 19: Zeitliche Änderung des Abscheidegrads η und kumulierten Abscheidegrads η^* sowie der Austrittstemperatur T für unterschiedliche Betriebsdrücke: graue Linie für 5 atm, schwarze Linie für 10 atm

Die nachfolgende Abbildung 20 stellt die CO₂-Beladung der Gasphase des 10 m hohen und 1 m breiten zylindrischen Druckreaktors dar. Der CO₂-Schlupf beträgt nach 200 s für einen Betriebsdruck von 5 atm 6.8 %, für 10 atm Betriebsdruck liegt dieser bei 3.1 %. Die Abnahme des Massenanteils stellt den Bereich der Reaktion dar. Die Reaktionsfront ist hier definiert als die Position im Reaktor mit dem größten axialen Gradienten des CO₂-Partialdrucks. Die Reaktionsfrontdicke wird grafisch unter der Annahme dargestellt, dass die Abscheidung endet und der Reaktor umgeschaltet wird, sobald am Austritt ein CO₂-Anteil von 10 m-% anliegt. Diese Bedingung stellt gleichzeitig den Durchbruch dar. Die Reaktionsfrontdicke bezeichnet den Bereich innerhalb des Reaktors, in dem der CO₂-Partialdruck signifikant abfällt. In beiden Simulationen ist die Reaktionsfront etwa 1.5 m breit. Es sind kaum zeitliche und räumliche Änderungen der Reaktionsfrontdicke auszumachen. Aufgrund der stetig abfallende Abscheiderate nimmt jedoch der Farbkontrast in der linken Darstellung immer weiter ab. Die Reaktionsfront bleibt bei einer Erhöhung des Betriebsdrucks ähnlich scharf. Durch eine Druckerhöhung im Reaktor wird infolge des Dichteanstiegs eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit induziert, wodurch sich die Verweilzeit der Strömung im Reaktor erhöht. Die Reaktionsfrontdicke wird daher nicht durch die Strömungsverhältnisse beeinflusst. Auch führt eine Änderung der Temperaturverteilung im Reaktor zu keiner signifikanten Änderung der Reaktionsfront. Eine Verringerung der Partikelgröße hat Auswirkung auf die Reaktionsfrontdicke. Durch die Vergrößerung der spezifischen Partikeloberfläche verkleinert sich die Breite der Reaktionsfront.

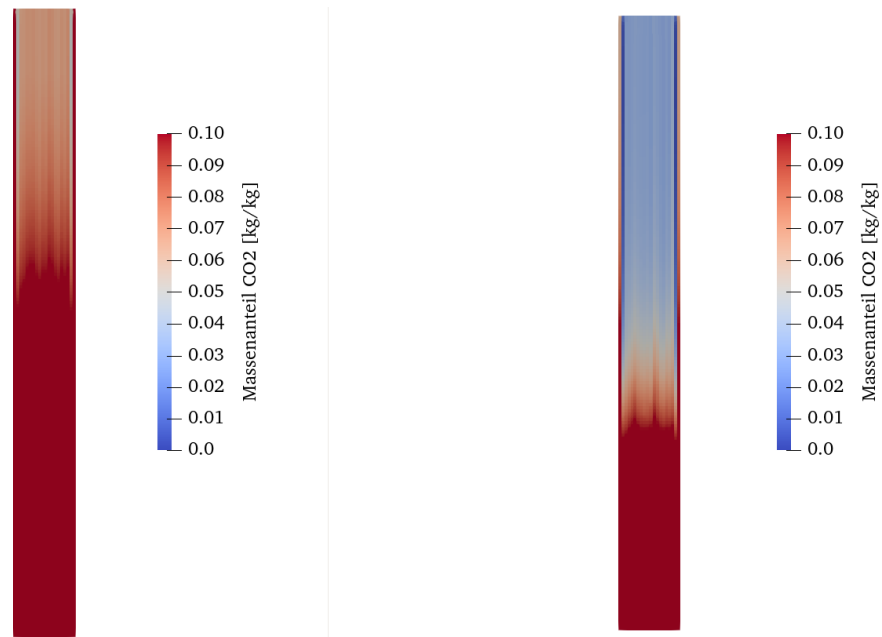


Abbildung 20: Reaktionsfrontdicke nach 200 s dargestellt durch Massenanteile CO_2 : für 5 atm Betriebsdruck (links), 10 atm Betriebsdruck (rechts)

Die zeitliche Änderung der Reaktionsfronthöhe wird in Abbildung 21 gezeigt. Der Beginn der Reaktionsfront kennzeichnet den Bereich in den Simulationsergebnissen, unterhalb dessen für einen Zeitpunkt t nur noch Gitterzellen mit $Y_{\text{CO}_2} > 0.1$ vorzufinden sind. Das Diagramm enthält diskrete Punkte aus den Simulationsergebnissen, aus deren zeitlichem Verlauf ein lineares Profil extrapoliert werden kann. Die Rate mit der CO_2 in der Schüttung abgeschieden wird, kann über der Höhe als konstant angenommen werden. Die zeitliche Änderung der Reaktionsfront liegt bei $u = 1,75 \text{ cm/s}$ für einen Betriebsdruck von 5 atm und verringert sich zu $u = 1,15 \text{ cm/s}$ für einen Betriebsdruck von 10 atm.

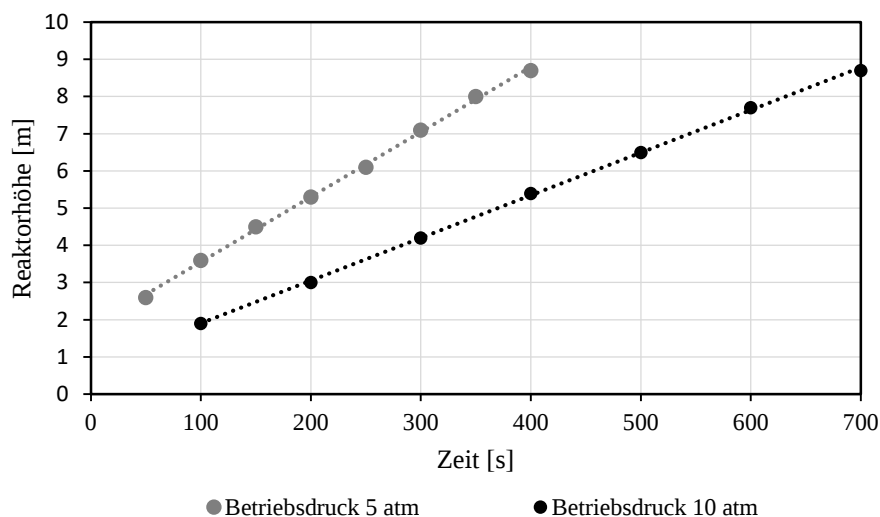


Abbildung 21: Änderung der Reaktionsfronthöhe mit der Zeit für die gewählten Betriebsdrücke: graue Linie für 5 atm, schwarze Linie für 10 atm

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen ausgewählte Ergebnisse der DEM-CFD-Simulationen zum Zeitpunkt des Durchbruches, sodass ein CO_2 -Anteil am Austritt bei $Y_{\text{CO}_2} = 10 \text{ m-\%}$ anliegt. Der in

Abbildung 22 anliegende Betriebsdruck von 5 atm gibt als obere Schranke eine Gleichgewichtstemperatur von 900 °C vor. Die Einlasstemperatur des Abgases dieser Simulationen liegt bei 800 °C. Hierdurch wird die Schüttung im unteren Bereich gleichermaßen auch gekühlt und die Temperaturdifferenz zum Gleichgewicht vergrößert sich. Dadurch ist das Absorptionsvermögen der polydispersen Schüttung im unteren Bereich am größten und die Partikel carbonisieren stärker als die durchschnittliche Schüttung.

Dieser Kühlprozess ist notwendig, damit nicht schon nach wenigen Sekunden der Durchbruch erfolgt. Die Partikel in der oberen Reaktorhälfte haben zum Zeitpunkt des Durchbruches nahezu noch kein CO₂ absorbiert, sodass sich die Partikel nur wenig erwärmt haben und deren Temperaturen noch dem Initialzustand nahe sind. Der CO₂-Schlupf sorgt daher nicht für eine weitere Erwärmung der oberen Partikel infolge zusätzlicher Absorption. Trotzdem folgt die Oberflächentemperatur der Partikel weitestgehend dem Verlauf der Massenanteile CO₂ in der Gasphase, sodass die Position der Reaktionsfront der Gasphase auf die Partikelphase übertragen werden kann. Beide Fronten bewegen sich mit der gleichen Geschwindigkeit durch das Festbett.

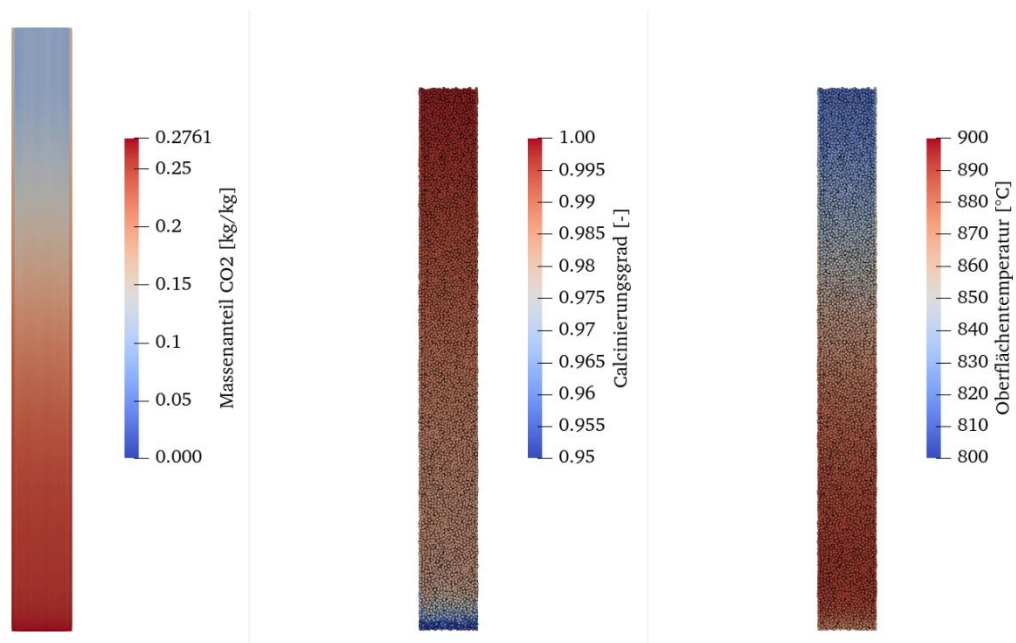


Abbildung 22: Ergebnisse der DEM-CFD Simulationen für den Betriebsdruck von 5 atm zum Zeitpunkt des Durchbruches (nach 390 s): Massenanteil von CO₂ in der Gasphase (links), Calciniierungsgrad der Schüttung (mitte), Temperaturverteilung der Partikel (rechts)

Tabelle 2 zeigt die über die gesamte Schüttbetthöhe gemittelten Carbonisierungsgrade und Oberflächentemperaturen der einzelnen Partikelklassen. Kleinere Partikel verfügen über eine größere spezifische Oberfläche, wodurch ein verbesserter Wärme- und Stoffaustausch mit der Gasphase einhergeht. Dadurch absorbieren kleinere Partikel mehr CO₂. Infolge der exothermen Reaktion findet eine stärkere Selbsterwärmung der kleineren Partikel statt, wodurch sich die Oberflächentemperatur der 25 mm im Vergleich zu den 30 mm Partikel leicht erhöht.

Tabelle 2: Durchschnittlicher Carbonisierungsgrad und Oberflächentemperatur der in der polydispersen Schüttung enthaltenen Partikelklassen nach der Durchbruchzeit und nach 900 s für 5 atm Betriebsdruck

Partikelgröße:	Ø Carbonisierungsgrad:		Ø Oberflächentemperatur:	
	Nach 390 s	Nach 900 s	Nach 390 s	Nach 900 s
25 mm	1,3 %	2,1 %	865,9 °C	890,9 °C
30 mm	1,2 %	1,9 %	864,5 °C	885,6 °C

Abbildung 23 stellt die gleichen Ergebnisse wie Abbildung 22 für einen Betriebsdruck von 10 atm dar. Insgesamt konnten die Partikel infolge der längeren Laufzeit, bis zum Erreichen des Durchbruchs mehr CO₂ absorbieren. Weiterhin lässt es der anliegende CO₂-Partialdruck zu, dass sich die Partikel bis zu einer Maximaltemperatur von 945 °C erwärmen. Es kann auch anhand dieser Simulationsergebnisse gezeigt werden, dass die Partikel oberhalb der Reaktionsfront noch nahezu gar nicht carbonisiert wurden. Durch die vergrößerte Temperaturdifferenz zum thermodynamischen Gleichgewicht, verstärkt sich der Kühleffekt auf die unteren Partikel. Als Folge daraus können diese Partikel noch stärker carbonisieren. Die unterste Partikellage erreicht Carbonisierungsgrade von über 14 %.

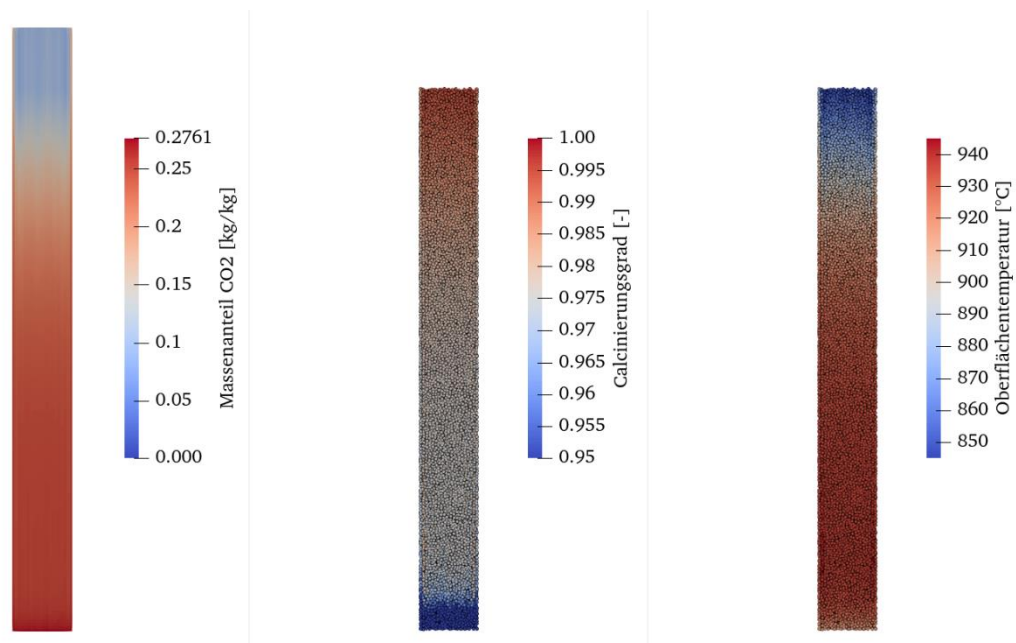


Abbildung 23: Ergebnisse der DEM-CFD Simulationen für den Betriebsdruck von 10 atm zum Zeitpunkt des Durchbruchs (nach 700 s): Massenanteil von CO₂ in der Gasphase (links), Calcinierungsgrad der Schüttung (mitte), Temperaturverteilung der Partikel (rechts)

Die durchschnittlichen Carbonisierungsgrade und Oberflächentemperaturen der in Abbildung 23 dargestellten Schüttung sind in der Tabelle 3 zusammengefasst. Insgesamt kann die polydisperse Schüttung bei einem höheren Betriebsdruck mehr CO₂ aufnehmen, woraus eine Erhöhung der Partikeltemperatur resultiert.

Tabelle 3: Durchschnittlicher Carbonisierungsgrad und Oberflächentemperatur der in der polydispersen Schüttung enthaltenen Partikelklassen nach der Durchbruchzeit und nach 900 s für 10 atm Betriebsdruck

Partikelgröße:	Ø Carbonisierungsgrad:		Ø Oberflächentemperatur:	
	Nach 700 s	Nach 900 s	Nach 700 s	Nach 900 s
25 mm	2,5 %	2,9 %	920,5 °C	932,6 °C
30 mm	2,3 %	2,7 %	919,3 °C	932,2 °C

Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse der Calcinierung für die polydisperse Schüttung bestehend aus den beiden Partikelklassen 25 mm und 30 mm im Endzustand. Gegenüber den zuvor gezeigten Schüttungssimulationen für die Carbonisierung liegt in dieser Simulationsumgebung ein Unterdruck (0.2 atm) am Austritt an. Entgegen der Carbonisierung wird der Einlass für die Calcinierung geschlossen, der Reaktor wird daher nicht durchströmend, sondern nur ausströmend betrieben. Die Partikeltemperatur ist zu Beginn konstant 900 °C. Anders als bei der Carbonisierung ist bei der Calcinierung keine Reaktionsfront auszumachen. Vielmehr calcinieren die Partikel annähernd gleichmäßig über der Höhe und dem Querschnitt. Dies bestätigt auch das beinahe gradientenfreie Temperaturprofil der Partikel. Die Partikel am Auslass sind über der Simulationsdauer nur um etwa 2 K wärmer. Dies resultiert aus der Wärmeübertragung des freigesetzten CO₂, dessen Ausströmung die Abkühlung dieser Partikel reduziert. Aufgrund der Ausströmung findet kein weiterer Enthalpieeintrag in das System statt. Die Partikel calcinieren nur durch ihre intrinsisch gespeicherte Wärme und erfahren so eine Temperaturabnahme. Unter Zuhilfenahme der in Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse kann gezeigt werden, dass insgesamt größere Partikel aufgrund ihrer kleineren spezifischen Oberfläche langsamer calcinieren als kleinere. Über die Mechanismen der Kontaktwärmeleitung geben größere Partikel einen Teil ihrer überschüssigen Wärme an die kleineren Partikel ab. Große Partikel dienen so als Wärmespeicher für die kleinen. Insgesamt ist dieser Effekt gegenüber der Carbonisierung ausgeprägter. Im Zuge der Calcinierung wird dem Reaktor sehr reines CO₂ entzogen. Bereits nach 20 s ist der Anteil auf über 99 % gestiegen, nach 220 s auf über 99,9 %. Im Mittel über die 900 s ist das emittierte CO₂ zu 99,8 % rein und entspricht damit der Reinheit gängiger Abscheideverfahren [19].

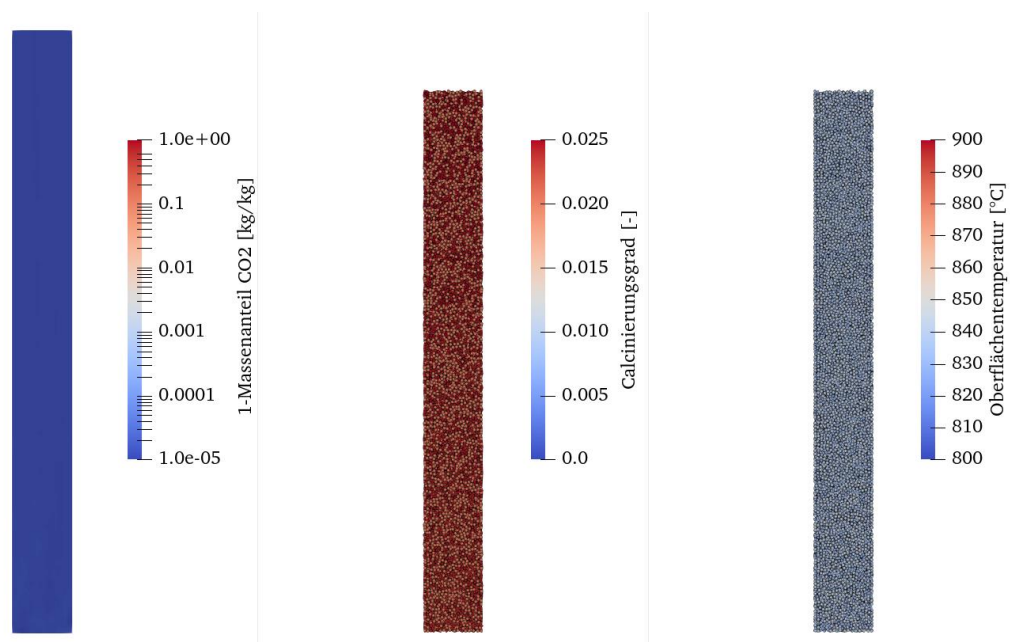


Abbildung 24: Ergebnisse der DEM-CFD Simulationen für die Calcinierung im Endzustand (nach 900 s):
Massenanteil der inertten Komponenten in der Gasphase (links),
Calcinierungsgrad der Schüttung (mitte), Temperaturverteilung der Partikel (rechts)

Weiterhin lässt sich feststellen, dass das thermodynamische Gleichgewicht in dem hier dargestellten Endzustand noch nicht erreicht wurde, da die Partikeltemperatur noch größer als 800 °C ist. Gegenüber der Carbonisierung unter einem Betriebsdruck von 10 atm calciniert die Schüttung langsamer. Nach 900 s ist weniger CO₂ an die Gasphase abgegeben worden, als nach 700 s durch die Carbonisierung aufgenommen wurde. Hingegen calciniert die Schüttung insgesamt schneller gegenüber dem ersten Betriebspunkt (5 atm).

Tabelle 4: Durchschnittlicher Calcinierungsgrad und Oberflächentemperatur der in der polydispersen Schüttung enthaltenen Partikelklassen nach 700 s und 900 s für 0.2 atm Betriebsdruck

Partikelgröße:	Ø Calcinierungsgrad:		Ø Oberflächentemperatur:	
	Nach 700 s	Nach 900 s	Nach 700 s	Nach 900 s
25 mm	2,2 %	2,4 %	842,3 °C	836,3 °C
30 mm	1,8 %	2,0 %	849,1 °C	843,0 °C

7. Referenzen

- [1] <https://bulk-reaction.de> (Aufgerufen am 25.06.2024)
- [2] Specht E.: *Wärme- und Stoffübertragung in der Thermoprozesstechnik: Grundlagen | Berechnungen | Prozesse*. Vulkan Verlag, 2014.
- [3] Stark J., Wicht B.: *Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff*. Basel: Birkhäuser, 2000.
- [4] Vonderbank R.S., Leithner R., Schiewer S., Hardow B.: *Modellierung paralleler Kalzinierung und Sulfatierung bei der SO₂-Einbindung durch das Trocken-Additiv-Verfahren*. Brennstoff Wärme Kraft, 1993.
- [5] Michelfelder S., Chughtai M.Y.: *Schadstoffeinbindung durch Additiveinblasung in die Flamme*. Brennstoff Wärme Kraft, 1983.
- [6] Silcox G. D., Kramlich J. C., Pershing D. W.: *A mathematical model for the flash calcination of dispersed calcium carbonate and calcium hydroxide particles*. Industrial & Engineering Chemistry research, 1989.
- [7] Krause B., Liedmann B., Wiese J., Wirtz S., Scherer V.: *Coupled three dimensional DEM-CFD simulation of a lime shaft kiln—calcination, particle movement and gas phase flow field*. Chemical Engineering Science, 2015.
- [8] Krause B., Liedmann B., Wiese J., Bucher P., Wirtz S., Piringer H., Scherer V.: *3D-DEM-CFD simulation of heat and mass transfer, gas combustion and calcination in an intermittent operating lime shaft kiln*. International Journal of Thermal Sciences, 2017.
- [9] Gnielinski V.: *Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und großen Pecletzahlen*. Verfahrenstechnik 21, 1978.
- [10] Takkinen S., Saastamoinen J., Hyppänen T.: *Heat and mass transfer in calcination of limestone particles*. AIChE journal, 2012.
- [11] Lech R.: *Thermal decomposition of limestone: Part 4- Permeability of product layer*. Silicates industriels, 2007.
- [12] Cussler E. L.: *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge university press, 2009.
- [13] Fuller E. N., Schettler P. D., Giddings J. C.: *New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients*. Industrial & Engineering Chemistry, 1966.
- [14] Hills A.W.D.: *The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate*. Chemical Engineering Science, 1968.
- [15] Bluhm-Drenhaus T., Simsek E., Wirtz S., Scherer V.: *A coupled fluid dynamic-discrete element simulation of heat and mass transfer in a lime shaft kiln*. Chemical Engineering Science, 2010.
- [16] Specht E. et al.: *Kalkbasierte CO₂-Abscheidung aus Abgasen mit regenerativer Rückgewinnung der Reaktionsenthalpie im Feststoffreaktor*, 31. Deutscher Flammentag, Berlin, 2023.
- [17] Ergun S.: *Fluid flow through packed columns*. Chemical Engineering Progress, 1952.
- [18] Gorewoda, J., Scherer, V.: *Influence of carbonate decomposition on normal spectral radiative emittance in the context of oxyfuel combustion*. Energy & Fuels, 2016.
- [19] Wilcox, J.: *Carbon capture*. Springer Science & Business Media, 2012.

Ergebnisse der Forschungseinrichtung 3

Prof. Dr.-Ing. Frank Beyrau und Alexey Kropman

20.06.2024

Inhaltsverzeichnis

1	Zuordnung der Kapitel zu den Arbeitspaketen	3
2	Theoretische Betrachtungen	4
2.1	Prozessprinzip	4
2.2	Prinzip der regenerativen Kalzination	6
2.2.1	Energiebilanz	6
2.3	Energiebedarf	10
2.3.1	Idealer Prozess	10
2.3.2	Verlustbehafteter Prozess	14
3	Untersuchungen an Kleinstpartikeln	18
3.1	Vergleich der Kalzination unter Vakuum und bei reduziertem Partialdruck	18
3.2	Reaktivitätsvergleich verwendeter Dolomite	22
3.3	Stoffeigenschaftsanalyse	23
3.3.1	Isobare spezifische Wärmekapazität	24
3.3.2	Dichte	27
3.3.3	Temperaturleitfähigkeit	29
3.3.4	Wärmeleitfähigkeit	31
3.3.5	Abhängigkeit der Stoffwerte von der Probenzusammensetzung . . .	32
3.4	Quecksilberporosimetrie und BET	34
3.5	Hysteresis am Gleichgewichtspunkt	36
3.6	Messung der radialen Umsatzverteilung bei der Rekarbonisation in großen sphärischen Einzelpartikeln	43
3.6.1	Probenvorbereitung	43
3.6.2	Bestimmung der lokalen Umsatzverteilung	44
3.6.3	Ergebnisse	46
4	Untersuchungen an großen sphärischen Einzelpartikel	50
4.1	Experimenteller Aufbau	50
4.2	Messung der Oberflächentemperatur	52
4.3	Probenvorbereitung	53
4.4	Rekarbonisationsdynamik mit Erfassung der Oberflächentemperatur	53
4.4.1	Experimente bei konstanter Ofentemperatur	54
4.4.2	Experimente bei konstanter CO ₂ -Konzentration	74
5	Untersuchungen in einer Schüttung	84
5.1	Heizsystem und Gaszufuhr	84
5.2	Messsystem	87
5.3	Massenbilanz	90
5.4	Frontdynamik	91

5.5	Beschreibung der Messkampagnen	93
5.5.1	Kampagne 1	93
5.5.2	Kampagne 2	96
5.6	Ergebnisse	100
5.6.1	Energiebilanz um ein Schüttungselement	100
5.6.2	Kampagne 1	100
5.6.3	Kampagne 2	109

Kapitel 1

Zuordnung der Kapitel zu den Arbeitspaketen

Das 2 betrachtet die technischen und theoretischen Aspekte des neuen Verfahrens. Sie sind relevant, um die experimentellen Ergebnisse richtig einordnen zu können und sind somit Teil aller Arbeitspakete. Dies gilt ebenso für Abschnitte 3.1, 3.2, 3.3 sowie 3.4 in denen die verwendeten Materialien hinsichtlich ihrer stofflichen und morphologischen Eigenschaften charakterisiert werden.

Die Inhalte des Arbeitspakets 1 finden sich im Kapitel 4. Die Ergebnisse motivierten zur Untersuchung einer spezifischen Fragestellung im Zusammenhang mit der Rekarbonisationsdynamik größerer Einzelpartikel, die in Kapitel 3.6 beschrieben ist.

Die Ergebnisse von Arbeitspaket 2, also die Umrüstung der vorhandenen Schachtofenanlage sowie die Erstellung eines Messkonzepts, sind in den Abschnitten 5.1, 5.2, 5.3 und 5.4 enthalten. Dabei beschreiben 5.1 und 5.2 den technischen Aufbau, während 5.3 und 5.4 die Grundlage des Messkonzepts bilden.

Der zyklische Schachtofenbetrieb erfolgte in 2 Messkampagnen, wobei die zweite eine deutliche Optimierung gegenüber der ersten darstellt. Sie repräsentieren die Arbeitspakete 3 und 4 bzw. 5 und 6. Und sind in den Abschnitten 5.5.1 und 5.6.2 bzw. 5.5.2 und 5.6.3 ausführlich dokumentiert. Zusätzlich wird in Abschnitt 5.6.1 ein Modell zum besseren Verständnis der erzielten Messergebnisse vorgestellt.

Weitere im Abschlussbericht enthaltene Abschnitte, die an dieser Stelle nicht erwähnt werden, sind nicht Bestandteil des Projektantrags. Sie wurden dennoch in den Abschlussbericht aufgenommen, da sie wichtige Informationen für die Auslegung und den Betrieb des neuen Prozesses enthalten.

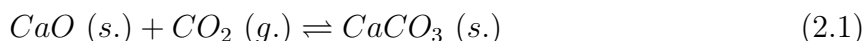
Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im gesamten Dokument auf die Herleitung von Formeln verzichtet. Für besonders wichtige Gleichungen sind Herleitungen im Anhang enthalten.

Kapitel 2

Theoretische Betrachtungen

2.1 Prozessprinzip

Wie auch das klassische CaL basiert der neue Prozess auf der reversiblen Gas-Feststoffreaktion von CO_2 mit Kalziumoxid zu Kalziumkarbonat



Die exotherme Hinreaktion heißt Rekarbonisation, während die Rückreaktion die endotherme Kalzination ist. Die bisherigen Implementierungen des CaL-Prozesses als Wirbelschichtverfahren sind nicht in der Lage, die Reaktionsenthalpie der Rekarbonisation zu verwerten, was aufgrund ihres hohen Werts von 3818 kJ/kg CO_2 zu einem beträchtlichen Energieaufwand führt. Hauptgrund dafür ist das Prinzip von Le Chatelier, das für die endotherme Kalzination ein höheres Temperaturniveau (ca. 950 °C) als für die Rekarbonisation (ca. 650 °C) vorschreibt. Aufgrund des 2. Hauptsatzes steht damit die Wärme der Rekarbonisation nicht für die Kalzination zur Verfügung und muss verlustbehaftet in andere Energieformen umgewandelt werden.

Der neue Prozess umgeht diesen Nachteil, indem durch Druckänderung eine Triebkraft für die Kalzination auch bei niedrigen Temperaturen entsteht, wodurch die in einer Feststoffschüttung zwischengespeicherte Reaktionsenthalpie unmittelbar zur Kalzination verwendet werden kann. Die thermodynamische Bilanzierung dieses komplexen Vorgangs ist in Kapitel 2.2 ausführlich hergeleitet. Hier erfolgt erstmal eine technische Beschreibung des Prozesses. Dieser läuft zwischen zwei Gleichgewichtszuständen des CaO/CaCO_3 -Systems, $\mathcal{S}_1$ und $\mathcal{S}_2$ ab, die durch 2-Tupel aus CO_2 -(Partial-) Druck und zugehöriger Gleichgewichtstemperatur charakterisiert sind.

$$\mathcal{S}_1 = \mathcal{S}_1(p_{\text{CO}_2,eq}^H, T_H) \quad \text{and} \quad \mathcal{S}_2 = \mathcal{S}_2(p_{\text{CO}_2,eq}^L, T_L) \quad (2.2)$$

Die Indizes H und L stehen für high und low (engl. hoch und niedrig). Diese Bezeichnung kommt daher, dass die Gleichgewichtstemperatur eine monotone Funktion des Partialdrucks ist. Zersetzung von CaCO_3 , d.h. Kalzination, kann auftreten, wenn der Partialdruck über dem CaO/CaCO_3 -System bei der Temperatur T niedriger ist als der T zugeordnete Gleichgewichtsdruck $p_{\text{CO}_2,eq}(T)$. Für die Rekarbonisation ist genau das Gegenteil der Fall. Je weiter ein Zustandspunkt von der Gleichgewichtslinie entfernt ist, umso höher ist die Triebkraft für die entsprechende Reaktion. Liegt der Zustand des Systems unmittelbar auf der Gleichgewichtslinie, findet keine makroskopisch messbare Reaktion statt. Abbildung 2.1 demonstriert diese Zusammenhänge grafisch, wobei zur Berechnung der Gleichgewichtslinie eine Korrelation von [1] benutzt wurde. Technisch kann der Prozess folgendermaßen reali-

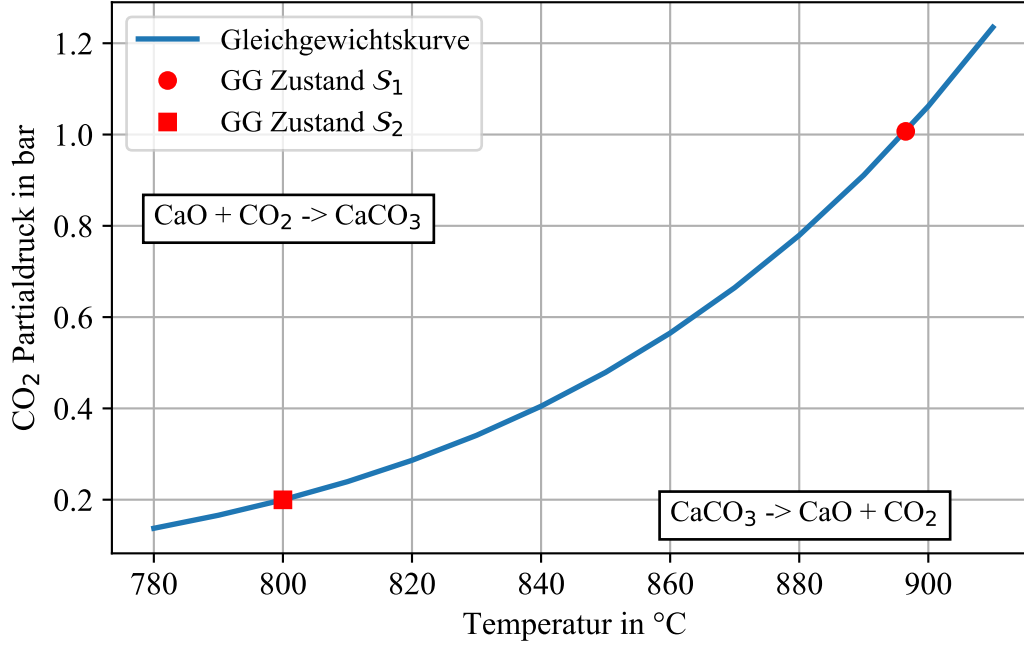


Abbildung 2.1: Phasendiagramm für das System CaO/CaCO₃ für den Temperaturbereich zwischen 780 und 910 °C mit beispielhaften Reaktorzuständen.

sirt werden. Das zu trennende Abgas verlässt den Prozessofen (z.B. einen Kalkschachtofen) im kalten Zustand mit Umgebungstemperatur, die mit T_{AG1} bezeichnet wird. Dabei liegt es als Mischung mehrerer Gase vor, wobei der Molanteil von CO₂ $\tilde{x}_{CO_2}$ beträgt. Der Rest ist eine Mischung, die als Green Gas bezeichnet wird. Ihr Molanteil am Abgasstrom ist $\tilde{x}_{GG} = 1 - \tilde{x}_{CO_2}$. Anschließend wird das Abgas verdichtet, wobei der Enddruck, p_{abs} , durch die Beziehung

$$p_{abs} = \frac{p_{CO_2,eq}^H}{\tilde{x}_{CO_2}} \quad (2.3)$$

festgelegt ist. Das verdichtete Gas wird durch einen Wärmetauscher geleitet, in dem es gegen das aus dem Trennreaktor ausströmende reine Green Gas vorgeheizt wird. Da dessen Massenstrom um den Anteil an abgeschiedenem CO₂ kleiner ist als der Massenstrom der Mischung, ist die maximale im Wärmetauscher erreichbare Temperatur nach dem Wärmetauscher T_{AG2} immer kleiner als $T_{GG1} \approx T_L$, die Temperatur des Green Gas. Um konvektive Wärmeverluste zu vermeiden, muss das Abgas vor Eintritt in den Reaktor annähernd auf T_H vorgeheizt werden. Nach Erreichen von T_H wird das Abgas in den Reaktor geleitet, welches eine CaO-haltige Schüttung enthält. Diese hat bei idealem Ablauf, aufgrund des vorherigen Kalzinationsschrittes die Temperatur T_L ($= T(\mathcal{S}_2)$). Da

$$p_{CO_2} = p_{CO_2,eq}^H > p_{CO_2,eq}^L \quad (2.4)$$

gilt, reagiert das Schüttungsmaterial exotherm und selektiv mit dem CO₂ aus der Abgasmischung zu CaCO₃. Im Idealfall passiert dieser Vorgang in einer sehr dünnen Reaktionsschicht (auch Reaktionsfront genannt), die mit der Zeit den Reaktor durchwandert. Ein vereinfachtes Modell dieser Dynamik wird in Kapitel 5.4 hergeleitet. Bei der Reaktion erhöht sich die Temperatur der Schüttung bis zum Erreichen der oberen Gleichgewichtstemperatur T_H . Damit befindet sich das gesamte System im Gleichgewichtszustand $\mathcal{S}_1$. Solange die Reaktionsfront nicht den Reaktoraustritt erreicht hat, tritt nur Green Gas aus. Aufgrund der exzellenten Wärmeübertragung in Festbetten und der wesentlich höheren thermischen

Masse des Feststoffs gegenüber der Gasphase hat es dabei annähernd die Temperatur des unreaktierten Festbetts, T_L . Nach vollständigem Verbrauch des CaO befindet sich das Festbett einheitlich bei der Temperatur T_H und das Abgas wird in einen anderen, bereits regenerierten, Reaktor geleitet, wo wieder Rekarbonisation stattfinden kann.

Der beladene Reaktor wird nun regeneriert, indem der Absolutdruck auf $p_{CO_2,eq}^L$ abgesenkt wird. Da der Feststoff die Temperatur $T_H = T(\mathcal{S}_1)$ besitzt, gilt

$$p_{CO_2} = p_{CO_2,eq}^L < p_{CO_2,eq}^H \quad (2.5)$$

und es besteht eine Triebkraft für die endotherme Kalzination von $CaCO_3$ zu CaO und CO_2 . Dadurch sinkt die Temperatur des Feststoffs so lange ab, bis die Gleichgewichtstemperatur T_L erreicht ist. Danach befindet sich der Reaktor im Zustand $\mathcal{S}_2$. Im Grenzfall verschwindender Wärmeverluste hat das Festbett dabei exakt die gleiche Menge CO_2 als Reinstoff abgegeben, wie es im Rekarbonisationsschritt aus der Abgas Mischung aufgenommen hat. Hierbei ist keine externe Energiezufuhr notwendig gewesen, da die Reaktionswärme als innere Energie in der Schüttung gespeichert wurde.

2.2 Prinzip der regenerativen Kalzination

Herzstück des neuen CaL-Prozesses ist die Abgabe von CO_2 aus $MgO \cdot CaCO_3$ nur aufgrund der in der Schüttung gespeicherten Rekarbonisationsenergie. Damit der Prozess ökonomisch wird, muss der Reaktor möglichst viele Zyklen ohne Unterbrechung laufen können. Dafür muss die Schüttung nach jedem Zyklus möglichst exakt zum Ausgangszustand zurückkehren. Diese strikte Forderung ist in der Realität natürlich schwer umzusetzen, sodass der Reaktorzustand geregelt werden muss. Zum Entwurf einer geeigneten Regelung ist es notwendig, den Reaktor möglichst genau zu bilanzieren. Dies erfolgt in den nächsten Kapiteln mittels Energiebilanzen um die einzelnen Teilschritte des Reaktorprozesses. Da sich während des Prozesses verschiedenste Systemparameter mit der Zeit ändern, muss von einer dynamischen Formulierung ausgegangen werden, die anschließend über die gesamte Prozessdauer integriert wird. Die dynamische Energiebilanz eines offenen Systems lautet ganz allgemein

$$\frac{dU}{dt} = P + \dot{Q} + \dot{H}_{in} + \dot{H}_{out} \quad (2.6)$$

mit U der inneren Energie des Systems, P der mechanischen- bzw. $\dot{Q}$ der thermischen Leistung, sowie $\dot{H}_{in}$ und $\dot{H}_{out}$ dem über die Systemgrenze ein- bzw. austretenden Enthalpiestrom. Je nach Teilprozess können einzelne Terme unberücksichtigt bleiben. Da keine Arbeit im Reaktor verrichtet wird, entfällt der mechanische Term grundsätzlich.

2.2.1 Energiebilanz

2.2.1.1 Ideale Rekarbonisation

Zur Beschreibung der grundlegenden Prozessidee stellt man sich ein einzelnes Partikel vor, das CO_2 aufnehmen kann. Hierbei kann es sich um (voll-)gebranntes Dolomit oder Branntkalk handeln. Als Erstes wird angenommen, dass das Partikel ein offenes, allerdings vollständig adiabates System ist. Es muss somit kein Wärmeaustauschterm berücksichtigt werden. Abbildung 2.2 zeigt eine Veranschaulichung. Sei der Feststoff vor der Rekarbonisation auf Referenztemperatur T_{ref} , und das CO_2 auf Temperatur T_{CO_2} , so lautet die

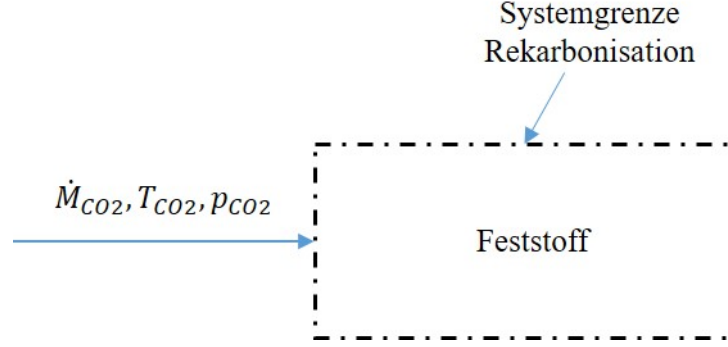


Abbildung 2.2: Grafische Darstellung des abstrahierten Systems aus CO_2 und Feststoff zur Beschreibung des Karbonisationsschrittes des CaL-Zyklus.

Lösung von Gleichung (2.6) Energiebilanz:

$$(\gamma + X) \cdot \frac{X \cdot (\tilde{M}_{carb} \cdot c_{v,carb} - \tilde{M}_{calc} \cdot c_{v,calc}) + \tilde{M}_{calc} \cdot c_{v,calc}}{X \cdot \tilde{M}_{CO_2} + \tilde{M}_{calc}} \cdot (T_1 - T_{ref}) = X \cdot (\Delta_R h + c_{p,CO_2} \cdot (T_{CO_2} - T_{ref})) \quad (2.7)$$

wobei X der Umsatz der Rekarbonisation, also die dimensionslose Massenänderung

$$X = \frac{\Delta M}{M_{CO_2}^{max}} \quad (2.8)$$

und γ eine von der Feststoffzusammensetzung abhängige Konstante ist. Für reines äquimolares Dolomit ist sie etwa 2.3, für reinen Kalkstein 1.3. Gleichung (2.7) kann entweder aufwendig nach X aufgelöst oder direkt numerisch gelöst werden. Sie ergibt den zu einer vorgegebenen Temperaturdifferenz $T_1 - T_{ref}$ unter adiabaten Bedingungen maximal erreichbaren CO_2 -Umsatz an einem vollständig kalzinierten Partikel und stellt damit den idealen Grenzfall des Reaktors dar. Daher ist sie auch geeignet, etwaige Nicht-Idealitäten zu diskutieren.

2.2.1.2 Nicht-ideale Rekarbonisation

An dieser Stelle sollen zwei prinzipielle Nicht-Idealitäten besprochen und auf deren Basis eine allgemeine Gleichung zur Bilanzierung des Rekarbonisationsschrittes angegeben werden. Ganz zu Beginn von Kapitel 2.2.1.1 wurde die Annahme getroffen, dass das bilanzierte Partikel adiabat sei. Wie sich in späteren Kapiteln zeigen wird, ist diese Annahme unter Umständen näherungsweise gültig für ein Partikel in der Mitte der Schüttung, das nur von gleichartigen Partikeln umgeben ist. Befindet sich das Partikel allerdings in der Nähe der Reaktorwand, kann es zu einem beträchtlichen Wärmeaustausch kommen, wobei die Wärmemenge ΔQ übertragen wird. Des Weiteren wird berücksichtigt, dass das betrachtete Partikel nach mehreren Prozesszyklen zu Beginn der Rekarbonisationsphase unter Umständen eine bestimmte Menge CO_2 enthalten könnte. Den zugehörigen Umsatz bezeichnen wir als X^0 . Dadurch, dass das Partikel am Anfang des Rekarbonisationsschrittes bereits zu einem gewissen Anteil aus $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ besteht, weicht seine Wärmekapazität von der des reinen $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ ab. Die Wärmekapazität der Mischung berechnet sich über den gewichteten Mittelwert

$$c_{v,m} = w_{carb}(X) \cdot c_{v,carb} + (1 - w_{carb}(X)) \cdot c_{v,calc} \quad (2.9)$$

wobei der Massenanteil des Karbonats, w_{carb} , eine Funktion des Umsatzes ist. Aufstellung der nicht-adiabaten Energiebilanz ergibt unter diesen Annahmen ohne Herleitung

$$\frac{X}{\gamma} \cdot (\Delta_R h + c_{p,CO_2} \cdot (T_{CO_2} - T_{ref})) + \frac{\gamma + X^0}{\gamma} \cdot c_{v,m}^0 \cdot (T_{calc} - T_{ref}) + \frac{\Delta Q}{M_0} = \frac{\gamma + X^0 + X}{\gamma} \cdot c_{v,m} \cdot (T_{carb} - T_{ref}) \quad (2.10)$$

wobei M_0 die Masse des vollständig kalzinierten Partikels ist. Diese Gleichung kann nun wieder numerisch bezüglich X gelöst werden. Auf eine explizite Lösung wird hier aufgrund des großen Aufwands verzichtet.

2.2.1.3 Nicht-ideale Kalzination

Die Bilanzierung des Kalzinationsschritt folgt demselben Muster wie in Abschnitt 2.2.1.2. Abbildung 2.3 zeigt wieder die Systemgrenze des offenen Systems mit dem zugehörigen CO_2 -Massenstrom. Es kehren sich die Vorzeichen der Enthalpieströme um, da es sich bei

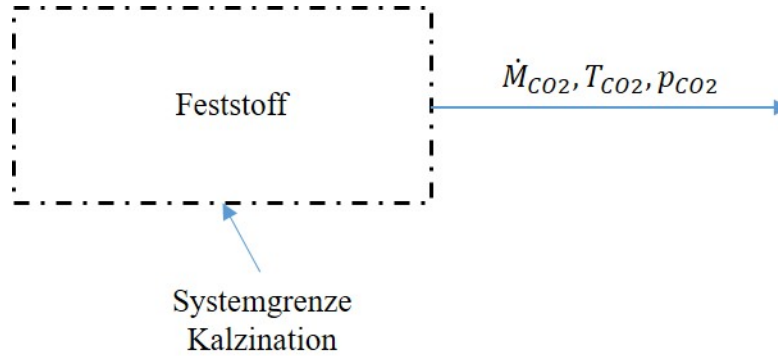


Abbildung 2.3: Grafische Darstellung des abstrahierten Systems aus CO_2 und Feststoff zur Beschreibung des Kalzinationsschrittes des CaL-Zyklus.

der Kalzination um eine endotherme Reaktion handelt und die thermische Energie mit dem CO_2 vom Partikel abströmt. Das Vorzeichen des Wärmestroms ändert sich hingegen nicht, da dieser nicht von der Richtung der Reaktion, sondern nur von der Temperaturdifferenz zur Umgebung abhängt. Integration über die gesamte Zeitachse liefert wieder eine Gleichung vom Typ (2.10). Vor der Kalzination (Zustand 0) ist das Partikel zum Grad X^0 umgesetzt und besitzt damit die spezifische Wärmekapazität $c_{v,m}^0$ (siehe Gleichung (2.9)) sowie die Temperatur T_{carb} . Nach der Kalzination reduzieren sich die Masse und Umsatz. Die neue spezifische Wärmekapazität $c_{v,m}$ ist mit dem neuen Umsatzgrad $X^0 - X$ zu bilden. Die Temperatur ist T_{calc} . Es ergibt sich die Bilanz

$$\frac{X}{\gamma} \cdot (\Delta_R h + c_{p,CO_2} \cdot (T_{CO_2} - T_{ref})) + \frac{\gamma + X^0 - X}{\gamma} \cdot c_{v,m} \cdot (T_{calc} - T_{ref}) = \frac{\gamma + X^0}{\gamma} \cdot c_{v,m}^0 \cdot (T_{carb} - T_{ref}) + \frac{\Delta Q}{M_0} \quad (2.11)$$

die je nach Problemstellung numerisch bezüglich X oder T_{calc} gelöst werden kann. Es ist zu beachten, dass bei der Kalzination die Temperatur des austretenden CO_2 keine Konstante ist, wie im Fall der Rekarbonisation. Da sich der Festkörper über den Verlauf der Reaktion abkühlt, kann aufgrund des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik die Temperatur

des austretenden CO₂ die Temperatur des Partikels nie überschreiten. Um Gleichung 2.11 dennoch nutzen zu können, muss für T_{CO_2} ein Durchschnittswert $T_{CO_2,m}$ eingesetzt werden. Damit kann die Kombination aus den Gleichungen (2.10) und (2.11) zur semiquantitativen Beschreibung des Reaktorverhaltens über mehrere Zyklen genutzt werden. Dies ist im nächsten Abschnitt gezeigt.

2.2.1.4 Anwendung nicht-idealer Bilanzen auf zyklischen Reaktorbetrieb

Beim Lösen von Gleichung (2.10) ist zu beachten, dass die Ausgangstemperatur der Probe, T_{calc} , niemals die maximale Prozesstemperatur, $T_{carb,max}$, und $X + X^0$ niemals 1 übersteigen darf. Während der Rekarbonisationsphase wird normalerweise die Maximaltemperatur $T_{carb,max}$ erreicht. Bei extrem hohen Anfangsumsätzen X^0 kann es jedoch aufgrund der begrenzten Aufnahmekapazität dazu kommen, dass $X + X^0 = 1$ und die Temperatur aber niedriger als $T_{carb,max}$ ist. In diesem Fall ist Gleichung (2.10) statt bezüglich X bezüglich T_{carb} zu lösen, wobei für X der Wert $1 - X^0$ einzusetzen ist. Im Falle der Kalzination darf hingegen $X^0 - X$ nicht kleiner 0 werden. Hier müsste Gleichung (2.11) bezüglich T_{calc} gelöst werden, wobei $X = X^0$ zu setzen ist. Ansonsten ist T_{calc} gleich der minimalen Prozesstemperatur $T_{calc,min}$. Abbildungen 2.4, 2.5 und 2.6 demonstrieren das Verhalten eines anfänglich voll gebrannten Dolomits ($\dot{M}_{carb} = 140$ g/mol, $\gamma = 2.3$) mit folgender Parametrisierung des Systems:

$$T_{ref} = 800 \text{ °C}, \quad T_{carb,max} = 900 \text{ °C}, \quad T_{calc,min} = 800 \text{ °C}, \quad T_{CO_2,m} = \frac{T_{calc} + T_{carb}}{2} \quad (2.12)$$

Hierbei wird bei den Rechnungen jeweils ein positiver, negativer und kein Wärmestrom angenommen. In den nicht-adiabaten Fällen ist jeweils

$$\frac{\Delta Q}{M_0} = \pm 0.001 \cdot \Delta_R h \quad (2.13)$$

gewählt. Bei der Auftragung des Rekarbonisationsumsatzes in Abbildung 2.4 stellt man fest, dass im adiabaten Fall und bei externer Wärmezufuhr die pro Rekarbonisationszyklus aufgenommene Menge CO₂ mit der Zykluszahl abnimmt. Dies liegt daran, dass während der Rekarbonisation stets mehr Wärme in den Reaktor eingetragen wird als bei der Kalzination abgebaut werden kann. Dies äußert sich darin, dass nach den Kalzinationsschritten kein CO₂ im Partikel verbleibt (Abbildung 2.6) und dass die Feststofftemperatur immer weiter ansteigt, wie in Abbildung 2.5 gezeigt. Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, dass das CO₂ im Rekarbonisationsschritt stets mit 900 °C eingebracht, im Kalzinationsschritt dagegen notwendigerweise mit einer niedrigeren Temperatur abgegeben wird. Diese Mitteltemperatur steigt mit steigender Minimaltemperatur von Zyklus zu Zyklus, sodass sich der Effekt im adiabaten Fall abschwächt. Das führt zu den deutlich degressiven Verläufen der blauen Kurve in Abbildungen 2.4 und 2.5. Wird dem System dagegen extern Wärme zugeführt, so wird der Effekt verstärkt, sodass der Reaktor bereits nach 14 Zyklen überhitzt ist und kein CO₂ aufnehmen kann. Wird dagegen Wärme abgeführt (orange Kurve) wird der Effekt (über-)kompensiert. Dadurch wird über den Zyklus insgesamt mehr Wärme abgeführt, als bei der Rekarbonisation aufgenommen werden kann, sodass am Ende jedes Zyklus im Partikel etwas mehr CO₂ verbleibt als am Anfang. Dadurch erhöht sich der Karbonatanteil im Partikel und mit ihm die Masse und spezifische Wärmekapazität, sodass insgesamt mehr CO₂ pro Zyklus aufgenommen werden kann, was den steigenden Verlauf der Kurve in Abbildung 2.4 erklärt. Aus den gezeigten Abbildungen ist ersichtlich, dass es ohne geeignete Regelung nach einer bestimmten Zahl von Zyklen zu einem Totfahren des Reaktors kommen muss. Dies ist eine Folge der Irreversibilitäten des Prozesses, die im nächsten Abschnitt besprochen werden.

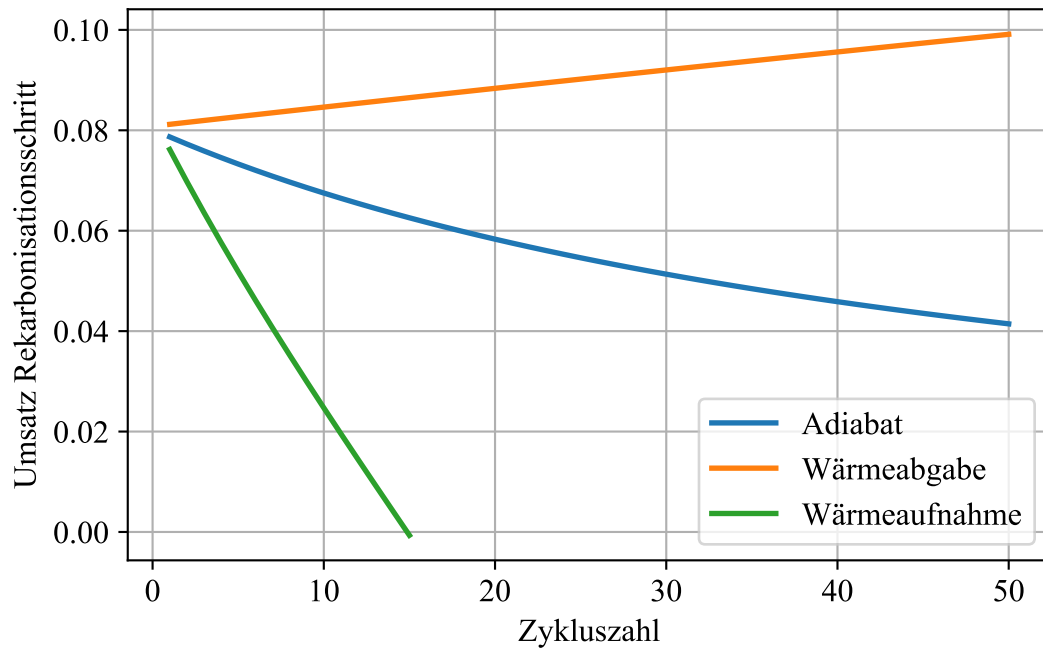


Abbildung 2.4: Während der Rekarbonisationsreaktion erzielbarer Umsatz über Zyklenzahl.

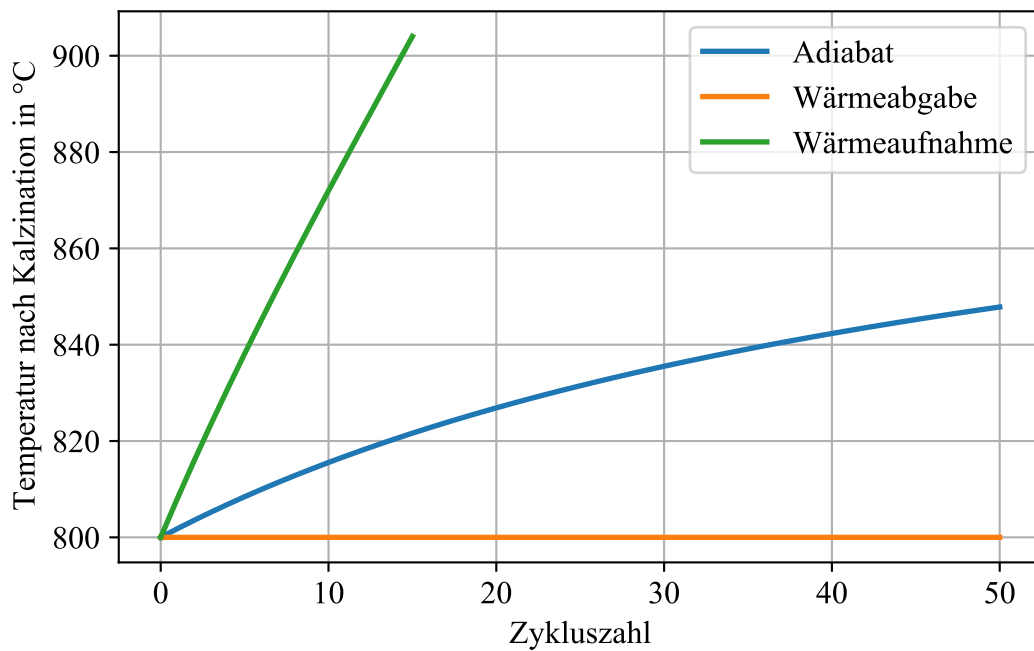


Abbildung 2.5: Nach der Kalzination erreichte Feststofftemperatur über Zyklenzahl.

2.3 Energiebedarf

2.3.1 Idealer Prozess

Im ersten Schritt soll der Prozess unter thermodynamisch idealen Annahmen untersucht werden. Dies bedeutet, neben Stationarität, dass sämtliche Maschinen (Verdichter, Turbine, Vakuumpumpe) isentrop und alle Wärmeübertrager unendlich groß sind. Der Trennungsreaktor bedarf weder Beheizung noch Wärmeabfuhr und die in ihm enthaltene Gasmasse ist gegenüber der pro Zyklus umgesetzten CO_2 -Masse vernachlässigbar. Es gelte weiterhin,

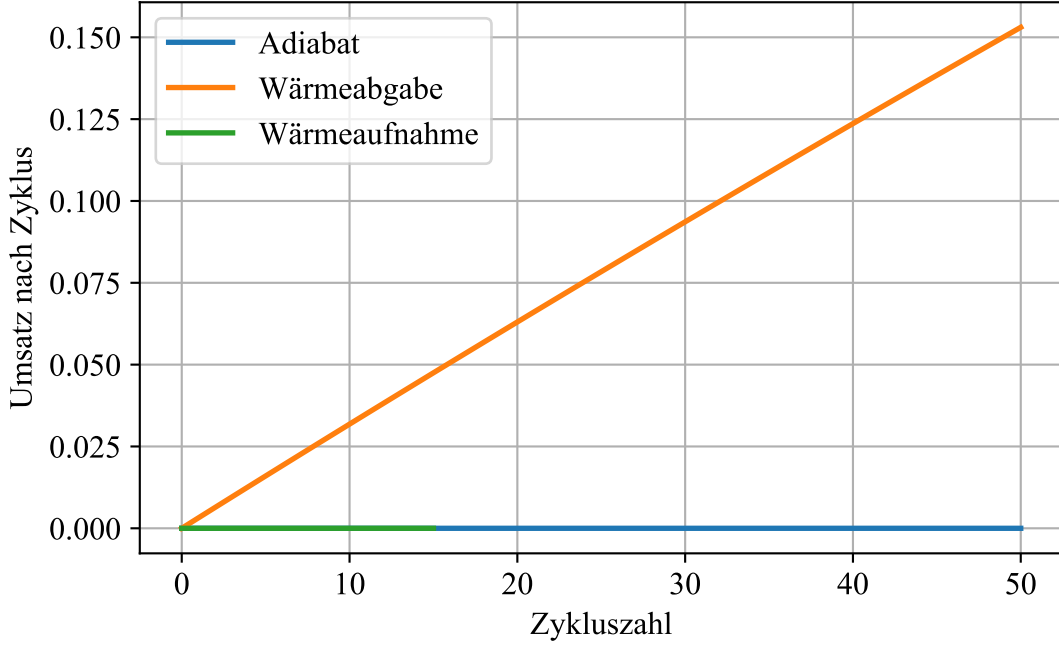


Abbildung 2.6: Nach der Kalzination erreichter Umsatz über Zykluszahl.

dass die CO_2 -Abscheidung vollständig ist, sich also kein CO_2 im Reaktor anreichert. Damit gilt mit der Rekarbonisationszeit t_{carb} und die Kalzinationszeit t_{calc} für die in den Reaktor ein- und austretenden CO_2 -Massenströme

$$\int_{t_{carb}} \dot{M}_{\text{CO}_2, in} dt = \int_{t_{calc}} \dot{M}_{\text{CO}_2, out} dt = M_{\text{CO}_2} \quad (2.14)$$

Reibung wird nicht berücksichtigt. Weiterhin wird Idealgasverhalten angenommen. Die auftretenden Wärmekapazitäten seien definiert als Mittelwerte über das betreffende Temperaturintervall. Die Umwandlung thermischer Energie in andere Energieformen sei mit dem Carnot-Wirkungsgrad möglich. Auch wenn diese Annahmen nicht den realen Bedingungen entsprechen, so dienen sie als Maßstab eines perfekten Prozesses, mit dem reale Ausführungen verglichen werden können. Ebenso ermöglichen sie den Vergleich mit anderen CO_2 -Abscheideverfahren in deren idealer Form.

Als Erstes sei die Umgebungstemperatur T_0 und der Umgebungsdruck p_0 festgelegt. Im Rekarbonisationsschritt, dessen Anlagenschaubild schematisch in Abbildung 2.7 gezeigt ist, befinde sich das zu trennende Abgas (im Weiteren mit Index „AG“ bezeichnet) vor dem Eintritt in den Prozess im Umgebungszustand ($T_{AG1} = T_0$, $p_{AG1} = p_0$). Es wird weiterhin als ideale Mischung aus CO_2 und Green Gas mit dem CO_2 -Molanteil $\tilde{x}_{\text{CO}_2}$ angesehen. Dieser kann leicht in den entsprechenden CO_2 -Massenanteil umgerechnet werden.

Das Abgas wird zuerst in einem Verdichter auf den höchsten Prozessdruck $p_{AG2} = p_H$ verdichtet. Dabei ist pro Masseneinheit CO_2 die technische Arbeit

$$\frac{W_{t,12}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{1}{\tilde{x}_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{\kappa_{AG}}{\kappa_{AG} - 1} \cdot R_{\text{CO}_2} \cdot T_0 \cdot \left[\left(\frac{p_H}{p_0} \right)^{(\kappa_{AG}-1)/\kappa_{AG}} - 1 \right] \quad (2.15)$$

zu verrichten. Hierbei erfährt die Mischung eine Temperaturerhöhung. Die Verdichteraustrittstemperatur ist:

$$T_{AG2} = T_{AG1} + \frac{W_{t,12}}{M_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{w_{\text{CO}_2}}{c_{p,AG}} \quad (2.16)$$

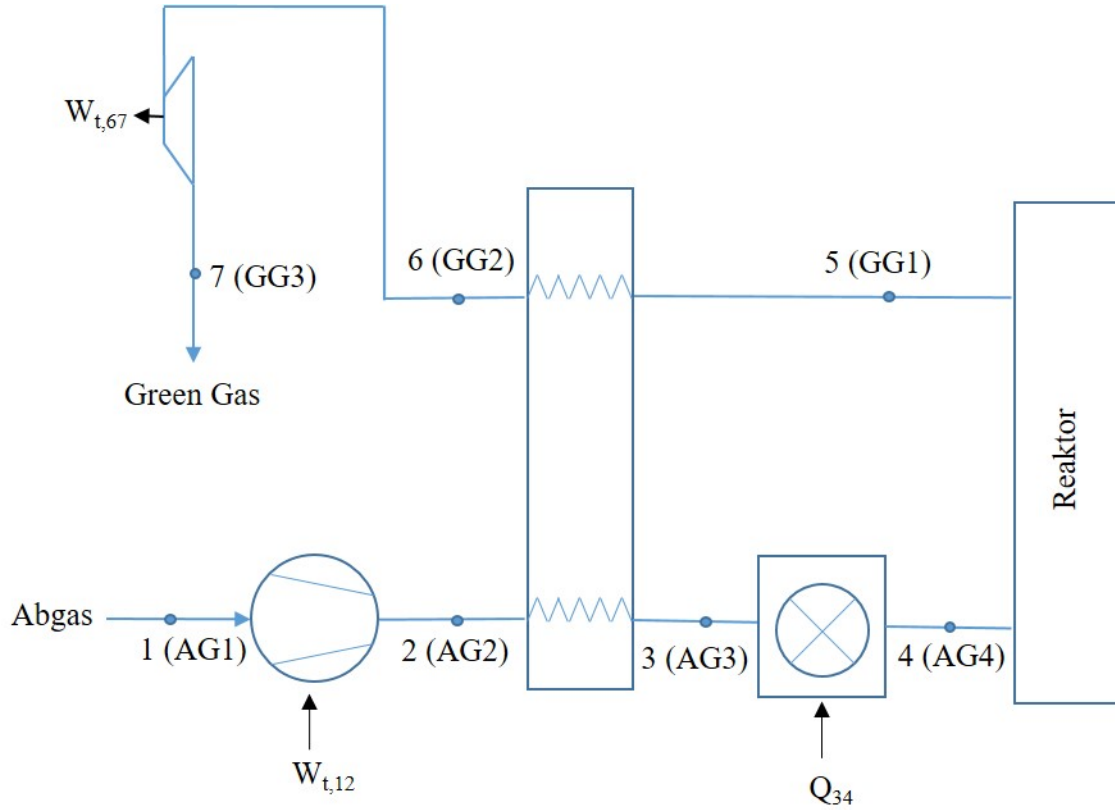


Abbildung 2.7: Anlagenschaubild des Rekarbonisationsschrittes mit der im Text verwendeten Zustandsbezeichnung.

Mit dieser Temperatur tritt das Abgas in den zentralen Wärmetauscher ein, in dem es gegen das aus dem Reaktor austretende Green Gas (Index „GG“) vorgeheizt wird. Aufgrund der CO_2 -Abscheidung im Reaktor ist der Massenstrom des Abgases beträchtlich größer als der des Green Gas. Bei ungefähr gleicher Wärmekapazität führt dies bei einem unendlich großen Gegenstromwärmeübertrager zur Bedingung $T_{GG2} = T_{AG2}$. Das Green Gas tritt mit der Temperatur T_{GG1} in den Wärmetauscher ein, bei der es sich um die Temperatur des aus dem Reaktor während der Rekarbonisationsphase austretenden Gases handelt. Für sie gilt näherungsweise $T_{GG1} \approx T_L$, wobei der Wert als Zeitmittelwert zu verstehen ist, da der Reaktorprozess instationär ist. Es ergibt sich schließlich für die Austrittstemperatur des Abgases:

$$T_{AG3} = T_{AG2} + (1 - w_{\text{CO}_2}) \cdot \frac{c_{p,\text{GG}}}{c_{p,\text{AG}}} \cdot (T_L - T_{AG2}) \quad (2.17)$$

Dieser Wert ist immer noch niedriger als die Reaktoreintrittstemperatur T_H (vgl. Kapitel 2.1) und muss daher vorgeheizt werden. Dabei sei Q_{34} die insgesamt im Gasvorheizer über die Rekarbonisationsphase zu übertragende Wärme. Wird diese auf die Masse von CO_2 bezogen, ergibt sich

$$\frac{Q_{34}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{c_{p,\text{AG}}}{w_{\text{CO}_2}} \cdot (T_{AG4} - T_{AG3}) = \frac{c_{p,\text{AG}}}{w_{\text{CO}_2}} \cdot (T_H - T_{AG3}) \quad (2.18)$$

In der idealen Betrachtungsweise tut der nun anschließende Reaktor in der Rekarbonisationsphase nichts, außer das Abgas in Green Gas umzuwandeln. Der Energiebedarf ist 0. Das austretende Green Gas durchläuft den Hauptwärmeübertrager und nimmt die Temperatur $T_{GG2} = T_{AG2}$ an. In diesem Zustand tritt es in eine Turbine ein, die den Druck von $p_6 = p_{GG2} = p_H$ auf $p_7 = p_{GG3} = p_0$ reduziert und dabei pro Kilogramm CO_2 die

technische Arbeit

$$\frac{W_{t,67}}{M_{CO_2}} = \frac{1 - w_{CO_2}}{w_{CO_2}} \cdot \frac{\kappa_{GG}}{\kappa_{GG} - 1} \cdot R_{GG} \cdot T_{AG2} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_H} \right)^{(\kappa_{GG}-1)/\kappa_{GG}} - 1 \right] \quad (2.19)$$

verrichtet. Hierbei kühlt sich das Gas stark ab. Die erreichte Temperatur ergibt sich aus der Wärmebilanz um den Verdichter:

$$T_{GG3} = T_7 = T_6 + \frac{W_{t,67}}{M_{CO_2}} \cdot \frac{w_{CO_2}}{1 - w_{CO_2}} \cdot \frac{1}{c_{p,GG}} \quad (2.20)$$

Es muss daher sorgfältig darauf geachtet werden, dass keine kondensierbaren oder gar gefrierenden Bestandteile im Green Gas enthalten sind. Danach verlässt das Green Gas die Anlage, womit die Bilanzierung des Rekarbonisationsschrittes abgeschlossen ist.

Beim Kalzinationsschritt, dessen Anlagenschaubild in Abbildung 2.8 dargestellt ist, tritt das reine CO₂ im Zustand (T₈, p_L) aus dem Reaktor aus. Sowohl Massenstrom als auch

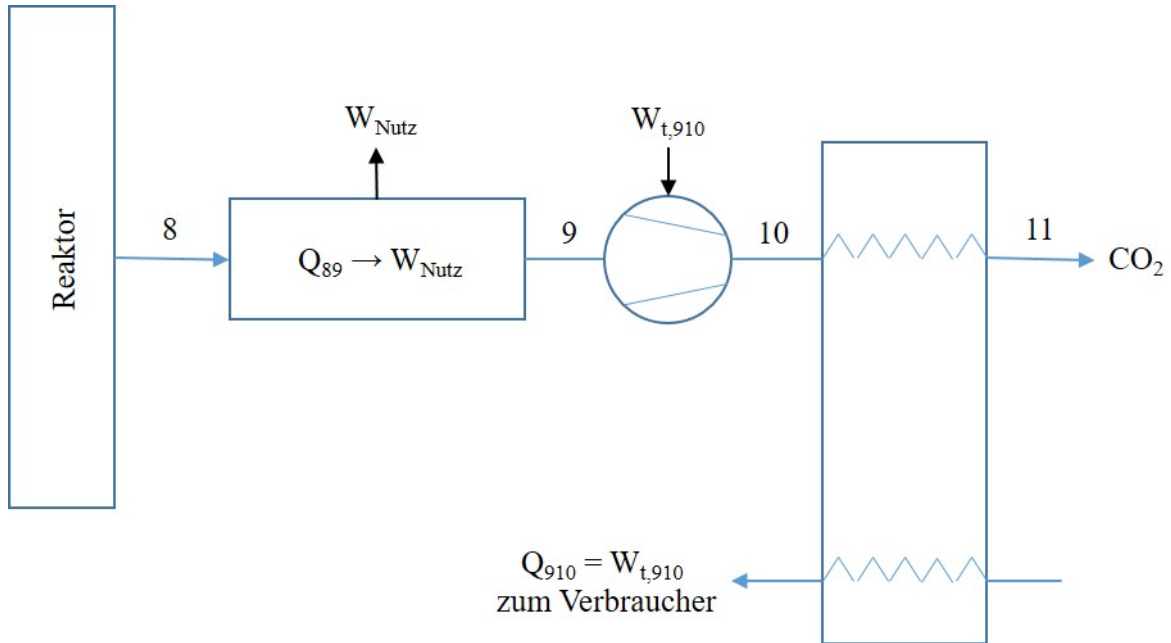


Abbildung 2.8: Anlagenschaubild des Kalzinationsschrittes mit der im Text verwendeten Zustandsbezeichnung.

Temperatur sind dabei als stationäre Zeitmittelwerte des instationären Kalzinationsprozesses zu verstehen. Die Abscheidung ist, ob der gemachten Annahmen, vollständig, sodass die Bezugsgröße M_{CO_2} nicht verändert werden muss. Die Energie des Abgeschiedenen CO₂ kann entweder in einen anderen Prozess integriert oder aber, aufgrund des relativ hohen Temperaturniveaus zur thermischen Energieerzeugung genutzt werden. Beim idealen Prozess erfolgt die Energieumwandlung mit dem Carnot-Wirkungsgrad η_C . Das untere Temperaturniveau T_u kann dabei entweder durch den Umgebungszustand mit T_0 oder aber mit dem Zustand des aus der Turbine austretenden Green Gas T_7 festgelegt sein. Gibt nun das CO₂ seine Wärme an ein Arbeitsmedium mit Ausgangszustand T_u in einem unendlich großen Wärmeübertrager ab, sodass sich seine Temperatur auf T_u absenkt, wird dabei pro Kilogramm eine Wärmemenge

$$\frac{Q_{89}}{M_{CO_2}} = c_{p,CO_2} \cdot (T_u - T_8) \quad (2.21)$$

übertragen. Das Arbeitsmedium kann diese Wärmemenge in nutzbare Arbeit W_{Nutz} umwandeln. Hierbei gilt allgemein

$$\frac{W_{Nutz}}{M_{CO_2}} \leq \eta_C \cdot \frac{Q_{89}}{M_{CO_2}} = \left(1 - \frac{T_u}{T_8}\right) \cdot c_{p,CO_2} \cdot (T_u - T_8) \quad (2.22)$$

und beim idealen Prozess das Gleichheitszeichen.

Als Letztes muss noch das Druckniveau des CO_2 angehoben werden. Dies geschieht in der Vakuumpumpe, die den Druck von $p_9 = p_L$ auf $p_{10} = p_0$ erhöht. Die für Transport und Einlagerung zusätzlich benötigte Druckerhöhung wird hier nicht berücksichtigt, da dieser Schritt nicht mehr Teil des betrachteten CaL-Prozesses ist. Die pro Kilogramm verrichtete technische Arbeit ist

$$\begin{aligned} \frac{W_{t,910}}{M_{CO_2}} &= \frac{\kappa_{CO_2}}{\kappa_{CO_2} - 1} \cdot R_{CO_2} \cdot T_9 \cdot \left[\left(\frac{p_{10}}{p_9} \right)^{(\kappa_{CO_2} - 1)/\kappa_{CO_2}} - 1 \right] = \\ &= \frac{\kappa_{CO_2}}{\kappa_{CO_2} - 1} \cdot R_{CO_2} \cdot T_u \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_L} \right)^{(\kappa_{CO_2} - 1)/\kappa_{CO_2}} - 1 \right] \end{aligned} \quad (2.23)$$

wobei sich die Temperatur auf

$$T_{10} = T_9 + \frac{W_{t,910}}{M_{CO_2}} \cdot \frac{1}{c_{p,CO_2}} \quad (2.24)$$

erhöht. Da das Gas noch stärker komprimiert werden soll, muss die überschüssige Wärme wieder abgeführt werden. Kann das gleiche untere Temperaturniveau T_u genutzt werden, ist deren Betrag Q_{910} gleich $W_{t,910}$.

Bilanziell ergibt sich damit pro Kilogramm abzuscheidendes CO_2 ein Mindestenergieeintrag von:

$$\frac{E_{in}}{M_{CO_2}} = \frac{W_{t,12}}{M_{CO_2}} + \frac{Q_{34}}{M_{CO_2}} + \frac{W_{t,910}}{M_{CO_2}} \quad (2.25)$$

Dem steht ein maximaler Energieaustrag (negatives Vorzeichen) von

$$-\frac{E_{aus}}{M_{CO_2}} = \frac{W_{t,67}}{M_{CO_2}} + \frac{W_{Nutz}}{M_{CO_2}} + \frac{Q_{910}}{M_{CO_2}} \quad (2.26)$$

gegenüber, wobei der letzte Term nur berücksichtigt werden darf, wenn ein geeigneter Abnehmer für die beim relativ niedrigen Temperaturniveau T_{10} anfallende Wärme zur Verfügung steht. Damit ergibt sich ein Mindestenergiebedarf von:

$$\frac{\Delta E}{M_{CO_2}} = \frac{E_{in}}{M_{CO_2}} - \frac{E_{aus}}{M_{CO_2}} \quad (2.27)$$

Bei der anschließenden Kostenrechnung muss berücksichtigt werden, ob das Green Gas nach dem Turbinenaustritt zur Kälteerzeugung genutzt werden kann, was die Prozesskosten erheblich senken könnte.

2.3.2 Verlustbehafteter Prozess

Beim nicht idealen Prozess sind mehrere Verlustmechanismen zu betrachten. Die Berechnung der Zustands- und Prozessgrößen erfolgt dann mit denselben Gleichungen wie beim idealen Prozess, wobei jedoch Maße der Nicht-idealität wie Wirkungs- und Gütegrade, Temperatur- und Druckdifferenzen sowie Polytropenexponenten einzuführen sind. Im Folgenden werden 4 verschiedene Quellen der Nicht-idealität mit deren qualitativer und

quantitativer Auswirkung auf die Zustands- und Prozessgrößen betrachtet. Hierbei werden Zustands- oder Prozessgrößen des realen Prozesses mit einem hochgestellten „*“ markiert, um sie von den im vorherigen Abschnitt hergeleiteten idealen Größen zu unterscheiden. Einerseits sind Vorgänge in Arbeitsmaschinen nicht isentrop. Stattdessen treten sowohl innere Reibung (Reibung zwischen Fluid und Maschinenschaufeln) als auch mechanische Verluste auf (z.B. Reibung im Getriebe oder in Lagern). Sie führen insgesamt zur Notwendigkeit, einen Maschinenwirkungsgrad, η_T bzw. η_V , zu definieren, der die von Turbinen abgegebene Arbeit reduziert bzw. die den Verdichtern zuzuführende Arbeit gegenüber dem Idealprozess erhöht. Es gilt dann:

$$W_{t,ij,V}^* = \frac{W_{t,ij,V}}{\eta_{V,ij}} > W_{t,ij,V}, \quad \text{bzw.} \quad W_{t,ij,T}^* = \eta_{T,ij} \cdot W_{t,ij,T} < W_{t,ij,T} \quad (2.28)$$

Durch den nicht-isentropen Zustandsverlauf erhöhen sich weiterhin die Temperaturen hinter den Maschinen. Im Rekarbonisationsschritt tritt hinter dem Abgasverdichter die Temperatur $T_{AG2}^* > T_{AG2}$ auf. Ihr Wert ergibt sich, wenn der Wert der polytropen Verdichterarbeit

$$W_{t,12}^{polytrop} = \frac{W_{t,12}}{\eta_{V,12}^{is}} \quad (2.29)$$

anstelle des idealen (bzw. isentropen) Wertes $W_{t,12}$ in Gleichung (2.16) eingesetzt wird. Der hier verwendete isentrope Verdichtereffizienzwert $\eta_{V,12}^{is}$ ist vom Gesamtwirkungsgrad des Verdichters $\eta_{V,ij}$ zu unterscheiden, da er nur die innere Reibung zwischen Fluid und Schaufeln berücksichtigt, nicht aber die ebenso auftretenden mechanischen Verluste. Diese Temperaturerhöhung resultiert in einer sehr leichten Erhöhung der Abgastemperatur nach dem Hauptwärmeübertrager, T_{AG3} , sowie einer höheren Austrittstemperatur des Green Gas aus dem Hauptwärmeübertrager, T_{GG2} . Ersteres führt zu einem geringeren Energiebedarf im Gasvorheizer, während zweiteres die Turbinenarbeit $W_{t,67}^*$ gegenüber $W_{t,67}$ erhöht. Andererseits erhöht sich auch die Temperatur nach der Entspannungsturbine des Green Gas ($T_{GG3}^* > T_{GG3}$). Dies führt dazu, dass das entspannte Gas womöglich nicht mehr als Tieftemperaturreservoir für die Verwertung der im abgeschiedenen CO_2 enthaltenen Wärmeenergie fungieren kann, wenn $T_{GG3}^* > T_0$ gilt.

Im Kalzinationszyklus führt Reibung in den Maschinen lediglich zu einem höheren Arbeitsbedarf der Vakuumpumpe:

$$W_{t,910}^* = \frac{W_{t,910}}{\eta_{V,910}} > W_{t,910} \quad (2.30)$$

Damit erhöht sich allerdings auch die innere Energie (da $T_{10}^* > T_{10}$), sodass bei Vorhandensein eines Wärmeabnehmers dieser zusätzliche Arbeitsaufwand energetisch nur minimal in Erscheinung tritt, da in diesem Fall nur die mechanischen Verluste zu berücksichtigen wären.

Eine weitere Folge von Reibung im Prozess ist der Druckverlust in der Anlage. Da der Trennungsreaktor nur in einem exakten Druckfenster arbeitet, müssen Ein- und Austrittsdruck geregelt sein. Die Druckverluste aufgrund von Strömung spiegeln müssen dann durch die Maschinen kompensiert werden. So muss der Abgasverdichter anstelle des Drucks $p_{AG2} = p_H$ im idealen Prozess, den tatsächlichen Druck p_{AG2}^* zur Verfügung stellen, der mit p_H über

$$p_{AG2}^* = p_H + \Delta p_{\text{Verdichter-Reaktor}} > p_{AG2} \quad (2.31)$$

zusammenhängt. Hier ist $\Delta p_{\text{Verdichter-Reaktor}}$ der Druckverlust der Gesamtstrecke vom Verdichter zum Reaktor. Gemäß Gleichung (2.15) erhöht sich damit die aufzuwendende

Verdichterarbeit $W_{t,12}^*$. Dadurch erhöht sich allerdings auch T_2^* , was, wie bereits bei der Berücksichtigung der Maschinenreibung beschrieben, zu einer Absenkung der Vorheizwärme Q_{34}^* gegenüber dem idealen Prozess führt.

Die Strömung des Green Gas ist ebenfalls verlustbehaftet. Auf dem Weg vom Reaktorausstritt bis zur Turbine fällt der Druck um den Betrag $\Delta p_{Reaktor-Turbine}$ ab, sodass am Eintritt zur Turbine nur noch der Druck

$$p_{GG2}^* = p_H - \Delta p_{Reaktor-Turbine} < p_{GG2} \quad (2.32)$$

zur Arbeitserzeugung zur Verfügung steht, was gemäß Gleichung (2.19) zu einer gegenüber dem idealen Prozess niedrigeren Turbinenarbeit $W_{t,67}^*$ führt.

Im Kalzinationsschritt ist der Reaktordruck ebenfalls auf p_L geregelt. Berücksichtigung der Strömungsverluste führt zu einem gegenüber $p_9 = p_L$ erniedrigtem Druck p_9^* in der Vakuumpumpe und damit zur Erhöhung von $W_{t,910}^*$ gegenüber dem reibungsfreien Idealprozess:

$$p_9^* = p_L - \Delta p_{Reaktor-Vakuumpumpe} < p_9 \quad (2.33)$$

Wie schon bei der Berücksichtigung der Reibungsverluste in der Maschine stellt diese Erhöhung der Vakuumpumpenarbeit keinen energetischen Nachteil dar, solange die Rückkühlungswärme Q_{910} genutzt werden kann.

Die dritte betrachtete Nicht-idealität sind Wärmeübertrager endlicher Größe. Hierdurch besteht am Ein- und Austritt eines jeden Wärmeübertragers die Temperaturdifferenz ΔT zwischen kaltem und heißem Fluid, was dazu führt, dass nicht die volle thermische Energie des heißen auf das kalte Fluid übertragen werden kann. Am Hauptwärmeübertrager bedeutet das nun

$$T_{GG2}^* = T_{AG2}^* + \Delta T \quad (2.34)$$

und damit anstatt (2.17)

$$T_{AG3}^* = T_{AG2}^* + (1 - w_{CO_2}) \cdot \frac{c_{p,GG}}{c_{p,AG}} \cdot (T_L - T_{AG2}^* - \Delta T) \quad (2.35)$$

gilt. Somit muss mehr Wärme am Vorheizer zugeführt werden ($Q_{34}^* > Q_{34}$). Da allerdings T_{GG2}^* somit weiter erhöht wird, ergibt sich ebenso eine gegenüber dem Idealprozess höhere Turbinenarbeit $W_{t,67}^*$. Bei der Kalzination bedeutet die Endlichkeit der Wärmeübertrager, dass einerseits das unterste Temperaturniveau der Energiewandlung, T_9^* nicht mehr mit der niedrigsten realen Prozesstemperatur T_u^* zusammenfällt. Vielmehr gilt

$$T_9^* = T_u^* + \Delta T \quad (2.36)$$

und damit natürlich auch $\eta_C^* < \eta_C$. Andererseits kann auch nicht die gesamte Wärmeenergie des aus der Vakuumpumpe austretenden CO_2 in Wärme umgewandelt werden, wodurch $W_{t,910}^* > -Q_{910}^*$ gilt. Man findet den Zusammenhang:

$$-\frac{Q_{910}^*}{M_{CO_2}} = c_{p,CO_2} \cdot (T_{10}^* - T_u^* - \Delta T) \quad (2.37)$$

Dieser Effekt erhöht den energetischen Aufwand des Gesamtprozesses, falls es für Q_{910}^* einen Abnehmer gibt.

Als letzte Nicht-idealität sei die Abweichung des Wirkungsgrades bei der Wandlung von Q_{89} zu W_{Nutz} (Schritt 8 $\rightarrow$ 9) vom Carnot-Wirkungsgrad zu berücksichtigen. Dies geschieht durch Definition eines Gütegrads ν_{89} gemäß

$$\nu_{89} = \frac{\eta_{89}}{\eta_{C,89}} = \frac{\eta_{89}}{1 - T_9^*/T_8} \quad (2.38)$$

und berücksichtigt sowohl die Abweichung des Vergleichsprozesses vom Carnot-Prozess, als auch sämtliche im Kreisprozess auftretende Irreversibilitäten. Die gewinnbare Nutzarbeit W_{Nutz}^* ist dadurch um den Faktor ν_{89} kleiner als im Idealprozess.

Bei der Analyse dieses Abschnittes wird deutlich, dass bis auf die Abweichung vom Carnot-Prozess die betrachteten Nicht-idealitäten teilweise gegenläufigen Einfluss auf die relevanten Prozessgrößen und damit auf den Gesamtenergiebedarf des Gesamtprozesses haben. Tabelle 2.1 zeigt daher eine Zusammenfassung. Hierbei bedeuten „+“ und „-“ einen Zuwachs bzw. eine Abnahme des Betrags der entsprechenden Größe, während der Eintrag „0“ keinen Effekt bedeutet. Zusätzlich sind in Klammern die für den jeweiligen Effekt entscheidenden Abweichung vom Idealprozess angegeben. Diese Gegenläufigkeit

Tabelle 2.1: Einfluss verschiedener Nicht-idealitäten auf die für den Energiebedarf des Prozesses relevanten Prozessgrößen mit den für den jeweiligen Effekt relevanten Abweichungen vom Idealprozess.

	Reibung in Maschinen	Druckverluste	Endliche Wärmeübertrager
$W_{t,12}^*$	+ ($\eta_{V,12} < 1$)	+ ($p_{AG2}^* > p_H$)	0
Q_{34}^*	- ($T_{AG2}^* > T_{AG2}$)	- ($T_{AG2}^* > T_{AG2}$)	+ ($T_{GG2}^* > T_{GG2}$)
$W_{t,67}^*$	- ($\eta_{T,67} < 1$)	- ($p_{GG2}^* < p_H$)	+ ($T_{GG2}^* > T_{GG2}$)
$W_{t,910}^*$	+ ($\eta_{T,910} < 1$)	+ ($p_9^* < p_L$)	0
Q_{910}^*	+ ($T_{10}^* > T_{10}$)	+ ($T_{10}^* > T_{10}$)	- ($T_u^* > T_9$)

der Effekte einzelner Nicht-idealitäten erlaubt keine pauschale Aussage zur Performance des nicht-idealen Prozesses im Vergleich zum idealen. Eine genaue Analyse mit den oben angegebenen Gleichungen ist in jedem Fall erforderlich. Weiterhin müssen die Ergebnisse von Kapitel 2.2.1.4 berücksichtigt werden, die zeigen, dass die Annahme eines adiabaten und dabei gleichzeitig vollständig reversiblen Trennungsreaktors im Allgemeinen nicht haltbar ist. Das jeweilige Regelungskonzept wird in den Gesamtprozess eingreifen müssen, sei es durch direkte Beheizung oder Kühlung des Reaktors oder durch zusätzliche Arbeit an den Maschinen. Dadurch wird eine weitere Modifikation der hier hergeleiteten Beziehungen notwendig werden.

Kapitel 3

Untersuchungen an Kleinstpartikeln

Der neue CaL-Prozess ist als ganzes sehr komplex. Die Dynamik eines Festbettes wird hier mit der intrinsischen Dynamik eines Einzelpartikels der Schüttung gekoppelt. Letztere setzt sich jedoch zusammen aus einer Überlagerung von chemischer Kinetik mit Transportvorgängen von Stoff und Wärme. Diese drei Faktoren sind entscheidend von den thermischen, aber auch von morphologischen Stoffeigenschaften des Partikelmaterials abhängig. Diese können in den meisten Fällen nicht durch theoretische Überlegungen vorhergesagt werden. Stattdessen müssen Experimente durchgeführt werden. Aufgrund der Verwendung von Naturmaterial sind Stoffparameter allerdings statistisch verteilt, sodass eine sinnvolle Aussage nur bei einer relativ großen Anzahl an Experimenten möglich ist. Zur Ersparnis von Zeit und Kosten empfiehlt es sich daher, die Bestimmung von Stoffparametern an Kleinstproben durchzuführen. Dies hat weiterhin den Vorteil, dass kommerzielle Geräte zur Verfügung stehen und man oft von Gradientenfreiheit ausgehen kann, was die Bestimmung der interessierenden Parameter unabhängig von anderen erlaubt. In den folgenden Kapiteln wird eine Reihe solcher Experimente besprochen. In Kapitel 3.1 wird die Druckabhängigkeit der Kalzinationsgeschwindigkeit diskutiert. Es folgt der Reaktivitätsvergleich verschiedener gebrannter Dolomite während der Rekarbonisation in Kapitel 3.2. Anschließend werden die thermischen Stoffparameter in Kapitel 3.3 ermittelt. Kapitel 3.4 beschreibt die Messung morphologischer Parameter wie Porengrößenverteilung und innere Oberfläche. Mit Kapitel 3.5 und 3.6 folgen zum Schluss zwei Kapitel, die besondere Effekte aufgreifen, nämlich einerseits das Auftreten einer Hysterese des (scheinbaren) Gleichgewichtspunktes und die experimentelle Bestimmung der radialen Umsatzverteilung im Verlauf der Rekarbonisation eines großen Einzelpartikels. Letzteres bildet eine Überleitung zur Einzelpartikeldynamik.

3.1 Vergleich der Kalzination unter Vakuum und bei reduziertem Partialdruck

Im industriellen CaL-Prozess soll die Kalzination durch Reduktion des Absolutdrucks p_{abs} auf z.B. 0.2 bar bei 100 % CO₂ erfolgen. Da die vorhandene Schachtofenanlage nicht unterdruckdicht ist, kann dieser Aspekt des Realprozesses im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Stattdessen wird hier die Kalzination ausgelöst, indem das CO₂ (teilweise) durch Luft ausgetauscht wird. Dies ist möglich, weil für den Verlauf des Prozesses theoretisch der CO₂-Partialdruck entscheidend ist. Dieser kann über den Absolutdruck eingestellt werden oder über den Anteil des CO₂ in der Gasatmosphäre. Um den im Schachtofen zu erwartenden Prozessablauf zu verstehen, wurden auch an den Kleinstpartikeln nicht nur Messungen bei Unterdruck durchgeführt, sondern auch

bei reduziertem Partialdruck. Für ein besseres Verständnis werden im Folgenden kurz die theoretischen Hintergründe dargestellt. Bei vollständigem Austausch des CO_2 durch Luft sinkt der CO_2 -Partialdruck p_{CO_2} auf 0 bar. Dies würde einem vollständigen Vakuum entsprechen. Geht man davon aus, dass die Reaktionsrate der Kalzination der Differenz aus Gleichgewichts- und Partialdruck proportional ist,

$$\frac{dX}{dt} \propto (p_{eq} - p_{\text{CO}_2}) \quad (3.1)$$

so folgt mit dem Daltonschen Gesetz sofort die vollständige Äquivalenz beider experimenteller Ansätze:

$$p_{\text{CO}_2} = \tilde{x}_{\text{CO}_2} \cdot p_{abs} \rightarrow 0, \text{ wenn: } \tilde{x}_{\text{CO}_2} \rightarrow 0 \quad \text{oder} \quad p_{abs} \rightarrow 0 \quad (3.2)$$

Jedoch ist diese Äquivalenz nur gültig, solange die Reaktion unter ausschließlich kinetischer Kontrolle ist. Wird die Reaktion hingegen durch Wärme- bzw. Stofftransport limitiert, kann sich der unterschiedliche Gesamtdruck, sowie die Abwesenheit anderer Spezies im System in einer Abweichung des Reaktionsverlaufs in beiden Fällen äußern. Betrachtet man z.B. den Wärmeübergang an einer Kugel mit Durchmesser d , so gilt für den Wärmeübergangskoeffizienten

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} \quad (3.3)$$

Die Nusselt-Zahl ist bei erzwungener Konvektion eine Funktion der Reynolds- und Prandtl Zahl. Für mäßige Reynolds-Zahlen kann ein Zusammenhang

$$Nu = k \cdot Re^n \cdot Pr^m, \quad k, n, m \in \mathbb{R}^+ \quad (3.4)$$

angenommen werden. Somit folgt mit den Definitionen der Reynolds- und Prandtl Zahl:

$$\alpha = \frac{k \cdot \lambda}{d} \cdot \left(\frac{\dot{M} \cdot d}{A_q \cdot \eta} \right)^n \cdot \left(\frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \right)^m = \frac{k}{A_q \cdot d^{1-n}} \cdot (\lambda^{1-m} \cdot c_p^m \cdot \eta^{m-n}) \cdot \dot{M}^n \quad (3.5)$$

Der erste Term dieser Gleichung beinhaltet mit der Proportionalitätskonstante k , der Querschnittsfläche des Reaktors A_q und dem Partikeldurchmesser d grundsätzlich druckunabhängige Größen. Die Stoffwerte in der Klammer (Wärmeleitfähigkeit, isobare spezifische Wärmekapazität und dynamische Viskosität) sind zumindest für ideale Gase ebenfalls unabhängig vom Druck. Sie hängen jedoch von der Zusammensetzung des Gasgemisches ab. Im Falle von Absolutdruckabsenkung besteht das Gemisch nur aus CO_2 , im Falle der Partialdruckabsenkung aus einer CO_2 -Luft-Mischung. Der Massenstrom hingegen ist umso höher, je höher der Gesamtdruck ist, da zur Herstellung eines bestimmten CO_2 -Partialdrucks eine immer größere Menge Luft zur Verfügung gestellt werden muss. Ist ein bestimmter Partialdruck p_{CO_2} einzustellen, um einen CO_2 -Massenstrom $\dot{M}_R$ zu erreichen, so ist der Gesamtmassenstrom im Falle der Kalzination unter Vakuum

$$\dot{M} = \dot{M}_R \quad (3.6)$$

da ebenfalls gilt:

$$\tilde{x}_{\text{CO}_2} = 1, \quad \text{und} \quad p_{\text{CO}_2} = p_{abs} \quad (3.7)$$

Wird die Partialdruckabsenkung durch Zumischen eines Luftmassenstroms $\dot{M}_L$ durchgeführt, so findet man einen linearen Zusammenhang zwischen Gesamtmassenstrom und Absolutdruck

$$\dot{M} = p_{abs} \cdot \frac{\dot{M}_R}{p_{CO_2}} - \dot{M}_R \cdot \left(1 - \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_L}\right) = K_1 \cdot p_{abs} + K_2, \quad K_1, K_2 \in \mathbb{R} \quad (3.8)$$

womit der Wärmeübergang gemäß Gleichung 3.5 mit höherem Druck effizienter wird. Ein zu Gleichung 3.5 ähnlicher Zusammenhang kann auch für den Stofftransport formuliert werden. Hier gilt für den Stoffübergangskoeffizienten β unter analogen Bedingungen wie oben

$$\beta = \frac{Sh \cdot D}{d} \quad (3.9)$$

mit der Sherwood-Zahl:

$$Sh = k \cdot Re^n \cdot Sc^m \quad (3.10)$$

Einsetzen der Definitionen führt auf:

$$\beta = \frac{k}{A_q \cdot d^{1-n}} \cdot \left(\frac{D^{1-m} \cdot \eta^{m-n}}{\rho^m} \right) \cdot \dot{M}^n \quad (3.11)$$

Für ideale Gase gilt

$$\rho \propto p_{abs}, \quad D \propto \frac{1}{p_{abs}} \quad (3.12)$$

wodurch deutlich wird, dass der Massenübergangskoeffizient bei höheren Drücken sinkt. Es ist zu beachten, dass dieser Zusammenhang nur für Gasmischungen gilt, da der Stoffübergangskoeffizient in Reinstoffen nicht definiert ist.

Neben den oben hergeleiteten Abhängigkeiten von Wärme und Stoffübergang vom Gesamtdruck führt die Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ebenfalls zu einem unterschiedlichen Kalzinationsverhalten, für den Fall, dass die Reaktion durch Diffusion limitiert wird.

Zur Charakterisierung der Prozesse und zur Veranschaulichung der prinzipiellen Unterschiede zwischen den beiden beschriebenen Kalzinationsmethoden werden beide in einer kommerziellen Anlage für Thermogravimetrie analysiert (Setaram 92-16.18). Diese Anlage wird in der gesamten Arbeit mittels TGA bezeichnet. Die Proben, deren Masse in der Regel im Bereich zwischen 30 und 250 mg liegt, werden in einem Tiegel aus Aluminiumoxid ins Gerät eingebracht. Darin werden die für die Reaktion notwendigen Temperaturen und Gasatmosphären geschaffen. Gleichzeitig wird durch die kontinuierliche Messung der Probenmasse der Reaktionsverlauf bestimmt. Tabelle 3.1 zeigt das durchlaufene Temperaturprogramm. Hierfür wird Rohdolomit aus Wünschendorf verwendet. Die Schritte

Tabelle 3.1: Versuchsprogramm zur Bestimmung des Kalzinationsverhaltens von $MgO \cdot CaCO_3$ unter Vakuum und unter reduziertem CO_2 -Partialdruck mittels TGA.

Schritt	Temperaturprogramm in °C	Anmerkung
1	20 → 800 (10 K/min)	$MgCO_3 \cdot CaCO_3 \rightarrow MgO \cdot CaCO_3, CO_2$
2	800 (60 min)	Vervollständigung Schritt 1, CO_2
3	800 → 20 (10 K/min)	CO_2
4	20 → 1000 (5 K/min)	Vakuum bzw. Argon
5	1000 → 20 (10 K/min)	Vakuum bzw. Argon

1-3 dienen der vollständigen Zersetzung von $MgCO_3$. Die eigentliche Untersuchung findet im 4. Schritt statt. Hier wird untersucht, ob sich der Verlauf der Kalzination von $MgO \cdot CaCO_3$ unter Grobvakuum (ca. -0.95 bar Differenzdruck) von dem unter reiner Argon-Atmosphäre unterscheidet. Abbildung 3.1 zeigt das Ergebnis durch Vergleich des

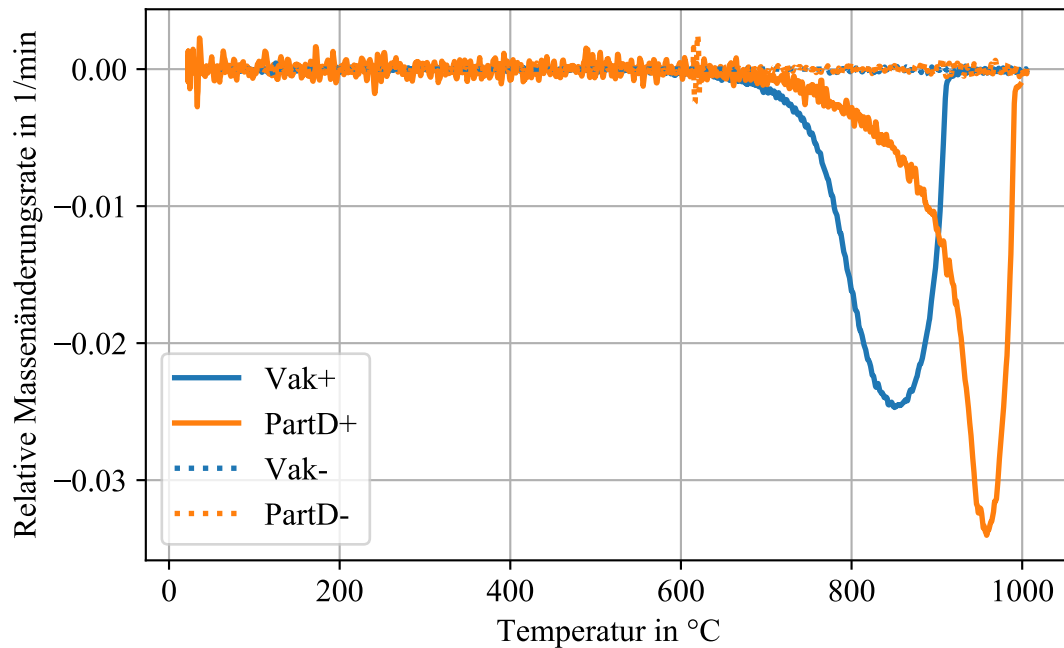


Abbildung 3.1: Relative Reaktionsrate als Funktion der Temperatur für die Kalzination von halbgebranntem Dolomit ($\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$) unter Grobvakuum (Vak) oder Partialdruckabsenkung (PartD) mittels Argon-Atmosphäre bei langsamer Steigerung der Temperatur von 20 auf 1000 °C und anschließender Abkühlung mit Aufheizphasen (+) und Abkühlphasen (-).

Verlaufs der Reaktionsrate (zeitliche Änderung der Probenmasse). Zur Eliminierung des Effektes aus Probengrößenunterschieden wird die Reaktionsrate auf die Masse der halbgebrannten Probe bezogen. Die Aufheizphase ist durchgezogen eingezeichnet und mit einem „+“ gekennzeichnet. Die Abkühlphase ist gestrichelt dargestellt und wird mit einem „-“ angedeutet. Vakuum ist durch „Vak“, Partialdruckabsenkung durch „PartD“ abgekürzt. Es fällt auf, dass die Reaktion in beiden Fällen bei etwa 600 °C beginnt. Die Rate unter Vakuum ist anfangs höher und erreicht ihr Maximum bei etwa 850 °C. Die Reaktion ist bei knapp 920 °C abgeschlossen. Das Profil unter Argon ist deutlich rechtssteiler als im Vakuum. Die Rate steigt deutlich langsamer an. Die höchste Umsatzgeschwindigkeit wird deutlich später, erst bei etwa 950 °C, erreicht, wonach ein sehr schneller Abfall auf fast 0 1/min stattfindet. Diese Unterschiede können so erklärt werden, dass bei niedrigen Temperaturen der Stofftransportwiderstand (Transport in Poren und/oder Stoffübergang) dominiert, sodass die Reaktion unter Vakuum deutlich früher anfangen kann. Bei höheren Temperaturen wird der Stofftransport immer leichter und die chemische Kinetik darüber hinaus immer schneller, sodass die Reaktion unter Argon, die das Maximum der Reaktionsrate bei höherer Temperatur durchläuft, auch eine höhere Absolutrate aufweist.

Insgesamt zeigt der Vergleich, dass beide Kalzinationsrandbedingungen zum gleichen Ergebnis in vergleichbarer Zeit führen. Dadurch kann der in dieser Arbeit gewählte Ansatz, die Kalzination unter Vakuum durch Absenken des CO_2 -Stoffmengenanteils nachzuahmen, als zweckmäßig betrachtet werden. Der Reaktionspfad beider Reaktionen ist aber aufgrund der oben hergeleiteten Druckabhängigkeit des Stoff- und Wärmetransports durchaus unterschiedlich. Dieses Ergebnis muss bei der Übertragung der Ergebnisse dieser Arbeit auf den realen Prozess berücksichtigt werden.

3.2 Reaktivitätsvergleich verwendeter Dolomite

Bei den Experimenten an der Schachtofenanlage, die im Kapitel 5 vorgestellt werden, wird kommerziell gebrannter Dolomit aus Eschwege und Wünschendorf verwendet. Es ist davon auszugehen, dass die unterschiedlichen Fundorte und der abweichende Typ des Brennofens (QualiCal bzw. Normalschacht) einen Einfluss auf die Relativität des gebrannten Dolomits haben kann. In diesem Abschnitt soll dieser Einfluss in der TG-Anlage untersucht werden. Hierzu werden Proben des kommerziellen Materials einem Temperaturprogramm unterzogen, das in Tabelle 3.2 zusammengefasst ist. Während

Tabelle 3.2: Programm zur Bestimmung der Reaktivität kommerziell gebrannter Dolomite aus Eschwege (Köhler Kalk) und Wünschendorf (Wünschendorfer Dolomit).

Zyklus	Temperaturprogramm in °C	Anmerkung
1	20 → 1000 (10 K/min)	Argon
2	1000 (60 min)	Argon, Zersetzung flüchtiger Bestandteile
3	1000 → 20 (10 K/min)	Argon
4	20 → 800 (5 K/min)	CO_2 , $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$
5	800 (10 min)	CO_2 , Signalstabilisierung
6	800 → 20 (10 K/min)	CO_2

der Zyklen 1 und 2 wird das Material auf einen einheitlichen Anfangszustand gebracht. Insbesondere werden hierbei Hydroxide und Karbonate zersetzt, die während Lagerung und Transport entstanden sein könnten. Diese Zyklen entsprechen weitestgehend der Vorheizphase im Schachtofen (siehe Kapitel 5.5). Das eigentliche Experiment umfasst die Zyklen 4 und 5. Hier wird die Probe unter CO_2 -Atmosphäre langsam erwärmt. Hier wird einerseits untersucht, bei welcher Temperatur die Rekarbonisationsreaktion einsetzt. Diese ist bei niedrigen Temperaturen nur kinetisch gehemmt, besitzt also nur eine sehr kleine, nicht messbare Reaktionsrate. Die Reaktionsrate ist auch von den makroskopischen Eigenschaften wie z.B. Porosität, innere Oberfläche und Verunreinigungen abhängig, sodass erwartet werden kann, dass die Starttemperatur der Reaktion bei beiden Dolomiten unterschiedlich sein wird. Der Reaktionsbeginn ist eine wichtige Größe, weil er die minimale Temperatur darstellt, auf die eine Schüttung aus gebranntem Dolomit aufgeheizt werden muss, um den CaL-Prozess in Gang zu setzen. Weiterhin wird die Geschwindigkeit und damit die zeitliche Wärmefreisetzung über den Verlauf der Reaktion untersucht. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die allgemeine Reaktivität des Materials und damit auf optimale Fahrweisen des Reaktors. Prinzipiell gilt nämlich, dass je höher die Reaktivität ist, desto kürzer muss bei einer gegebenen Menge an CO_2 die Zykluszeit gewählt werden.

Zur Untersuchung oben genannter Eigenschaften eignet sich besonders gut die zeitliche Änderung der Probenmasse. Sie wird wie zuvor mithilfe der Savitzky-Golay-Filterung (Fensterbreite 15, Polynomgrad 3) aus dem Massensignal berechnet. Das berechnete Signal wird auf die Ausgangsmasse der Probe bezogen, um den Einfluss der Probengröße zu eliminieren. Abbildung 3.2 zeigt die Auftragung der so gebildeten relativen Reaktionsrate über der Temperatur als Mittelwert über alle untersuchten Proben. Die Bezeichnung der Proben ist, wie im Kapitel 3.5, gemäß dem Firmennamen des Dolomitherstellers. Die Abkühlkurve ist gepunktet dargestellt. Es fällt auf, dass die Reaktionen beider Materialien ab etwa 450 °C bei einer Rate ablaufen, die deutlich aus dem Rauschen herausragt. Danach steigen die Raten exponentiell mit der Temperatur. Ab etwa 520 °C verläuft die Rekarbonisation des Dolomits von Köhler Kalk beträchtlich schneller. Die Rate erreicht ihr Maximum bei 718 °C und ist dort 5.8-mal schneller als die Rate des Wünschendorfer

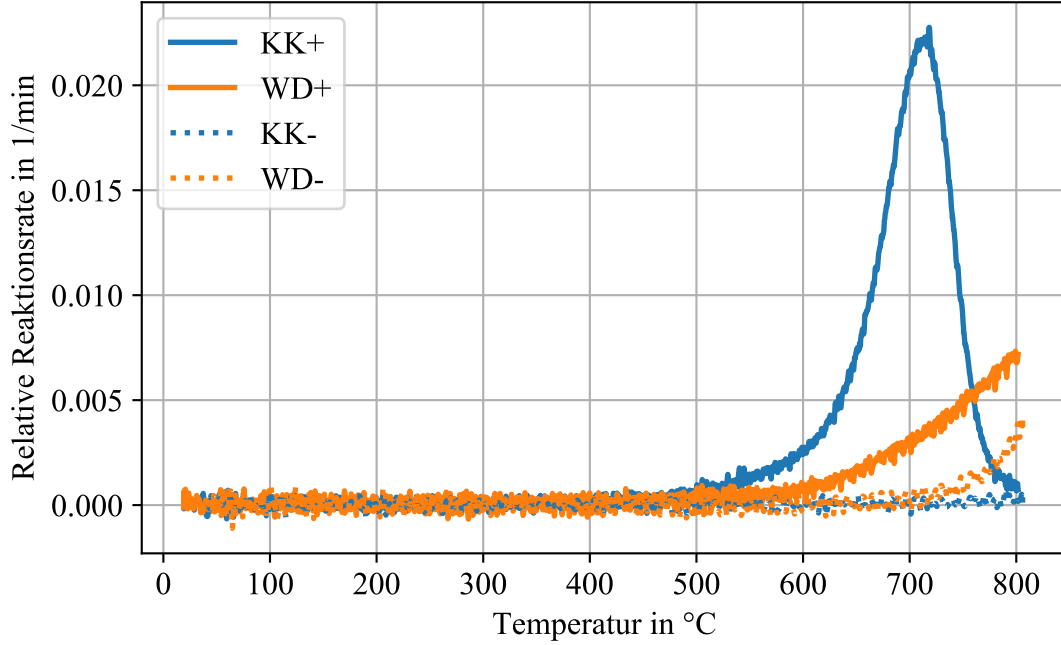


Abbildung 3.2: Relative Reaktionsrate als Funktion der Temperatur für gebrannten Dolomit aus Eschwege (KK) und Wünschendorf (WD) für Experimente aus Kapitel 3.2 mit Aufheizphasen (+) und Abkühlphasen (-).

Dolomits. Diese erreicht ihr Maximum nicht im betrachteten Temperaturintervall. Im Vergleich zum Eschweiger Dolomit ist die Rekarbonisation erst deutlich später, während des Abkühlvorgangs, abgeschlossen. Aus der Messung geht hervor, dass, zumindest bei niedrigeren Temperaturen, das Eschweiger Dolomit deutlich reaktiver ist. Dabei kann mehr Wärme in kürzerer Zeit freigesetzt werden. Dies wird bestätigt durch das ebenfalls erfasste zeitliche Profil des Wärmestroms für die beiden untersuchten Materialien. Es ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die qualitative Übereinstimmung mit Grafik 3.2 ist offensichtlich und bestätigt die Richtigkeit der Analyse. Man kann weiterhin ablesen, dass der Wärmestrom beim Wünschendorfer Dolomit etwa 100 K früher in den positiven Bereich läuft im Vergleich zum Dolomit von Köhler Kalk. Dies deutet auf einen früheren Reaktionsstart, oder zumindest eine höhere Reaktionsrate bei sehr niedrigen Temperaturen hin. Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Rekarbonisation bei Temperaturen oberhalb von 400 °C bereits beginnen kann. Dabei ist Eschweiger Dolomit 500 °C deutlich reaktiver, was im geplanten CaL-Prozess voraussichtlich zu Vorteilen führt.

3.3 Stoffeigenschaftsanalyse

Die Untersuchung der Stoffeigenschaften des Probenmaterials ist notwendig, da das thermische und stoffliche Verhalten eines Partikels in hohem Maße von den Stoffgrößen Dichte ρ , isobare spezifische Wärmekapazität c_p und Wärmeleitfähigkeit λ abhängig ist. Dabei wird das Temperaturfeld $T(t, \vec{x})$ in einem Schüttungspartikel an jedem Ort $\vec{x}$ und zu jedem Zeitpunkt t durch die partielle Differentialgleichung

$$\rho(\vec{x}, T) \cdot c_p(\vec{x}, T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot [\lambda(\vec{x}, T) \cdot \nabla T] + \dot{q}_V(t, \vec{x}, T) \quad (3.13)$$

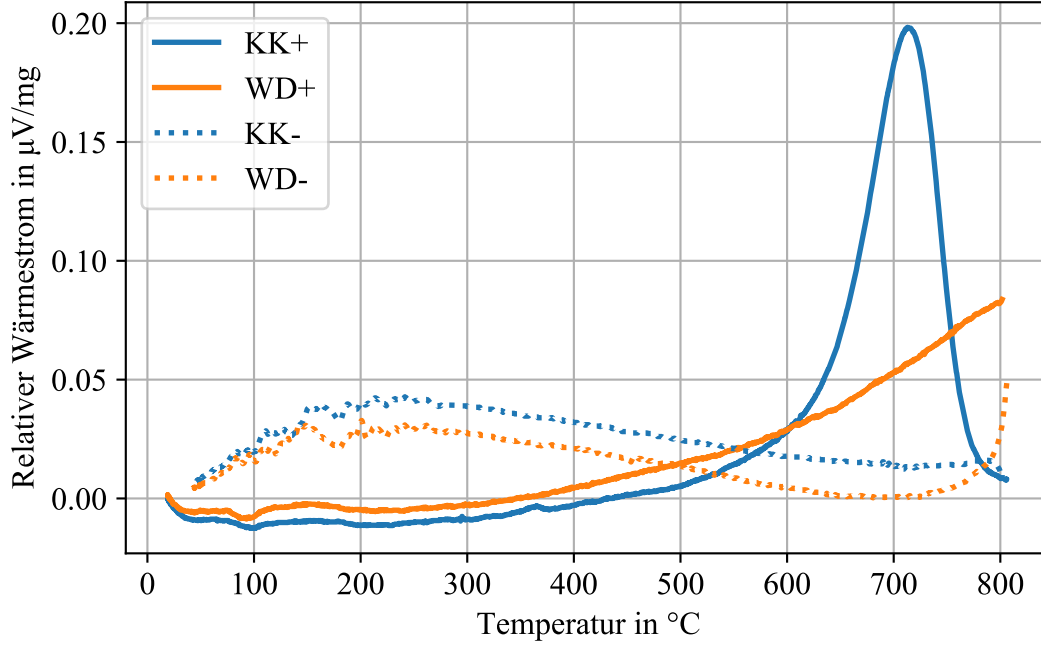


Abbildung 3.3: Relativer Wärmestrom als Funktion der Temperatur für gebrannten Dolomit aus Eschwege (KK) und Wünschendorf (WD) für Experimente aus Kapitel 3.2 mit Aufheizphasen (+) und Abkühlphasen (-).

beschreiben. Hierbei bezeichnet $\nabla \cdot \vec{\phi}$ die Divergenz des Vektorfeldes $\vec{\phi}$, während $\nabla \psi$ für den Gradienten des Skalarfeldes ψ steht. $\dot{q}_V$ ist die lokale, z.B. durch chemische Reaktion hervorgerufene Wärmeproduktionsrate pro Volumeneinheit.

Der häufig verwendete Quotient

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (3.14)$$

wird als Temperaturleitfähigkeit bezeichnet.

In dieser Studie wird die Wärmeleitfähigkeit über die Temperaturleitfähigkeit ermittelt, weil diese messtechnisch besser zugänglich ist. Die Methode der Wahl dafür ist die Laser Flash Analyse (LFA). Die spezifische Wärmekapazität wird mithilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) und die Dichte mittels Dilatometrie bestimmt. Alle drei Methoden liefern die entsprechenden Stoffparameter in Abhängigkeit von der Temperatur, insbesondere auch bei den relevanten hohen Temperaturen, und werden im Folgenden nacheinander besprochen.

3.3.1 Isobare spezifische Wärmekapazität

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität mittels DSC wurde in 4 verschiedenen Messzyklen durchgeführt, welche in Tabelle 3.3 zusammengefasst sind. Dies ist notwendig, da sich die Materialzusammensetzung und somit die Stoffeigenschaften bei Temperaturänderungen ändern. Alle Temperaturänderungsraten betragen 20 K/min. Dabei wird jede angegebene Temperatur für 10 Minuten gehalten. Jeder Messzyklus wird mit jeweils 2 Proben 3 Mal wiederholt und anschließend über alle Ergebnisse gemittelt. Im ersten Zyklus wird die Probe aus Rohdolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) halbgebrannt. Um eine beginnende Zersetzung von CaCO_3 zu vermeiden, wird dieser Zyklus unter CO_2 Atmosphäre durchgeführt. Gleiches gilt auch für Zyklus 2, wo die spezifische Wärmekapazität von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ als Funktion der Temperatur bestimmt wird. Die Endtemperatur von 890 °C ist knapp

Tabelle 3.3: Programm zur Bestimmung der isobaren spezifischen Wärmekapazitäten von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ mittels DSC.

Zyklus	Temperaturprogramm in °C	Gas	Anmerkung
1	20 → 800 → 20	CO_2	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$
2	20 → 890 → 20	CO_2	Bestimmung $c_p(T)$ von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$
3	20 → 1000 → 20	Ar	$\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaO}$
4	20 → 950 → 20	Ar	Bestimmung $c_p(T)$ von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$

unter der Gleichgewichtstemperatur des CaCO_3/CaO -Systems bei Normaldruck gewählt. So wird ein möglichst breites Temperaturintervall bei gleichzeitiger Stabilität von CaCO_3 gewährleistet.

Im 3. Zyklus wird als erstes CaCO_3 vollständig unter Argon zersetzt. Anschließend findet die Bestimmung von c_p des Vollbrannts $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ im Temperaturbereich von 20 bis 950 °C statt. Da der Vollbrannt im unteren Temperaturbereich sehr hygroskopisch ist, ist die Bestimmung von c_p nur ab etwa 700 °C sinnvoll, da ab dieser Temperatur keine Störung durch endotherme Zersetzungsreaktionen von Hydroxiden auftreten kann. Diese Einschränkung ist nicht kritisch, da der betrachtete CaL-Prozess deutlich oberhalb dieser Temperatur abläuft.

Die c_p - T -Verläufe für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Es fällt ein klarer Unterschied zwischen Oxid und Karbonat auf. Das c_p von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ ist über den betrachteten Temperaturbereich zwischen 700 und 950 °C nahezu konstant und nimmt sogar leicht ab. Die Werte liegen zwischen 1222 und 1336 J/(kg K) und damit etwas oberhalb des erwarteten Bereichs für keramische Stoffe (800 - 1000 J/(kg K)). Ähnlich verhält sich auch die Wärmekapazität von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ im Tieftemperaturbereich zwischen etwa 100 und 300 °C. Oberhalb davon steigt das c_p jedoch deutlich hyperlinear bis auf 2250 J/(kg K). Nun können zur weiteren Analyse einfache Funktionen an die Daten angepasst werden. Für den Tieftemperaturteil des Karbonats sowie für das Oxid empfiehlt sich eine lineare Funktion

$$c_p = A + B \cdot T \quad (3.15)$$

während der Hochtemperaturteil des Karbonats ausreichend genau mit einer kubischen Funktion beschrieben werden kann.

$$c_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (3.16)$$

Abbildung 3.4 zeigt die resultierenden Regressionsfunktionen. Diese bilden die Messdaten mit hoher Genauigkeit ab. Offensichtlich ist die Anpassung äußerst gut. Die Werte der ermittelten Fitparameter sind in Tabelle 3.4 gegeben. Wegen der Nichtlinearität von Gleichung (3.16) ist die Temperatur in Kelvin einzusetzen. Diese Regressionsfunktionen er-

Tabelle 3.4: Fitparameter der Gleichungen (3.15) und (3.16) für die isobaren spezifischen Wärmekapazitäten von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$.

Stoff	$A \cdot 10^3$	B	$C/10^3$	$D/10^6$
$\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ (75 - 260 °C)	0.874	-0.378	0	0
$\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ (260 - 890 °C)	2.53	-7.79	9.43	-2.49
$\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ (700 - 950 °C)	1.63	-0.320	0	0

möglichen schließlich die Lösung der Gleichung (3.13). Zwecks Vereinfachung, insbesondere

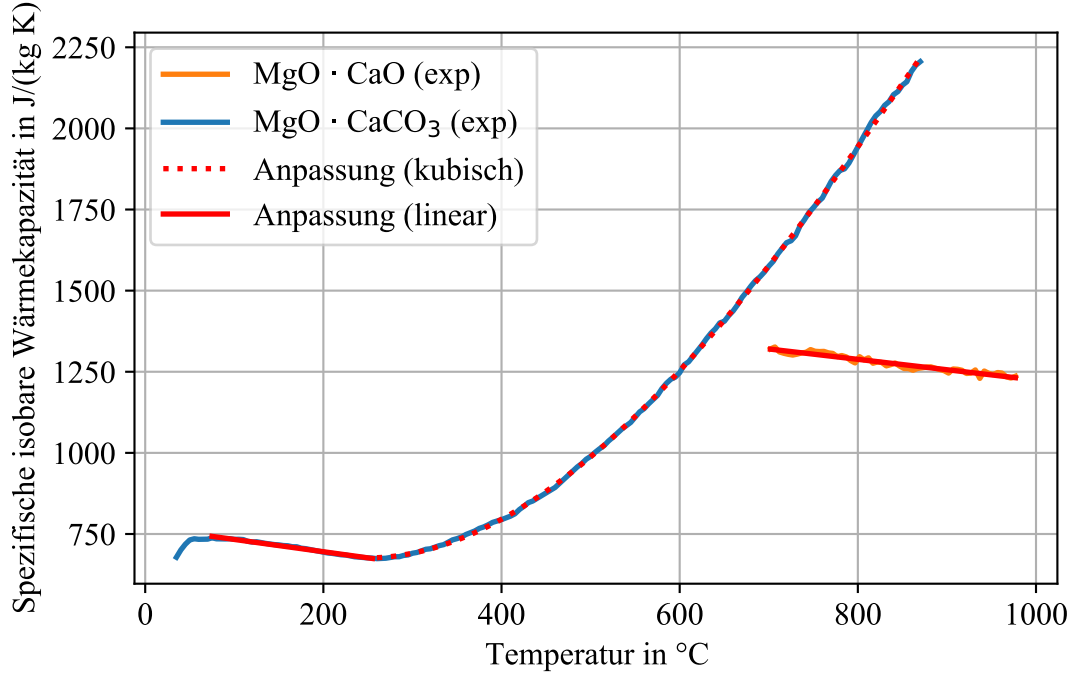


Abbildung 3.4: Isobare spezifische Wärmekapazitäten von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ als Funktion der Temperatur gemittelt über 3 Wiederholungen von je 2 Proben sowie Fitfunktionen gemäß Gleichungen (3.15) und (3.16).

für Übersichtsrechnungen, kann im interessierenden Temperaturbereich $\Delta T = [T_u, T_o]$ eine mittlere spezifische Wärmekapazität $c_{p,m}$ so definieren, dass gilt:

$$h(T_o) - h(T_u) = \int_{T_u}^{T_o} c_p(T) dT = c_{p,m} \cdot (T_o - T_u) \quad (3.17)$$

Tabelle 3.5 gibt Werte für bestimmte wichtige Temperaturbereiche an. Es ist zu beachten,

Tabelle 3.5: Mittlere isobare spezifische Wärmekapazitäten für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ gemäß Gleichung (3.17) und Parametern aus Tabelle 3.4.

ΔT in °C	$c_{p,m}(\text{MgO} \cdot \text{CaO})$ in J/(kg K)	$c_{p,m}(\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3)$ in J/(kg K)
[750, 900]	1281	2042
[800, 900]	1273	2139
[850, 900]	1265	2238
[750, 950]	1273	-

dass im Temperaturbereich [750, 950] kein Wert für $c_{p,m}(\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3)$ angegeben werden kann, da der Stoff oberhalb von 900 °C bei Normaldruck nicht stabil ist. Zusammenfassend kann man sagen, dass es bei $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ möglich ist, in jedem Temperaturbereich mit einem konstanten Wert für c_p zu rechnen. Im Weiteren wird daher

$$c_{p,m}(\text{MgO} \cdot \text{CaO}) = 1270 \text{ J/(kgK)} \quad (3.18)$$

gesetzt.

Im Gegensatz dazu ist bei $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ mit größeren Fehlern zu rechnen. Da der

Temperaturbereich [800, 900] von zentraler Bedeutung ist, erscheint es hier sinnvoll für Überschlagsrechnungen

$$c_{p,m}(\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3) = 2140 \text{ J}/(\text{kgK}) \quad (3.19)$$

anzunehmen. Dies resultiert für 900 °C in einem maximalen relativen Fehler von:

$$f_{\max} = \frac{|c_{p,m} - c_p(900^\circ\text{C})|}{c_p(900^\circ\text{C})} \approx 0.085 = 8.5\% \quad (3.20)$$

Da im Rahmen dieser Arbeit immer Naturmaterial untersucht wird, das entsprechenden Schwankungen der Stoffwerte unterworfen ist, kann ein Maximalfehler dieser Größenordnung für Überschlagsrechnungen akzeptiert werden.

3.3.2 Dichte

Die Bestimmung der Dichte mittels Dilatometrie wurde, wie auch schon bei den DSC-Versuchen zur c_p -Bestimmung in 4 Messzyklen durchgeführt (vgl. Tabelle 3.3 und die entsprechenden Anmerkungen). Diese sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Alle Aufheizraten betragen 5 K/min und die Abkühlraten 20 K/min. Bei den Messungen wird jede angegebene Temperatur für 10 Minuten gehalten, bei den beiden Brennprozessen (Zyklus 1 und 3) wird die höchste Temperatur zwecks vollständiger Zersetzung des jeweiligen Karbonats für 2 Stunden gehalten. Auch hier werden von je 2 Proben jeweils 3 Wiederholmessungen durchgeführt, und dann über die 6 Messungen gemittelt.

Die Dilatometrie liefert die Dichte als Funktion der Temperatur nur indirekt. Stattdessen

Tabelle 3.6: Versuchsprogramm zur Bestimmung der Dichte von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ mittels Dilatometrie.

Zyklus	Temperaturprogramm in °C	Gas	Anmerkung
1	20 → 800 → 20	CO ₂	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$
2	20 → 890 → 20	CO ₂	Bestimmung $\alpha(T)$ von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$
3	20 → 1000 → 20	Ar	$\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaO}$
4	20 → 950 → 20	Ar	Bestimmung $\alpha(T)$ von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$

wird die relative thermische Ausdehnung dl/l des Probekörpers als Funktion der Temperatur ermittelt. Abbildung 3.5 zeigt den Temperaturverlauf von dl/l für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$. Während sich $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ erwartungsgemäß mit zunehmender Temperatur ausdehnt, zeigt $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ ab 850 °C eine Kontraktion, die in der hier nicht gezeigten Abkühlphase erhalten bleibt. Es handelt sich folglich um einen irreversiblen Effekt, der vermutlich durch eine Erweichung des Materials in Kombination mit der Kraft durch die Probeneinspannung zustande kommt. Es ist davon auszugehen, dass sich diese Erweichung mit der thermischen Ausdehnung überlagert und ab 850 °C dominiert. Solche Effekte werden im Rahmen der Beschreibung der (vollständig reversiblen) thermischen Ausdehnung nicht erfasst und verfälschen das Messergebnis. Im weiteren Verlauf wird die Auswertung für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ daher auf den Temperaturbereich bis 800 °C beschränkt. Die Auswertung für $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ erfolgt hingegen, wie bei der isobaren spezifischen Wärmekapazität für Temperaturen höher 700 °C.

Die erste Ableitung von dl/l nach der Temperatur liefert den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten α :

$$\alpha(T) = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT} \quad (3.21)$$

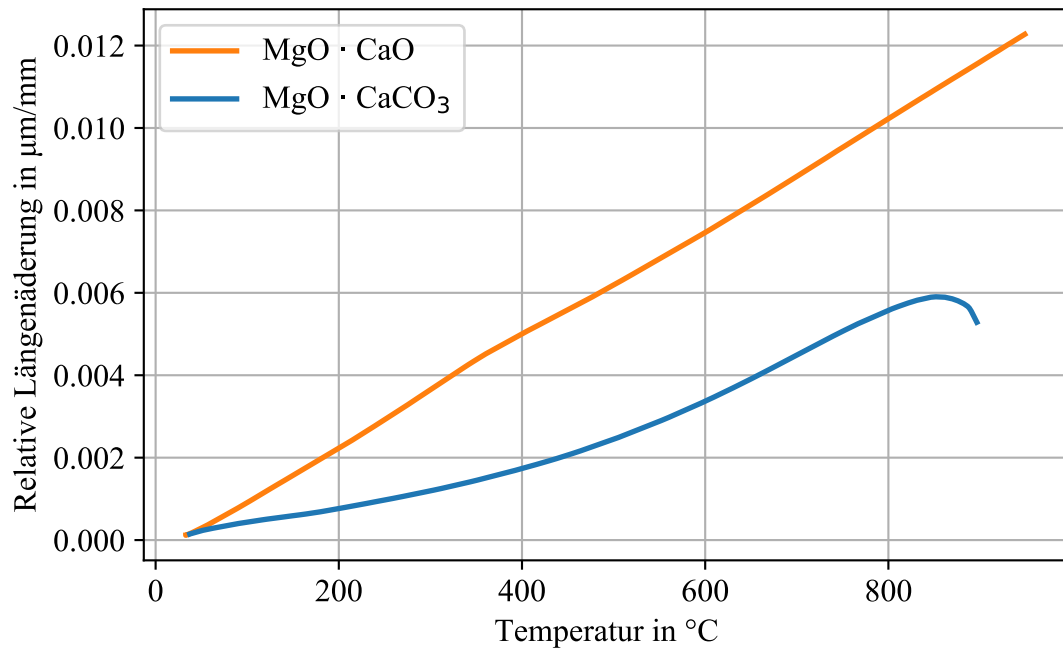


Abbildung 3.5: Verlauf der relativen Längenänderung für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ als Funktion der Temperatur.

Der Verlauf ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Zusätzlich sind polynomische Regressionsfunktionen eingefügt. Entsprechend der Verläufe wird α von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ durch eine kubische

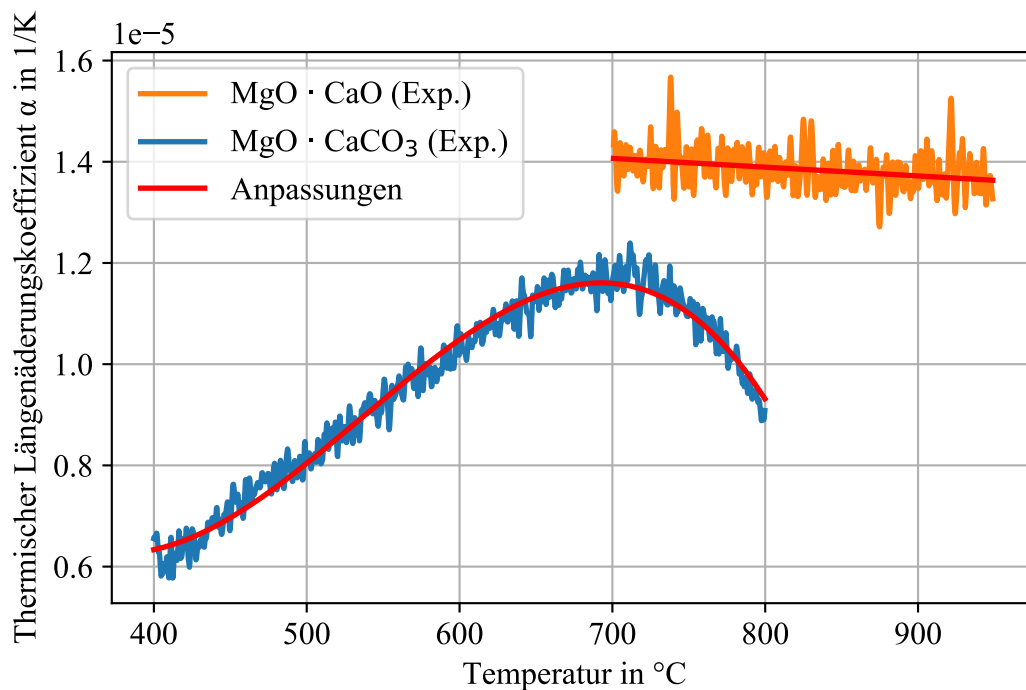


Abbildung 3.6: Verlauf des relativen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten α für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ als Funktion der Temperatur.

Funktion angepasst, während für $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ ein linearer Zusammenhang vermutet wird. Die Werte für die optimalen Koeffizienten (Definition wie in Gleichungen (3.16) und (3.15)) sind in Tabelle 3.7 angegeben. Die Temperatur ist dabei in Kelvin einzusetzen.

Zur Bestimmung der Dichte über der Temperatur wird nicht α , sondern der thermische

Tabelle 3.7: Fitparameter für die Regressionsfunktionen der thermischen Längenausdehnungskoeffizienten von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$. Parameterdefinition wie in Gleichungen (3.15) und (3.16).

Stoff	A/ 10^5	B/ 10^9	C/ 10^{10}	D/ 10^{13}
$\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ (400 - 890 °C)	17.11	-652.5	8.383	-3.455
$\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ (700 - 950 °C)	1.575	-1.734	0	0

Volumenausdehnungskoeffizient γ benötigt. Für einen isotropen Festkörper, wovon im weiteren Verlauf ausgegangen wird, gilt der einfache Zusammenhang:

$$\gamma = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = 3 \cdot \alpha \quad (3.22)$$

Das spezifische Volumen v ist gleich dem Kehrwert der Dichte, woraus sich

$$3 \cdot \alpha = -\frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (3.23)$$

ergibt. Durch Trennung der Variablen und Integration folgt dann für die Temperaturabhängigkeit der Dichte:

$$\rho(T) = \rho(T_0) \cdot \exp \left(-3 \cdot \int_{T_0}^T \alpha(T') dT' \right) = \rho(T_0) \cdot f'(\alpha, T_0, T) \quad (3.24)$$

Für die vorhandenen Daten $(T, \alpha(T))$ kann Gleichung (3.24) mithilfe der Trapezregel numerisch integriert werden. Das Ergebnis ist der zeitliche Verlauf des multiplikativen Faktors $f'(\alpha, T_0, T)$. Dieser ist in Abbildung 3.7 für eine Starttemperatur T_0 von 40 °C aufgetragen. So wie in den Diagrammen zuvor zeigt sich, dass die Dichte von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ mit der Temperatur stärker abnimmt als die von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$. Betrachtet man jedoch die Absolutwerte, so stellt man fest, dass sich die Dichte von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ selbst bei einer Temperaturerhöhung von 40 auf 950 °C um lediglich 3.5 % verringert. Dies gilt noch mehr für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$, wo die Dichteänderung von 40 auf 800 °C nur 1.5 % beträgt. Da es sich bei den untersuchten Proben um Naturmaterial handelt, treten natürliche Dichteschwankungen vom Probenmaterial auf, die größer sein können als temperaturbedingten Dichteänderungen. Es wird daher im folgenden nur noch mit der leicht zu bestimmenden Dichte bei 20 °C gerechnet.

3.3.3 Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit a wird mittels LFA bestimmt. Hierbei wird die Probe von einer Seite mittels Laserpuls erwärmt und ein Infrarotdetektor ermittelt den Temperaturanstieg auf der gegenüberliegenden Seite. Dieser Temperaturanstieg ist die Grundlage für die Ermittlung der Temperaturleitfähigkeit. Bei den hier untersuchten Proben tritt insbesondere für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ eine experimentelle Einschränkung auf. Um Zersetzung zu $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ zu vermeiden, muss die Messung bei höherer Temperatur unter CO_2 -Atmosphäre durchgeführt werden. Dieses ist jedoch optisch aktiv, mit einer Absorptionsbande zwischen 2.66 und 2.78 μm [2]. Dieser Wellenlängenbereich liegt im Strahlungsspektrum der Proben. Gemäß dem Wienschen Verschiebungsgesetz liegt das Maximum der Intensitätsverteilung eines Schwarzkörperstrahlers in diesem Wellenlängenbereich, wenn der Körper eine Temperatur

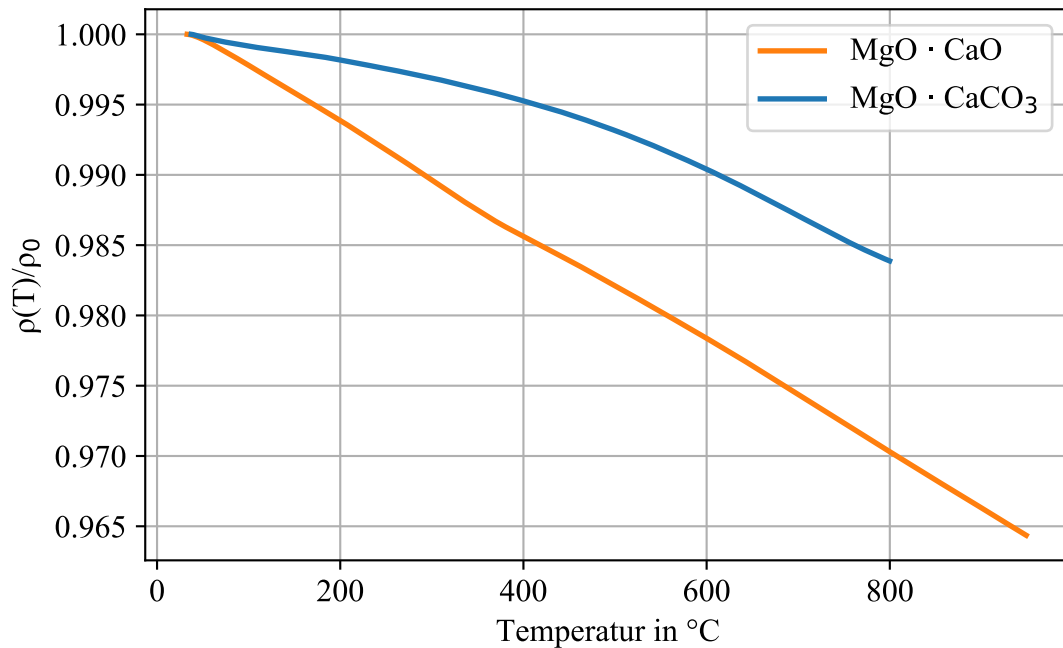


Abbildung 3.7: Verlauf des Faktors $f'(\alpha, T_0, T) = \rho(T)/\rho_0$ mit $T_0 = 40^\circ\text{C}$ für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ als Funktion der Temperatur.

zwischen 769 und 816 °C besitzt. Das bedeutet, dass das Sensorsignal zunehmend gestört wird, sobald sich die Messtemperatur diesem Temperaturbereich nähert.

Es ist weiterhin zu beachten, dass die Zersetzung zu $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ nur kinetisch gehemmt ist, d.h. dass $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ zwar thermodynamisch instabil, die Zersetzungsrate aufgrund von zu geringer Temperatur jedoch unmessbar sein kann. Aus diesem Grund ist unter jedem Gas außer CO_2 erfahrungsgemäß eine Messtemperatur von 650 °C gerade noch vertretbar. Daher wurden Messungen unter Argon-Atmosphäre bei 400, 500, 600 und 650 °C durchgeführt und die Probe wurde dabei mit Graphit beschichtet, um einen Emissionsgrad nahe 1 zu erzielen. Anschließend wurden noch Messungen unter CO_2 -Atmosphäre bei 700, 750 und 800 °C versucht. Hier wurde die Graphitbeschichtung aufgrund der sonst einsetzenden Boudouard-Reaktion



durch Yttriumoxid (Y_2O_3) ersetzt. Die resultierenden Versuchsergebnisse unterliegen jedoch aufgrund der beschriebenen Problematik einer starken Streuung und sind wenig zuverlässig.

Dagegen funktioniert die Messung der Temperaturleitfähigkeit von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ zuverlässig, da diese im gesamten interessierenden Temperaturbereich in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt werden kann. Es wurden Daten bei 700, 800, 850, 900 und 950 °C gemessen. Die Probe wurde mit Graphit beschichtet. Tabelle 3.8 zeigt die gemessenen Temperaturleitfähigkeiten von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$. Die unsicheren Werte sind in Klammern gesetzt. Eine Visualisierung der Daten mit zugehörigen linearen Regressionsfunktionen (wie in Gleichung (3.15)) ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Prinzipiell kann festgehalten werden, dass die Temperaturleitfähigkeit des Oxids etwa um einen Faktor 2 höher ist als die des Karbonats. Weiterhin liegt eine geringe Temperaturabhängigkeit vor, zumindest der sicheren Werte von Oxid und Karbonat.

Die unsicheren unter CO_2 gemessenen Werte für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ bei Temperaturen größer 700 °C sind im Diagramm separat markiert als die sicheren und deren Fit ist gestrichelt

Tabelle 3.8: Temperaturleitfähigkeit von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ als Funktion der Temperatur.

Temperatur in °C	$a(\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3)$ in mm^2/s	$a(\text{MgO} \cdot \text{CaO})$ in mm^2/s
400	0.358	-
500	0.366	-
600	0.344	-
650	0.346	-
700	(0.408)	0.658
750	(0.368)	-
800	(0.446)	0.717
850	-	0.730
900	-	0.734
950	-	0.722

eingetragen.

Bei $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ trifft der lineare Fit die Daten nicht so genau wie bei $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$. Die Punkte deuten eher auf einen quadratischen Zusammenhang hin. Aufgrund der geringen Anzahl an Datenpunkten und der prinzipiell relativ hohen Unsicherheit der Messung wird auf die Annahme eines quadratischen Terms verzichtet. Für die Ziele dieser Arbeit ist die lineare Anpassung ausreichend.

Die Koeffizienten für die linearen Regressionsfunktionen sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst. Die Temperatur ist in Kelvin einzusetzen.

Tabelle 3.9: Lineare Fitparameter für die Regressionsfunktionen der Temperaturleitfähigkeiten von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$, Formel wie Gleichung (3.15).

Stoff	A	B/ 10^4
$\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ (400 - 650 °C)	0.409	-0.685
$\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ (700 - 800 °C)	0.186	3.80
$\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ (700 - 950 °C)	0.413	2.69

3.3.4 Wärmeleitfähigkeit

Gemäß Gleichung (3.14) kann bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Feststoffdichte ρ die Wärmeleitfähigkeit λ aus den gemessenen Werten der Temperaturleitfähigkeit a und der isobaren spezifischen Wärmekapazität c_p bestimmt werden. Für die gemessenen Proben gilt für die bei $T_0 = 20^\circ\text{C}$ gemessene und als konstant betrachtet Dichte

$$\rho(\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3) = \rho_{carb} = \rho_{carb}(T_0) = 1897 \text{ kg/m}^3 \quad (3.26)$$

bzw.

$$\rho(\text{MgO} \cdot \text{CaO}) = \rho_{calc} = \rho_{calc}(T_0) = 1262 \text{ kg/m}^3 \quad (3.27)$$

Damit ergeben sich die in Abbildung 3.9 gezeigten Abhängigkeiten von der Temperatur. Die Werte liegen im für keramische Materialien erwarteten Bereich von $1 \text{ W}/(\text{m K})$. Die Wärmeleitfähigkeit von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ zeigt einen deutlich progressiven Verlauf, der auf den entsprechenden Verlauf der spezifischen Wärmekapazität zurückzuführen ist.

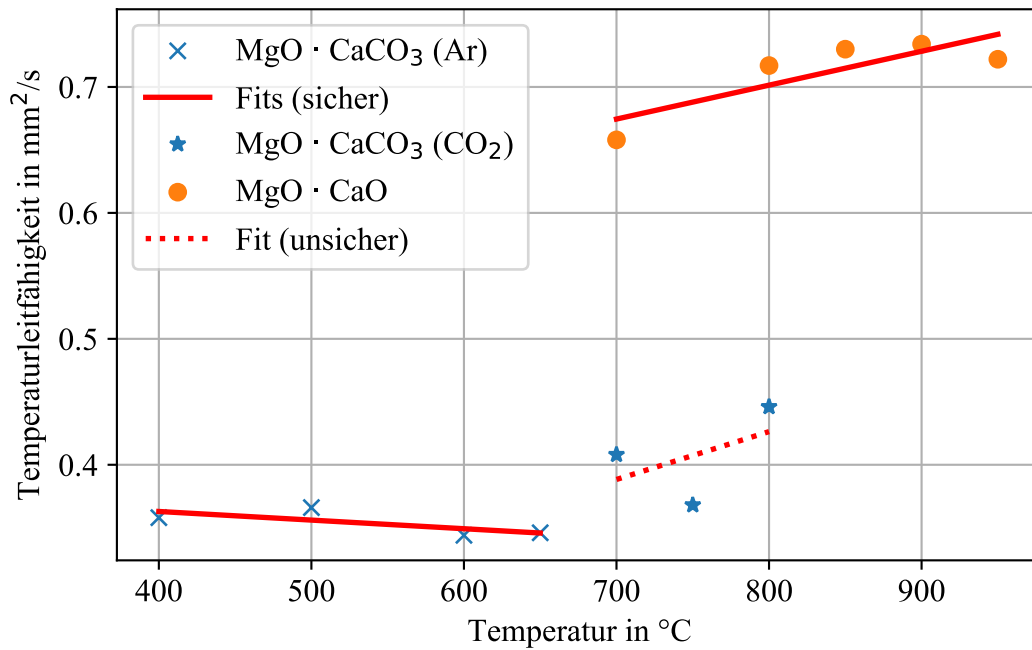


Abbildung 3.8: Temperaturabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ als Funktion der Temperatur mit linearen Fits.

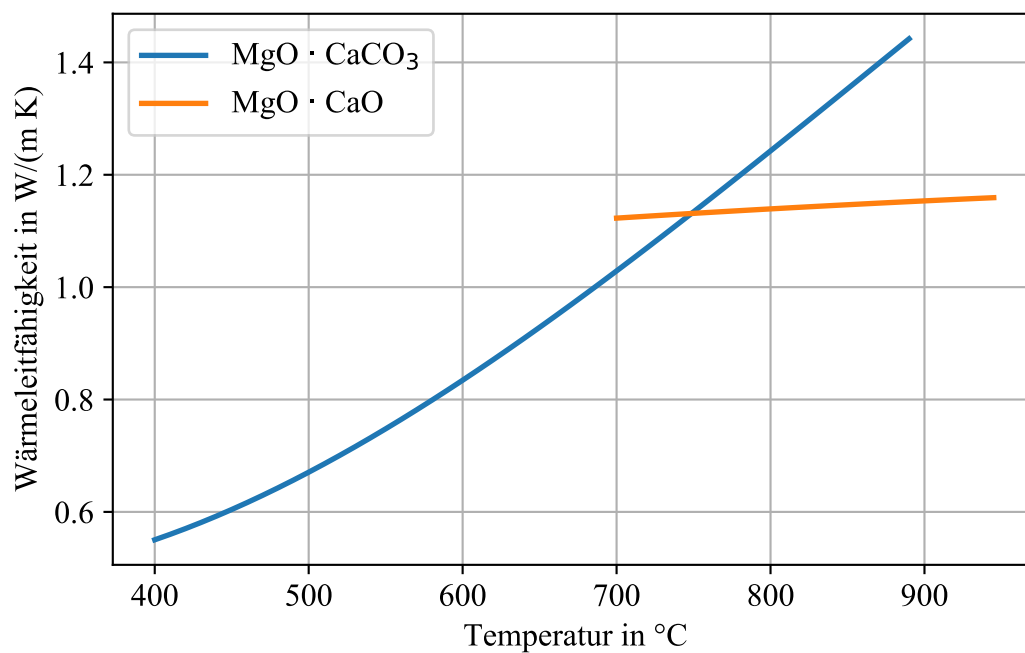


Abbildung 3.9: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ als Funktion der Temperatur berechnet gemäß Gleichung (3.14) mit Koeffizienten aus Tabellen 3.9 und 3.4 sowie konstanten Feststoffdichten.

3.3.5 Abhängigkeit der Stoffwerte von der Probenzusammensetzung

In Kapitel 3.3 wurden die Stoffparameter von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ jeweils in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt. Betrachtet man hingegen ein Material, das aus beiden Stoffen zusammengesetzt ist, sind die Stoffparameter dieses Materials neben der

Temperatur auch von den Anteilen der Einzelkomponenten abhängig und ergeben sich als gewichtete Mittelwerte der jeweiligen Reinstoffparameter. In den folgenden Kapiteln werden geeignete Zusammenhänge hergeleitet. Maßgeblich hierbei ist der Rekarbonisationsumsatz, der beschreibt, wie weit die Rekarbonisationsreaktion fortgeschritten ist.

3.3.5.1 Dichte

Seien die Stoffe $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ jeweils mit den Indizes *calc* und *carb* abgekürzt. Für die Feststoffdichte ergibt sich ein gewichteter Mittelwert der Dichten von Oxid und Karbonat mit dem Gewichtungsfaktor X :

$$\rho_s = (1 - X) \cdot \rho_{calc} + X \cdot \rho_{carb} \quad (3.28)$$

3.3.5.2 Isobare spezifische Wärmekapazität

Es ist ebenfalls möglich, die spezifische Wärmekapazität als Funktion des Umsatzes anzugeben. Hierzu wird von idealem Verhalten ausgegangen. Dies bedeutet den Ausschluss von Wechselwirkungen zwischen $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$. In diesem Fall ergibt sich ein Ausdruck für die isobare spezifische Wärmekapazität $c_{p,s}$ des Gesamtsystems als Funktion der Massenanteile der Einzelkomponenten:

$$c_{p,s} = w_{calc} \cdot c_{p,calc} + w_{carb} \cdot c_{p,carb} \quad (3.29)$$

Anschließend müssen die Massenanteile der Einzelkomponenten nur noch als Funktionen des Umsatzes dargestellt werden. Es folgt für den Karbonat-Massenanteil:

$$w_{carb} = \frac{X \cdot \tilde{M}_{carb}}{X \cdot \tilde{M}_{CO_2} + \tilde{M}_{calc}} \quad (3.30)$$

Da es sich beim Festkörper gemäß Annahme um eine binäre Mischung aus Oxid und Karbonat handelt, ergibt sich der Massenanteil des Oxids zu $w_{calc} = 1 - w_{carb}$. Abschließend ist zu beachten, dass wegen des hohen Kompressionsmoduls K von Festkörpern ($K \sim 100 \text{ GPa}$) die bei Flüssigkeiten ($K \sim 1 \text{ GPa}$) übliche Annahme

$$c_{p,s} \approx c_{v,s} = c_s \quad (3.31)$$

nicht notwendigerweise gilt. Es gilt nämlich der bekannte Zusammenhang:

$$c_{p,s} = c_{v,s} + T \cdot v \cdot \gamma^2 \cdot K = c_{v,s} + \frac{T}{\rho} \cdot \gamma^2 \cdot K \quad (3.32)$$

Vor allem bei hohen Temperaturen bzw. starker Volumenausdehnung können so beträchtliche Unterschiede zwischen $c_{p,s}$ und $c_{p,v}$ entstehen.

3.3.5.3 Wärmeleitfähigkeit

Bei der Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit einer Mischung tritt die Frage auf, ob die beiden Reinstoffe thermisch in Reihe oder parallel geschaltet sind. Im ersten Fall ist der thermische Widerstand einer ebenen Schicht mit der Dicke s und der Wärmeleitfähigkeit λ gleich der Summe der Einzelwiderstände. Mit Einführung der Volumenanteile der Einzelkomponenten r_1 und r_2 , für die kann man die Wärmeleitfähigkeit der Mischung dann als

$$\lambda = \frac{(s_1 + s_2) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{s_1 \cdot \left(\lambda_1 + \frac{s_2}{s_1} \cdot \lambda_2 \right)} = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{r_1 \cdot \lambda_1 + r_2 \cdot \lambda_2} = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{r_1 \cdot \lambda_1 + (1 - r_1) \cdot \lambda_2} \quad (3.33)$$

schreiben. Im Falle einer Parallelschaltung summieren sich die Kehrwerte der Widerstände bzw. die Leitwerte korrigiert mit den Volumenanteilen der Einzelkomponenten, da diese die Schichtdicke s nur zu diesen Anteilen ausfüllen. Dadurch resultiert für die Wärmeleitfähigkeit der Mischung entsprechend:

$$\lambda = r_1 \cdot \lambda_1 + (1 - r_1) \cdot \lambda_2 \quad (3.34)$$

In jedem Fall resultiert die Reihenschaltung in der niedrigst- und die Parallelschaltung in der höchstmöglichen effektiven Wärmeleitfähigkeit. Welcher Fall auf eine Mischung aus $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ in einem bestimmten Zustand des Feststoffes anzuwenden ist, hängt von der Beschaffenheit dieses Zustandes ab. In früheren Modellen von Kalzinationsreaktoren wurde die reine Parallelschaltung verwendet [3]. Dagegen empfiehlt [4] eine Gewichtung gemäß:

$$\lambda = (r_1 \cdot \sqrt{\lambda_1} + r_2 \cdot \sqrt{\lambda_2})^2 \quad (3.35)$$

In jedem Fall muss noch eine Beziehung zwischen Umsatz und Volumenanteil von z.B. $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ hergestellt werden. Dies geschieht am einfachsten über den bekannten Zusammenhang zwischen Massen- und Volumenanteil, wobei der Massenanteil w_{carb} aus dem Umsatz gemäß Gleichung (3.30) zu berechnen ist.

3.4 Quecksilberporosimetrie und BET

Um die Dynamik einer Gas-Feststoff-Reaktion quantitativ beschreiben zu können, ist die Kenntnis der inneren Partikelstruktur notwendig. Dazu zählt neben dem Porenvolumen bzw. der Porosität, insbesondere die Porenoberfläche, die in den meisten Modellen der Reaktionsrate proportional ist [5–8] sowie die Porengröße. Letztere ist maßgeblich für den Diffusionswiderstand im Partikel. Zur Messung beider Größen kann die Quecksilberporosimetrie eingesetzt werden. Bei dieser Methode wird Quecksilber unter Druck in eine Probe eingepresst (Intrusion). Die bei einem bestimmten Druck p_i intrudierte Menge ist dem Porenvolumen proportional, dessen Porendurchmesser $d_{p,i}$ einen bestimmten Wert überschreitet. Dieser Zusammenhang gibt die Washburn-Gleichung

$$d_{p,i} = \frac{0.145038 \cdot 4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{p_i} \quad (3.36)$$

mit γ der Oberflächenspannung und θ dem Kontaktwinkel [9]. Wird der Druck nun sukzessive erhöht, so kann eine kumulative volumetrische Porengrößenverteilung $F_v(d_p)$ bestimmt werden. Sie besagt, wie viel Prozent des Porenvolumens sich auf Poren mit einem Durchmesser kleiner d_p verteilt. Die Ableitung dieser Funktion ist die Dichte $f_v(d_p)$ der Verteilung. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von differentieller Intrusion. Mit ihrer Hilfe kann bei Integration über alle Porendurchmesser das Porenvolumen V_p

$$V_p = \int_0^\infty f_v(d_p) d(d_p) \quad (3.37)$$

bzw. die Porosität der Probe ϵ

$$\epsilon = \frac{V_p}{V} \quad (3.38)$$

bestimmt werden. Führt man zusätzlich die Annahme zylindrischer Poren ein, kann zusätzlich die Porenoberfläche A_p

$$A_p = \frac{4 \cdot V_p}{\bar{d}_p} = 4 \cdot \int_0^\infty \frac{f_v(d_p)}{d_p} d(d_p) \quad (3.39)$$

berechnet werden. In der Regel wird die Porengrößenverteilung und die aus ihr abgeleiteten Größen auf die Probenmasse bezogen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Quecksilberporosimetriemessungen für $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ durchgeführt. Benutzt wurde ausschließlich Dolomit aus Eschwege. Sowohl $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ als auch $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ wurden im eigenen Ofen aus Rohdolomit hergestellt (vgl. Kapitel 4.1). Die Herstellung von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ erfolgte in einer CO_2 -Atmosphäre bei 800°C , die von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ unter Stickstoff bei 930°C . Es handelt sich also um Weichbrannt. Vor der Untersuchung werden die Proben bis zur Massenkonzanz im Vakuum-Trockenschrank bei 130°C getrocknet. Abbildung 3.10 zeigt die differentiellen Intrusionen beider Stoffe. Aufgrund der starken Streuung der Proben untereinander wird auf eine Durchschnittsbildung verzichtet und stattdessen die Ergebnisse für alle untersuchten Proben gezeigt. Ganz offensichtlich verschiebt die Rekarbonisationsreaktion das Maximum der Verteilungsdichte, also den Porendurchmesser mit dem höchsten Volumenanteil, d_{max}^V , zu kleineren Werten. Liegt dieser für $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ zwischen 0.5 und $0.7 \mu\text{m}$, so findet man nach der Rekarbonisation Werte um $0.1 \mu\text{m}$. Bemerkenswert ist, dass die Abnahme des Durchmessers nicht besonders stark ist. Eine in der Literatur beschriebene Änderung des Reaktionsregimes wegen Porenblockade [5, 10] kann hier nicht festgestellt werden. Dies liegt vermutlich an der durch Zersetzung von MgCO_3 geschaffenen zusätzlichen Porosität. Zur Beurteilung des Durchströmungsverhaltens kann für beide Fälle die Knudsen-Zahl

$$Kn = \frac{\Lambda}{d_{max}^V} = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot d_{kin}^2 \cdot d_{max}^V} \quad (3.40)$$

berechnet werden. In dieser Formel ist Λ die freie Weglänge, k_B die Boltzmann-Konstante und d_{kin} der kinetische Durchmesser [11]. Für CO_2 bei einem Druck von 1 bar und 800°C ergibt sich $Kn_{calc} \approx 0.16$ und $Kn_{carb} \approx 0.97$. In beiden Fällen liegt also Knudsenströmung vor. Für die Modellierung des realen Prozesses ist jedoch zu beachten, dass bei Absenkung des Druckes um einen Faktor von 10 (von 1 auf 0.1 bar) die Strömung im Karbonat bereits in den Bereich freier molekularer Strömung käme [12].

Die ebenfalls ermittelte innere Oberfläche der Poren ist als kumulative Größe für $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ in Abbildung 3.11 gezeigt. Der stärkste Anstieg der Kurve liegt wie erwartet im Bereich von d_{max}^V . Da es sich um eine kumulative Auftragung handelt, ist letztendlich der höchste Wert relevant, da dieser die gesamte aktive Oberfläche der Probe repräsentiert. Dieser liegt bei $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ zwischen 1.4 und $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$, bei $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ zwischen 1.9 und $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Dieses Ergebnis ist überraschend, da zu erwarten wäre, dass die innere Oberfläche durch Rekarbonisation abnehmen müsste.

Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurden BET-Messungen der inneren Oberfläche durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird auf Grundlage des BET-Adsorptionsmodells [13] die spezifische Oberfläche eines Festkörpers durch Adsorption von Stickstoff bei sehr niedrigen Temperaturen bestimmt. Es ergeben sich die Werte $3.66 \text{ m}^2/\text{g}$ für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ und $10.32 \text{ m}^2/\text{g}$ für $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$. Betrachtet man nochmal Abbildung 3.11, so stimmt der Wert für $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ gut mit der Porosimetriemessung überein. Bei $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ hingegen ergibt sich eine Abweichung um Faktor 5. Da das Ergebnis der BET der natürlichen Erwartung entspricht, dass die Oberfläche des rekarbonisierten Materials niedriger sein muss, wird im Folgenden nur dieses Ergebnis als korrekt angesehen. Die große Abweichung der Porosimetriemessungen für $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ kann teilweise dadurch erklärt werden, dass in diesem Verfahren besonders kleine Poren aufgrund von zu hohem Druck nicht mehr erfasst werden können (siehe Gleichung (3.36)). Da diese Poren jedoch besonders stark zur inneren Oberfläche beitragen, kann das Ergebnis verfälscht sein. Warum gleichzeitig die Werte für das $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ bei beiden Messverfahren gut übereinstimmen, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

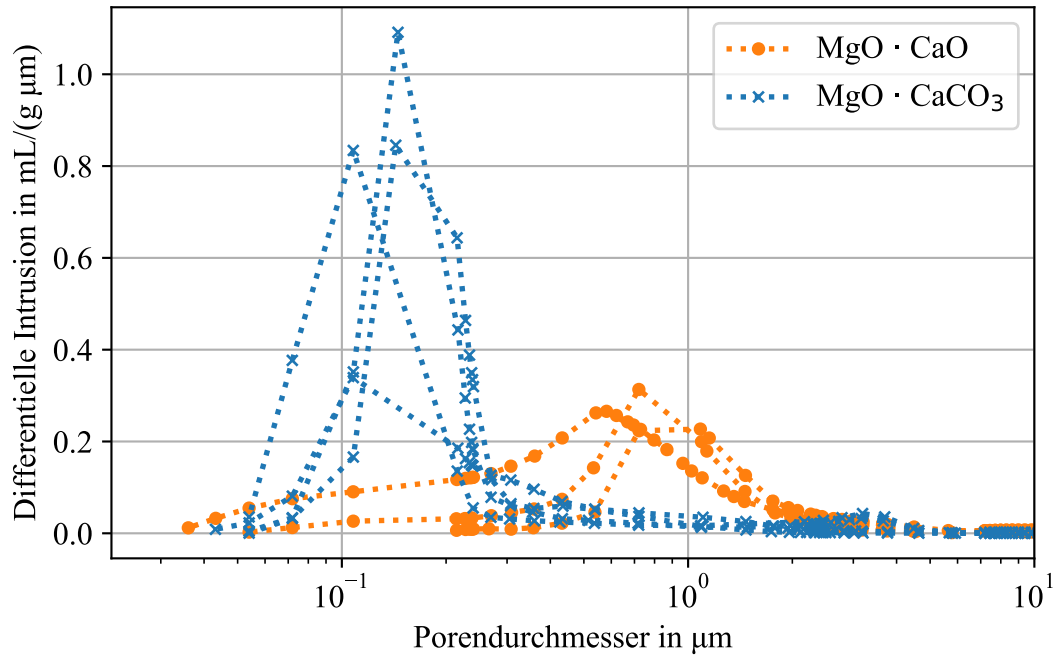


Abbildung 3.10: Vergleich der differentiellen Hg-Intrusion als Funktion des Porendurchmessers für verschiedene Proben von MgO · CaCO₃ und MgO · CaO .

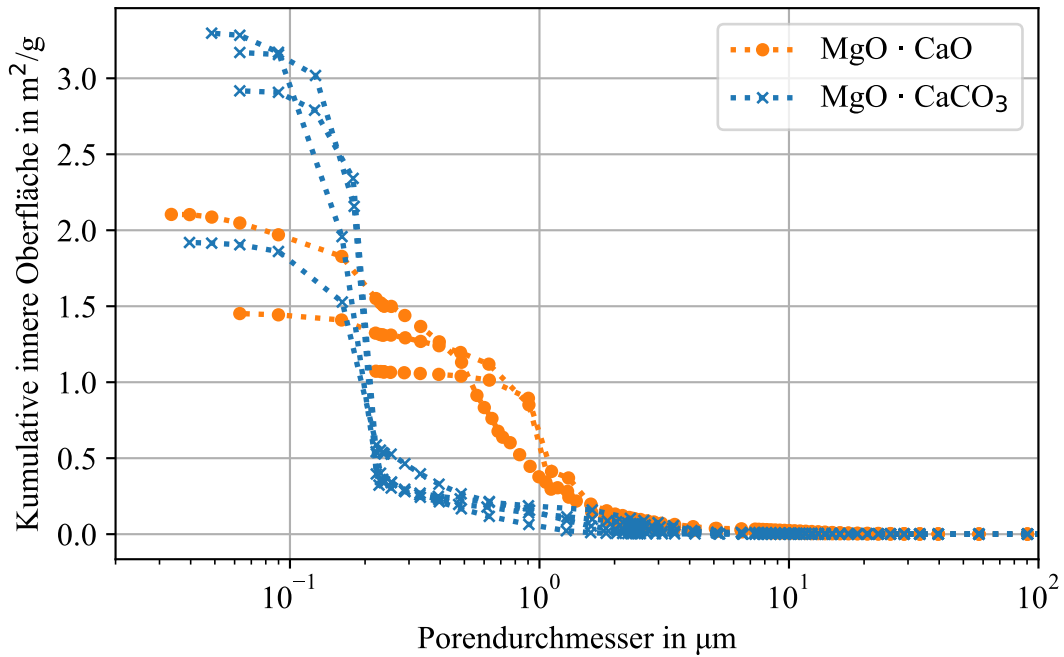


Abbildung 3.11: Vergleich der Porenoberfläche als Funktion des Porendurchmessers für verschiedene Proben von MgO · CaCO₃ und MgO · CaO .

3.5 Hysterese am Gleichgewichtspunkt

Der Festbett-CaL-Prozess läuft immer zwischen 2 verschiedenen Gleichgewichtszuständen ab. Die Kenntnis der Gleichgewichtslinie $p_{eq} = f(T_{eq})$ ist daher von entscheidender Bedeutung für die Reaktorauslegung und für die Gestaltung der Experimente. Nach der in dieser Arbeit verwendeten Korrelation ergibt sich für $p_{eq} = 1$ atm eine Gleichgewichtstempera-

tur von $T_{eq} = 896\text{ °C}$. Diese Temperatur ist die höchste Temperatur, die während eines CaL-Prozesses mit einem CO_2 -Partialdruck von 1 bar während der exothermen Rekarbonisierungsphase erreicht werden kann ($T_H = T_{max}$). Eine analoge Überlegung führt auch zur niedrigsten, bei der endothermen Kalzination erreichbaren Temperatur ($T_L = T_{min}$). Es stellt sich die Frage, ob diese Temperaturen im tatsächlichen Prozess jeweils erreicht werden können, oder ob sich im realen Reaktor nur die Temperaturen

$$T_{min} = T_L + \Delta T_u > T_L \quad \text{bzw.} \quad T_{max} = T_H - \Delta T_o < T_H \quad (3.41)$$

einstellen und das zur Verfügung stehende Temperaturintervall $\mathcal{T}_{Betrieb}$ damit auf

$$\mathcal{T}_{Betrieb} = [T_H + \Delta T_u, T_L - \Delta T_o] \quad (3.42)$$

reduziert wird. Da die Abscheidungskapazität des Reaktors gemäß Kapitel 2.2.1 diesem Intervall annähernd direkt proportional ist, würde die tatsächlich abscheidbare Menge CO_2 gegebenenfalls beträchtlich von der theoretischen abweichen, was konstruktive oder betriebliche Anpassung des Reaktors zur Folge haben müsste.

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens in der Nähe des Gleichgewichtspunktes werden thermogravimetrische Messungen (Thermogravimetrische Analyse, TGA) durchgeführt. Hierzu werden Rohdolomitproben verschiedenen Ursprungs zuerst halb gebrannt und die entstandenen $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ einem Temperaturprogramm unterzogen, bei dem der Gleichgewichtspunkt beim Aufheizen zuerst von unten durchschritten wird und später beim Abkühlen nochmal von oben. Das Gas bleibt dabei stets CO_2 bei einem Druck von 1 atm. Hierbei wird also zuerst diejenige Temperatur erfasst, bei der Kalzination einsetzt ($T_{calc,start}$), und später dann die, bei der die Rekarbonisation startet ($T_{carb,start}$). Im idealen Fall muss

$$T_{calc,start} = T_{carb,start} = T_{eq}(p = 1 \text{ atm}) \quad (3.43)$$

gelten. Die einzelnen Schritte des Temperaturprogramms sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst. In Schritt 1 und 2 wird die notwendige Zersetzung von MgCO_3 durchgeführt. In

Tabelle 3.10: Programm zur Bestimmung des thermochemischen Verhaltens von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ bzw. $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ in der Nähe des Gleichgewichtspunktes mittels TGA.

Schritt	Temperaturprogramm in °C	Anmerkung
1	20 → 800 (10 K/min)	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$
2	800 (60 min)	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$
3	800 → 950 (5 K/min)	Startpunkt $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaO}$
4	950 (10 min)	$\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaO}$
5	950 → 20 (10 K/min)	Startpunkt $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$

Schritt 3 wird die Temperatur mit ganz langsam erhöht (5 K/min). Der Punkt, an dem die Zersetzungsreaktion anfängt, wird registriert. Die zugehörige Temperatur entspricht theoretisch der Gleichgewichtstemperatur. Anschließend wird in Schritt 4 die Temperatur bei 950 °C gehalten, um eine möglichst vollständige Zersetzung von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ zu erhalten. Anschließend wird die Temperatur wieder abgesenkt. Beim Unterschreiten der Gleichgewichtstemperatur setzt die Rekarbonisation ein, was sich durch einen Massenanstieg bemerkbar macht.

Das Temperaturprogramm ist in Abbildung 3.12 nochmals grafisch dargestellt. Die im Folgenden betrachteten Temperaturbereiche [850, 950] und [950, 850] sind mit durchgezogener Linie dargestellt. Der Gleichgewichtspunkt und die Startpunkte für Kalzination und

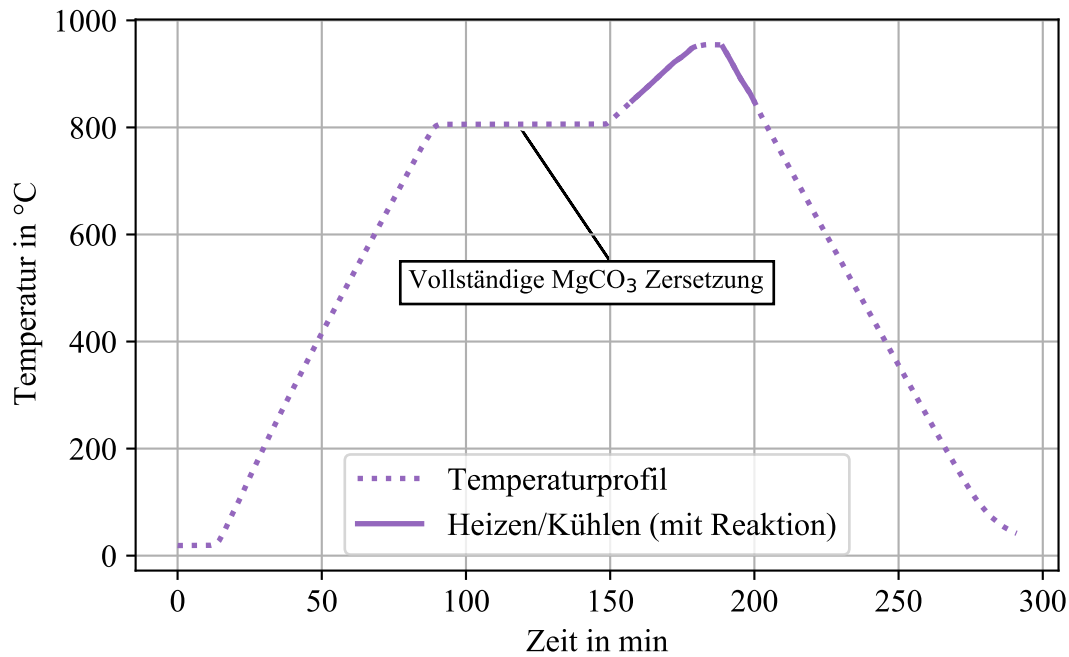


Abbildung 3.12: Grafische Darstellung des Temperaturprogramms aus Tabelle 3.10.

Rekarbonisation befinden sich in diesen Bereichen. Die weiteren Teile der Kurve sind für die Betrachtung unwichtig. Da alle Proben unterschiedliche Größe und Masse besitzen, ist es sinnvoll anstatt der absoluten die relative Massenänderung. Abbildung 3.13 zeigen sie für die jeweiligen Proben als Funktion der Temperatur. Der isotherme Bereich ist ausgelassen. Wie zuvor, ist die Aufheizphase durchgezogen eingezeichnet und mit einem „+“ gekennzeichnet. Die Abkühlphase ist gestrichelt dargestellt und wird mit einem „-“ angedeutet. Die Bezeichnung der verwendeten Dolomite richtet sich nach der jeweiligen Bezugsfirma. So stehen die Abkürzungen „KK“ für Köhler Kalk (Hessen), „WD“ für Wünschendorfer Dolomitwerke (Thüringen) und „RK“ für Rheinkalk (Nordrhein-Westfalen). Am Beginn des betrachteten Temperaturbereichs liegt für alle betrachteten Dolomite die relative Massenänderung r zwischen -0.227 und -0.247. Das entspricht einer geringfügigen Schwankung um den theoretischen Wert -0.239, was bedeutet, dass die Zersetzung von MgCO_3 vollständig war. Über den gesamten Aufheizbereich bis hin zur schnellen Massenabnahme im Bereich von 920 °C kommt es bei allen 3 Stoffen zu einer sehr schwachen, linearen Massenabnahme. Da diese bereits bei 850 °C, also weit entfernt vom Gleichgewichtspunkt auftritt und der Versuch unter CO_2 -Atmosphäre stattfindet, muss es sich hierbei um einen Basislinienseffekt der TGA handeln. Im Anschluss an die vollständige CaCO_3 -Zersetzung im isothermen Bereich liegt r bei den drei Proben zwischen -0.456 und -0.471 und damit sehr nah am theoretischen Wert von -0.478. Da die Proben im Verlauf der Abkühlung keine Masse mehr verlieren, ist die Zersetzung von CaCO_3 an dieser Stelle vollständig. Im Bereich von $T = 890$ °C findet eine rapide Massenerhöhung statt, was den Beginn der Rekarbonisation anzeigt. Zur Temperatur, bei der die Kalzination beginnt, besteht ein Temperaturunterschied von etwa 30 K. Noch deutlicher ist der Effekt in der Wärmestromdarstellung zu sehen. Da das CaO/CaCO_3 -Gleichgewicht eine starke Wärmetönung ($|\Delta_R h| = 168$ kJ/mol aufweist, ist der Reaktionsbeginn immer mit einem Wärmestrom zwischen Proben- und Referenztiegel verbunden. Abbildung 3.14 zeigt dessen Verlauf bezogen auf die Ausgangsmasse der Probe M_0 im betrachteten Temperaturintervall. Es ist zu beachten, dass der Wärmestrom als Thermospannung zwischen den beiden Tiegeln abgegriffen wird.

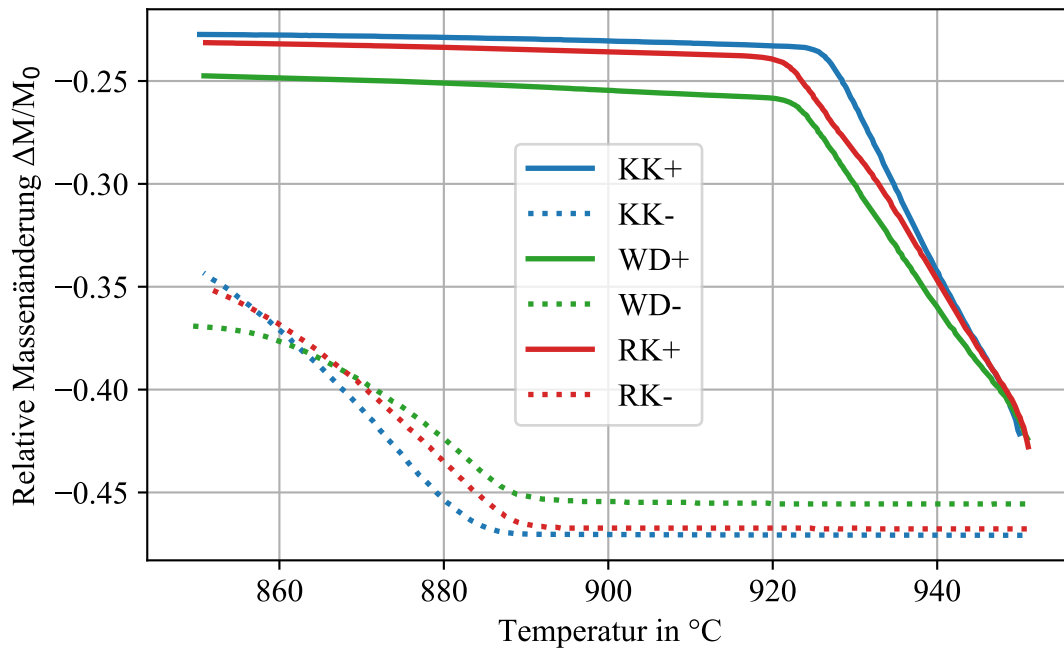


Abbildung 3.13: Relative Massenänderung als Funktion der Temperatur für TGA-Experimente gemäß Tabelle 3.10 zur Bestimmung des chemischen Verhaltens von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ bzw. $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ in der Nähe des Gleichgewichtspunktes mit Aufheizphasen (+), Abkühlphasen (-), Köhler Kalk (KK), Wünschendorf (WD), Rheinkalk (RK).

Daher ist die Einheit der Ordinate in dieser Abbildung $\mu\text{V}/\text{mg}$. In der Aufheizphase vor

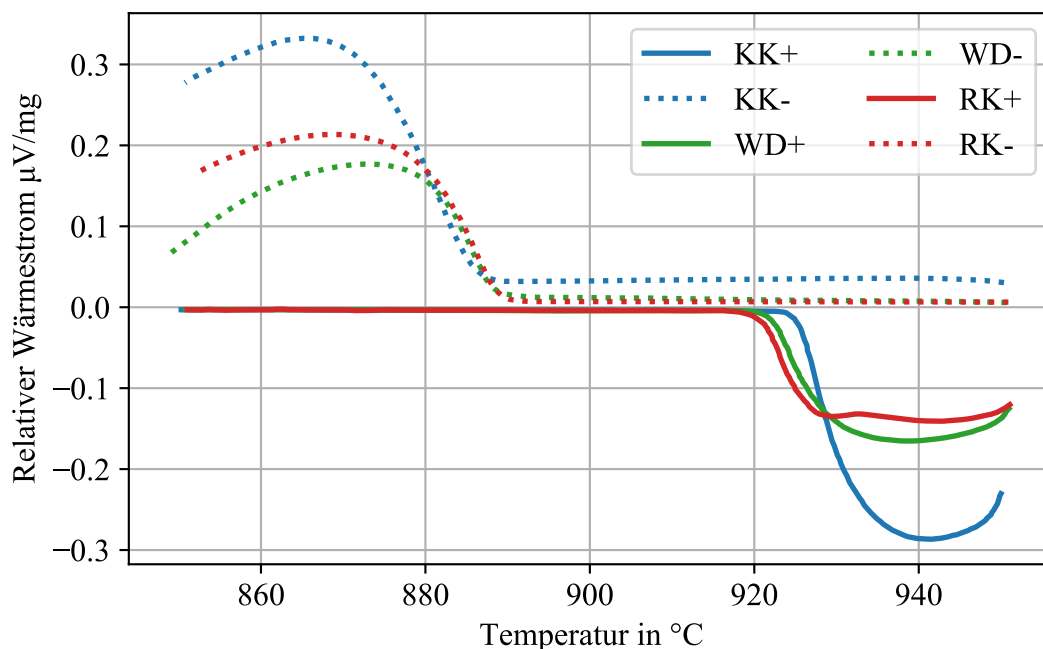


Abbildung 3.14: Relativer Wärmestrom zwischen Proben- und Referenztiegel als Funktion der Temperatur für TGA-Experimente gemäß Tabelle 3.10 zur Bestimmung des chemischen Verhaltens von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ bzw. $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ in der Nähe des Gleichgewichtspunktes mit Aufheizphasen (+), Abkühlphasen (-), Köhler Kalk (KK), Wünschendorf (WD), Rheinkalk (RK).

der endothermen Reaktion (durchgezogene Linien) ist der relative Wärmestrom praktisch nicht vorhanden. Das zeigt erneut, dass die in Abbildung 3.13 gezeigte Massenabnahme in diesem Bereich ein Geräteartefakt sein muss. Dagegen wird in der Abkühlphase vor der Rekarbonisation ein konstanter Wärmestrom zwischen den Tiegeln registriert. Dieser ist beim Dolomit von Köhler Kalk besonders stark ausgeprägt. Vermutlich handelt es sich aber auch hier um einen Basislinieneffekt, weil in diesem Temperaturbereich keine Reaktion auftritt. In der Abbildung ist jedoch eindeutig der Reaktionsbeginn anhand eines starken Anstiegs des Betrags des Wärmestroms zu sehen. In der Aufheizphase liegt er wie erwartet bei etwa 920 °C, in der Abkühlphase bei 890 °C. Dazwischen ist er null.

Aus den Diagrammen 3.13 und 3.14 ist es offensichtlich, dass der Beginn der Kalzination bzw. Rekarbonisation nicht unmittelbar am Gleichgewichtspunkt stattfindet. Um dieses Verhalten zu quantifizieren, müssen geeignete Bedingungen formuliert werden. Am einfachsten erscheint eine Minimalbedingung für bezogen Massenänderung

$$\left(\frac{1}{M_0} \cdot \left| \frac{dM}{dt} \right| \right)_{T=T_{start}} > \epsilon', \quad \epsilon' \in \mathbb{R}^+ \quad (3.44)$$

oder bezogenen Wärmestrom:

$$\left(\frac{1}{M_0} \cdot |\dot{Q}| \right)_{T=T_{start}} > \epsilon'', \quad \epsilon'' \in \mathbb{R}^+ \quad (3.45)$$

Dabei sind ϵ' und ϵ'' willkürliche Konstanten, die im Wesentlichen vom Rauschniveau abhängen. So ist nämlich der Beginn der Reaktion mit einer starken Massenänderung bzw. einem hohen Wärmestrom verbunden. Da die Massenänderung in der Aufheizphase und der Wärmestrom in der Abkühlphase jedoch durch den gezeigten Basislinieneffekt systematisch gestört sind, erscheint ein Ableitungskriterium sinnvoll. Denn der Beginn der Reaktion ist ebenso mit einer starken Änderung der bezogenen Reaktionsrate bzw. einer starken Zunahme des Wärmestrombetrages verbunden. Hier wird das Kriterium anhand der Wärmestromänderung formuliert. Den Verlauf der zeitlichen Ableitung des bezogenen Wärmestroms zeigt Abbildung 3.15. Offenbar weicht die zeitliche Änderung nur zu Beginn der jeweiligen Reaktion wesentlich von 0 ab. Daher lautet eine mögliche quantitative Bedingung für den Reaktionsbeginn:

$$\left(\frac{1}{M_0} \cdot \left| \frac{d\dot{Q}}{dt} \right| \right)_{T=T_{start}} > \epsilon, \quad \epsilon \in \mathbb{R}^+ \quad (3.46)$$

Eine genaue Analyse des Signalrauschens dessen zeigt, dass 0.0025 ein geeigneter Wert für ϵ ist. Tabelle 3.11 zeigt die Starttemperaturen von Kalzination und Rekarbonisation für die untersuchten Dolomite sowie die gefundene Differenz beider Temperaturen. In Klammern ist die Abweichung von der theoretischen Gleichgewichtstemperatur 896 K angegeben. Die

Tabelle 3.11: Reaktionsstarttemperaturen gemäß Bedingung (3.46) mit $\epsilon = 0.0025$ sowie die Abweichung von der theoretischen Starttemperatur.

Dolomit	$T_{start,calc}$ in °C	$T_{start,carb}$ in °C	ΔT_{start} in K
KK	923 (+27 K)	890 (-6 K)	33
WD	919 (+23 K)	894 (-2 K)	25
RK	917 (+21 K)	893 (-3 K)	24

qualitativ beobachtete Hysterese lässt sich also auch quantitativ bestätigen. Auffällig ist, dass die Abweichung von der theoretischen Gleichgewichtstemperatur für alle Dolomite bei

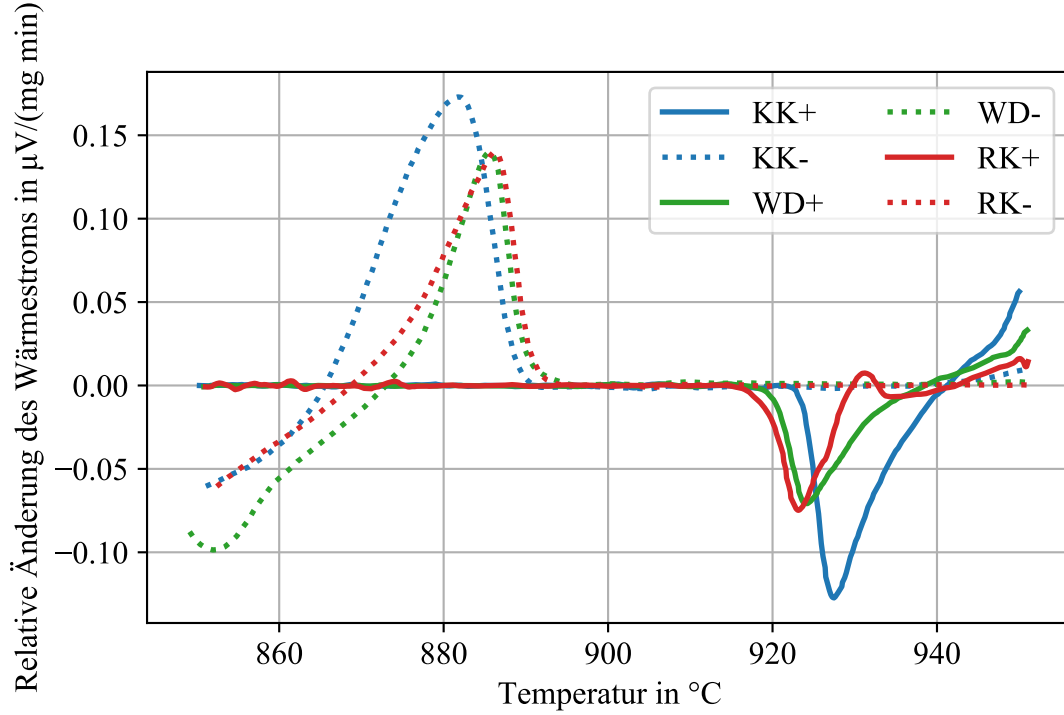


Abbildung 3.15: Zeitliche Änderung des relativen Wärmestroms zwischen Proben- und Referenztiegel als Funktion der Temperatur für TGA-Experimente gemäß Tabelle 3.10 zur Bestimmung des chemischen Verhaltens von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ bzw. $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ in der Nähe des Gleichgewichtspunktes mit Aufheizphasen (+), Abkühlphasen (-), Köhler Kalk (KK), Wünschendorf (WD), Rheinkalk (RK).

der Kalzination beträchtlich größer ist als bei der Rekarbonisation. Vor der Diskussion des Phänomens muss noch ausgeschlossen werden, dass dieser ein Effekt unterschiedlicher Heiz- und Kühlrate ist (5 bzw. 10 K/min). Da die absolute Wärmekapazität der Probe extrem klein ist, wäre es zum Beispiel denkbar, dass der Ofen die Temperatur zu schnell absenkt, sodass die Reaktion erst bei einer zu geringen Temperatur messbar wird. Daher wurde eine Testmessung mit einer Kühlrate von 5 K/min bei sonst gleichen Bedingungen wie in Tabelle 3.10 durchgeführt. Untersucht wurde Wünschendorfer Dolomit. Ein Vergleich des bezogenen Massensignals dieser Probe mit den bereits vorgestellten Ergebnissen (grüne Kurve in Abbildung 3.13) zeigt Abbildung 3.16. Beide Profile zeigen den gleichen qualitativen Verlauf. Insbesondere ist die untersuchte Hysterese in beiden klar zu erkennen. Weiterhin sind keine signifikanten Unterschiede bei der jeweiligen Reaktionsstarttemperatur feststellbar. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die untersuchte Hysterese kein Effekt der endlichen Heizrate ist, sondern einen anderen physikochemischen Hintergrund hat.

Hier erscheint eine Erklärungsmöglichkeit über die chemische Kinetik am naheliegendsten. Allgemein benötigt eine Reaktion eine Triebkraft, um mit messbarer Geschwindigkeit ablaufen zu können. Zudem muss auch Aktivierungsenergie E_a aufgebracht werden. Beim CaO/CaCO_3 -Gleichgewicht gilt für die auf die Probenmasse bezogene Rekarbonisationsrate r_{carb} unter kinetischer Kontrolle bei geringfügigem Umsatz und einer CO_2 -Konzentration $c = p_{\text{CO}_2}/(R \cdot T)$:

$$r_{calc}(T, c) = k_{carb}(T; E_{a,carb}) \cdot (c - c_{eq}(T)) \quad (3.47)$$

Wie in den Kommentaren zur Abbildung 3.13 erläutert, wird genau dieser Fall in den

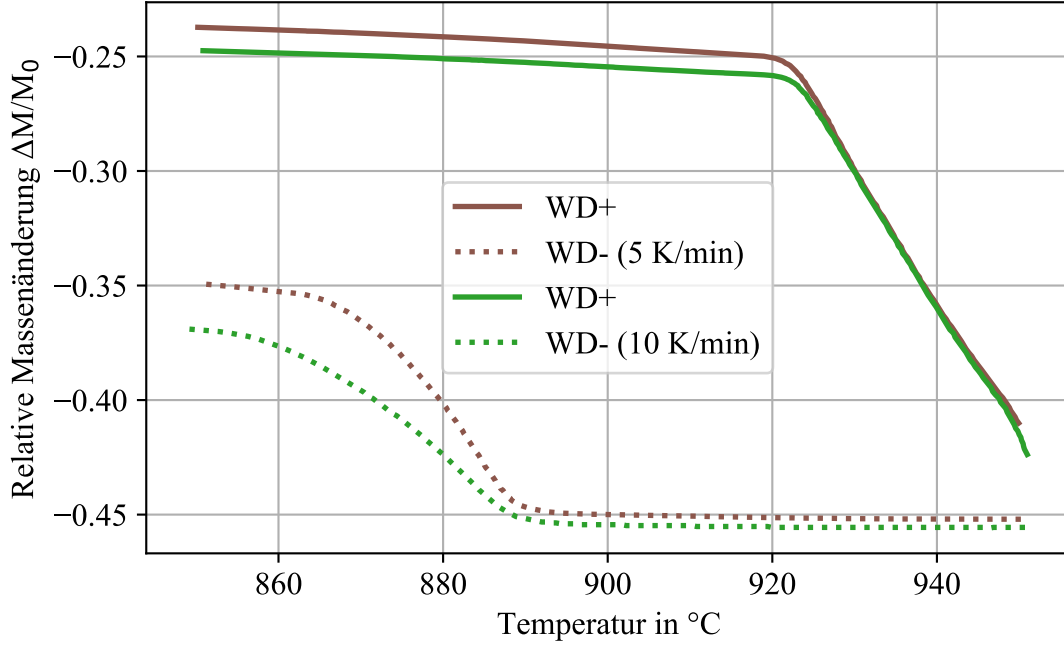


Abbildung 3.16: Vergleich der relativen Massenänderung für unterschiedliche Kühlraten (10 und 5 K/min) mit Aufheizphasen (+), Abkühlphasen (-), und Wünschendorfer (WD).

gezeigten Experimenten untersucht. Exakt im Gleichgewichtspunkt gilt:

$$r_{carb}(T_{eq}, c) = 0 \quad (3.48)$$

Weicht nun die Temperatur um ΔT_{carb} von T_{eq} ab, so gilt

$$r_{carb}(T_{eq} + \Delta T_{carb}, c, 0) = k_{carb}(T_{eq} + \Delta T_{carb}; E_{a,carb}) \cdot \left(c - c_{eq}(T_{eq} + \Delta T_{carb}) \right) > \epsilon', \quad \epsilon' \in \mathbb{R}^+ \quad (3.49)$$

Analog findet man für die Kalzination

$$r_{calc}(T_{eq} + \Delta T_{calc}, c, 0) = k_{calc}(T_{eq} + \Delta T_{calc}; E_{a,calc}) \cdot \left(c_{eq}(T_{eq} + \Delta T_{calc}) - c \right) > \epsilon', \quad \epsilon' \in \mathbb{R}^+ \quad (3.50)$$

Setzen wir noch

$$r_{calc}, r_{carb} = \mp \left(\frac{1}{M_0} \cdot \frac{dM}{dt} \right) \quad (3.51)$$

und

$$T_{eq} + \Delta T_{calc} = T_{start,calc}, \quad \text{bzw.} \quad T_{eq} + \Delta T_{carb} = T_{start,carb} \quad (3.52)$$

so erhalten wir gerade die Reaktionsstart-Bedingung (3.44). Da die Funktion $c_{eq} = c_{eq}(T)$ im betrachteten Temperaturintervall monoton steigend ist, gilt offensichtlich $\Delta T_{calc} > 0$ und $\Delta T_{carb} < 0$. Betrachtet man die Gleichungen (3.49) und (3.50) so fällt auf, dass die Höhe der Reaktionsrate, und damit die Temperatur, bei der die Rate das Rauschniveau eindeutig übersteigt, von dem Produkt zweier Terme abhängt. Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichungen beschreibt allgemeine Eigenschaften des Stoffes und der Reaktion. Er hängt im Allgemeinen exponentiell von der Temperatur ab (Arrhenius-Ansatz). Der zweite Term repräsentiert die Triebkraft der Reaktion, in diesem Fall die Abweichung

der CO_2 -Konzentration vom Gleichgewichtswert. Dieser Term hängt auch exponentiell von der Temperatur ab, ist aber bis auf den Betrag von ΔT_{carb} bzw. ΔT_{calc} identisch für Rekarbonisation und Kalzination. Der erste Term enthält hingegen reaktions- und stoffspezifische Informationen, insbesondere die Aktivierungsenergie. Da die Reaktionsrate ein Produkt beider Terme ist, führt ein niedriger erster Term zu einem höheren zweiten Term und damit zu einer größeren Triebkraft. Im Allgemeinen wird angenommen, dass die Aktivierungsenergie der Kalzination wesentlich höher ist als die Aktivierungsenergie der Rekarbonisation [6, 14]. Dies würde plausibel erklären, warum $T_{start,carb}$ nur geringfügig von der theoretischen Gleichgewichtstemperatur abweicht, während die Abweichung von $T_{start,calc}$ beträchtlich ist und warum diese Werte bei unterschiedlichen Dolomiten verschiedene Werte aufweisen (vgl. Tabelle 3.11).

3.6 Messung der radialen Umsatzverteilung bei der Rekarbonisation in großen sphärischen Einzelpartikeln

Der makroskopische Reaktionsverlauf bei der Kalzination großer Einzelpartikel wurde bereits ausführlich untersucht [15, 16]. Es stellt sich heraus, dass die Reaktion strikt von außen nach innen verläuft und dabei eine scharfe Reaktionsfront ausbildet. In dieser Ebene findet die gesamte Umsetzung des CaCO_3 zu CaO statt. Alle weiter außen befindlichen Schichten sind voll kalziniert, während alle inneren Schichten noch aus Karbonat bestehen. Man spricht hierbei von einem sogenannten Kern-Schalen-Modell oder Shrinking Core Model (SCM). Grund dafür ist die Limitierung der Reaktion durch Wärmetransport. Die gebildete poröse Schicht aus Oxid leitet die Wärme verhältnismäßig schlecht, sodass der gesamte Wärmestrom in einer sehr schmalen Schicht umgesetzt werden kann.

Bei der Rekarbonisation sind die Dinge etwas anders. Da die Reaktion exotherm ist, muss die Reaktionswärme nach Außen geleitet werden. Dies geschieht durch eine Produktschicht aus Karbonat, die jedoch aufgrund der relativ niedrigen Porosität deutlich besser Wärme leitet als eine gleich dicke Schicht aus Oxid, sodass eine Limitierung durch Wärmetransport weniger stark ausfällt und damit zumindest zu einer breiteren Reaktionsfront führen müsste. Eine weitere mögliche und oft diskutierte Limitierung ist die durch Diffusion [10]. Tatsächlich besitzt das Karbonat eine geringere Porosität und schmalere Poren als das Oxid, sodass die Porendiffusion hier deutlich langsamer abläuft. Die Ergebnisse aus Abschnitt 3.4 haben jedoch gezeigt, dass bei den hier betrachteten Stoffen der Unterschied zwischen Oxid und Karbonat geringer ausfällt als erwartet. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, das tatsächliche makroskopische Rekarbonisationsverhalten qualitativ zu untersuchen. Dadurch können neue quantitative Modelle der Rekarbonisationsdynamik hergeleitet bzw. vorhandene Modelle auf ihre Plausibilität geprüft werden. Ein geeignetes Messverfahren ist auch hier die TGA. Im nächsten Abschnitt wird die Messprozedur einschließlich der Probenvorbereitung näher erläutert.

3.6.1 Probenvorbereitung

Alle Kugeln werden aus Rohdolomit gefertigt und haben einen Durchmesser $d_p \approx 40$ mm. Der notwendige Brennprozess erfolgt in einem elektrisch beheizten Rohrofen unter N_2 -Atmosphäre bei einer Ofentemperatur von 930°C . Eine nähere Beschreibung des Ofens und des Fertigungsprozesses findet sich in den Kapiteln 4.1 und 4.3. Die anschließende Rekarbonisation erfolgt dann mit einer molaren 1:1 Mischung aus N_2 und CO_2 bei einer Ofentemperatur von 790°C (bzw. 600°C bei Kugel 4). Je nach angestrebtem Umsatz der

Teilrekarbonisation, wird der Ofen rechtzeitig abgestellt, und der CO_2 -Anteil auf 30 % reduziert. Dies ist notwendig, um die Rekarbonisationsreaktion zu bremsen, und dabei keine Verfälschung der Umsatzverteilung durch regenerative Kalzination zu riskieren, was bei den relativ hohen Partikeltemperaturen möglich wäre. Während der Reaktion wird die Temperatur des Partikels an 3 radialen Positionen mit Thermoelementen überwacht. Sobald deren Werte unter 700°C fallen, wird die Atmosphäre auf reines N_2 umgestellt. Eine Ausnahme bildet Kugel 1, die ursprünglich nicht für dieses Experiment vorgesehen war, bei der die Rekarbonisation bei etwa 70 % Umsatz von allein zum Erliegen gekommen ist.

Nach dem Teilrekarbonisationsprozess wird das makroskopische Partikel zuerst halbiert. Aus der Mitte der Halbkugel wird daraufhin ein Quader mit den Maßen (Breite x Tiefe x Höhe) 10 mm x 10 mm x 20 mm ausgeschnitten. Dieser enthält sämtliche radiale Information über die Verteilung des CO_2 im Partikel und wird anschließend in 3 gleich große Teile zerschnitten. Abbildung 3.17 verdeutlicht den Probenvorbereitungsprozess grafisch. Die so entstandenen Kleinquader repräsentieren 3 unterschiedliche Kugelschalen

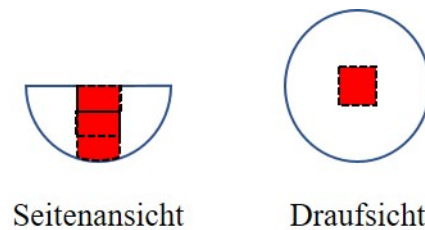


Abbildung 3.17: Grafische Darstellung des Probenvorbereitungsprozesses.

des ursprünglichen Partikels. Sei r_p der Radius des ursprünglichen Partikels, so haben diese Schalen die Radien $(r_p, 2/3 \cdot r_p)$, $(2/3 \cdot r_p, 1/3 \cdot r_p)$ und $(1/3 \cdot r_p, 0)$. Nachfolgend werden sie jeweils mit A (Außen), M (Mitte) und Z (Zentrum) abgekürzt. Im letzten Schritt werden die Kleinquader gemahlen und aus dem Pulver werden Proben für die TG-Messung genommen.

3.6.2 Bestimmung der lokalen Umsatzverteilung

Die TG-Experimente werden in der bereits besprochenen Anlage durchgeführt. Das durchlaufene Temperaturprogramm ist in Tabelle 3.12 aufgeführt. Alle Heiz- und Kühlprogramme werden mit einer Änderungsrate von 10 K/min durchgeführt. Ofengas ist stets Argon. Das

Tabelle 3.12: Temperaturprogramm zur Bestimmung der lokalen Umsatzverteilung einer teilrekarbonisierten Dolomitzkugel mit einem Durchmesser von etwa 40 mm.

Step	Temperaturprogramm in $^\circ\text{C}$	Anmerkung
1	20 $\rightarrow$ 600	-
2	600 (30 min)	Vollständige Zersetzung flüchtiger Bestandteile
3	600 $\rightarrow$ 1000	-
4	1000 (30 min)	Volle Zersetzung von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$
5	1000 $\rightarrow$ 20	-

Temperaturniveau in Schritt 2 ist so gewählt, dass eine vollständige Zersetzung potentiell entstandener Hydroxide wie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sichergestellt ist. Andererseits ist bei dieser Temperatur die Zersetzungsrate von CaCO_3 vernachlässigbar klein, sodass die

gesamte Freisetzung des als CaCO_3 in der Probe gebundenen CO_2 während Schritt 3 und 4 stattfindet. Die Probe verliert dabei an Masse. Dieser Massenverlust muss zur Bestimmung des lokalen Rekarbonisationsumsatzes der betreffenden Kugelschale (bzw. der Verteilung von CaCO_3 im ursprünglichen teilrekarbonisierten Partikel) durch die Ausgangsmasse der Probe dividiert werden. Aus diesem Quotienten, r_s , ergibt sich dann der ursprüngliche Umsatz der Probe zu:

$$X_s = \frac{r_s}{0.48 \cdot (1 - r_s)} \quad (3.53)$$

Nach der Bestimmung des Umsatzes der einzelnen Kugelschalen muss noch geprüft werden, ob die erhaltenen Werte zum gemessenen Umsatz des Gesamtpartikels passen. Hierzu wird für jede Schale das arithmetische Mittel gebildet, die erhaltenen Werte gewichtet und zu einem Mittelwert aufsummiert. Die Gewichtungsfaktoren sind die Volumen- bzw. Massenanteile, v_i , der jeweiligen Kugelschalen i am Gesamtpartikel. Für insgesamt m Schalen sind diese:

$$v_i = \frac{V_i}{V_p} = \left[\left(1 - (i-1) \cdot \frac{1}{m} \right)^3 - \left(1 - i \cdot \frac{1}{m} \right)^3 \right], \quad i \in 1, \dots, m \quad (3.54)$$

Der Gesamtumsatz des Partikels, X_p , ergibt sich dann aus den durchschnittlichen Umsätzen der einzelnen Schalen, X_i , über

$$X_p = \sum_{i=1}^m v_i \cdot X_i \quad (3.55)$$

wobei die ermittelten Umsätze für jede Schale i gemittelt werden. Insgesamt werden 3 Schalen untersucht ($m = 3$). Mit der Indexzuordnung

$$(1, 2, 3) \rightarrow (A, M, Z) \quad (3.56)$$

ergeben sich die Schalen-Gewichtungsfaktoren

$$v_A = \frac{19}{27}, \quad v_M = \frac{7}{27}, \quad v_Z = \frac{1}{27} \quad (3.57)$$

sowie die inneren und äußeren Radien der Schalen:

$$\begin{aligned} (r_{A,a}, r_{A,i}) &= (20 \text{ mm}, 13.33 \text{ mm}) \\ (r_{M,a}, r_{M,i}) &= (13.33 \text{ mm}, 6.67 \text{ mm}) \\ (r_{Z,a}, r_{Z,i}) &= (6.67 \text{ mm}, 0 \text{ mm}) \end{aligned} \quad (3.58)$$

Es ist ebenso von Interesse berechnen zu können, wie hoch die lokalen Umsätze der einzelnen Schalen wären, wenn die Rekarbonisationsreaktion strikt von außen nach innen verlaufen, und dabei eine scharfe Reaktionsfront ausbilden würde. In diesem Fall kann man die Dicke einer Karbonatschicht, s_{carb} , angeben, die die radiale Verteilung des Umsatzes $X(r)$ in zwei Teile zerlegt. In diesem Fall ist die äußere Schicht vollständig rekarbonisiert, während das Partikelinnere noch vollständig aus $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ besteht, sodass

$$X(r) = \begin{cases} 1, & r \geq s_{carb} \\ 0, & r < s_{carb} \end{cases} \quad (3.59)$$

gilt. Für eine Kugel mit Radius r_0 und Gesamtumsatz X_p kann s_{carb} über

$$s_{carb} = r_0 \cdot \left(1 - \sqrt[3]{1 - X_p} \right) \quad (3.60)$$

berechnet werden. Sei eine Kugelschale i durch das 2-Tupel aus Innen- und Außenradius ($r_{i,a}$, $r_{i,i}$) bestimmt. Für den lokalen Umsatz einer nicht von der Reaktionsfront zerschnittenen Kugelschale gilt trivialerweise:

$$X_{i,s} = \begin{cases} 1, & r_{i,i} \leq r_0 - s_{carb} \\ 0, & r_{i,a} \geq r_0 - s_{carb} \end{cases} \quad (3.61)$$

Für den Fall, dass die Reaktionsfront durch die Schale verläuft, gilt hingegen:

$$r_{i,a} > r_0 - s_{carb} > r_{i,i} \quad (3.62)$$

In diesem Fall berechnet sich der lokale Umsatz als Verhältnis des vollständig rekarbonisierten Volumens zum Gesamtvolumen der Schale:

$$X_{i,s} = \frac{r_{i,a}^3 - (r_0 - s_{carb})^3}{r_{i,a}^3 - r_{i,i}^3} \quad (3.63)$$

In dieser Gleichung kürzt sich der Faktor $\pi/6$ in Zähler und Nenner jeweils raus. Abbildung 3.18 zeigt das Partikel im Querschnitt mit den Abmessungen der 3 Kugelschalen sowie mit einer scharfen Rekarbonisationsfront mit $s_{carb} = 10.76$ mm (entsprechend $X_p = 0.901$) im Maßstab 1:2.

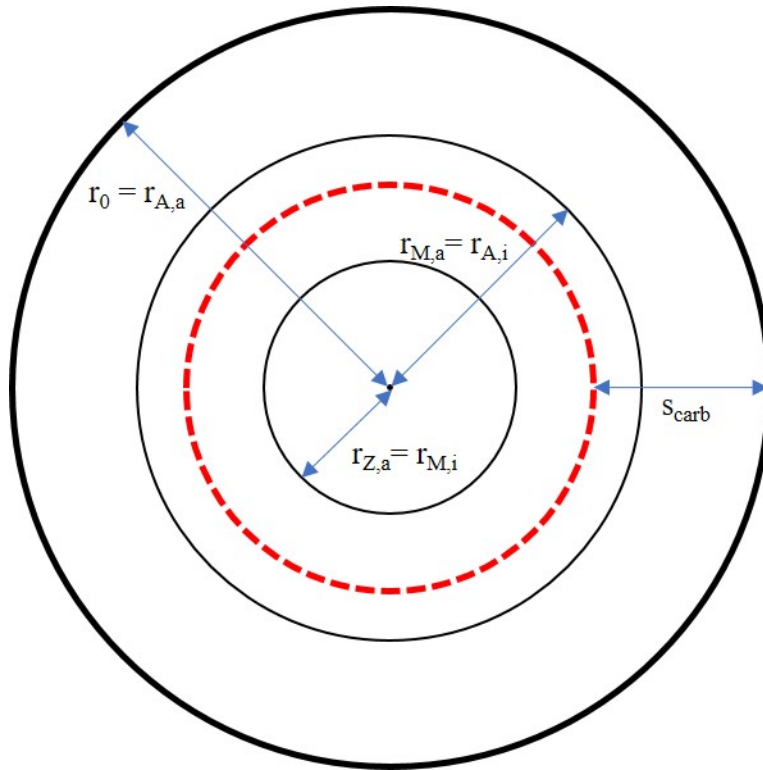


Abbildung 3.18: Darstellung eines teilrekarbonisierten Partikels im Querschnitt mit 3 Kugelschalen zur Bestimmung des lokalen Umsatzes sowie einer hypothetischen scharfen Reaktionsfront mit $X_p = 0.901$.

3.6.3 Ergebnisse

3.6.3.1 Kugel 1

Die Ausgangsmasse, M_{s0} , und Schalenzuordnung der einzelnen Proben sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst. Sie enthält auch den absoluten und auf die Ausgangsmasse bezogenen

Massenverlust (M_{s0} bzw. ΔM_s), sowie den daraus berechneten lokalen Umsatz X_s . Bei dieser Kugel handelt es sich um Wünschendorfer Dolomit, der nach dem Vollbrandt eigentlich vollständig rekarbonisiert werden sollte. Die Reaktion kam jedoch bei einem Umsatz von etwa 70 % zum Erliegen. Es ist daher anzunehmen, dass sich die Umsatzverteilung eine andere sein würde, als wenn man eine laufende Reaktion bei gleichem Umsatz abgebrochen hätte.

Tabelle 3.13: Ausgangsmasse M_{s0} , Schalenzuordnung, absoluter und relativer Massenverlust (M_{s0} bzw. ΔM_s) sowie lokaler Umsatz, X_s , für alle aus Kugel 1 gezogenen Proben.

Probennummer	Schalenindex	M_{s0} in mg	ΔM_s in mg	$\Delta M_s/M_{s0}$	X_s
1	A	96.3	25.61	0.266	0.755
2	A	76.9	20.35	0.265	0.750
3	M	76.8	16.25	0.212	0.559
4	M	86.7	19.98	0.230	0.624
5	M	88.8	20.28	0.228	0.617
6	Z	72.3	15.97	0.221	0.591
7	Z	87.2	18.88	0.217	0.576

Die durchschnittlichen lokalen Schalenumsätze ergeben sich für Schalen A, M und Z jeweils aus Gleichung (3.53) zu 0.755, 0.600 und 0.583. Gewichtete Mittelwertbildung (Gleichung 3.55) mit Gewichtungsfaktoren (3.57) ergibt $X_p = 0.706$ für den Umsatz des Gesamtpartikels. Dieser Wert stimmt exzellent mit dem experimentell bestimmten Gesamtumsatz von $X_p^{exp} = 0.707$ überein. Nach dem Modell der scharfen Reaktionsfront wäre die Dicke der Karbonatschicht $s_{carb} = 6.72$ mm bzw. $r_0 - s_{carb} = 13.28$ mm. Dies hätte zur Folge, dass die lokalen Schalenumsätze

$$X_{A,s} = 1, \quad X_{M,s} = 0.013, \quad X_{Z,s} = 0 \quad (3.64)$$

betragen müssten, was offensichtlich nicht der Fall ist. Dies liegt daran, dass die Reaktion nicht abgebrochen wurde, sondern bis zum Erliegen durchreagiert ist.

3.6.3.2 Kugel 2

Um zu überprüfen, wie die Umsatzverteilung einer zu etwa 3/4 rekarbonisierten Probe nach plötzlichem Reaktionsabbruch im Vergleich zu einer bei einem ähnlichen Umsatz zum Erliegen gekommenen Reaktion (vgl. Kugel 1) aussieht, wurde eine vollgebrannte Kugel von Köhler Kalk teilrekarbonisiert, wobei die Reaktion nach dem in Abschnitt 3.6.1 beschriebenen Prinzip bei $X_p = 0.780$ abgebrochen. Die Ergebnisse der anschließenden Messung der Umsatzverteilung zeigt Tabelle 3.14. Ihre Einträge entsprechen denen von Tabelle 3.13. Mittelwertbildung in den Einzelschalen und gewichtete Summation ergibt einen geschätzten Gesamtumsatz gemäß Gleichung (3.55) von 0.772, der wiederum mit dem experimentellen Wert bestens übereinstimmt. Wie vermutet, ist die Umsatzverteilung eine ganz andere als bei Kugel 1. Während der äußere Bereich fast vollständig rekarbonisiert ist, besteht das Zentrum der Kugel fast ausschließlich aus $MgO \cdot CaO$. Die Mitte bildet einen Übergangsbereich. Bei Anwendung der Annahme einer scharfen Reaktionsfront ergibt sich eine Dicke der Karbonatschicht von $s_{carb} = 7.93$ mm, was zu $r_0 - s_{carb} = 12.07$ mm führt. Die daraus berechneten lokalen Schalenumsätze

$$X_{A,s} = 1, \quad X_{M,s} = 0.29, \quad X_{Z,s} = 0 \quad (3.65)$$

Tabelle 3.14: Ausgangsmasse M_{s0} , Schalenzuordnung, absoluter und relativer Massenverlust (M_{s0} bzw. ΔM_s) sowie lokaler Umsatz, X_s , für alle aus Kugel 2 gezogenen Proben.

Probennummer	Schalenindex	M_{s0} in mg	ΔM_s in mg	$\Delta M_s/M_{s0}$	X_s
1	A	54.9	16.74	0.305	0.913
2	A	58.8	17.81	0.303	0.906
3	M	48.7	9.44	0.194	0.501
4	M	52.0	10.08	0.194	0.501
5	Z	47.2	1.22	0.026	0.055
6	Z	49.0	1.36	0.028	0.059

stimmen mit den experimentellen Werten deutlich besser überein als bei Kugel 1, zeigen aber vor allem in der mittleren Schale erhebliche Abweichungen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Reaktion zwar vorzugsweise von außen nach innen verläuft, jedoch ohne dabei eine scharfe Reaktionsfront auszubilden. Diese Vermutung wird nun überprüft, indem die Rekarbonisationsreaktion der nächsten Kugel bei einem niedrigeren Umsatzgrad abgebrochen wird.

3.6.3.3 Kugel 3

Abbruch der Reaktion bei einem Umsatz von 50.4 % und anschließende TG-Untersuchung liefert die in Tabelle 3.15 gezeigte Umsatzverteilung auf die einzelnen Kugelschalen. Aus

Tabelle 3.15: Ausgangsmasse M_{s0} , Schalenzuordnung, absoluter und relativer Massenverlust (M_{s0} bzw. ΔM_s) sowie lokaler Umsatz, X_s , für alle aus Kugel 3 gezogenen Proben.

Probennummer	Schalenindex	M_{s0} in mg	ΔM_s in mg	$\Delta M_s/M_{s0}$	X_s
1	A	47.8	11.57	0.242	0.666
2	A	46.6	11.36	0.244	0.671
3	M	44.4	2.56	0.058	0.127
4	M	49.4	2.58	0.052	0.115
5	Z	47.2	0.41	0.0086	0.0182
6	Z	37.1	0.31	0.0083	0.0175

den lokalen Umsätzen der Kugelschalen ergibt sich ein geschätzter Gesamtumsatz von 50.3 %, was wiederum exzellent zum tatsächlichen Umsatz passt. Die Annahme, dass die Rekarbonisation zwar vorzugsweise von außen nach innen verläuft, dabei aber keine scharfe Reaktionsfront ausbildet, kann bestätigt werden. Tatsächlich hat die mittlere Schale bereits etwa 12 % des möglichen CO_2 aufgenommen, während die Rekarbonisation der äußeren Schale mit etwa 67 % noch weit vom Abschluss entfernt ist. Im Kern des Partikels ist hingegen kaum CO_2 angekommen. Der quantitative Vergleich mit dem Modell der scharfen Reaktionsfront bestätigt das Ergebnis. Bei dem experimentellen Umsatz ergäbe sich $s_{carb} = 4.16 \text{ mm}$ und $r_0 - s_{carb} = 15.84 \text{ mm}$ führt. Die daraus berechneten lokalen Schalenumsätze

$$X_{A,s} = 0.71, \quad X_{M,s} = 0, \quad X_{Z,s} = 0 \quad (3.66)$$

stimmen nur für die Außen- und Kernschale halbwegs mit dem Experiment überein. Der Umsatz in der Mittelschale wird komplett vernachlässigt. Dieses schon bei der Analyse von Kugel 2 beobachtete Ergebnis zeigt eine stark über das Partikel verschmierte Reaktionsfront und verbietet damit die Anwendung vereinfachter Modelle wie SCM auf die Rekarbonisation großer Partikel.

3.6.3.4 Kugel 4

Im Gegensatz zu Kugel 3 wird hier die Rekarbonisationsreaktion bei niedrigerer Ofentemperatur durchgeführt. Hierdurch ist die Proben­temperatur ausreichend weit von der Gleichgewichtstemperatur entfernt, um eine Wärmetransportlimitierung auf die Reaktion auszuschließen. Ansonsten erfolgt der Abbruch der Reaktion, ähnlich wie bei Kugel 3, bei einem Gesamtumsatz von 56.5 % ($X_p = 0.565$). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

Tabelle 3.16: Ausgangsmasse M_{s0} , Schalen­zuordnung, absoluter und relativer Massenverlust (M_{s0} bzw. ΔM_s) sowie lokaler Umsatz, X_s , für alle aus Kugel 4 gezogenen Proben.

Probennummer	Schalenindex	M_{s0} in mg	ΔM_s in mg	$\Delta M_s/M_{s0}$	X_s
1	A	52.0	13.21	0.254	0.709
2	A	61.3	16.04	0.262	0.739
3	M	50.4	3.39	0.067	0.150
4	M	43.6	2.88	0.065	0.147
5	Z	48.6	0.63	0.013	0.027
6	Z	50.1	0.71	0.014	0.030

Hier beträgt der geschätzte Gesamtumsatz 54.9 % und ist wiederum sehr ähnlich zum tatsächlich gemessenen Umsatz. Beim Vergleich mit der Umsatzverteilung von Kugel 3 (Tabelle 3.15) zeigt sich kein signifikanter Einfluss der Ofentemperatur. Die gemessenen Werte für die lokalen Umsätze der Kugelschalen sind leicht höher, entsprechend einem um etwa 6 % höheren Gesamtumsatz der Probe. Ansonsten ist die gleiche Struktur erkennbar. Außen liegt ein hoher Umsatz vor (ca. 65-75 %), aber die Reaktion ist noch nicht abgeschlossen. Im mittleren Bereich des Kugelradius ist der Umsatz beträchtlich niedriger (ca. 10-15 %) und im Zentrum kaum vorhanden (1-3 %). Daraus folgt, dass eine andere Limitierung als die durch den Wärmetransport für den Verlauf der Rekarbonisation verantwortlich ist.

Kapitel 4

Untersuchungen an großen sphärischen Einzelpartikel

In der praktischen Anwendung des neu entwickelten CaL-Verfahrens wird das Schüttbett vor allem aus Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von etwa 4 cm bestehen. Bei Partikeln mit Durchmessern im cm-Bereich sprechen wir hier von großen Partikeln. Im Gegensatz zu sehr kleinen μm -Partikeln, bei denen der Reaktionsablauf vorwiegend durch die Kinetik bestimmt wird, nimmt mit zunehmender Partikelgröße der Einfluss des Wärme- und Stofftransportes zu. Da es sich bei Dolomit um ein Naturmaterial mit komplexer kristalliner, poröser Struktur und schwankender chemischer Zusammensetzung handelt, können Wärme- und Stofftransportprozesse für die zum Einsatz kommenden Dolomite kaum vorhergesagt werden. Zur Analyse des Reaktionsverlaufs in großen Partikeln werden folglich Untersuchungen unter definierten Randbedingungen in einem Rohrofen durchgeführt. Um gleichzeitig eine Validierung von Simulationsmodellen zu ermöglichen, kommen sphärische Partikeln mit einem Durchmesser von 4 cm zum Einsatz.

4.1 Experimenteller Aufbau

Alle Versuche wurden in einem elektrischen Rohrofen mit 12.5 kW Leistung durchgeführt, welcher von der Firma Geber Engineering hergestellt wurde. Eine 3D-Zeichnung des Ofens ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Die volle Ofenhöhe beträgt 1618 mm. Das Heizungsrohr ist aus hitzebeständigem Stahl (EN 1.4828) hergestellt und hat Innen- bzw. Außendurchmesser 105 bzw. 114 mm. Zwei unabhängige Heizzonen stellen jeweils 6.25 kW Leistung auf einer Länge von 540 mm zur Verfügung. Ihre Solltemperaturen können frei gewählt werden. Jede Zone verfügt über eine eigene radial angeordnete thermische Isolierung mit einer Höhe von 580 mm. Unmittelbar um das Heizrohr befindet sich ein 43 mm breiter Luftspalt, der für eine elektrische Isolierung der Heizdrähte sorgt. Diese sind in Nuten in einer 125 mm starken Träger-Schicht (SAVAC[®]) eingelegt. Es schließen sich 3 Lagen à 25 mm keramischer Faser an. Die gesamte Isolierung wird nach Außen von einem Stahlrahmen gestützt. Das äußere Ende des Heizungsrohres wird oberhalb der Hauptisolierung auf 30 mm Höhe durch eine Keramikfaserplatte mit 193 mm Außendurchmesser thermisch isoliert. Die weiteren Teile befinden sich im freien Austausch mit der Umgebung. Zur Ermöglichung von optischen Messungen besitzt der Ofen drei 270 mm lange Sichtkanäle, welche durch die Isolierung zur Mitte des Heizrohres geführt werden. Zwei Kanäle sind rechteckig mit Innenmaßen von 46 mm x 16 mm und an gegenüberliegenden Seiten des Ofens angeordnet. Im 90°-Winkel befindet sich ein runder Kanal mit 42 mm Innendurchmesser. Diesem Kanal liegt lediglich eine 5 mm Durchführung für Thermoelemente gegenüber. Die Sichtkanäle

sind als Stahlrohre ausgeführt und werden mit einer Quarzglasscheibe gegen die Umgebung verschlossen.

Das kalte Reaktionsgas wird über einen Stutzen am unteren Ende des Ofens eingebracht. Der Massenstrom kann durch Massenstromregler (Mass Flow Controller, MFC) der Firma Bronkhorst eingestellt werden. Vor dem Eintritt in das Heizungsrohr durchströmt das Gas eine Quarzsandschüttung, welche das Gas vorwärmt, den Ofenraum thermisch von der Umgebung entkoppelt und das Strömungsfeld homogenisiert. Die weitere Aufheizung des Gases erfolgt durch das Ofenrohr selbst. Es zeigt sich, dass das Gas die Ofentemperatur bereits im unteren Teil des Ofens annimmt.

Die untersuchte Probe wird im Querschnitt der optischen Zugänge positioniert. Eine Kon-

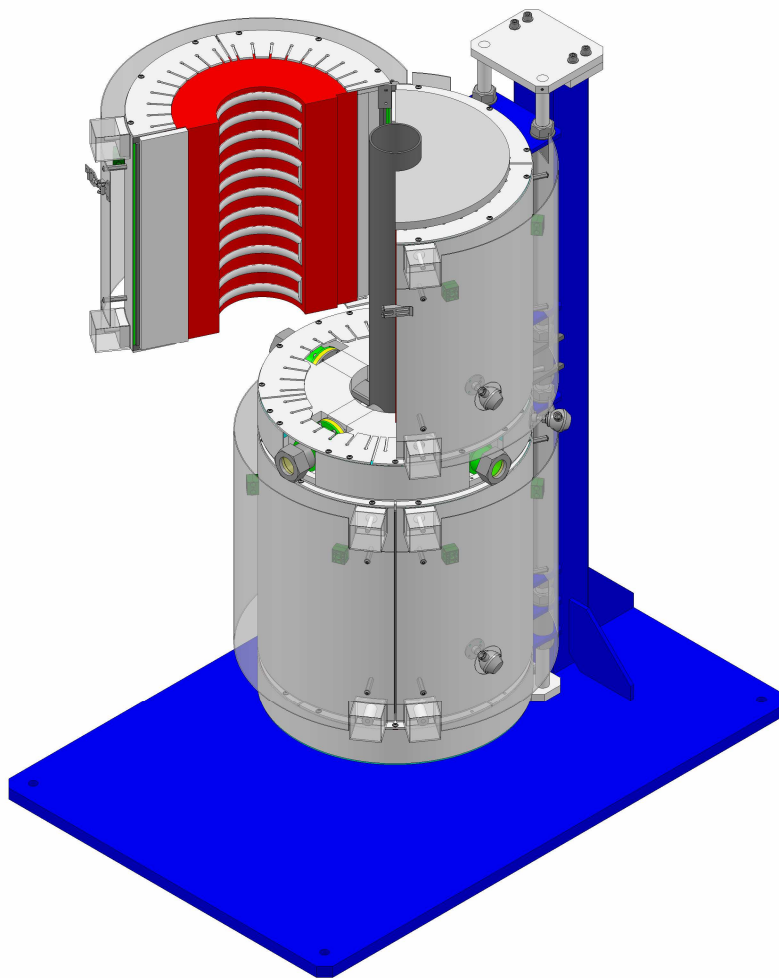


Abbildung 4.1: 3D-Zeichnung des für die Einzelpartikelexperimente benutzten Rohrofens.

struktion aus Edelstahl ermöglicht die Befestigung an einer Unterflurwaage (Ohaus AX4202, Ablesegenauigkeit: 0.01 g, Reproduzierbarkeit 0.01 g). Zusätzlich wird ein Thermoelement (Typ K, Manteldurchmesser 0.5 mm, Mantellänge 1.5 m) in der Probe angeordnet. Dies erlaubt die Bestimmung der Temperatur im Inneren des Partikels sowie die Kalibrierung der IR-Kamera für die Erfassung der Oberflächentemperatur.

4.2 Messung der Oberflächentemperatur

Bei den Einzelpartikelexperimenten mit gleichzeitiger Bestimmung der Oberflächentemperatur wird das Partikel in den Querschnitt der optischen Zugänge eingehängt. Die Messung erfolgt durch einen der beiden im Kapitel 4.1 gezeigten Rechteckkanäle. Zur Messung wird eine IR-Kamera der Firma Infratec (ImageIR 8300) verwendet. Diese hat einen Quarzglas-kompensationsfilter mit integrierter Kalibrierung, welcher Strahlungsmessungen durch das im Ofen verbaute Quarzglasfenster ermöglicht. Hierbei wird für die Temperaturmessung nur eine sehr schmale Bandbreite der Strahlung zwischen 2.2 und 2.6 μm verwendet, in welcher Quarzglas transmissiv ist. Die Integrationszeit der Kamera zum Erhalt einer guten Signalstärke beträgt 81 μs .

Vor der eigentlichen Messung wurde die Genauigkeit der Quarzglaskompensation mithilfe eines für Kalibrierzwecke zum Einsatz kommenden Schwarzkörperstrahlers bestimmt. Die Quarzglasscheibe des Ofens wurde hierbei zwischen Strahler und Kamera positioniert und die Temperatur des Strahlers zwischen 700 und 1000 $^{\circ}\text{C}$ variiert. Der Emissionsgradparameter der Kamera wurde gemäß der Anleitung zum Strahler auf 0.99 eingestellt. Bei dieser Kalibriermessung wurde eine sehr genaue Übereinstimmung mit der Strahlertemperatur festgestellt, wodurch gezeigt ist, dass die Quarzglaskompensation gut funktioniert.

Die Messung der Oberflächentemperatur mittels Infrarotthermografie erfordert die Kenntnis des Oberflächenemissionsgrades ϵ der Probe. Prinzipiell kann dies erfolgen, indem die Probe in thermisches Gleichgewicht gebracht wird. In diesem Fall stellt sich eine homogene Temperaturverteilung im Partikel ein, sodass für die Oberflächentemperatur T_s und für eine Temperatur an beliebiger Position im Material („Bulk“), T_B , gilt:

$$T_s = T_B \quad (4.1)$$

Wird nun T_B mit einem Thermoelement im Partikel gemessen, so muss der angezeigte Wert mit dem von der IR-Kamera angezeigten Wert übereinstimmen. Daher wird der ϵ -Parameter in der IR-Kamera bei bekannter Umgebungstemperatur so lange variiert, bis Gleichung (4.1) erfüllt ist.

Beim vorliegenden Versuchsaufbau stößt man bei der Messung der Strahlungsintensitäten auf verschiedene Herausforderungen. Einerseits führen die in Kapitel 4.1 beschriebenen Messöffnungen (optische Zugänge) zu Wärmeverlusten, die über die Umfangskoordinate verteilt sind. Dadurch entsteht auch im Zustand des thermischen Gleichgewichts ein inhomogenes Temperaturfeld auf der Partikeloberfläche. Andererseits bedingt der geometrische Aufbau des Ofens mit zwei separaten Heizzonen eine ungleichmäßige axiale Temperaturverteilung im Heizrohr, sodass die tatsächliche Wandtemperatur in Probennähe nicht präzise bekannt ist. Dies wirkt sich aufgrund der Reflektivität ρ des grauen Probekörpers auf die Genauigkeit der Temperaturmessung aus. Weiterhin kann sich der Emissionsgrad der Oberfläche bei der Reaktion von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ zu $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ ändern. Als letzter Punkt kann angeführt werden, dass die Rekarbonisation unter CO_2 durchgeführt wird, welches - wie in Kapitel 3.3.3 erklärt - Absorptionsbanden im untersuchten Wellenlängenbereich aufweist. Dies beeinflusst das Infrarotsignal. Die genannten Effekte führen zu einer Verringerung der Genauigkeit und zu Einschränkungen der Interpretierbarkeit der gemessenen Oberflächentemperaturen. Unabhängig davon werden aber Tendenzen und Änderungsraten korrekt abgebildet. Dies ermöglicht die Analyse des Reaktionsverlaufs, insbesondere bei gleichzeitiger Auswertung der Partikelinnentemperatur.

Wie zuvor erwähnt, wurde die Emissionsgradbestimmung von $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ durch den Abgleich von gemessener Kerntemperatur und Oberflächentemperatur am sich im thermischen Gleichgewicht befindlichen Partikel durchgeführt. Es ist sinnvoll ϵ_{carb} statt ϵ_{calc} als

Einstellungsparameter der Kamera zu wählen, da die Oberfläche der Vollbrand-Probe sehr schnell rekarbonisieren wird. Dadurch ist ein Fehler allenfalls während der ersten Minuten der Messung zu erwarten. Die Absorption des CO_2 wurde softwareseitig durch Angabe eines effektiven Extinktionskoeffizienten für den betreffenden Wellenlängenbereich. Die effektive Umgebungstemperatur wurde mit der Solltemperatur des Ofens identifiziert. Die Ungleichverteilung der Oberflächentemperatur wurde kompensiert, indem das angezeigte Temperaturmaximum als wahrer Wert angenommen wurde, da dieser am geringsten durch die Inhomogenitäten der Randbedingungen gestört ist. Dies stellt keinen Widerspruch zur Mittelwerteigenschaft der Laplace-Gleichung

$$\nabla^2 T = 0 \quad (4.2)$$

dar, welcher besagt, dass sowohl Maximum als auch Minimum der stationären Temperaturverteilung eines Körpers ohne Wärmequellen an der Oberfläche angenommen werden. Aufgrund der Tatsache, dass nicht die gesamte Probenoberfläche im Sichtkanalquerschnitt liegt (Probendurchmesser: ca. 40 mm, Kanalhöhe: 16 mm), ist davon auszugehen, dass es Bereiche gibt, die eine noch höhere Temperatur aufweisen als das angezeigte Maximum. Effekte der Oberflächenkrümmung wurden in erster Näherung vernachlässigt. Die Einstelltemperaturen des Ofens wurden im Bereich $[750, 850]^\circ\text{C}$ variiert. Unter diesen Bedingungen ergibt sich:

$$\epsilon_{carb} = 0.7 \quad (4.3)$$

4.3 Probenvorbereitung

Zu Beginn aller Einzelartikelexperimente werden Proben aus Rohdolomit gefertigt. Hierfür wird bis auf eine Ausnahme Dolomit der Firma Köhler Kalk verwendet. Als Probengeometrie wird eine Kugelform mit einem Durchmesser von 40 mm angestrebt. Da die Fertigung von Kugeln aus Gestein sehr zeitaufwendig ist, stellt die finale Probengeometrie einen Kompromiss zwischen Formgenauigkeit und Fertigungsaufwand dar. Dies führt dazu, dass die Probenkörper am ehesten als dreiaxige Ellipsoide mit den Hauptachsen a, b, c beschrieben werden können. Die Hauptachsendurchmesser weisen erfahrungsgemäß die Toleranzen

$$d'_a, d'_b, d'_c = 40 \pm 1.5 \text{ mm} \quad (4.4)$$

auf. Nach Bestimmung der Kugelmaße wird das Partikel gewogen, um die Dichte sowie die Menge an aktivem CO_2 zu bestimmen, die zur Umsatzberechnung benötigt wird.

4.4 Rekarbonisationsdynamik mit Erfassung der Oberflächentemperatur

Bei diesen Messkampagnen wird der Probenkörper mit einer langen Haltekonstruktion in den Sichtkanalquerschnitt gehängt. Zur Erfassung der Bulk-Temperatur T_B wird ein Thermoelement in einer Tiefe von 10 mm im Probenkörper positioniert. Anschließend wird das Partikel im Rohrofen bei eingestellter Ofentemperatur $T_{set} = 950^\circ\text{C}$ in reiner Stickstoffatmosphäre voll gebrannt. Abbildung 4.2 zeigt den Versuchsaufbau schematisch. Die Zersetzung des CaCO_3 wird jeweils bis zum gewünschten Zersetzungsgrad X_{calc} durchgeführt. Erfasst werden Massenänderung, Bulk-Temperatur und Oberflächentemperatur. Aus früheren Messungen ist bekannt, dass für die Massenanteile des an MgO bzw. CaO gebundenen CO_2 im Rohdolomit mit exzellenter Genauigkeit $w_{\text{CO}_2}^{\text{Mg}} = 0.23$ und $w_{\text{CO}_2}^{\text{Ca}} = 0.25$

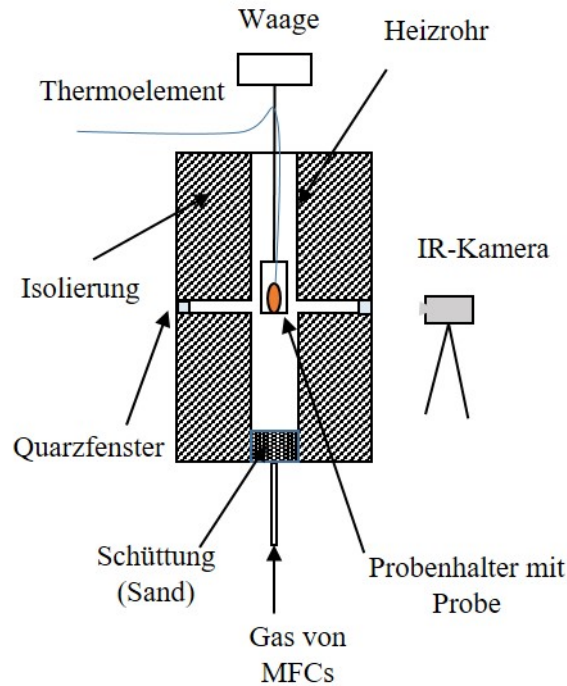


Abbildung 4.2: Prinzipieller Versuchsaufbau bei Einzelpartikelmessungen mit Erfassung der Oberflächentemperatur.

gilt. Es wird daher auf eine zweistufige Kalzination, bestehend aus MgCO_3 -Zersetzung unter CO_2 und CaCO_3 -Zersetzung unter N_2 bei wesentlich höherer Ofentemperatur, zugunsten eines schnelleren Versuchsablaufs verzichtet. Anschließend wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen, um thermischen Drift bei der Prozesswaage auszuschließen. Für die Durchführung des eigentlichen Rekarbonisationsexperiments wird die Probe nach dem Wägen erneut in den Ofen eingehängt. Die anschließenden Versuche lassen sich in zwei verschiedene Versuchskampagnen einteilen. Zum einen die Kampagne unter konstanter Ofentemperatur, bei der die Rekarbonisation durch den Wechsel des Gasstroms von Stickstoff auf CO_2 ausgelöst wird. Und zum anderen die Kampagne unter konstantem CO_2 Gasstrom mit kontinuierlich steigender Ofentemperatur. In diesem Fall startet die Rekarbonisation beim Erreichen der Gleichgewichtstemperatur.

4.4.1 Experimente bei konstanter Ofentemperatur

4.4.1.1 Versuchsdurchführung

Bei diesen Experimenten wird zu Versuchsbeginn die gewünschte Ofentemperatur eingestellt und die Probe in einem Stickstoffstrom von $9\text{ l}_n/\text{min}$ bis zu annähernder Temperaturkonstanz von 750 und 800°C (vgl. Tabelle 4.1) aufgeheizt. Anschließend wird auf einen CO_2 -Volumenstrom von $17.2\text{ l}_n/\text{min}$ umgeschaltet. Es kann leicht gezeigt werden, dass selbst unter den ungünstigsten fluiddynamischen Umständen der Gasaustausch sehr schnell ist und somit die CO_2 -Konzentration im Reaktor über nahezu die gesamte Reaktionsdauer konstant bleibt. Die stationäre CO_2 -Konzentration im Querschnitt der Probe erreicht nicht 100% , sondern 92% , da aufgrund von starken Dichteunterschieden Außenluft gegen die Strömungsrichtung oben in den Ofen eindringt.

Die experimentellen Parameter der in der Versuchskampagne untersuchten Proben zeigt Tabelle 4.1. Die Parameter M_0 und ρ_0 bezeichnen die Masse und Dichte des Rohdolomits.

Tabelle 4.1: Physikalische Parameter der in Kapitel 4.4.1 untersuchten Proben.

Probennummer	M_0 in g	ρ_0 in kg/m ³	$\bar{d}$ in mm	X_{calc}	T_{set} in °C
1	96	2794	40.2	[1] (0.85)	800
2	93.1	2703	40.4	[1] (0.99)	750
3	108.2	3142	40.4	[0.5] (0.48)	750

Sie sind jeweils charakteristisch für die Masse des aktiven CO₂ und die Porosität der Probe. Offensichtlich weist Probe 3 eine unterdurchschnittliche Porosität auf. Die Dichte liegt dennoch im Erfahrungsbereich. Die Abweichung zur Dichte der Probe 2 beträgt 16 %, was für ein Naturmaterial nicht ungewöhnlich ist. $\bar{d}$ ist der Durchmesser der volumengleichen Kugel (vgl. Kapitel 4.3). Der Parameter X_{calc} steht für den Kalzinationsgrad, also den Umsatz der dem Versuch vorhergehenden Umsetzung von MgO · CaCO₃ zu MgO · CaO. Dieser beschreibt, wie viel CO₂ während der Rekarbonisationsreaktion maximal aufgenommen werden kann und stellt somit eine obere Schranke für den Umsatz dieser Reaktion dar.

Die Werte in eckigen Klammern sind als Kategorisierung zu verstehen. Da ein Einfluss von X_{calc} auf die Reaktionsgeschwindigkeit vermutet wird, ist es zweckmäßig Proben mit hohem Wert ($X_{calc} \approx 1$), mit denen mit kleinem Wert zu vergleichen ($X_{calc} \approx 0.5$). Die tatsächlichen Werte sind in runden Klammern angegeben.

Gelegentlich kommt es vor, dass sich die Kalzinationsgeschwindigkeit bei unveränderten Randbedingungen bereits ab $X_{calc} = 0.7$ extrem verlangsamt (Vergleiche dazu Kapitel 3.6, Kugel 2). Dies könnte morphologische Ursachen haben oder auf eine leicht abweichende chemische Zusammensetzung zurückzuführen sein. In jedem Fall ist dieses Verhalten physikalisch gleichbedeutend mit dem Erreichen des maximalen Umsatzes von $X_{calc} = 1$. Bei Probe 1 ist dies ab $X_{calc} = 0.85$ der Fall. Aus diesem Grund und auch weil dieser Wert nicht zu stark von 1 abweicht, wird die Probe trotzdem zur Kategorie $X_{calc} = [1]$ gezählt. Bei Probe 3 hingegen wurde die Kalzination gezielt bei $X_{calc} = 0.48$ gestoppt. Schließlich gibt T_{set} die initial, eingestellte Ofentemperatur an. Im Folgenden werden die Ergebnisse qualitativ diskutiert.

4.4.1.2 Ergebnisse - Überblick

Bevor der Einfluss der Messgrößen Ofentemperatur und Kalzinationsgrad ausführlich diskutiert wird, zeigen Abbildungen 4.3, 4.4 und 4.5 den zeitlichen Verlauf der Messgrößen Umsatz, Bulk-Temperatur (Materialtemperatur in 10 mm Tiefe) und Oberflächentemperatur als Funktion der Zeit. Den Temperaturen der jeweiligen Probe sind dabei bestimmte Farben zugewiesen (P1: magenta, P2: orange, P3: grau). Dabei wird die Bulk-Temperatur immer durchgezogen und die Oberflächentemperatur gestrichelt mit „x“-Marker dargestellt wird. Der Umsatz hat in jeder Abbildung die Farbe blau. Die Zeitachse ist in den Achsen derart verschoben, dass der Moment der Gasumschaltung von N₂ auf CO₂ exakt in Minute 0 stattfindet. Vorher sind sowohl Masse als auch Temperatur weitgehend konstant, wobei die Oberflächentemperatur bei allen Proben leicht oberhalb der Materialtemperatur angezeigt wird. Dies ist nicht notwendigerweise ein Widerspruch zum thermischen Gleichgewicht, da, wie im Kapitel 4.2 erwähnt, die Kalibrierung der IR-Kamera für MgO · CaCO₃ stattfindet. Im Einklang mit dem bekannten Shrinking-Core-Verlauf der Kalzination [15] besteht die Oberfläche der Proben vor Beginn der Rekarbonisation ausschließlich aus MgO · CaO, welches einen von MgO · CaCO₃ abweichenden Emissionsgrad besitzen kann. Dagegen ist die Oberfläche am Ende der Messung vermutlich vollständig rekarbonisiert, sodass die

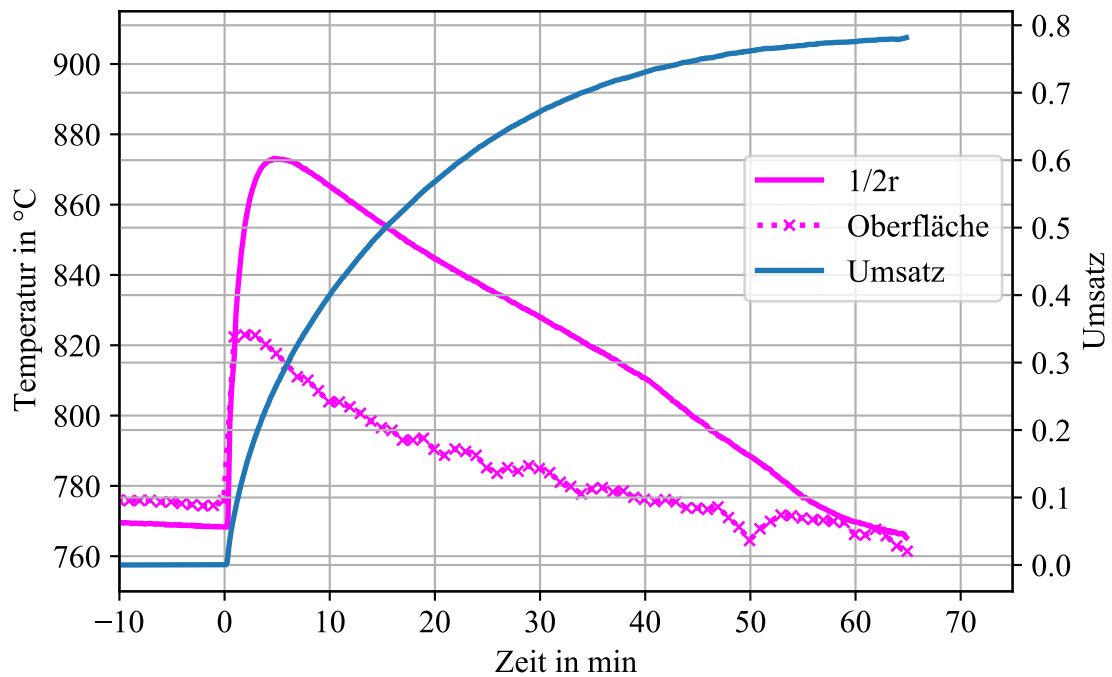


Abbildung 4.3: Zeitlicher Verlauf der Messgrößen Umsatz, Materialtemperatur in 10 mm Tiefe ($1/2r$) und Oberflächentemperatur für Probe 1 aus Kapitel 4.4.1

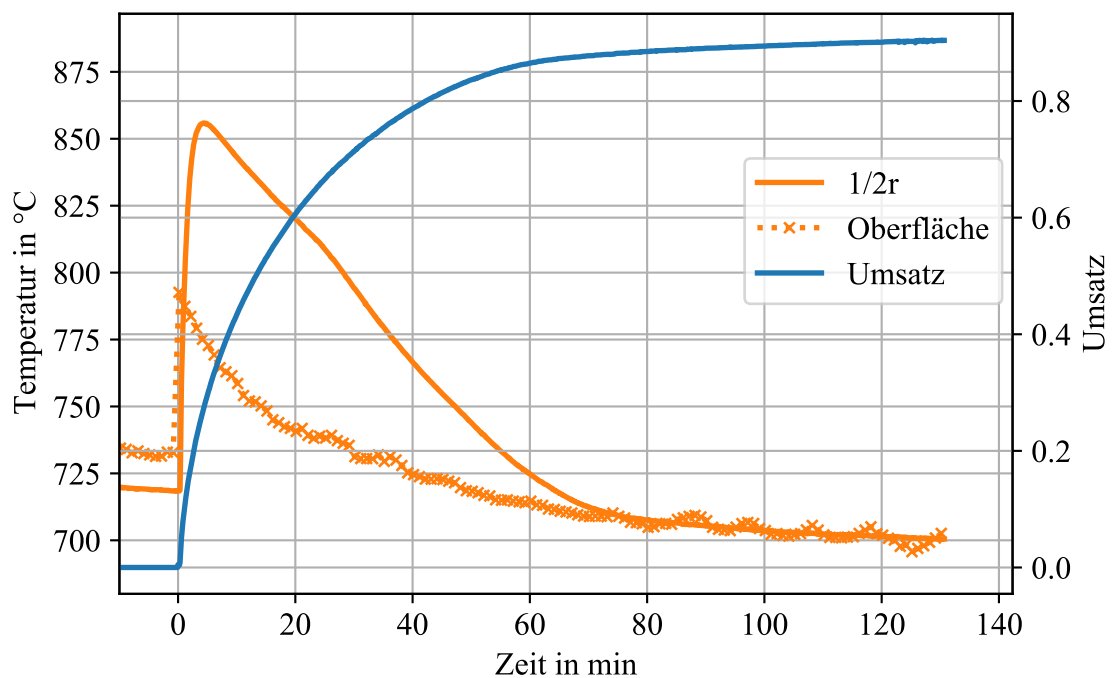


Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf der Messgrößen Umsatz, Materialtemperatur in 10 mm Tiefe ($1/2r$) und Oberflächentemperatur für Probe 2 aus Kapitel 4.4.1

angezeigten Oberflächen- und Bulk-temperatur weitestgehend übereinstimmen. Der Reaktionsbeginn ist mit einem starken Anstieg des Umsatzes und der Temperaturen verbunden. Die Maxima der Bulk-temperaturen werden etwas später erreicht als die der Oberflächentemperaturen. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion tendenziell an der Oberfläche beginnt, sodass die Reaktionswärme erst durch das Material durchgeleitet

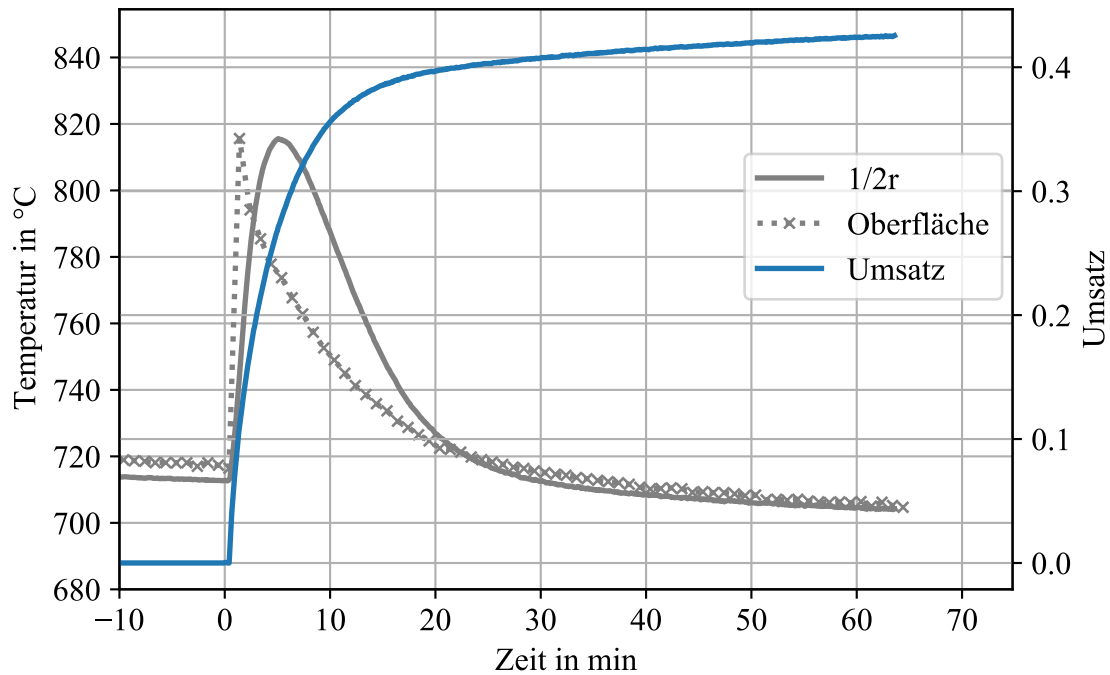


Abbildung 4.5: Zeitlicher Verlauf der Messgrößen Umsatz, Materialtemperatur in 10 mm Tiefe ($1/2r$) und Oberflächentemperatur für Probe 3 aus Kapitel 4.4.1

werden muss. Andererseits ist die erreichte Temperatur an der Oberfläche für die voll kalzierten Proben P1 und P2 (Abbildungen 4.3, 4.4) beträchtlich niedriger als die im Inneren erreichte Temperatur. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten, da an der Oberfläche Wärme durch Strahlung abgegeben wird. Bei der teilkalzierten Probe P3 (Abbildung 4.5) ist die maximale erreichte Temperatur an der Oberfläche und im Material annähernd gleich groß, wofür es auch eine plausible Erklärung gibt.

Der Umsatz, bei dem die Materialtemperatur am höchsten ist, ist bei allen Proben annähernd 0.25, was auf einen ähnlichen Reaktionsmechanismus hindeutet. Im weiteren Verlauf nähert sich der Umsatz asymptotisch der Rekarbonisationsgrenze während die Temperaturen aller Proben monoton abnehmen. Dabei nähern sich Oberflächen- und Materialtemperatur immer weiter an und stimmen bei abgeklungener Reaktionsrate überein.

4.4.1.3 Ergebnisse - Parametereinfluss

Nach der allgemeinen Beschreibung der Messergebnisse wird im Folgenden der Einfluss der variierten Parameter diskutiert. Hierzu vergleichen die Abbildungen 4.6, 4.7 und 4.8 die Verläufe der Messgrößen aller 3 untersuchten Proben miteinander. Zwecks eindeutiger Kurvenzuordnung wird bei diesen Vergleichsabbildungen der Umsatz (sowie dessen Ableitung) immer in derselben Farbe dargestellt wie die Temperatur der jeweiligen Probe. Die Umsatzverläufe in Abbildung 4.6 zeigen alle ein ähnliches Muster. Die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt hin zu höheren Umsätzen deutlich ab. Dabei liegen die Profile bis zu einem Umsatz von etwa 0.2 praktisch übereinander. Im weiteren Verlauf der Reaktion sinkt die Umsatzrate der Probe 3 ab etwa $X = 0.3$ sehr schnell und der Umsatz steigt nicht mehr über 42.5%. An diesem Punkt ist die Rekarbonisationsgrenze erreicht, da der vorher vorliegende Kalzinationsgrad dieser Probe bei $X_{calc} = 0.48$ lag. Anders verhält es sich bei den Proben 1 und 2. Hier verlaufen die Reaktionen über die meiste Zeit bis hin zur Rekarbonisationsgrenze nahezu parallel, wobei der Verlauf von P1 etwas flacher ist.

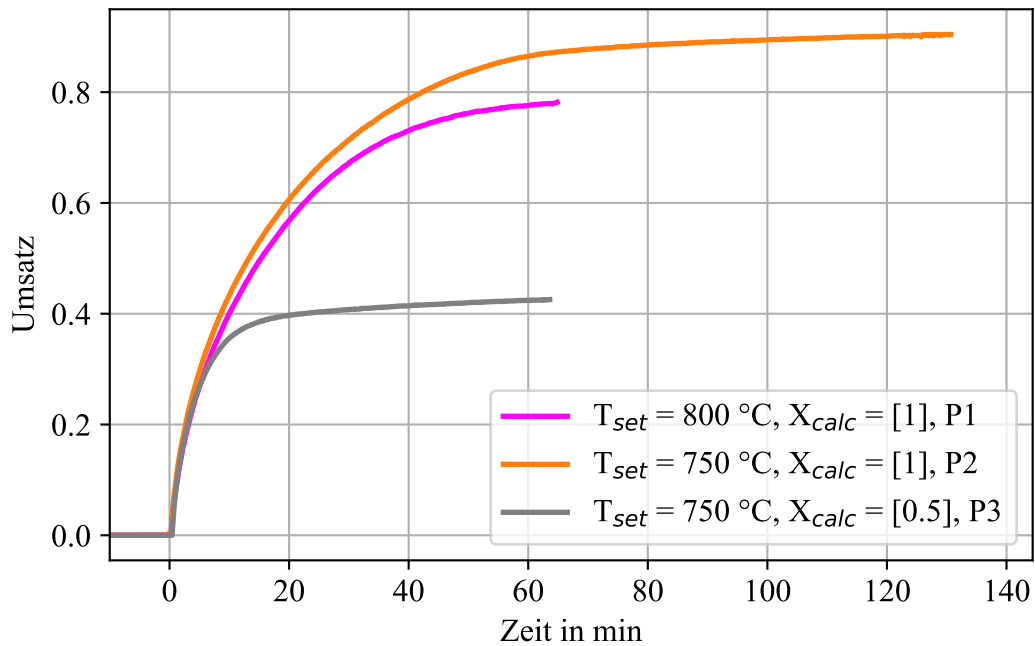


Abbildung 4.6: Vergleich der zeitlichen Verläufe des Umsatzes für Experimente aus Kapitel 4.4.1.

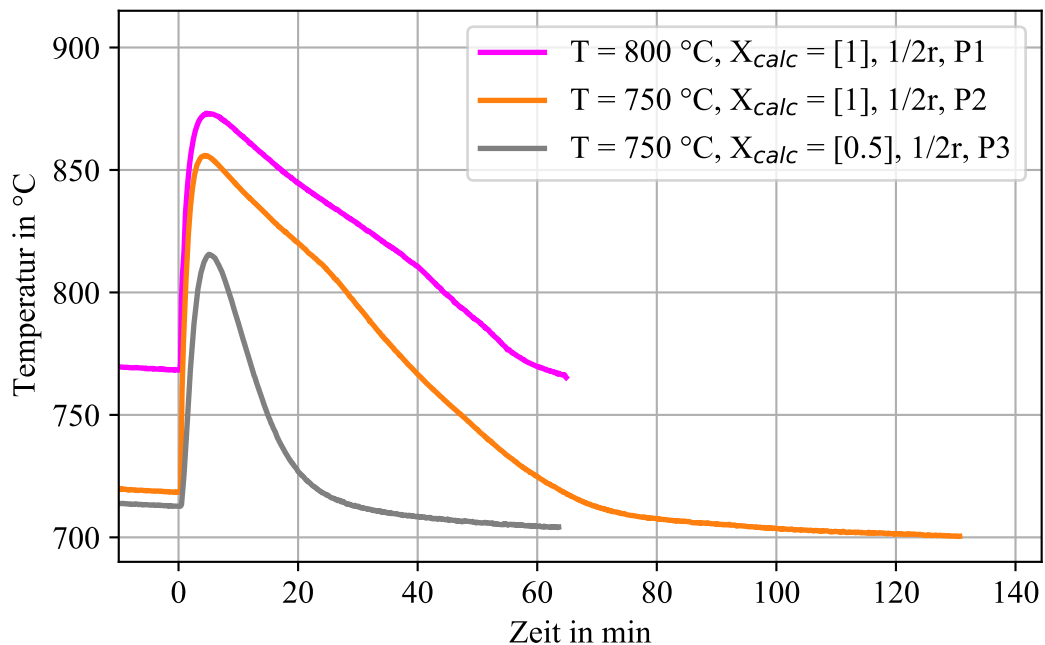


Abbildung 4.7: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Materialtemperaturen in 10 mm Tiefe für Experimente aus Kapitel 4.4.1.

Einen scharfen Punkt wie bei P3, ab dem die Geschwindigkeit deutlich langsamer wird, gibt es jedoch nicht.

Die Temperaturverläufe zeigen ebenfalls ein charakteristisches Verhalten. Vor der Reaktion sind sie nahezu konstant. P1 unterscheidet sich von P2 und P3 um etwa 50 K, was der Differenz der eingestellten Ofentemperaturen entspricht. Hierbei liegt die Temperatur von P3 leicht unter der von P2, was auf eine extrem langsam ablaufende endotherme

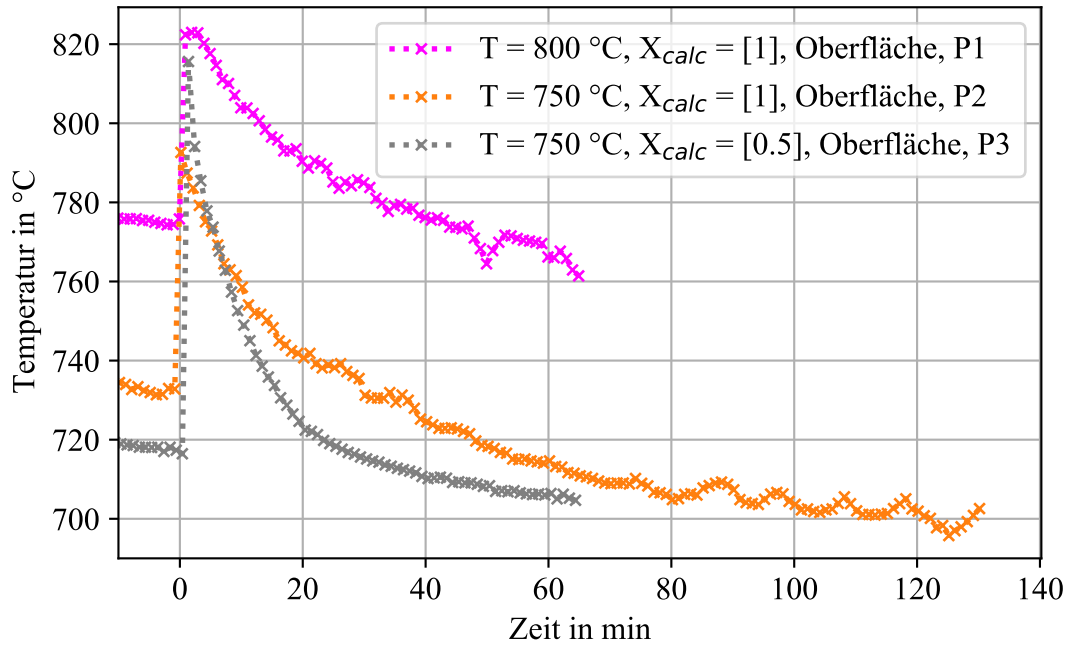


Abbildung 4.8: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Oberflächentemperaturen für Experimente aus Kapitel 4.4.1.

Kalzination hindeuten würde, die aufgrund der Unvollständigkeit des vorherigen Kalzinationsschrittes nur bei P3 möglich ist ($X_{calc} = [0.5]$). Unmittelbar nach dem Umschalten auf die Rekarbonisation bei Minute 0, kommt es zu einem starken Temperaturanstieg sowohl der Material- als auch der Oberflächentemperatur. Dieser ist natürlich auf das Einsetzen der exothermen Reaktion zurückzuführen. Im Material erreichen Proben 1 und 2 deutlich höhere Temperaturen (873 bzw. 856 °C) als Probe 3 (816 °C). An der Oberfläche liegt eine andere Situation vor. Am höchsten ist wiederum der Wert von P1 mit 823 °C gefolgt von P3 mit 816 °C. Dagegen ist die maximal erreichte Temperatur von P2 mit 793 °C deutlich geringer. Danach kommt es zum Abfall beider Temperaturen, was mit der beobachteten Abnahme der Reaktionsrate bei steigendem Umsatz zu erklären ist. In diesem Abkühlbereich unterscheiden sich die qualitativen Verläufe von P1 und P2 deutlich von P3. Bei ersteren klingen die Temperaturen nahezu parallel ab, wobei die Abklingrate für P2 aufgrund der niedrigeren Ofentemperatur etwas schneller ist. Die Kerntemperaturen scheinen einer in etwa linearen Funktion der Zeit zu folgen, während die Oberflächentemperaturen exponentiell abfallen. Offensichtlich ist dort der Einfluss der Reaktion geringer als im Material, sodass das Profil an eine gewöhnliche Abkühlkurve erinnert. Bei P3 hingegen fallen beide Temperaturen exponentiell ab, was auf einen prinzipiell geringeren Einfluss der Reaktion auch im Partikelinneren hindeutet. Dies deutet darauf hin, dass der initiale Kalzinationsgrad X_{calc} einen signifikanten Einfluss auf die Dynamik der Rekarbonisationsreaktion hat. Am Ende der Rekarbonisation haben sowohl Oberflächen- als auch Materialtemperatur von P2 und P3 nahezu den gleichen Wert und die erwartete Abweichung von 50 K zu P1.

Zur weiteren Diskussion der Temperaturverläufe ist es sinnvoll, den Einfluss der Ofentemperatur und anderer möglicher Asymmetrien, wie zum Beispiel die unzureichende Kenntnis des Emissionsgrades, zu eliminieren. Dazu wird anstatt der absoluten Temperatur der Temperaturhub

$$\Delta_H T(t) = T(t) - T(t = 0 \text{ min}) \quad (4.5)$$

betrachtet. Dies erlaubt einen generelleren Vergleich der einzelnen Proben. Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen den Temperaturhub im Material und an der Oberfläche als Funktion der Zeit. Betrachtet man zuerst die Materialtemperatur, so fällt auf, dass der stärkste Temperaturhub mit 137 K bei P2 auftritt. Dagegen ist der Hub bei P1 und P3 ungefähr gleich groß (105 bzw. 103 K). Der Unterschied zwischen P1 und P2 ist leicht zu erklären, da sich P1 aufgrund der höheren Ofentemperatur deutlich näher am Gleichgewichtspunkt bei 891 °C befindet. Die Spitzentemperatur dieser Probe liegt mit 873 °C nur noch 18 K unterhalb der Gleichgewichtstemperatur, an der die Reaktion zum Erliegen kommt. Der Temperaturhub ist damit nach oben hin begrenzt. Da die Anfangstemperatur von P2 deutlich unterhalb der von P1 liegt, kann auch der Temperaturhub höher sein. Der geringere Temperaturhub im Material von P3 im Vergleich zu P2 könnte dagegen auf eine höhere Wärmekapazität des Karbonatkerns von P3 zurückzuführen sein. Im Karbonatkern ist sowohl die Masse/Dichte des Partikels als auch die spezifische Wärmekapazität deutlich höher als im Kalziumoxid (vgl. Kapitel 3.3.1). Interessanterweise zeigt der Temperaturhub

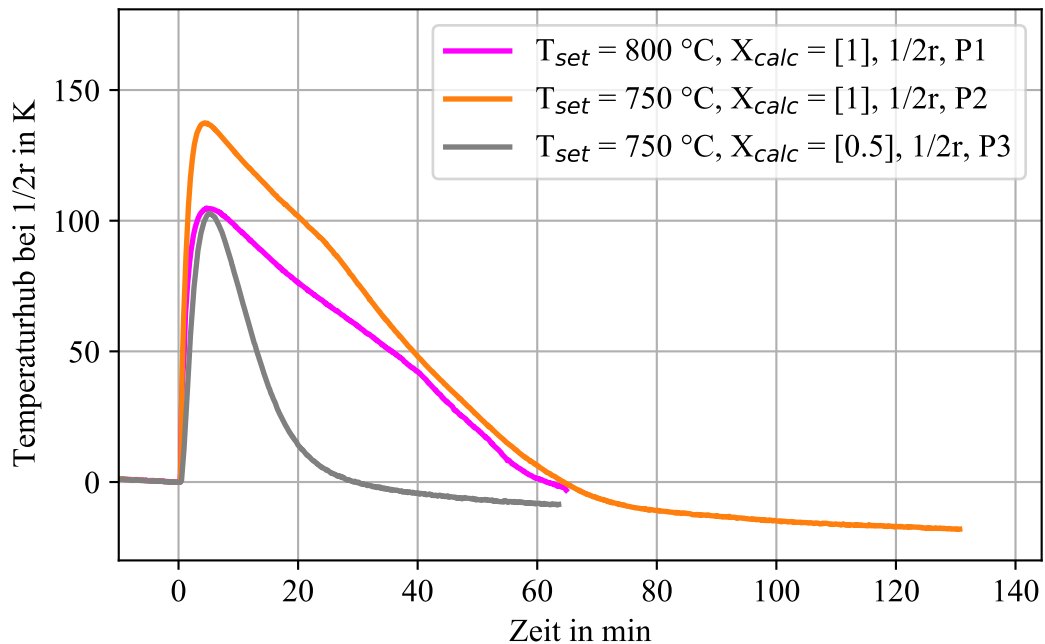


Abbildung 4.9: Vergleich der zeitlichen Verläufe des Temperaturhubs gemäß Gleichung 4.5 im Material in 10 mm Tiefe für Experimente aus Kapitel 4.4.1.

an der Oberfläche aber eine andere Tendenz. Dieser ist nämlich mit 99 K ausgerechnet bei P3 am höchsten. P1 und P2 liegen dicht beieinander mit jeweils 47 und 60 K. Dass P1 einen geringeren Temperaturhub als P2 zeigt, kann wiederum dadurch erklärt werden, dass die exotherme Reaktion aufgrund der Nähe zum chemischen Gleichgewicht stärker gebremst wird, was sich in einem niedrigeren Temperaturhub niederschlägt. Unklar dagegen bleibt der deutlich stärker ausgeprägte Temperaturhub von P3. Dies ist möglicherweise ein Effekt der Teilkalzination, der durch nähere Untersuchungen aufgeklärt werden muss. Zum Abschluss und zur Zusammenfassung der qualitativen Diskussion der Temperaturprofile zeigt Tabelle 4.2 die beobachteten Maxima der Absoluttemperaturen sowie des Temperaturhubs für die Proben 1 bis 3.

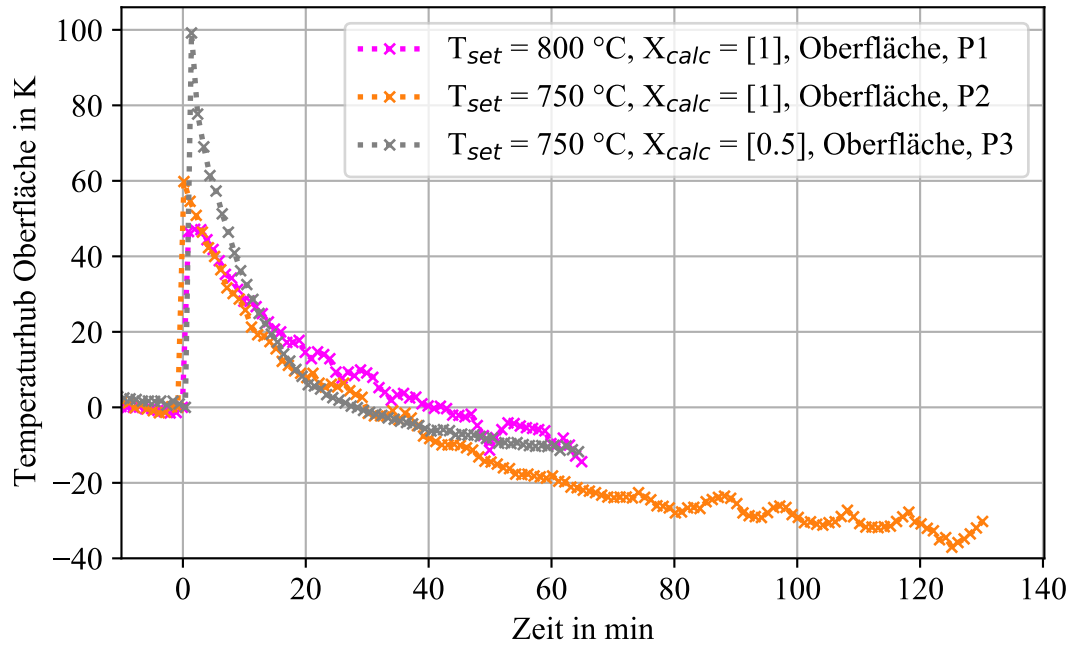


Abbildung 4.10: Vergleich der zeitlichen Verläufe Temperaturhubs gemäß Gleichung 4.5 an der Oberfläche für Experimente aus Kapitel 4.4.1.

Tabelle 4.2: Vergleich der maximalen Absoluttemperaturen und des maximalen Temperaturhubs im Material in einer Tiefe von 10 mm und an der Probenoberfläche für Experimente aus Kapitel 4.4.1.

Probe	$T_{B,max}$ in °C	$T_{surf,max}$ in °C	$\Delta_H T_{B,max}$ in K	$\Delta_H T_{surf,max}$ in K
1	873	823	105	47
2	856	793	137	60
3	816	816	103	99

4.4.1.4 Ergebnisse - Änderungsraten

Nach der Diskussion der Messgrößen Umsatz, Material- und Oberflächentemperatur soll als Nächstes auf deren zeitliche Änderung eingegangen werden. Hierzu werden die zeitliche Ableitung von Materialtemperatur und Umsatz mithilfe des Savitzky-Golay-Filters [17] bei einer Schrittweite von $5\text{ s} = 1/12\text{ min}$ und der Parameterkombination Fensterbreite $m = 15$, Polynomgrad $s = 3$ numerisch gebildet und gegen die Zeit aufgetragen. Der Filter hat gegenüber einfachen finiten Differenzen den Vorteil, dass neben der Bildung der Zeitableitung die Funktion auch geglättet wird, was das Rauschniveau wesentlich reduziert und dadurch die Auswertung signifikant erleichtert. Ein Nachteil ist, dass schnelle Änderungen und Unstetigkeitsstellen mit größeren Fehlern verbunden sind. Bei den Oberflächentemperaturen beträgt die Schrittweite dagegen 1 min, weshalb eine mit Glättung verbundene Ableitung einen zu starken Fehler im Bereich der Gasumschaltung verursachen würde. Aus diesem Grund wurde hier die Ableitung mittels rückwärts-finiten Differenzen 1. Ordnung (Differentialquotient) berechnet. Das Profil der Ableitung des Umsatzes, im Folgenden Reaktionsrate genannt, ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Wie auch schon in der Beschreibung zu Abbildung 4.6 qualitativ beobachtet, folgt die Reaktionsrate aller drei Proben bis etwa 4 min dem gleichen Verlauf. Unmittelbar nach der Umschaltung auf CO_2 folgt ein scharfer Anstieg der Rate. Das Maximum liegt für P1 bis P3 jeweils bei 0.114,

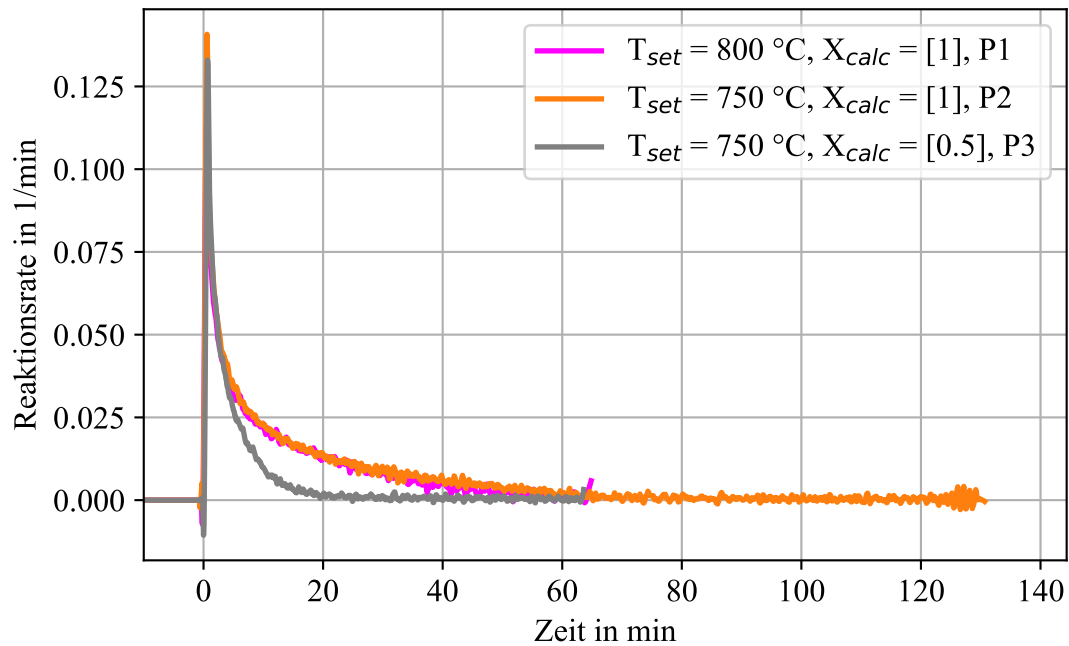


Abbildung 4.11: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Ableitung des Umsatzes (Reaktionsrate) für Experimente aus Kapitel 4.4.1.

0.141 und 0.133 min^{-1} . Diese Werte sind so zu verstehen, dass z.B. der Umsatz von P2 in 1 Minute um 14.1 % steigen würde, wenn die Reaktion mit der gleichen Geschwindigkeit voranschreiten würde. Es fällt auf, dass die Rekarbonisation bei niedriger Ofentemperatur (P2 und P3) tendenziell schneller startet als bei höherer (P1). Dies kann wieder eine Folge der größeren Entfernung vom Gleichgewichtspunkt sein. Wie oben erwähnt, sind diese Reaktionsraten bereits bei der Berechnung mit einem relativ breiten Datenfenster geglättet worden. Dies senkt die Aussagekraft der Absolutwerte, da der Anfang der Rekarbonisation ein sehr schneller Prozess ist, der zudem auch noch auf eine Unstetigkeitsstelle (Gaswechsel) folgt. Der steile Anstieg der Reaktionsrate mit einem extrem scharfen Maximum deckt sich jedoch bestens mit dem beobachteten scharfen Maximum der Temperatur in den Abbildungen 4.7 und 4.8, was die Aussagekraft der qualitativen Verläufe bestätigt.

Nach dem Durchlaufen des Maximums nehmen die Reaktionsraten exponentiell ab und liegen dabei praktisch übereinander. Die Reaktionen sind in diesem Bereich annähernd gleich schnell. Ab etwa 4 Minuten trennt sich der Graph für die Rate von Probe 3 von den anderen beiden und geht sehr schnell gegen 0. Dieses Verhalten hat sich in der Umsatz-Zeit-Darstellung von Abbildung 4.6 durch eine plötzliche Abflachung des Verlaufs von P3 ab einem Umsatz von etwa 30 % gezeigt. Die Raten von Probe 1 und 2 verlaufen dagegen bis zur jeweiligen Rekarbonisationsgrenze nahezu parallel, wobei die Umsatzrate von P1 immer etwas niedrigere Werte als die von P2 annimmt, was auf die höhere Ofentemperatur zurückzuführen ist. Diesem Phänomen entspricht der parallele Verlauf der Umsatz-Zeit-Funktion in Abbildung 4.6. Der Vorteil der Rate-Zeit-Darstellung gegenüber der Umsatz-Zeit-Darstellung ergibt sich daraus, dass der bremsende Effekt eines nicht-kalzinierten Kerns auf die Rekarbonisationsrate hier besonders deutlich wird. Es ist nämlich offensichtlich, dass sich Probe 3 ab Minute 4 grundsätzlich anders verhält als die Proben 1 und 2.

Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigen die Verläufe der zeitlichen Änderungen der Material- und Oberflächentemperaturen. In beiden ist ein sehr ähnliches Verhalten zu sehen. Die

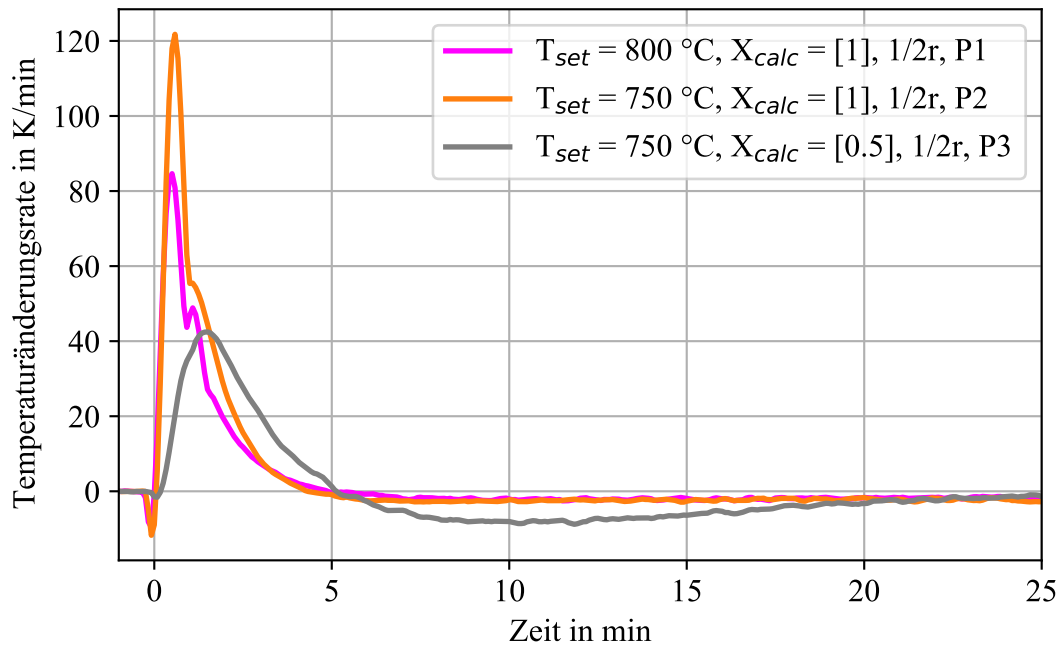


Abbildung 4.12: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Ableitung der Materialtemperatur in 10 mm Tiefe für Experimente aus Kapitel 4.4.1.

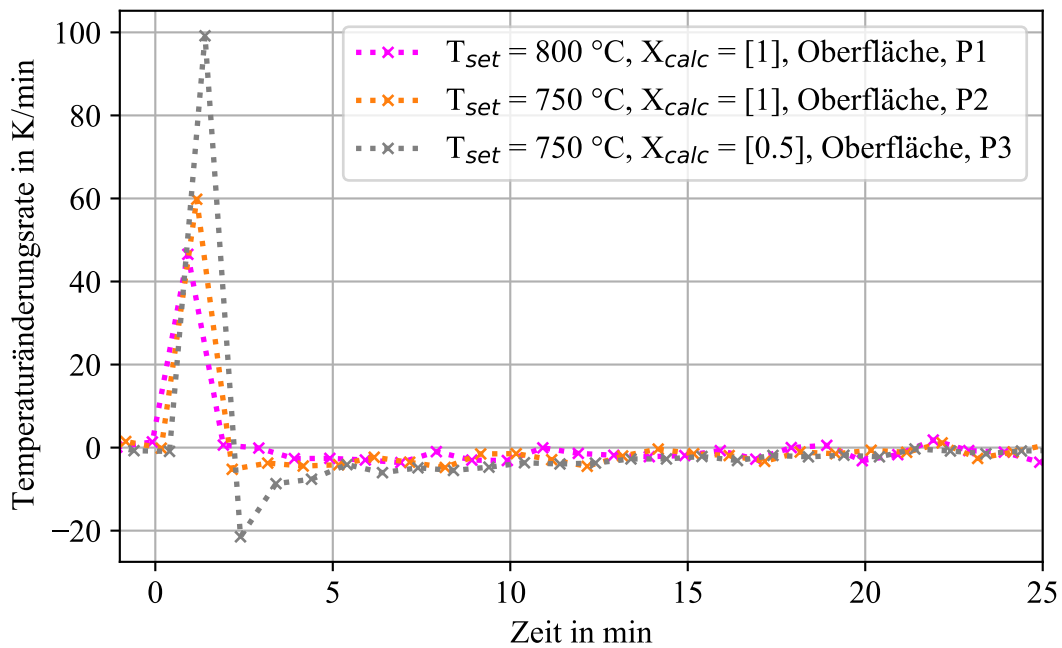


Abbildung 4.13: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Ableitung der Oberflächentemperatur für Experimente aus Kapitel 4.4.1.

Änderung der Materialtemperatur von P1 und P2 erreichen innerhalb der ersten Minute ein scharfes Maximum mit Werten von 85 bzw. 122 K/min. Das Maximum von P3 folgt deutlich verzögert. Es liegt mit 42 K/min deutlich niedriger als bei den beiden anderen Proben, verläuft dafür aber flacher. Die Absolutwerte sind, wie schon oben erwähnt, aufgrund der angewendeten Faltung mit Vorsicht zu betrachten. Allerdings passt das höhere Maximum der Temperaturänderungsrate von P2 im Vergleich zu P1 zur bereits erwähnten höheren

Umsatzrate bzw. zum größeren Abstand zur Gleichgewichtstemperatur. Das flachere Maximum von P3 ist hingegen charakteristisch für die langsamere Reaktion dieser Probe sowie die höhere Wärmekapazität des enthaltenen Karbonatkerns. Nach dem Durchlaufen des Maximums der Temperaturänderungsrate fällt diese bei allen Proben ab und geht etwa ab Minute 5 ins Negative. Ab hier kühlen sich die Proben ab, da die Reaktion aufgrund des größeren Umsatzes (ca. 25 %, vgl. Abbildung 4.6) und der verringerten Reaktionstriebkraft in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur weniger Wärme produziert als die Proben durch Wärmestrahlung verlieren. Dies ist auch der Punkt, ab dem sich das Verhalten von Probe 3 grundlegend von dem der Proben 1 und 2 unterscheidet (vgl. Abbildungen 4.6 und 4.11). Diese Abweichung zeigt sich auch im Verhalten der Temperaturänderungsrate. Während P1 und P2 mit einer relativ konstanten Rate (minimale Rate jeweils -3.3 bzw. -3.6 K/min) abkühlen, durchläuft die Kühlrate von P3 ein ausgeprägtes Minimum (-8.8 K/min) etwa zwischen Minute 8 und 12. Dies kommt daher, dass die Rate der exothermen Reaktion bei P3, wie bereits bei der Diskussion zu Abbildungen 4.6 und 4.11 gezeigt, ab einem Umsatz von etwa 25 % deutlich schneller abnimmt als bei P1 und P2. Die Wärmeverluste sind aber aufgrund einer ähnlichen Oberflächentemperatur (vgl. Abbildung 4.7) gleich denen der anderen Proben. Dies führt notwendigerweise zu einer schnelleren Abkühlung. Nach diesem Minimum nähert sich die Kühlrate von P3 schnell der 0. Die Profile von P2 und P3 folgen etwas verzögert. Allgemein beträgt die Änderungsrate von T_B ab Minute 25 nur noch wenige K/min, sodass dieser Bereich zwecks besserer Übersichtlichkeit in der Darstellung weggelassen wurde.

Bei den Änderungsraten der Oberflächentemperaturen ist die Situation sehr ähnlich, auch wenn die Absolutwerte aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten im Bereich der schnellen Reaktion mit Unsicherheiten behaftet sind. Auf ein scharfes Maximum der Rate folgt ein Abkühlbereich, in dem nur P3 ein ausgeprägtes Minimum (-20 K/min) durchläuft, was jedoch wesentlich früher auftritt als bei T_B (2.5 statt 10 min). Danach gehen alle Raten sukzessive gegen 0. Auch hier wurde der Bereich mit $t > 25$ min zwecks höherer Übersichtlichkeit weggelassen. Bemerkenswert ist jedoch, dass die höchste Änderungsrate mit 100 K/min bei P3 auftritt. Die Maxima für P2 und P3 sind dagegen ähnlich hoch (47 bzw. 60 K/min). Der etwas höhere Wert von P2 ist wiederum durch eine minimal höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Probe erklärbar.

4.4.1.5 Ergebnisse - Umsatzdarstellung

Bisher wurde der zeitliche Verlauf der Messgrößen und ihre zeitliche Ableitung stets als Funktion der Zeit dargestellt. Neben ihrer Natürlichkeit ist diese Darstellung besonders wichtig für die tatsächliche Reaktorauslegung, da sich aus ihr direkt die für eine bestimmte CO_2 -Abscheidung notwendige Reaktionszeit ergibt. Problematisch ist jedoch, dass keine direkte Aussage über den Reaktionsfortschritt (d.h. den Umsatz) getroffen wird. Diese Information ist allerdings zur Erklärung der bisher aufgezeigten Effekte entscheidend. Es ist klar, dass der Umsatz die Reaktionsrate direkt beeinflusst. Dies wird je nach Modell entweder über weniger zur Verfügung stehendes CaO, geringere verfügbare Oberfläche oder längere Diffusionswege erklärt. Die Rate der exothermen Reaktion ist als interne Wärmequelle wiederum maßgeblich für die Temperaturverteilung in der Probe verantwortlich. Damit entsteht eine Kopplung des Temperaturfeldes mit dem Umsatz. Eine genaue Betrachtung der Reaktionsrate sowie der Temperaturverläufe über den Umsatz ist daher zum genauen Verständnis des Reaktionsmechanismus unumgänglich. Abbildungen 4.14 und 4.14 zeigen den Temperaturhub (Gleichung (4.5)) für Material und Oberflächentemperatur als Funktion des Umsatzes. Prinzipiell sind die Verläufe in der Umsatz-Darstellung deutlich flacher als in der Zeit-Darstellung (siehe Abbildungen 4.9 und 4.9). Die Kurven

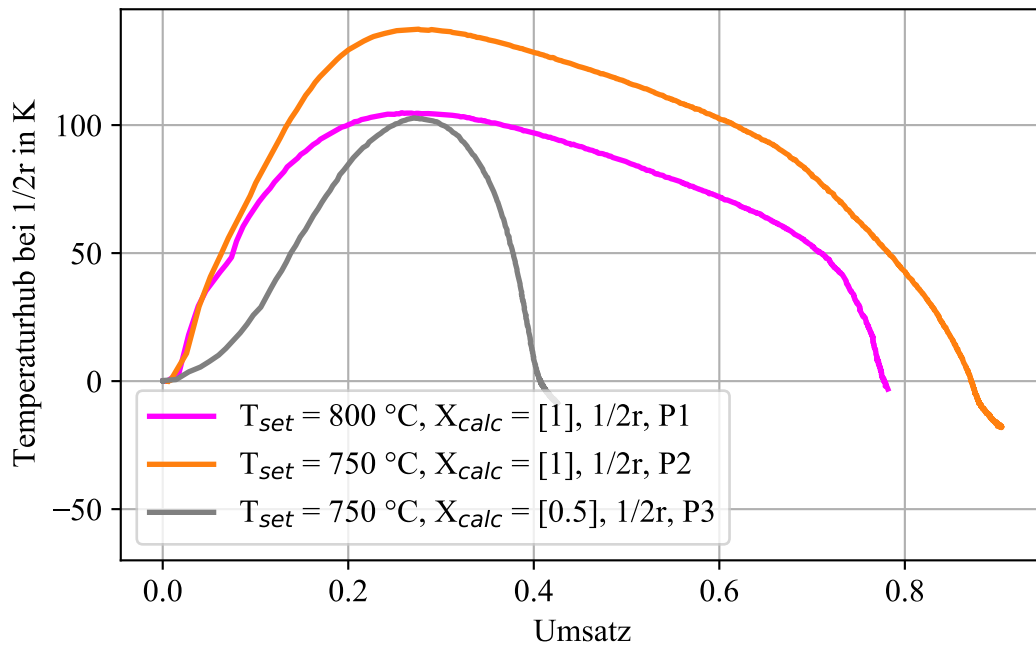


Abbildung 4.14: Vergleich der Verläufe des Temperaturhubs gemäß Gleichung 4.5 im Material in 10 mm Tiefe für Experimente aus Kapitel 4.4.1 als Funktion des Umsatzes.

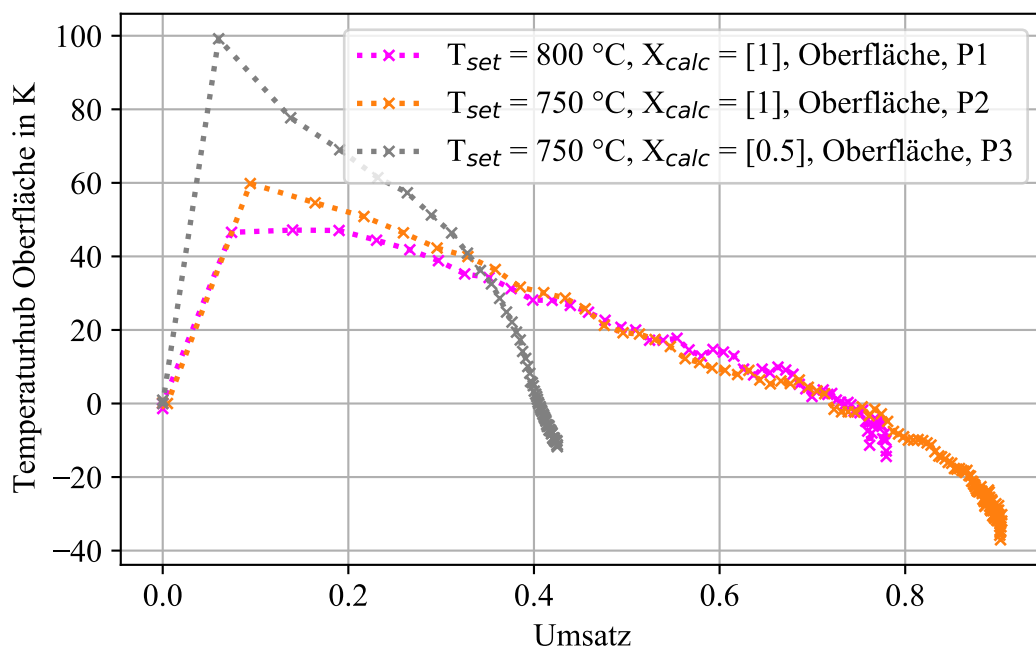


Abbildung 4.15: Vergleich der Verläufe des Temperaturhubs gemäß Gleichung 4.5 an der Oberfläche für Experimente aus Kapitel 4.4.1 als Funktion des Umsatzes.

für P1 und P2 verlaufen wie erwartet symmetrisch und liegen bis zu einem Umsatz von $X \approx 0.05$ sogar unmittelbar übereinander. Im weiteren Verlauf flachen beide der Graphen etwas ab, was bei P2 etwas stärker ausgeprägt ist. Das Maximum des Temperaturhubs und damit auch der Absoluttemperatur wird bei $X \approx 0.25$ durchlaufen. Im Weiteren folgt ein (bezüglich Umsatz) langsamer Temperaturabfall, welcher in der Nähe der Rekarbonisationsgrenze deutlich steiler wird. Der Verlauf von P3 weicht dagegen prinzipiell

ab. Hier wird bei $X \approx 0.05$ ein klarer Wendepunkt der Temperatur durchlaufen. Dieser ist bei den anderen Proben allenfalls zu erahnen. Dies könnte wieder durch die höhere Wärmekapazität des Karbonatkerns zu erklären sein. Das Maximum der Temperatur ist wesentlich schärfer als bei P1 und P2, fällt allerdings ebenfalls auf $X \approx 0.25$. Dies zeigt die besondere Bedeutung dieses Punktes. Nach dem Maximum folgt ein schneller Abfall der Temperatur (siehe ausgeprägtes Minimum der Temperaturänderungsrate in Abbildung 4.12). In diesem Bereich ist der Verlauf ähnlich dem von P1 und P2 in der Nähe von deren Rekarbonisationsgrenze ($X \approx 0.7$ bzw. $X \approx 0.8$). Dies erscheint sinnvoll, da sich P3 ab hier ebenfalls der Rekarbonisationsgrenze nähert. Bei der Oberflächentemperatur ist das Bild ähnlich. Hier wird das Temperaturmaximum bei allen Proben bei einem Umsatz zwischen 5 und 10 % erreicht, wobei das Maximum bei P2 und besonders bei P1 deutlich flacher ausfällt als bei P3. Aufgrund der geringen Datenmenge in diesem Bereich ist eine genaue Angabe nicht möglich. Es ist jedoch zweifellos, dass der Temperaturhub von P3 höher ausfällt, wobei die Temperatur dann aber auch deutlich schneller abfällt als bei P1 und P2. Wie schon in der Abbildung zuvor erinnert dieser Temperaturabfall an den Verlauf von P1 und P2 in der Nähe des Rekarbonisationslimits. Letztere zeigen zueinander wieder sehr ähnliche Verläufe und liegen zwischen $X \approx 0.35$ und $X \approx 0.75$, also der Rekarbonisationsgrenze von P1, praktisch übereinander. Diese Ähnlichkeit ist sogar deutlicher ausgeprägt als in der Zeit-Temperaturhub-Darstellung in Abbildung 4.10, was für einen sehr ähnlichen Reaktionsablauf dieser beiden Proben in diesem Bereich spricht. Bemerkenswerterweise liegen in Abbildung 4.10 die Profile von P1 und P2 kurz nach Durchlaufen des Maximums übereinander (bis $t \approx 10$ min) und entfernen sich für größere Zeiten wieder voneinander. Dies steht im scheinbaren Widerspruch zum eben beschriebenen, liegt aber daran, dass die Reaktion bei P2 ab einem Umsatz von etwa 25 % etwas schneller voranschreitet als bei P1, sodass die Proben zu jedem beliebigen Zeitpunkt danach bereits unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Dieser Informationsmangel der Zeit-Temperaturhub-Darstellung wird durch Übergang zur Umsatz-Temperaturhub-Darstellung umgangen, was sie zu einem geeigneteren Werkzeug für die folgende mechanistische Diskussion macht.

4.4.1.6 Ergebnisse - Empirische Modellierung der Umsatzrate

Abbildung 4.16 zeigt die Zeitableitung des Umsatzes (Reaktionsrate) als Funktion des Umsatzes. Allgemein beobachtet man bei allen Proben ein scharfes Maximum der Reaktionsrate bei niedrigen Umsätzen zwischen 5 und 8 %. Dieses deckt sich mit dem Maximum des Oberflächentemperaturhubs in Abbildung 4.15, was wiederum für einen Reaktionsbeginn unmittelbar an der Oberfläche spricht. Auf das Maximum folgt zuerst ein steiler Abfall, der sich jedoch schnell verlangsamt und schließlich bei P1 und P2 ab einem Umsatz von etwa 25 % bis zur Rekarbonisationsgrenze klar linear verläuft. Wie schon mehrfach in anderen Darstellungen beobachtet, liegen die Verläufe von P1 und P2 dabei praktisch parallel. Bei P3 findet man ebenfalls einen linearen Abfall bis zur Rekarbonisationsgrenze. Dieser ist allerdings deutlich steiler und beginnt bei etwa $X = 0.15$. Dieser lineare Verlauf ist eine sehr interessante Charakteristik der betrachteten Messungen, weil sie eine besonders einfache Beschreibung des Reaktionsverhaltens in der Zeitdomäne erlaubt. Um den Trend zu verdeutlichen, zeigen die Abbildungen 4.17, 4.18 und 4.19 den Verlauf der Reaktionsrate über den Umsatz jeweils für P1, P2 und P3 sowie eine lineare Anpassung an die Messdaten des interessierenden Bereichs. Gemäß Darstellungskonvention dieser Arbeit ist die Reaktionsrate in den Abbildungen jeweils blau dargestellt. Die lineare Anpassungsgleichung mit den Fitparametern c_1 und c_2 lautet:

$$\frac{dX}{dt} = c_1 - c_2 \cdot X \quad (4.6)$$

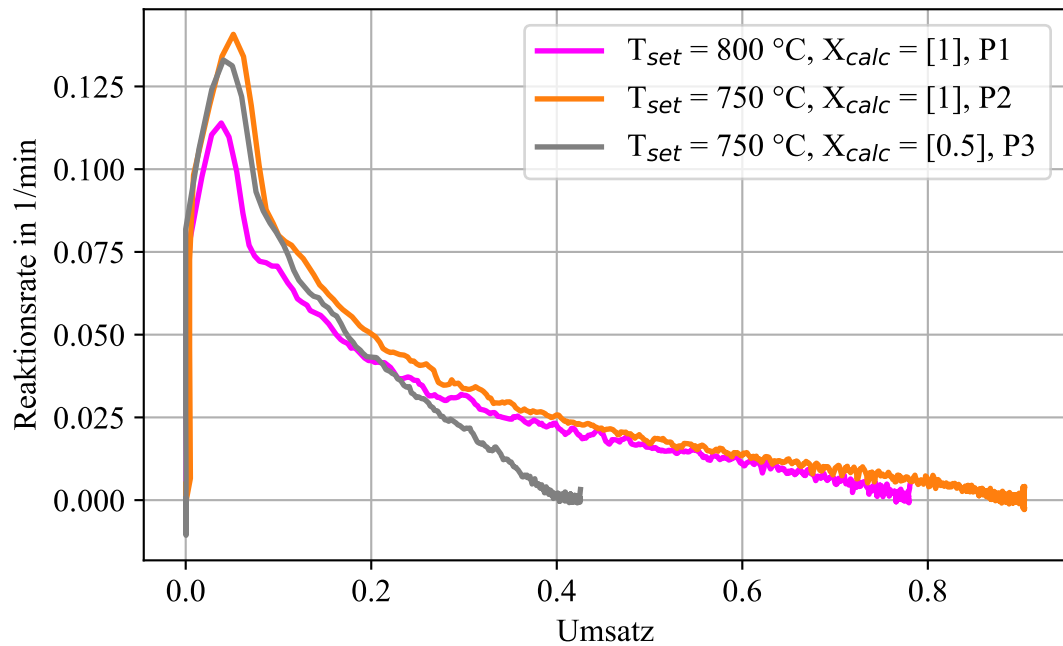


Abbildung 4.16: Vergleich der Verläufe der Zeitableitung des Umsatzes (Reaktionsrate) für Experimente aus Kapitel 4.4.1 als Funktion des Umsatzes.

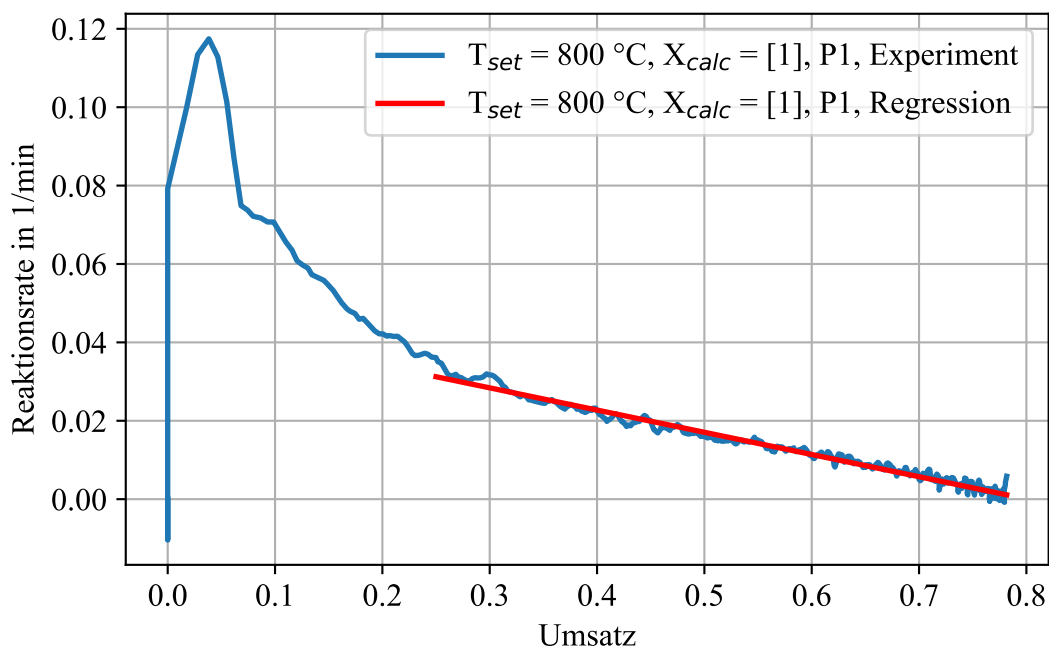


Abbildung 4.17: Verlauf der Zeitableitung des Umsatzes (Reaktionsrate) für Probe 1 von den Experimenten aus Kapitel 4.4.1 als Funktion des Umsatzes mit linearer Regressionsfunktion für hohe Umsätze.

Die Fitparameter sowie deren Varianzen und Kovarianz sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die Varianzen der Parameter c_1 und c_2 ergeben sich aus den allgemeinen Gleichungen für die Methode der kleinsten Quadrate. Die qualitativ hervorragende Übereinstimmung von Experiment und Anpassung wird durch die Varianzen bestätigt. Die Quadratwurzeln der Varianzen sind um 2 Größenordnungen kleiner als die jeweiligen optimalen Parameter,

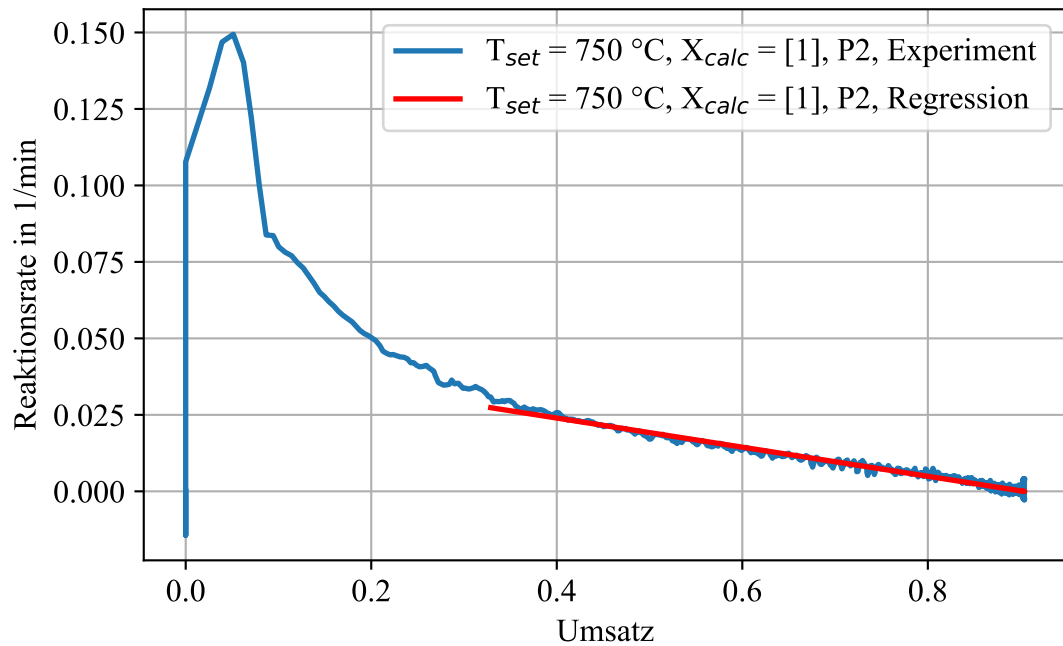


Abbildung 4.18: Verlauf der Zeitableitung des Umsatzes (Reaktionsrate) für Probe 2 von den Experimenten aus Kapitel 4.4.1 als Funktion des Umsatzes mit linearer Regressionsfunktion für hohe Umsätze.

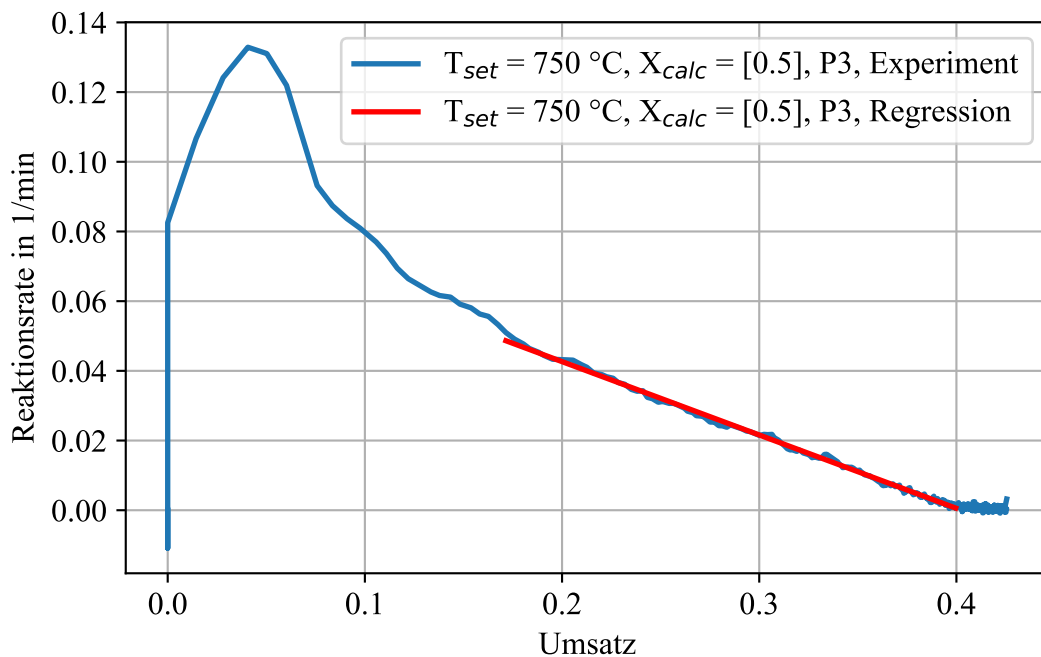


Abbildung 4.19: Verlauf der Zeitableitung des Umsatzes (Reaktionsrate) für Probe 3 von den Experimenten aus Kapitel 4.4.1 als Funktion des Umsatzes mit linearer Regressionsfunktion für hohe Umsätze.

sodass der durchschnittliche relative Fehler im einstelligen Prozentbereich liegt. Es lässt sich also schlussfolgern, dass die Rekarbonisationsreaktion in allen 3 Fällen im jeweiligen Bereich mit hoher Wahrscheinlichkeit nach demselben mathematischen Gesetz (4.6) abläuft. Ein Vergleich des Parameters c_2 , der die negative Steigung der Umsatzrate gegen den

Tabelle 4.3: Ergebnisse der linearen Regressionsrechnung für Umsatzraten der Versuche aus Kapitel 4.4.1 gemäß Gleichung 4.6. Alle Werte in 1/min.

Probe	c_1	c_2	$Var(c_1) \cdot 10^8$	$Var(c_2) \cdot 10^8$	$Cov(c_1, c_2) \cdot 10^8$
1	0.0454	0.0567	3.388	7.762	-5.008
2	0.0430	0.0476	1.946	2.910	-2.346
3	0.0848	0.211	6.513	52.64	-1.825

Umsatz darstellt, bestätigt die qualitative Beobachtung, dass die Verläufe von P1 und P2 nahezu parallel sind, während der Ratenabfall bei P3 etwa 4 Mal schneller abläuft. Der große Vorteil der von Gleichung (4.6) besteht in ihrer großen Einfachheit. Diese Differentialgleichung kann nämlich analytisch durch Trennung der Variablen gelöst werden. Mit der Anfangsbedingung $X(t_0) = X_0$ von Gleichung 4.6 zu:

$$X(t) = \frac{c_1}{c_2} - \exp\left(-c_2 \cdot (t - t_0)\right) \cdot \left(\frac{c_1}{c_2} - X_0\right) \quad (4.7)$$

Diese Gleichung gilt offensichtlich für große Umsätze bzw. große Zeiten. Lässt man im Grenzfall die Zeit gegen unendlich gehen, so geht der Umsatz gegen die Rekarbonisationsgrenze X_{max} :

$$X_{max} = \lim_{t \rightarrow \infty} X(t) = \frac{c_1}{c_2} \quad (4.8)$$

Damit wird Gleichung 4.7 zu:

$$X_{max} - X(t) = \exp\left(-c_2 \cdot (t - t_0)\right) \cdot (X_{max} - X_0) \quad (4.9)$$

Diese Gleichung besagt, dass die Abweichung des Umsatzes vom maximalen Umsatz zu einem beliebigen Zeitpunkt t der größtmöglichen Abweichung direkt proportional ist, wobei der Proportionalitätsfaktor exponentiell mit der Zeit abklingt:

$$(X_{max} - X(t)) \propto (X_{max} - X_0) \quad (4.10)$$

Dieser Zusammenhang erlaubt eine Koordinatentransformation, die den Umsatz unabhängig von X_{max} und X_0 immer in das Intervall $[0,1]$ skaliert. Die neue Umsatzvariable $X'(t)$ wird definiert mittels Umsatzerhöhung seit dem Zeitpunkt $t = t_0$ bezogen auf die maximal mögliche Erhöhung:

$$X'(t) = \frac{X(t) - X_0}{X_{max} - X_0} = 1 - \frac{X_{max} - X(t)}{X_{max} - X_0} = 1 - \exp\left(-c_2 \cdot (t - t_0)\right) \quad (4.11)$$

Der Referenzzeitpunkt t_0 ist beliebig und kann daher ohne Beschränkung der Allgemeinheit gleich null gesetzt werden. Dadurch folgt schließlich:

$$X'(t) = 1 - \exp(-c_2 \cdot t) \quad (4.12)$$

Damit kann das Verhalten der Proben unabhängig von ihrem Kalzinationsgrad miteinander verglichen werden. Die entsprechende Darstellung, berechnet mit Parametern aus Tabelle 4.3, ist in Abbildung 4.20 für einen Zeitabschnitt $[0, 130]$ min gezeigt. Offensichtlich nimmt der bezogene Umsatz von Probe 3 im Bereich der Gültigkeit von Gleichung (4.6) wesentlich schneller zu als bei den anderen Proben. Das erscheint auf den ersten Blick paradox, da in Abbildung 4.6 gezeigt wurde, dass ab etwa $X = 0.25$ der absolute Umsatz dieser Probe bedeutend langsamer zunimmt als der anderer Proben. Dieser Widerspruch löst sich auf,

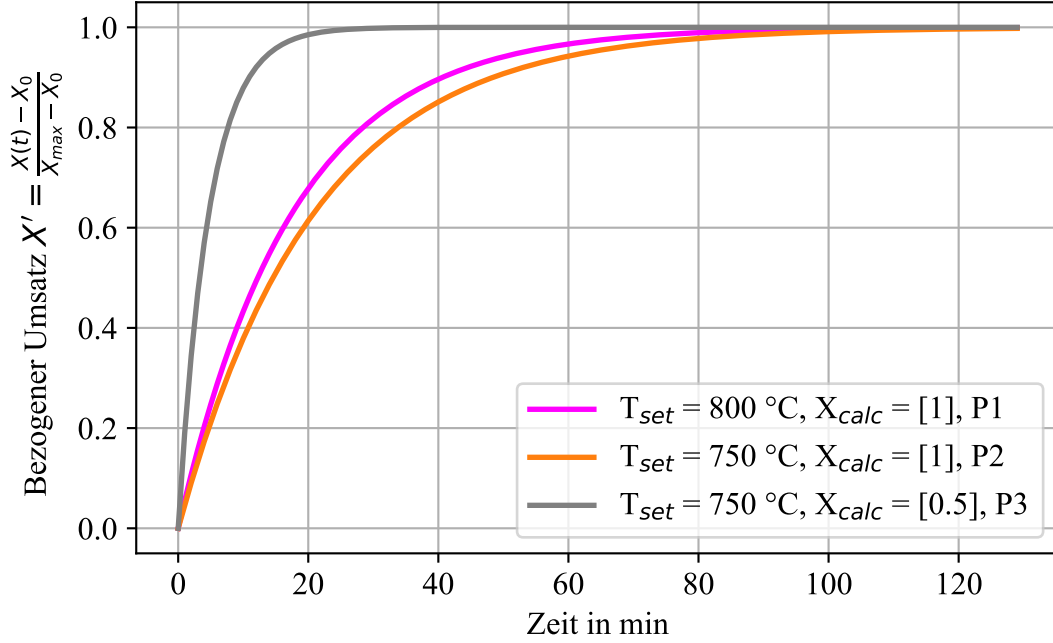


Abbildung 4.20: Darstellung des bezogenen Umsatzes gegen die Zeit gemäß Gleichung 4.11 für Versuche aus Kapitel 4.4.1.

wenn man beachtet, dass der bezogene Umsatz lediglich ein Maß für den Reaktionsfortschritt ist. Er ist 0, wenn die Reaktion (genauer der Reaktionsbereich in dem Gleichung (4.6) gültig ist) beginnt und 1, wenn diese abgeschlossen ist. Da P3 deutlich weniger CO_2 aufnehmen kann als P1 und P2, ist hier die Reaktion auch wesentlich früher zu Ende. Hieraus ergibt sich die mathematische Bedeutung des Parameters c_2 . Er beschreibt, wie schnell sich das System auf der Reaktionshyperfläche bewegt. Je höher die Werte sind, desto schneller ist ein bestimmter Reaktionsfortschritt erreicht.

Neben dieser rein formalen Bedeutung hat der Parameter c_2 allerdings noch eine physikalische Bedeutung. Durch Einsetzen der Definition des Umsatzes und etwas Algebra gelangt man ausgehend von Gleichung (4.6) zum Ausdruck

$$\frac{dM_{\text{CO}_2}}{dt} = c_2 \cdot \frac{\tilde{M}_{\text{CO}_2}}{\tilde{M}_{\text{CaO}}} \cdot M_{F,\text{CaO}}(t) = c'_2 \cdot M_{F,\text{CaO}}(t) \quad (4.13)$$

umwandelt. Offensichtlich ist also die Massenaufnahmerate zu jeder Zeit direkt proportional der noch freien Masse an CaO, $M_{F,\text{CaO}}$, und die Konstante $c'_2 = c_2 \cdot \tilde{w}$ ist der Proportionalitätsfaktor. Dieser Zusammenhang ist insofern bemerkenswert, als er aufzeigt, dass die Reaktion im gesamten Volumen, in dem freies CaO vorliegt, stattfinden muss. Gäbe es nämlich Bereiche, in denen keine Reaktion möglich ist (z.B. aufgrund von Diffusionslimitierung), so müsste deren Anteil am Gesamtvolumen in c_2 eingehen. Da letzteres aber eine konstante ist, darf sich dieser Anteil über die Reaktionszeit nicht verkleinern. Da aber die Beziehung $X_{\text{calc}} = X_{\text{max}} = c_1/c_2$ sehr gut erfüllt ist (vergleiche Tabelle 4.3, 1. und 2. Spalte und Tabelle 4.1, 5. Spalte), muss der Anteil an unreaktiven Volumina mit freiem CaO verschwindend klein sein.

Wie aus den Abbildungen 4.17, 4.18 und 4.19 ersichtlich, gilt Zusammenhang (4.6) nur für den zweiten Teil der Rekarbonisationsreaktion. Im ersten Teil bis zu einem Umsatz X_0 von jeweils 0.25, 0.33 und 0.17 hängt die Umsatzrate nichtlinear vom Umsatz ab. Um diesen Bereich in das empirische Umsatzratenmodell einzubeziehen, ist es möglich die gemäß

Gleichung (4.6) berechnete Rate von der tatsächlichen Rate zu subtrahieren:

$$\Delta r(X) = \frac{dX}{dt} - (c_1 - c_2 \cdot X) \quad (4.14)$$

Die so entstandene Funktion Δr ist ebenfalls eine Funktion des Umsatzes und kann als empirische Funktion $\Delta \hat{r}(X, \vec{p})$ mit einem Parametervektor $\vec{p}$ dargestellt werden. Die empirische Gleichung für die Umsatzrate als Funktion des Umsatzes ist dann:

$$\frac{dX}{dt} = \Delta \hat{r}(X, \vec{p}) + c_1 - c_2 \cdot X \quad (4.15)$$

Da die Umsatzrate ab X_0 vollständig der Gleichung (4.6) folgt, muss

$$\lim_{X \rightarrow X_0} \Delta \hat{r}(X, \vec{p}) = 0 \quad (4.16)$$

gelten. Abbildung 4.21 erläutert die Vorgehensweise grafisch. Die Farbgebung der Linien ist wie üblich bei der Darstellung einzelner Proben, wobei $\Delta \hat{r}(X, \vec{p})$ gestrichelt dargestellt ist. Offensichtlich ist Bedingung (4.16) bestens erfüllt. Das Verfahren wird nun auf alle

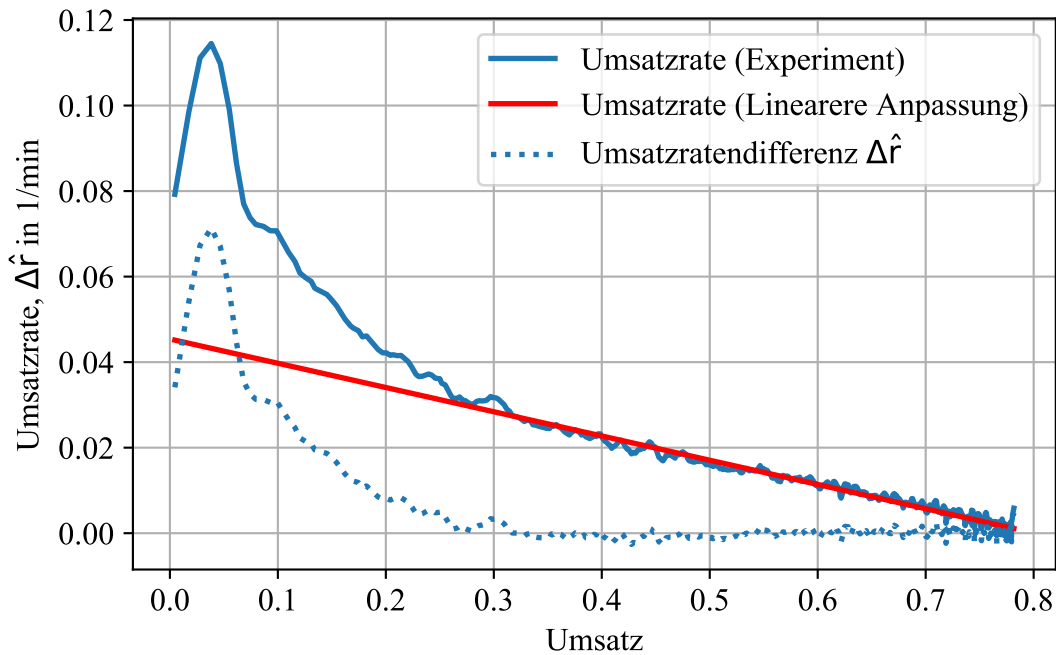


Abbildung 4.21: Grafische Darstellung der empirischen Fortsetzung von Gleichung (4.6) zu kleineren Umsätzen für Versuche aus Kapitel 4.4.1 anhand von Probe 1.

untersuchten Proben angewandt. Abbildung 4.22 zeigt die Auftragungen von $\Delta \hat{r}(X, \vec{p})$ über den Umsatz. Aufgrund des Verlaufs für P1 in Abbildung 4.21 liegt ein exponentieller Zusammenhang nahe. Daher wird die y-Achse logarithmisch skaliert. Da $\Delta \hat{r}(X, \vec{p})$ für $X > 0.35$ nahezu verschwindet, kommt es in diesem Bereich in der logarithmischen Darstellung zu starken messungsbedingten Schwankungen. Relevant ist lediglich der Bereich mit $\Delta \hat{r}(X, \vec{p}) > 10^{-3}$, da dort die Reaktionsrate nur 1 Größenordnung größer ist. In diesem Bereich ist ab etwa $X = 0.1$ für P1 und P2 ein klarer linearer Trend zu erkennen. Für P3 beginnt dieser Trend bereits ab $X = 0.075$ und ist aber weniger klar ausgeprägt. Es folgt, dass $\Delta \hat{r}(X, \vec{p})$ tatsächlich annähernd einem exponentiellen Zusammenhang folgt:

$$\Delta \hat{r}(X, (c_3, c_4)^T) = c_3 \cdot \exp(-c_4 \cdot X) \quad (4.17)$$

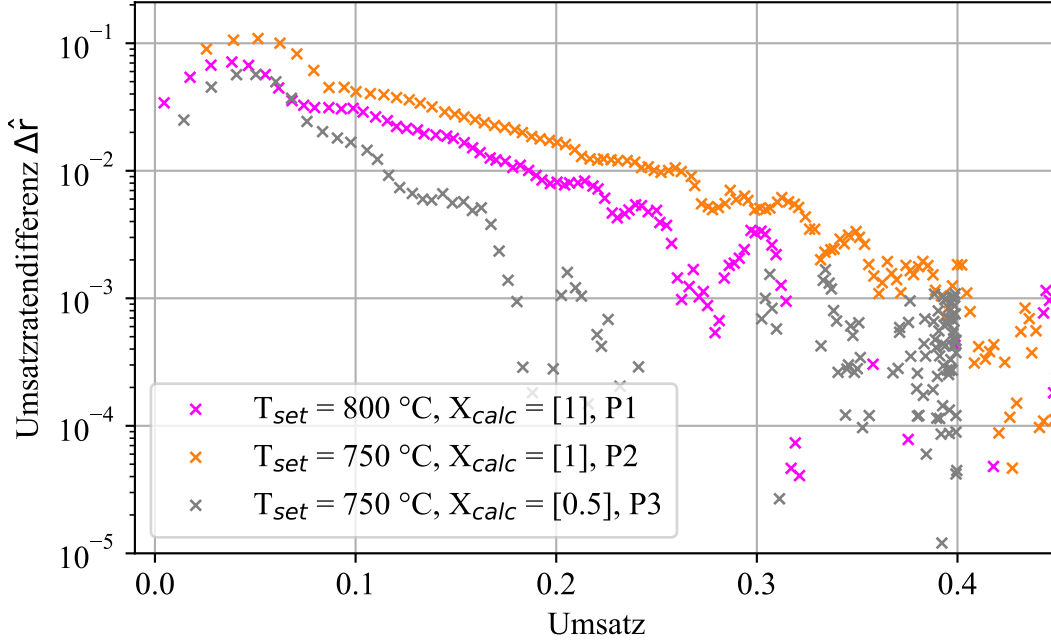


Abbildung 4.22: Logarithmische Umsatzratendifferenz gemäß Gleichung (4.14) als Funktion des Umsatzes für Versuche aus Kapitel 4.4.1.

Die optimalen Anpassungsparameter können nun mithilfe nichtlinearer Regression berechnet werden. Die ersten Messpunkte, bei denen in Abbildung 4.22 kein linearer Zusammenhang zu erkennen ist, werden aus der Regression ausgelassen. Abbildungen 4.23, 4.24 und 4.25 zeigen die Ergebnisse der Anpassung. Die Werte der Anpassungsparameter sowie deren Varianzen und Kovarianz sind in Tabelle 4.4 angegeben.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der nichtlinearen Regressionsrechnung für Differenzen der Umsatzraten $\Delta\hat{r}(X, (c_3, c_4)^T)$ gemäß Gleichungen (4.14) und (4.17) für Versuche aus Kapitel 4.4.1.

Probe	c_3	c_4	$Var(c_3) \cdot 10^6$	$Var(c_4) \cdot 10^2$	$Cov(c_3, c_4) \cdot 10^4$
1	0.0756	10.53	1.897	4.060	2.033
2	0.156	11.44	2.299	0.9694	1.223
3	0.0438	11.53	9.138	65.86	16.56

Wie erwartet ist die Regression nur für P1 und P2 gut. Bei P3 kommt es im Bereich zwischen $X = 0.1$ und $X = 0.3$ zu größeren Abweichungen, insbesondere wenn diese auf den tatsächlichen Wert von $\hat{r}(X, (c_3, c_4)^T)$ bezogen werden (relativer Fehler). Da es sich bei $\hat{r}(X, (c_3, c_4)^T)$ jedoch um eine Differenzgröße handelt, die die Abweichung der tatsächlichen Reaktionsrate vom linearen Zusammenhang aus Gleichung (4.6) beschreibt, ist lediglich der absolute Wert Fehler relevant. Dieser ist in allen 3 Fällen sehr klein. Dies zeigt sich auch, wenn die gemessenen zeitlichen Umsatzprofile mit den berechneten verglichen werden. Letztere genügen gemäß Gleichungen (4.15) und (4.17) ab $X \approx 0.1$ bis zur Rekarbonisationsgrenze der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$\frac{dX}{dt} = c_3 \cdot \exp(-c_4 \cdot X) + c_1 - c_2 \cdot X \quad (4.18)$$

mit empirischen Konstanten c_1, c_2 aus Tabelle 4.3 und c_3, c_4 aus Tabelle 4.4. Sie besitzt keine triviale analytische Lösung, kann aber leicht numerisch gelöst werden. Obwohl

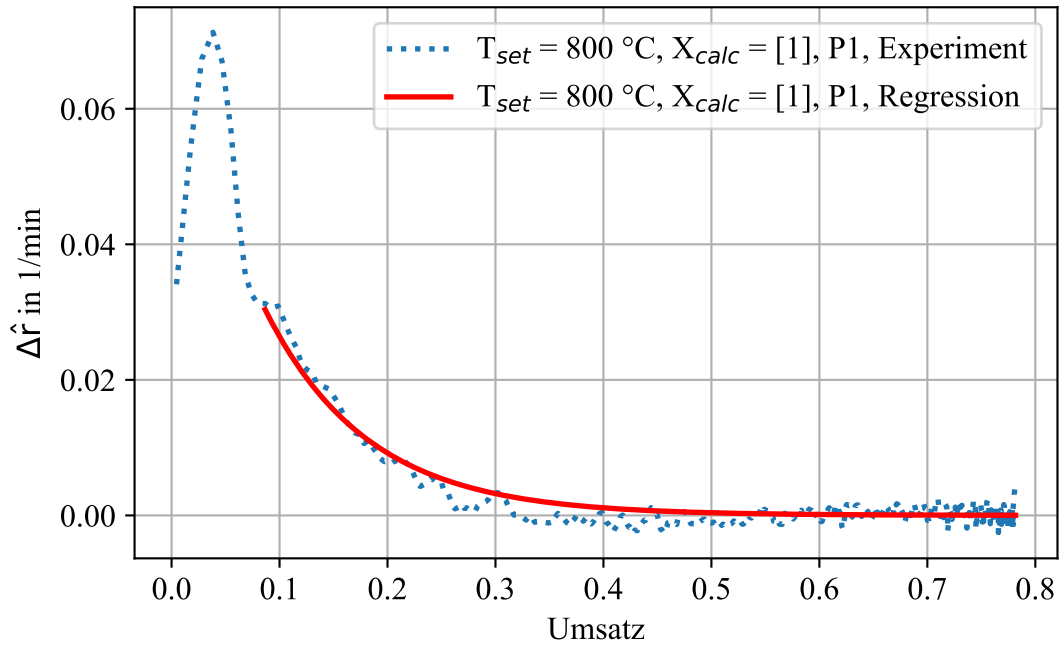


Abbildung 4.23: Exponentielle Anpassung der Umsatzratendifferenz gemäß Gleichung 4.14 als Funktion des Umsatzes für Probe 1 der Versuche aus Kapitel 4.4.1.

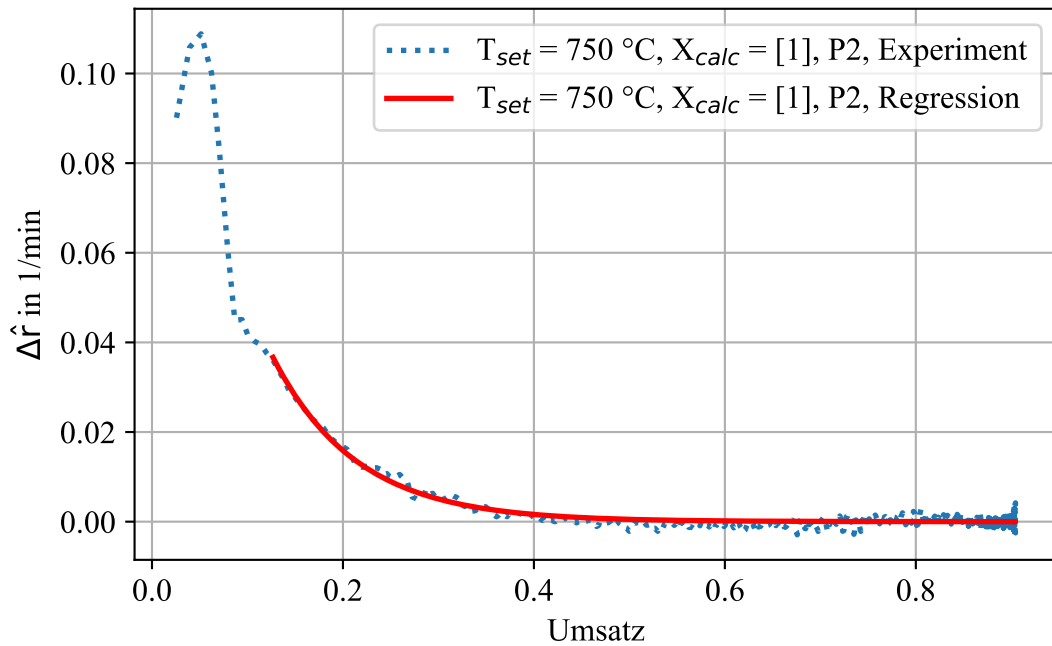


Abbildung 4.24: Exponentielle Anpassung der Umsatzratendifferenz gemäß Gleichung 4.14 als Funktion des Umsatzes für Probe 2 der Versuche aus Kapitel 4.4.1.

Gleichung 4.18 nicht über den gesamten Umsatzbereich streng gilt, wird eine Integration über den gesamten Zeit- und Umsatzbereich versucht. Die Ergebnisse sind in Abbildungen 4.26, 4.27 und 4.28 zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Berechnung nahezu perfekt mit dem Experiment übereinstimmt. Die Tatsache, dass Gleichung 4.17 den Bereich $X < 0.1$ nicht genau abdeckt, hat keinerlei Einfluss auf die Regressionsgüte. Die einzige stärkere Abweichung ergibt sich bei P3 ab einem Umsatz von $X > 0.4$, wo die lineare

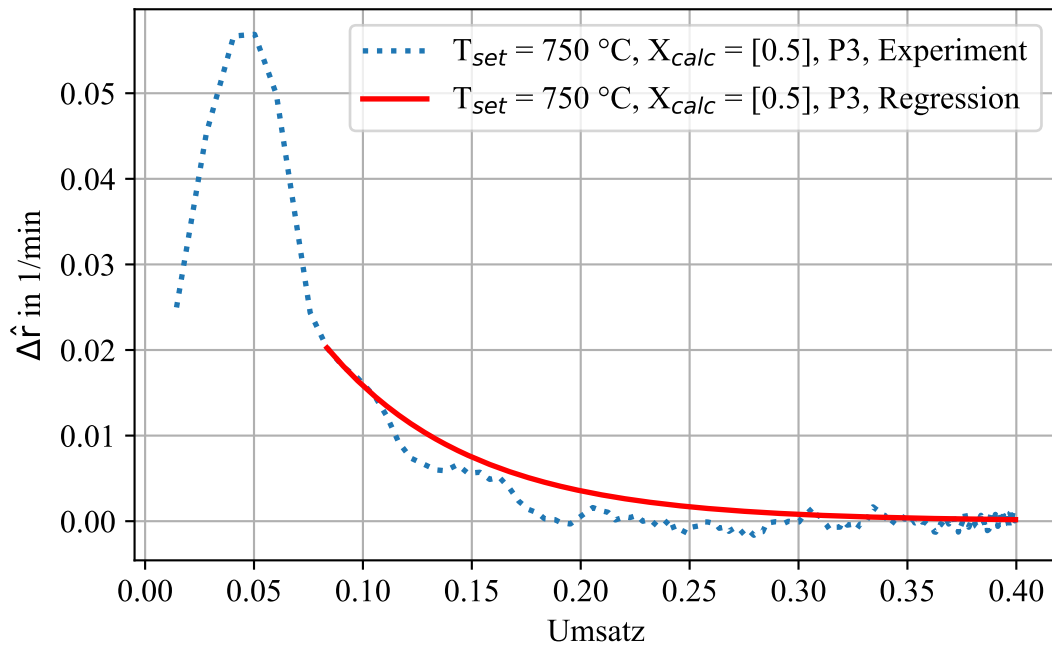


Abbildung 4.25: Exponentielle Anpassung der Umsatzratendifferenz gemäß Gleichung 4.14 als Funktion des Umsatzes für Probe 3 der Versuche aus Kapitel 4.4.1.

ODE (4.6) ihre Gültigkeit verliert (vgl. Abbildung 4.19).

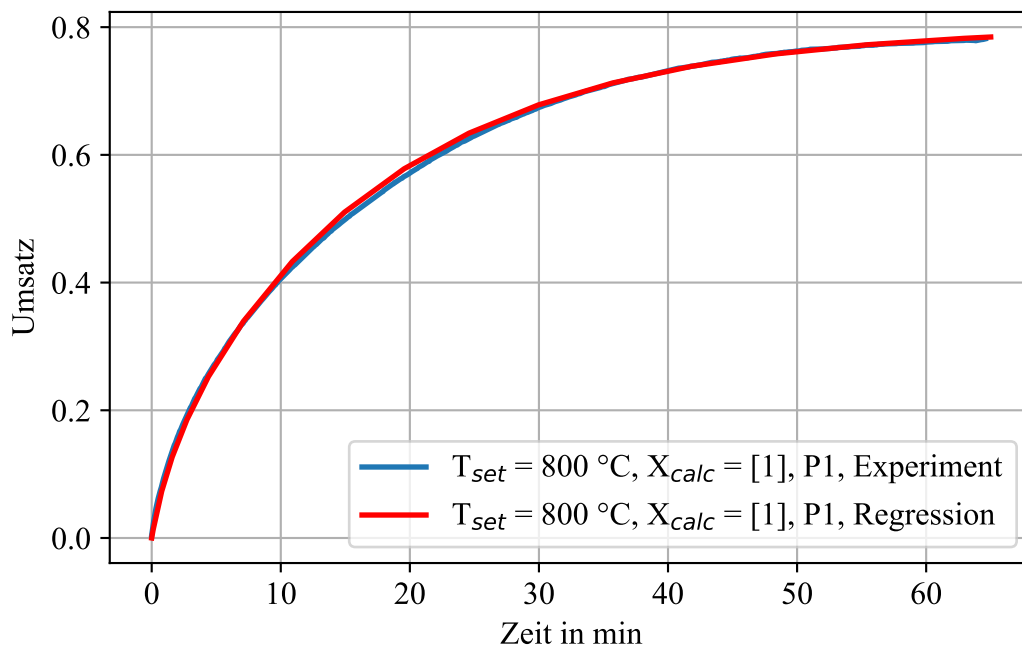


Abbildung 4.26: Vergleich der gemessenen und gemäß Gleichung 4.18 berechneten zeitlichen Verläufe des Umsatzes für Probe P1 aus Kapitel 4.4.1.

4.4.2 Experimente bei konstanter CO₂-Konzentration

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Dynamik der Reakarbonisation bei konstanter Ofentemperatur sehr ausführlich diskutiert worden ist, werden in diesem Kapitel die

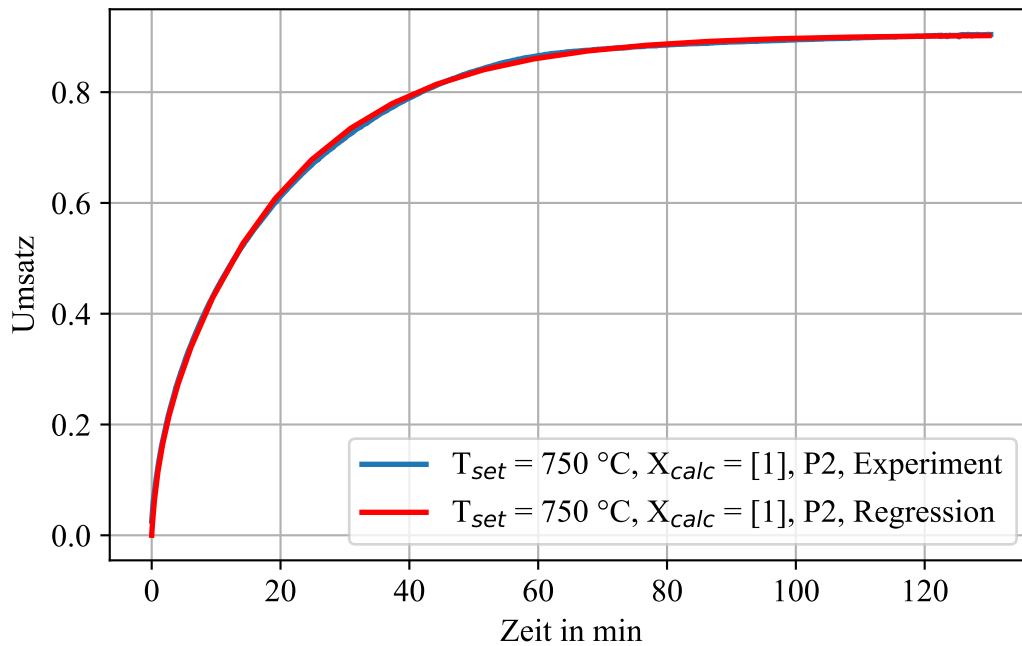


Abbildung 4.27: Vergleich der gemessenen und gemäß Gleichung 4.18 berechneten zeitlichen Verläufe des Umsatzes für Probe P2 aus Kapitel 4.4.1.

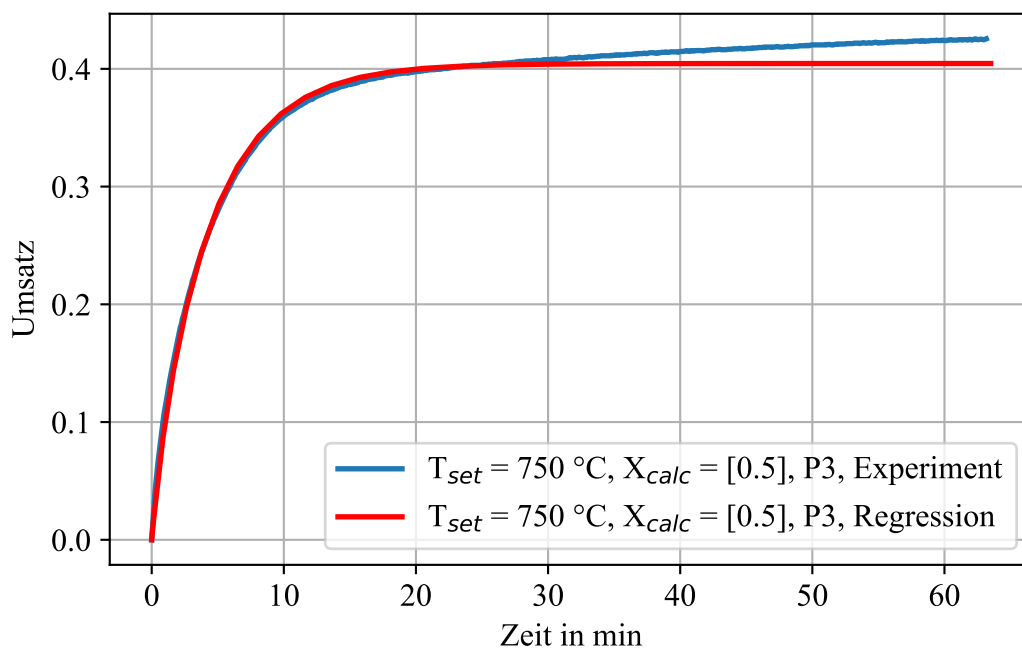


Abbildung 4.28: Vergleich der gemessenen und gemäß Gleichung 4.18 berechneten zeitlichen Verläufe des Umsatzes für Probe P3 aus Kapitel 4.4.1.

Randbedingungen abgeändert. Ziel ist es herauszufinden, ob die vorher hergeleiteten Zusammenhänge auch unter solchen Randbedingungen gültig sind.

4.4.2.1 Versuchsdurchführung

Nach der Herstellung von Vollbrand und Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Probe bei einem Volumenstrom konstanter CO_2 -Konzentration auf 800 °C erwärmt. Letztere

ist wie zuvor 92 %vol. Der Volumenstrom ist je nach Experiment 17.2 oder 10.3 l_n/min, was einer Strömungsgeschwindigkeit v_n von 34 bzw. 20 cm/s (Normzustand) entspricht. Die Ofentemperatur folgt keiner festgelegten Rampe, sondern erreicht den eingestellten Sollwert nach möglichst kurzer Zeit. Messungen ergeben, dass sie dabei weitestgehend der empirischen Funktion

$$T_{Ofen}(t) = 20 + 780 \cdot \exp(-8.928 \cdot 10^{-3} \cdot t - 2.797 \cdot 10^{-3} \cdot t^2) \quad (4.19)$$

mit der Temperatur in °C und der Zeit in min folgt.

Die experimentellen Parameter der drei untersuchten Proben sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Neben dem Volumenstrom wird wie auch im Kapitel 4.4.1 der Kalzinationsgrad der Proben variiert. Der entsprechende Tabelleneintrag ist wie dort als Kategorisierung zu verstehen. Die Nummerierung der Proben schließt an die von Kapitel 4.4.1 an (vgl. Tabelle 4.1). Bei Probe 4 ist das gleiche Phänomen aufgetreten wie bei Probe 1 in Kapitel 4.4.1,

Tabelle 4.5: Physikalische Parameter der in Kapitel 4.4.2 untersuchten Proben.

Probennummer	M_0 in g	ρ_0 in kg/m ³	$\bar{d}$ in mm	X_{calc}	v_n in cm/s
4	84.7	2819	38.6	[1] (0.83)	20
5	86.7	2510	40.4	[1] (0.93)	34
6	86.9	2613	39.9	[0.5] (0.56)	34

nämlich, dass die Kalzinationsreaktion vor Erreichen von 100 % Umsatz ($X_{calc} = 1$) zum Erliegen gekommen ist.

4.4.2.2 Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

Im Gegensatz zur ausführlichen Diskussion der Ergebnisse im Kapitel 4.4.1.2, wird hier nur ein allgemeiner Überblick gegeben. Dies liegt daran, dass die hier besprochenen Experimente nur einen geringen Bezug zum CaL-Prozess haben und stattdessen zur Überprüfung der im Kapitel 4.4.1.2 gefundenen Zusammenhänge dienen. Die farbliche Codierung in den Abbildungen ist gewählt wie dort. In Abbildungen, wo unterschiedliche Proben miteinander verglichen werden, haben die Proben 4, 5 und 6 jeweils die Farbe magenta, orange und grau. Der zeitliche Verlauf von Umsatz, Oberflächen- und Material- und Ofentemperatur ist in Abbildungen 4.29, 4.30 und 4.31 dargestellt. Die Darstellung der Oberflächentemperatur beginnt erst ab etwa 500 °C, da der verwendete Quarzglasfilter erst ab dieser Temperatur eine zuverlässige Temperaturmessung erlaubt. Die Reaktion beginnt bei allen 3 Proben fast gleichzeitig nach etwa 18 Minuten. Die Materialtemperatur liegt dabei bei Probe 4 und 5 bei etwa 450 °C, bei Probe 6 bei nur 300 °C. Dies liegt an der höheren Wärmekapazität im Karbonatkern der teilkalzinierten Probe 6. Das zeigt, dass die in 10 mm Tiefe gemessene Materialtemperatur nicht maßgebend für den Reaktionsbeginn ist. Die Reaktion beginnt an der Oberfläche, die bei allen 3 Proben aus MgO · CaO besteht und damit annähernd die gleiche Temperatur aufweisen sollte. Der Beginn der exothermen Rekarbonisationsreaktion ist bei allen Proben mit einer Beschleunigung des Temperaturanstiegs im Material verbunden. Die Temperatur der Oberfläche bleibt bei P4 und P5 über die gesamte Reaktionsdauer geringer und nähert sich nach etwa 30 Minuten der Ofentemperatur an. Dies ist zu erwarten, da mit fortschreitender Reaktion die Oberfläche zunehmend inert wird und die im Material produzierte Wärme durch eine zunehmend dickere Produktschicht durchgeleitet werden muss. Zudem nimmt mit steigendem Umsatz die Reaktionsrate und damit die Wärmeproduktion gemäß Gleichung (4.6) ab. Die Materialtemperatur schwingt

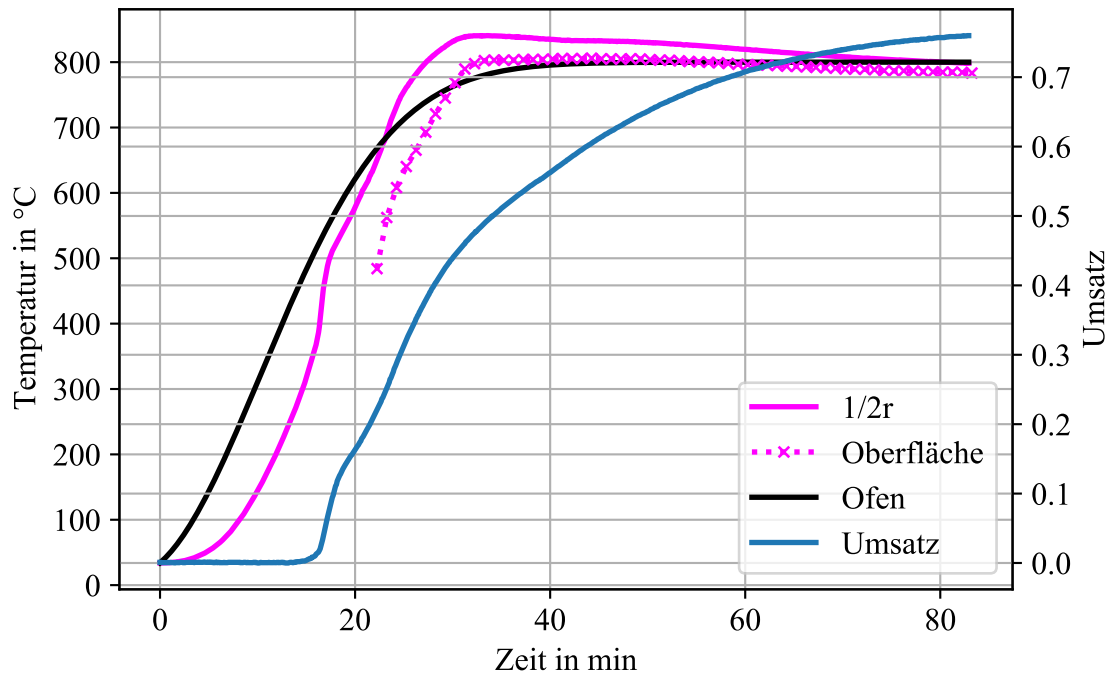


Abbildung 4.29: Zeitlicher Verlauf der Messgrößen Umsatz, Materialtemperatur in 10 mm Tiefe und Oberflächentemperatur sowie die Ofentemperatur für Probe 4 aus Kapitel 4.4.2

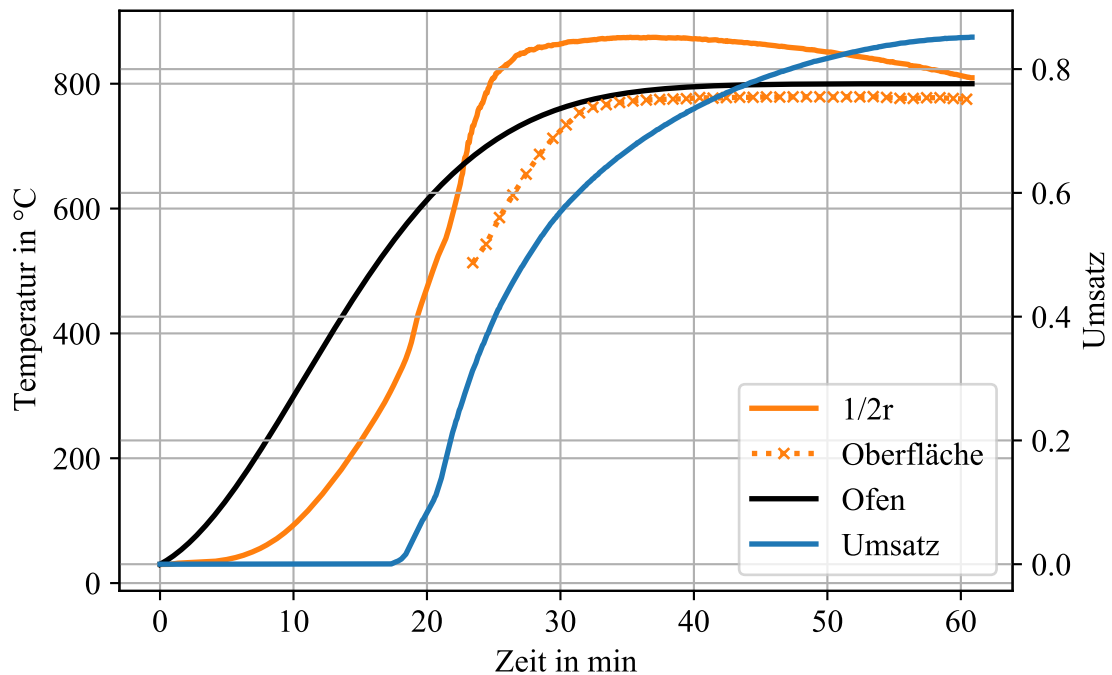


Abbildung 4.30: Zeitlicher Verlauf der Messgrößen Umsatz, Materialtemperatur in 10 mm Tiefe und Oberflächentemperatur sowie die Ofentemperatur für Probe 5 aus Kapitel 4.4.2

bei Probe 4 und 5 bei mittleren Umsätzen (ab etwa $X = 0.3$) aufgrund der exothermen Reaktion deutlich über die Ofentemperatur drüber. Dieses Überschwingen ist bei Probe 5 ($T_{max} = 875^\circ\text{C}$) stärker als bei Probe 4 ($T_{max} = 840^\circ\text{C}$), da hier die Reaktion deutlich schneller abläuft. Bei Probe 6 bleibt das Überschwingen gänzlich aus, was auf die viel geringere Umsatzrate zurückzuführen ist (vgl. auch Abbildung 4.38). Diese Reduktion der

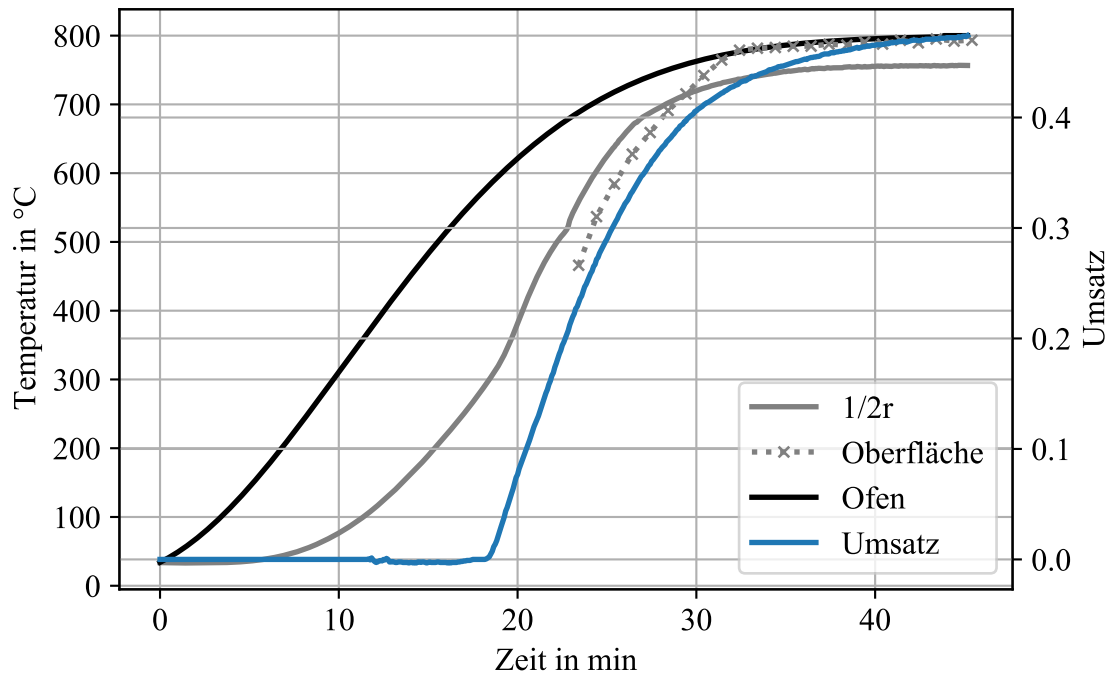


Abbildung 4.31: Zeitlicher Verlauf der Messgrößen Umsatz, Materialtemperatur in 10 mm Tiefe und Oberflächentemperatur sowie die Ofentemperatur für Probe 6 aus Kapitel 4.4.2

Umsatzrate bei teilkalzinierten Proben ist bereits im Kapitel 4.4.1 beobachtet worden. Interessanterweise nähert sich die Materialtemperatur bei Probe 6 am Ende der Reaktion nicht der Ofen- und Oberflächentemperatur an, wie es bei Probe 4 und 5 der Fall ist, sondern verbleibt 40 K darunter. Ein solcher Temperaturverlauf ist eher typisch für die endotherme Kalzination. Es wäre also denkbar, dass hier parallel zur Rekarbonisation eine Kalzination des inneren Kerns abläuft, sich die CO_2 -Verteilung im Partikel also homogenisiert. Ob das die tatsächliche Erklärung dieses Phänomens ist, müssen weitere Messungen bzw. Simulationen zeigen.

Als Nächstes soll geprüft werden, ob der lineare Zusammenhang (4.6) auch in diesen Experimenten gültig ist. Hierzu wird die Reaktionsrate, die wie üblich mit dem Savitzky-Golay-Filter berechnet wurde, über den Umsatz aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildungen 4.32, 4.33 und 4.34 gezeigt. Die Verläufe unterscheiden sich von den entsprechenden Experimenten in Kapitel 4.4.1 in Abbildungen 4.17, 4.18 und 4.19. Neben dem typischen Ratenmaximum bei niedrigen Umsätzen ($X \approx 5\%$) gibt es noch ein weiteres Maximum, dass bei den unterschiedlichen Proben bei Umsätzen zwischen 15 und 28 Prozent liegt und unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Während es bei Probe 5 das deutlich dominante Maximum ist, ist es bei Probe 6 nur sehr schwach und könnte eher als Plateau interpretiert werden. Bei Probe 4 ist das erste Maximum am stärksten ausgeprägt. Dieses grundsätzlich unterschiedliche Verhalten der Proben bei niedrigen Umsätzen ist auf die stark instationären Randbedingungen in diesem Bereich zurückzuführen und macht eine einheitliche Beschreibung wie in Kapitel 4.4.1 schwierig. Wie aus den Abbildungen 4.32, 4.33 und 4.34 jedoch zu entnehmen ist, ändert sich die Ofentemperatur nach etwa 25 Minuten nur noch wenig. Zu diesem Zeitpunkt haben die Proben 4, 5 und 6 jeweils einen Umsatz von 31, 40 und 29 % erreicht. Betrachtet man in den Diagrammen 4.17, 4.18 und 4.19 daher den späteren Umsatzbereich, so fällt der bereits bekannte lineare Trend auf. Wird für diesen Bereich eine lineare Funktion an die Daten angepasst, so entstehen die ebenfalls in den Abbildungen gezeigten Regressionsgraphen. Die Regressionsparameter (Steigung, Achsen-

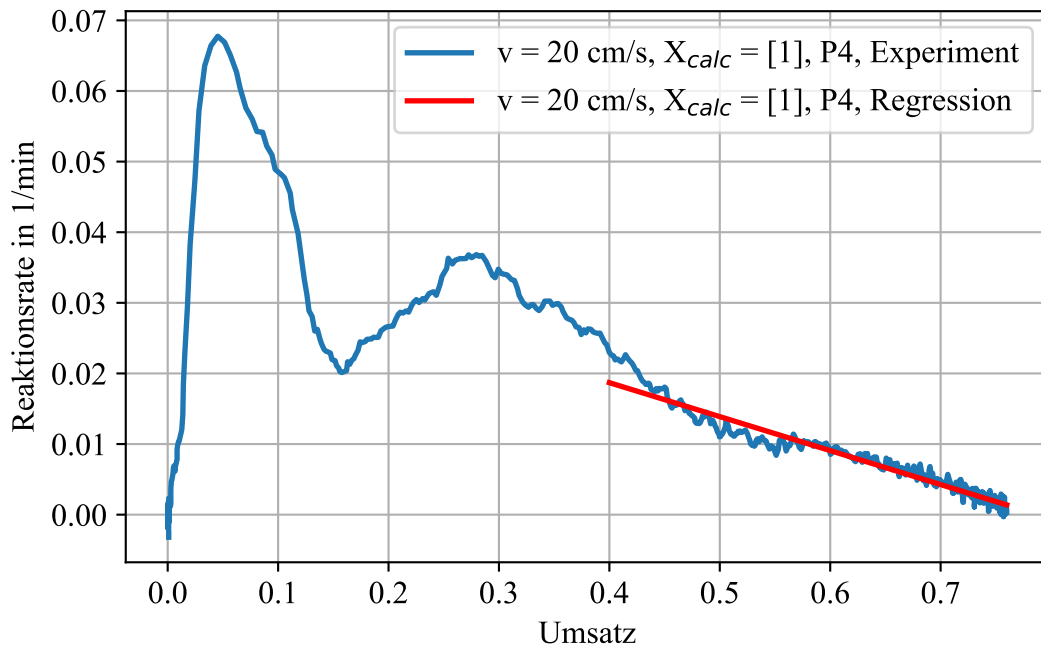


Abbildung 4.32: Verlauf der Zeitableitung des Umsatzes (Reaktionsrate) für Probe 4 von den Experimenten aus Kapitel 4.4.2 als Funktion des Umsatzes mit linearer Regressionsfunktion für hohe Umsätze.

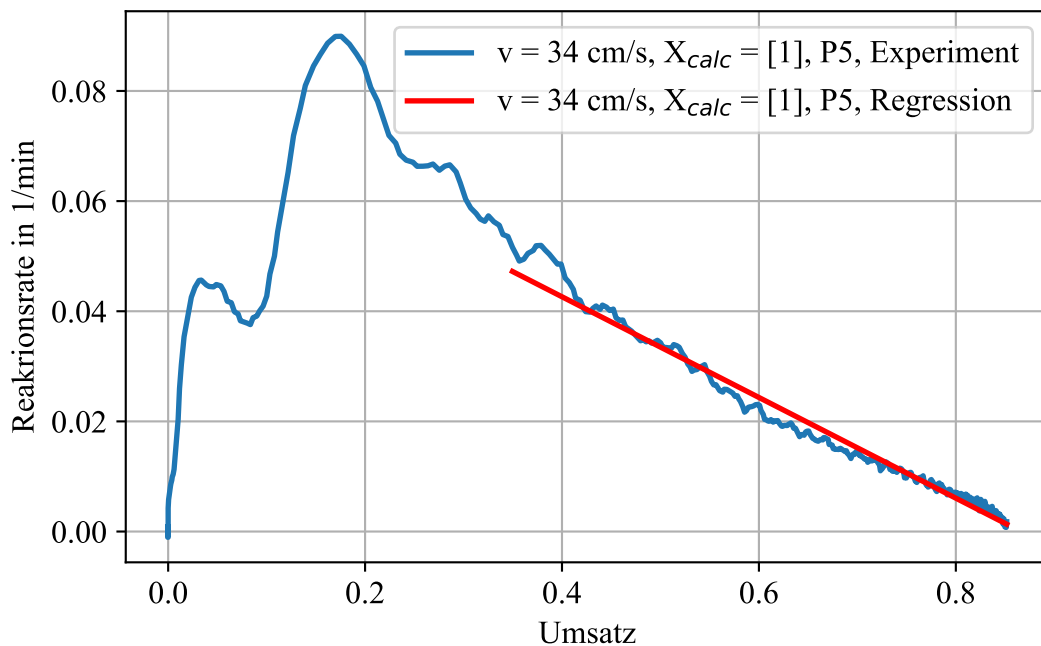


Abbildung 4.33: Verlauf der Zeitableitung des Umsatzes (Reaktionsrate) für Probe 5 von den Experimenten aus Kapitel 4.4.2 als Funktion des Umsatzes mit linearer Regressionsfunktion für hohe Umsätze.

abschnitt, Varianz und Kovarianz) sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Allgemein ist die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der linearen Beschreibung schlechter als bei den Randbedingungen in Kapitel 4.4.1. Dies äußert sich insbesondere darin, dass die Varianzen der Regressionsparameter eine Größenordnung höher sind als dort (vgl. Tabelle

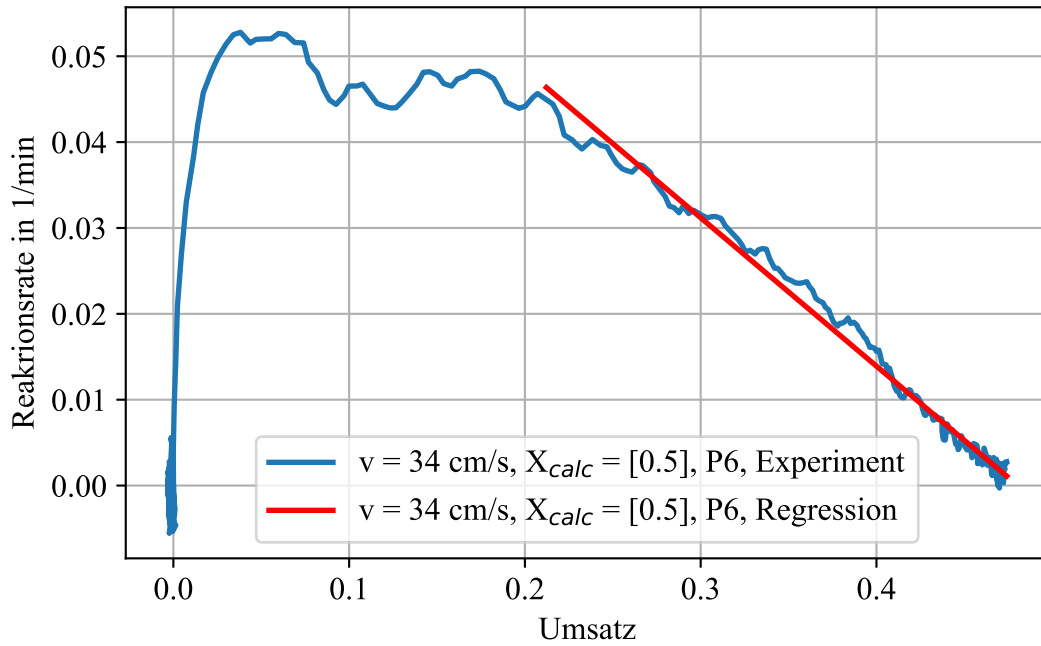


Abbildung 4.34: Verlauf der Zeitableitung des Umsatzes (Reaktionsrate) für Probe 6 von den Experimenten aus Kapitel 4.4.2 als Funktion des Umsatzes mit linearer Regressionsfunktion für hohe Umsätze.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der linearen Regressionsrechnung für Umsatzraten der Versuche aus Kapitel 4.4.2 gemäß Gleichung 4.6. Alle Werte in 1/min.

Probe	c_1	c_2	$Var(c_1) \cdot 10^7$	$Var(c_2) \cdot 10^7$	$Cov(c_1, c_2) \cdot 10^7$
4	0.0379	0.0481	0.803	1.847	-1.204
5	0.0792	0.0914	1.870	3.524	-2.524
6	0.0830	0.173	2.118	12.13	-4.999

4.3). Außerdem ist der durch Gleichung (4.6) beschriebene Bereich kleiner. Dies liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an der noch immer starken Instationarität der Randbedingungen. Dennoch ist die Standardabweichung auch immer noch 2 Größenordnungen kleiner als der entsprechende Parameterwert, was auf einen geringen relativen Fehler schließen lässt. Dies kann überprüft werden, indem die entsprechenden Zeit-Umsatz-Profile über Gleichung 4.7 mit den Parametern aus Tabelle 4.6 berechnet werden. Den Vergleich der berechneten und gemessenen Profile zeigen Abbildungen 4.35, 4.36 und 4.37. Wie man erkennt, ist die Übereinstimmung im relevanten Bereich extrem gut, sodass man auch für die hier betrachteten Randbedingungen mit hoher Wahrscheinlichkeit von der Gültigkeit von Gleichung (4.6) ausgehen kann.

4.4.2.3 Parametereinfluss

Als Letztes soll auch hier der Einfluss der variierten Parameter, nämlich Umströmungsgeschwindigkeit v_n und Kalzinationsgrad X_{calc} besprochen werden. Hierzu werden die Umsatz-Zeit-Profile der Proben P4, P5 und P6 in Abbildung 4.38 zusammengefasst. Beim Vergleich von Probe 4 mit Probe 5 sieht man, dass eine Erhöhung von v_n um Faktor 1.7 zu einer deutlichen Beschleunigung der Reaktion führt. Die Geschwindigkeit der Umströmung kann die Reaktion auf zweierlei Art beeinflussen, nämlich durch Wärme- und

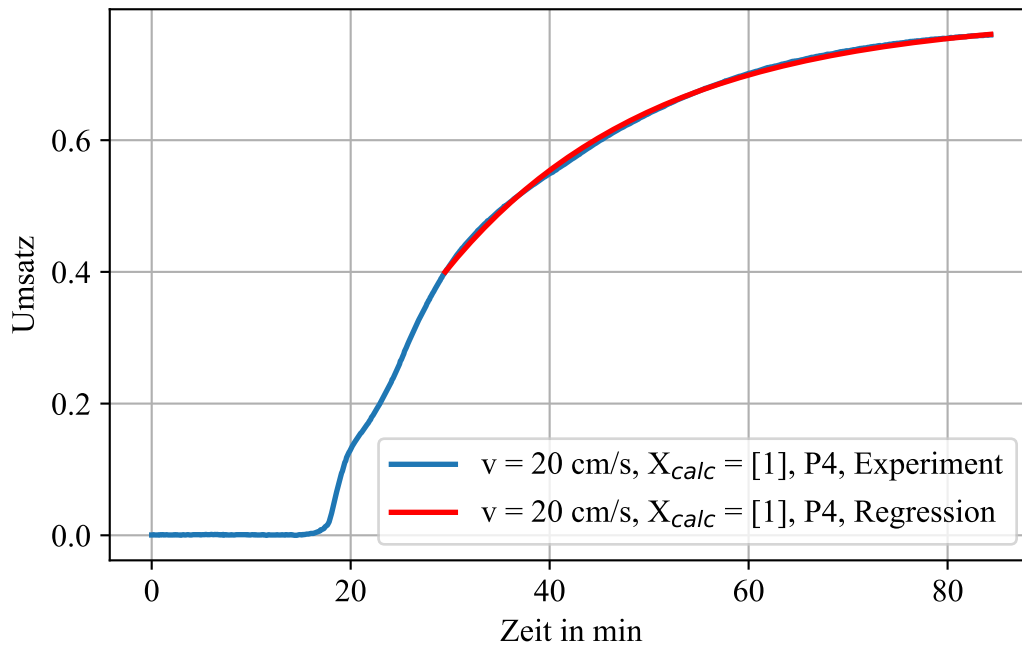


Abbildung 4.35: Vergleich der gemessenen und gemäß Gleichung 4.7 berechneten zeitlichen Verläufe des Umsatzes für Probe P4 aus Kapitel 4.4.2.

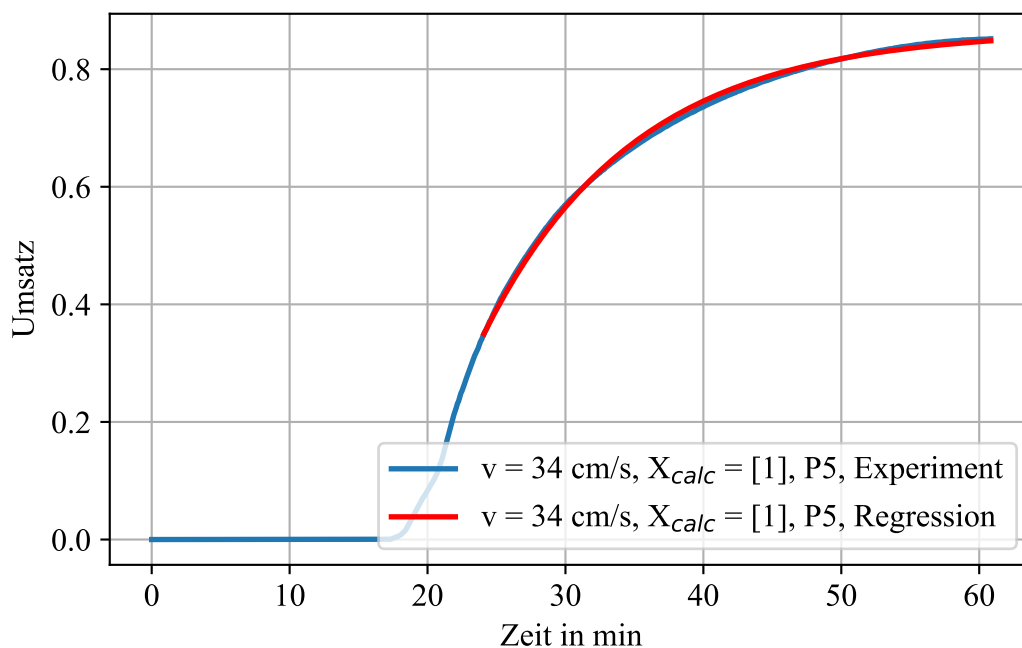


Abbildung 4.36: Vergleich der gemessenen und gemäß Gleichung 4.7 berechneten zeitlichen Verläufe des Umsatzes für Probe P5 aus Kapitel 4.4.2.

Stofftransport (vgl. auch Kapitel 3.1). Im ersten Fall würde, ausgehend von der Annahme, dass das Gas eine niedrigere Temperatur als die Probe aufweist, eine Verbesserung der Wärmeübertragung zwischen Partikel und Gasströmung, eine bessere Abfuhr der Reaktionswärme und damit eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bedeuten. Diese Erklärung des beobachteten Zusammenhangs ist aber unwahrscheinlich, da der Wärmetransport durch Konvektion bei Temperaturen $T \approx 800^\circ\text{C}$ gegenüber dem Transport durch Strahlung

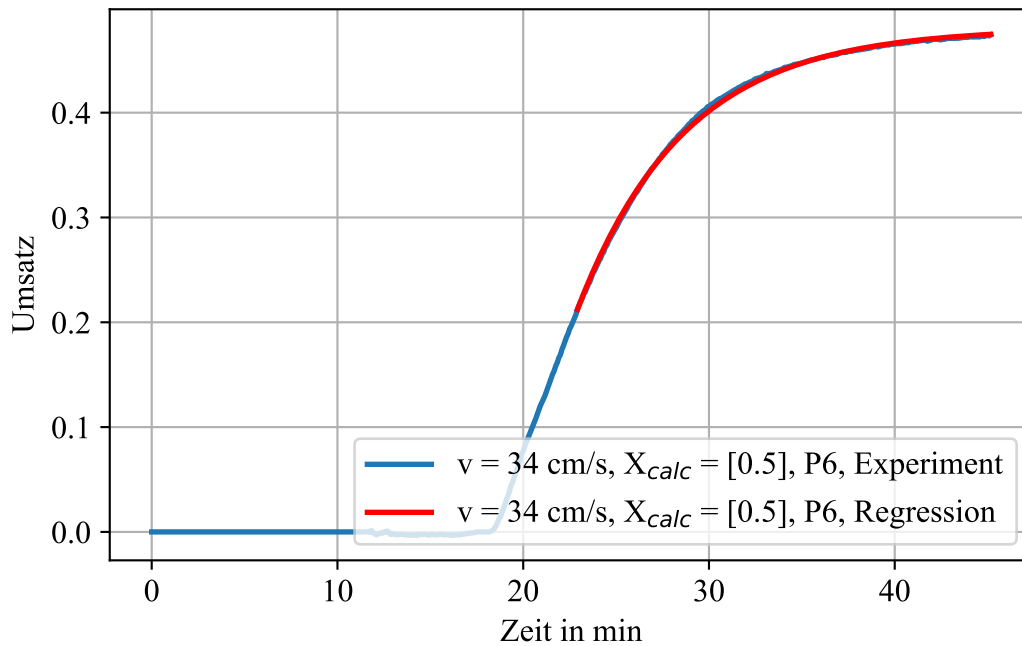


Abbildung 4.37: Vergleich der gemessenen und gemäß Gleichung 4.7 berechneten zeitlichen Verläufe des Umsatzes für Probe P6 aus Kapitel 4.4.2.

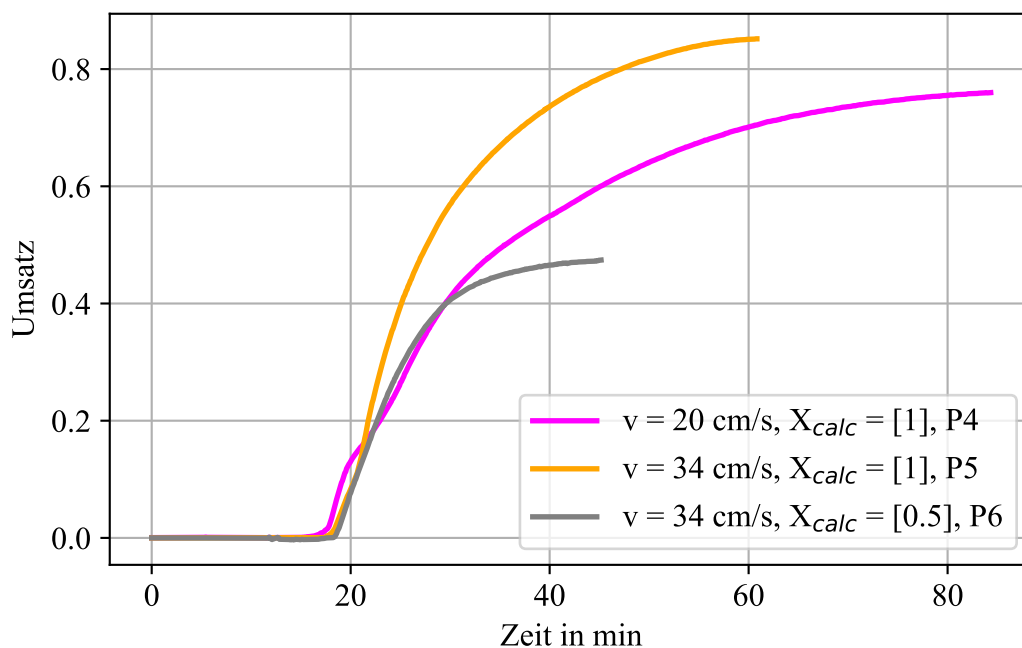


Abbildung 4.38: Vergleich der zeitlichen Verläufe des Umsatzes für Experimente aus Kapitel 4.4.2.

nahezu vernachlässigbar ist. Die Erklärung über den Stofftransport ist wahrscheinlicher. Dies soll eine Abschätzung verdeutlichen. Im betrachteten Geschwindigkeitsbereich kann für die Sherwood-Zahl die Korrelation nach Schlünder

$$Sh = 0.664 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} = \frac{\beta \cdot d}{D} \quad (4.20)$$

benutzt werden [18]. Werden die Stoffwerte für reines CO₂ und die finale Ofentemperatur (800 °C) als Bezugstemperatur benutzt, findet man für Probe 5

$$Re = 60.9, \quad Sc = 0.87, \quad Sh = 4.95, \quad \beta = 0.012 \text{ m/s} \quad (4.21)$$

und für Probe 4

$$Re = 35.8, \quad Sc = 0.87, \quad Sh = 3.79, \quad \beta = 0.009 \text{ m/s} \quad (4.22)$$

Gemäß der Definition des Stoffübergangskoeffizienten

$$\dot{M} = \beta \cdot A_s \cdot (c_{gas} - c_s) \quad (4.23)$$

bedeutet bei gleich großen Partikeln ein um 25 % niedrigerer Stoffübergangskoeffizient von Probe 4 bei gleich bleibender Konzentration des CO₂ auf der Partikeloberfläche, c_s , einen um ebenfalls 25 % geringeren CO₂-Massenstrom in das Partikel.

Beim Vergleich zwischen Probe 5 und Probe 6 fällt auf, dass, wie auch schon im Kapitel 4.4.1, die voll- und teilkalzinierte Probe bei sehr niedrigen Umsätzen (hier bis etwa 15 %) annähernd gleich schnell rekarbonisieren. Danach nimmt die Reaktivität der teilkalzinierten Probe ab und ist besonders in der Nähe ihrer Rekarbonisationsgrenze ($X > 0.4$) sehr viel langsamer als die der voll kalzinierten Probe bei gleichem Umsatz. Dass dieser Effekt, der nicht mit dem Shrinking-Core-Modell vereinbar ist, auch bei den hier beschriebenen Randbedingungen auftritt, belegt dessen Universalität für die Rekarbonisation von großen Partikeln.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der unter den Bedingungen von Kapitel 4.4.1 gefundene empirische Zusammenhang (4.6) sowie alle aus ihm resultierenden Gesetzmäßigkeiten (z.B. Gleichung (4.7) und (4.13)) ebenfalls unter den abweichenden Bedingungen dieses Kapitels bestätigt werden können. Damit ist die allgemeine empirische Beschreibung des Verlaufs der Rekarbonisationsreaktion bei höheren Umsätzen geklärt. Die genaue Bedeutung der Parameter c_1 und c_2 muss durch tiefergehende physikalische Analyse hergeleitet werden. Eine Bestätigung des Zusammenhangs (4.18), der eine Beschreibung nahezu des gesamten Umsatzbereiches darstellt, kann nicht erfolgen, da die Randbedingungen, bei denen dieser Zusammenhang ermittelt wurde, sich zu stark von den hier eingestellten unterscheiden.

Kapitel 5

Untersuchungen in einer Schüttung

5.1 Heizsystem und Gaszufuhr

Der prinzipielle Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Reaktionsschüttung wird in einem Stahlrohr platziert. Dieses hat einen Innendurchmesser von 390 mm, eine Höhe von 1500 mm und eine Wanddicke von 8 mm. Nach unten wird die Schüttung von einer perforierten Stahlplatte gehalten, die einen Gaseintritt in die Schüttung erlaubt. Zur Stabilisierung gegen Verkipfung ist zudem eine Platte von außen am unteren Rohrende angeschweißt. Alle drei Stahlbauteile sind Temperaturen über 800 °C ausgesetzt und sind aus diesem Grund aus hitzebeständigem Stahl (EN 1.4828) ausgeführt. Dieses Material zeichnet sich aufgrund seines hohen Chrom- und Nickelanteils von jeweils 20 und 12% durch besondere Zunderbeständigkeit an Luft bis 1000 °C aus. Weiterhin ist es ein relativ schlechter Wärmeleiter ($\lambda = 15 \text{ W/(m K)}$), was unerwünschte Effekte durch Wärmeleitung parallel zur Strömungsrichtung reduziert. Zur Reduktion der Wärmeverluste an die Ofeninnenwände wird über die gesamte Rohrlänge eine Isolierung aus biolöslicher Keramikfaser mit einer Dicke von 12.7 mm angeklebt. Abbildung 5.1 zeigt das präparierte Reaktionsrohr. Nach Befüllung des Rohres mit der Reaktionsschüttung



Abbildung 5.1: Foto des isolierten Reaktionsrohres vor Einsetzen in den Ofen.

wird es in einem Kompartiment eines in 2 Teile geteilten halbindustriellen Schachtofens platziert. Dieses Kompartiment hat die Maße (Tiefe x Breite x Höhe) 460 mm x 600 mm x 1500 mm und ist in Abbildung 5.3 links dargestellt. Die Wände sind ein Aufbau aus 4 aufeinander folgenden Schichten. Die Hauptisolierung befindet sich am weitesten innen und besteht aus Feuerleichtsteinen mit einer Dicke von 195 mm. Es folgt jeweils eine Schicht aus Kalziumsilikat und Keramikfaser mit Durchmessern von jeweils 25 und 20 mm. Die gesamte Konstruktion wird schließlich durch ein Korsett aus Baustahl nach außen abgestützt. Dieses hat freilich keine isolierende Wirkung mehr und dient ausschließlich der mechanischen Stabilität. Abbildung 5.2 zeigt das Kompartiment nach Einsetzen des Rohres. Das zweite Kompartiment ist in Abbildung 5.3 auf der rechten Seite dargestellt. Es



Abbildung 5.2: Gefülltes Reaktionsrohr nach Einsetzen in das Reaktionskompartiment des Schachtofens.

ist durch eine 120 mm dicke Mauer aus Feuerleichtsteinen und eine 12,7 mm dicke Schicht aus biolöslicher Keramikfaser abgetrennt. Zur Vermeidung von Gasschlupf ist es zu 2/3 mit einer feinkörnigen Sandschüttung verfüllt.

Das Reaktionsrohr steht auf einem Boden aus Hartschamotte mit einer Dicke von 150 mm. Die Abdichtung zum Rohr erfolgt durch eine Faserpackung, die in eine eingefräste Nut im Boden eingelegt wird. Durch das Gewicht des Rohres wird diese zusammengedrückt und verhindert somit das Vorbeiströmen des Reaktionsgases. Dieses betritt das Kompartiment durch Bohrungen im Hartschamottboden mit einem Durchmesser von 20 mm, welche gleichmäßig über eine rechteckige Fläche mit 250 mm Kantenlänge verteilt sind. Diese Bohrungen verbinden das Reaktionskompartiment mit der Brennkammer des Ofens. Sie hat die Maße (Tiefe x Breite x Höhe) 460 mm x 1330 mm x 400 mm und die gleiche Isolierung wie der Rest des Ofens. An der Stirnseite der Brennkammer wird ein elektrischer Gaserhitzer (Kanthal, KFH2-40-400) angeschlossen. Dieser stellt das heiße Reaktionsgas zur Verfügung und ersetzt damit einen herkömmlichen Gasbrenner. Seine maximale elektrische Leistungsaufnahme ist 40 kW bei einer Nennaustrittstemperatur für Luft von 1100 °C. Dies entspricht einem Nennvolumenstrom von etwa $100 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ bzw. $1700 \text{ l}_\text{N}/\text{min}$. Die Austrittstemperatur ist geregelt und kann prinzipiell beliebig gewählt werden. Durch Materialeigenschaften der Heizdrähte ist sie nach oben mit 1200 °C begrenzt. Im unteren Temperaturbereich ist eine genaue Regelung erst ab etwa 500 °C möglich. Dies ist nicht einschränkend, da dieser Temperaturbereich nur während der Anfahrphase relevant ist. Der Gasfluss wird ebenfalls stetig durch Schaltung eines Massenstromreglers (Bronkhorst, F-203AV) vor dem Strömungserhitzer geregelt. Dieser ist sowohl für Luft als auch für CO_2 geeignet. Bei letzterem muss der eingestellte Wert jedoch mithilfe eines Umrechnungsfaktors von 0,74

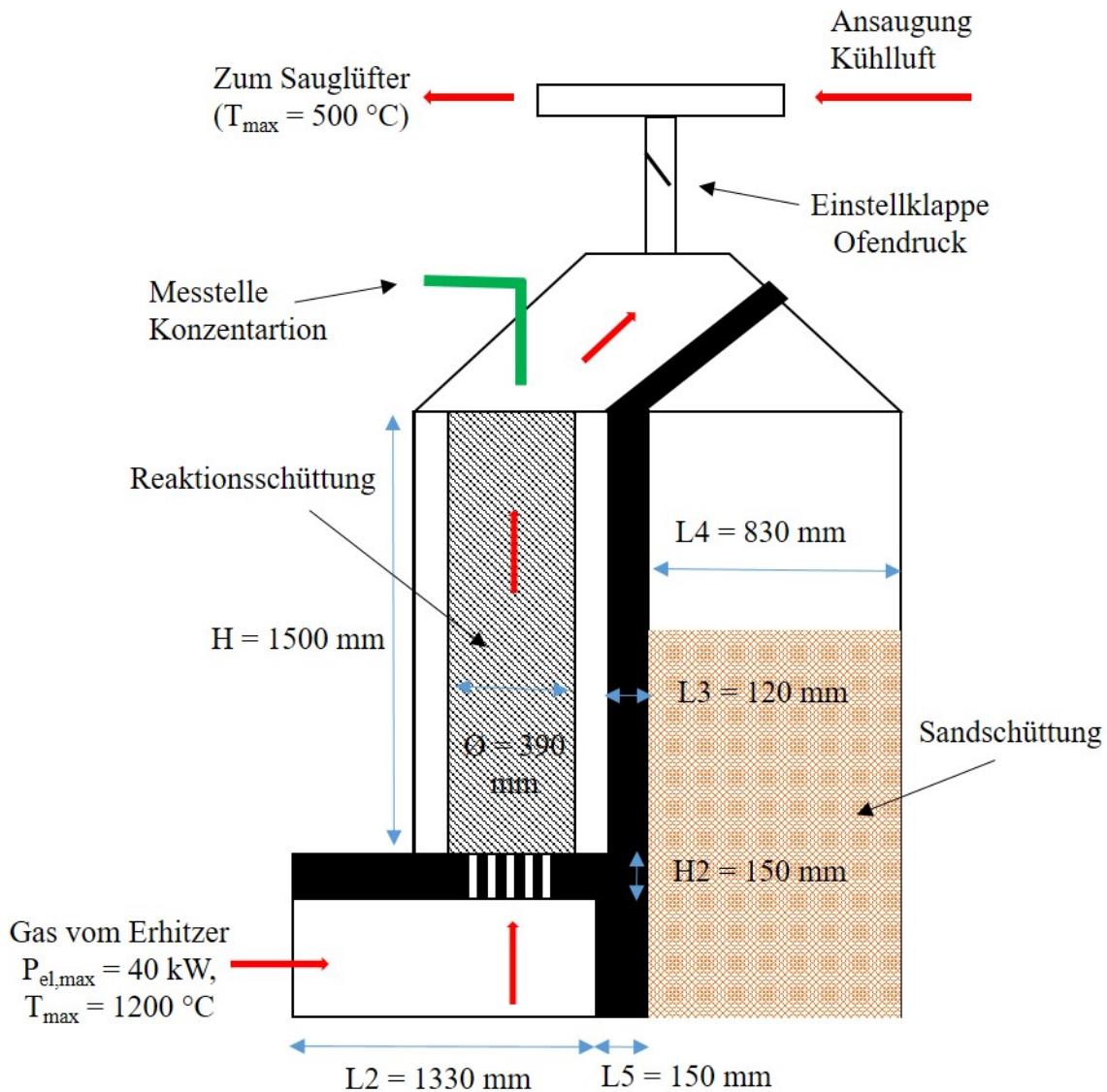


Abbildung 5.3: Prinziipskizze des Versuchsaufbaus.

korrigiert werden. Das CO_2 wird aus zwei Flaschenbündeln mit jeweils 450 kg flüssigem CO_2 entnommen. Dies ist möglich, da nur relativ geringfügige Mengen entnommen werden müssen. Zur Gewährleistung stabiler Gasentnahme ist zu beachten, dass die stündliche Abnahmemenge nicht höher als 10 % des Bündelinhalts sein darf. Anderenfalls werden Flüssigkeitströpfchen mitgerissen, die ein Zufrieren des Entspannungsventils zur Folge haben. Im Gegensatz zu CO_2 ist die erforderliche Luftmenge deutlich größer. Diese wird einem 7 bar Drucklufttank mit angeschlossenem Kompressor entnommen. Dies hat zur Folge, dass diese Luft zum Schutz des empfindlichen Massenstromreglers von Kompressoröl gereinigt werden muss. Dies geschieht mit einem vorgeschalteten Aktivkohlefilter. Der Gasfluss kann somit folgendermaßen zusammengefasst werden. Nach Entnahme und ggf. Reinigung passiert das Gas einen Massenstromregler, wird im elektrischen Durchflusserhitzer auf den gewünschten Temperaturwert aufgeheizt und betritt die Brennkammer. Von dort wird es durch einen perforierten Schamottboden in das Rohr mit der Reaktionsschüttung geleitet. Das Abgas verlässt die Schüttung am oberen Ende und wird mithilfe

des Sauglüfters nach draußen befördert. Zum Schutz der Abgasleitung vor Überhitzung wird zusätzlich durch einen Bypass Umgebungsluft angesaugt.

Der Ofendruck kann sowohl über die Leistung des Sauglüfters als auch über eine Drosselklappe am Beginn der Abgasleitung eingestellt werden. Er wird im Bereich von -20 Pa(d) gehalten, da vor allem während der Rekarbonisationsphase eine erhöhte Konzentration von CO im Abgas beobachtet wird. Eine im Falle von Ofenüberdruck mögliche Freisetzung von CO in den Versuchsraum muss natürlich unter allen Umständen vermieden werden.

5.2 Messsystem

Wie bereits im Abschnitt 2.1 erklärt wurde, ist die Temperaturverteilung in der Reaktionsschüttung essentiell für die Dynamik des CaL-Prozesses. Aus diesem Grund wird diese mithilfe von insgesamt 16 Thermoelementen bestimmt. Während der Befüllung des Rohres mit Reaktionsschüttung werden Thermoelemente vom Typ K mit einem Manteldurchmesser von 1 mm axial in den Höhenabschnitten $z = 100, 250, 400, 550, 700, 850, 1000, 1150, 1300$ und 1400 mm platziert. Zur Vereinfachung werden diese Höhenabschnitte im Folgenden mit 1 bis 10 nummeriert. Es ist ebenfalls notwendig neben dem axialen eine Vorstellung vom radialen Temperaturverlauf zu bekommen, da dieser für Wärmeverluste und damit der Abweichung vom idealen Verhalten maßgeblich ist. Dazu werden Thermoelemente in einigen Höhenabschnitten nicht nur in der Mitte ($r = 0$ mm), sondern auch am Rand der Schüttung ($r = 195$ mm) positioniert. Zur Unterscheidung wird an die Nummer des Höhenabschnitts jeweils ein "M" oder "R" für Mitte bzw. Rand angehängen. Soll das Signal des entsprechenden Elements bezeichnet werden, wird ein "T" vor die Positionsbezeichnung eingefügt. So wird z.B. das Signal des Thermoelements im Höhenabschnitt 700 mm und Schüttungsmitte im Folgenden als "T5M" bezeichnet. Alle Höhenabschnitte 1-10 sind mit Thermoelementen in der Schüttungsmitte gefüllt. Am Rand hingegen sind nur Höhenabschnitte 1, 3, 5, 8 und 10 besetzt. In Abschnitt 5 gibt es ein zusätzliches Thermoelement zwischen Rand und Mitte ($r = 97.5$ mm). Dessen Positionscode ist im Folgenden "5MR". Es ist zu beachten, dass diese Thermoelemente nicht in die Partikel eingesteckt sind, sondern in der Gasphase zwischen den Partikeln liegen. Sie erfassen daher weitestgehend deren Oberflächentemperatur.

Zwecks eines genaueren Verständnisses der Reaktordynamik wird die Temperatur nicht nur in der Schüttung, sondern auch an 5 weiteren Stellen im Ofen gemessen. Ein Thermoelement (Typ K, 3 mm Manteldurchmesser) erfasst die Temperatur in der Gasströmung der Brennkammer. Da die Gastemperatur unter Umständen stark von der Wandtemperatur abweichen kann, ist eine Strahlungskorrektur notwendig. Hierzu wird ein Thermoelement (Typ K, 1 mm Manteldurchmesser) im Feuerfestmaterial der Brennkammer 25 mm unterhalb der Oberfläche platziert. Die Strahlungskorrektur wird dann durch die Lösung des Gleichungssystems (5.1) durchgeführt.

$$\begin{aligned}\alpha_{BC1} \cdot (T_g - T_{BC1}) &= \epsilon_{BC1} \cdot \sigma \cdot (T_{BC1}^4 - T_w^4) \\ \dot{q} &= \alpha_w \cdot (T_g - T_w) \\ \dot{q} &= \frac{\lambda_{FF}}{s_{BC2}} \cdot (T_w - T_{BC2})\end{aligned}\tag{5.1}$$

In diesem Gleichungssystem sind $\dot{q}$ die Wärmestromdichte aus der Brennkammer, T_w die Temperatur der Brennkammerwände sowie T_g die Gastemperatur in der Brennkammer unbekannt. Die Wärmeübergangskoeffizienten am Thermoelement BC1 (siehe Tabelle 5.1), α_{BC1} , und an der Brennkammerwand, α_w , lassen sich über die entsprechenden

Nusselt-Korrelationen bestimmen. Die Wärmeleitfähigkeit des Feuerfestmaterials λ_{FF} wird den entsprechenden Datenblättern entnommen. Der Emissionsgrad des Thermoelements BC1, ϵ_{BC1} , ist im entsprechenden Temperaturbereich nah an 1. Die Entfernung des Thermoelements BC2 von der Brennkammeroberfläche, s_{BC2} , ist 0.025 m, während σ die Stefan-Boltzmann-Konstante ist. Mit den gemessenen Temperaturen T_{BC1} und T_{BC2} kann dieses Gleichungssystem numerisch gelöst werden, wodurch die tatsächliche Gastemperatur in der Brennkammer bestimmt werden kann. Es ist zu beachten, dass die Gleichungen 2 und 3 des Systems (5.1) nur dann gelten, wenn die Brennkammer zumindest annähernd im thermischen Gleichgewicht ist.

Weitere 3 Thermoelemente (Typ K, 1 mm Manteldurchmesser) werden im Feuerfestmaterial des Reaktionskompartiments gleichmäßig über die Höhe verteilt (400, 800 und 1200 mm über Nullniveau, 25 mm unter der Oberfläche). Sie erlauben damit eine Erfassung der dortigen Wandtemperatur und damit eine Abschätzung der Wärmeverluste.

Tabelle 5.1 fasst die oben beschriebene Positionierung der Thermoelemente zusammen. Mit einem Stern markierte Signale wurden nur in der 2. Messkampagne erfasst. Eine vereinfachte grafische Repräsentation ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Hierbei markieren blaue und braune Kreuze Thermoelemente, die jeweils in Gas- oder Festphase eingebracht sind. Da die Schüttungsmasse während der Reaktion nicht bestimmt werden kann, muss

Tabelle 5.1: Abschnittskodierung und Position der verwendeten Thermoelemente.

Kodierung	Position axial x radial	Bemerkung
1M	100 x 0 mm	Gasphase
1R	100 x 195 mm	Gasphase
2M	250 x 0 mm	Gasphase
3M	400 x 0 mm	Gasphase
3R	400 x 195 mm	Gasphase
4M	550 x 0 mm	Gasphase
5M	700 x 0 mm	Gasphase
5MR	700 x 97.5 mm	Gasphase
5R	700 x 195 mm	Gasphase
6M	850 x 0 mm	Gasphase
7M	1000 x 0 mm	Gasphase
8M	1150 x 0 mm	Gasphase
8R	1150 x 195 mm	Gasphase
9M	1300 x 0 mm	Gasphase
10M	1400 x 0 mm	Gasphase
10R	1400 x 195 mm	Gasphase
BC1	-	Brennkammer, Gasphase
BC2*	-	Brennkammer, Feststoff
RC1*	-	Reaktionskompartiment unten, Feststoff
RC2*	-	Reaktionskompartiment Mitte, Feststoff
RC3*	-	Reaktionskompartiment oben, Feststoff

der Reaktionsfortschritt und damit der CO_2 -Abscheidungsgrad über eine Massenbilanz bestimmt werden. Hierzu wird die Konzentration von CO_2 und O_2 im Abgas oberhalb des Reaktionsrohres bestimmt. Hierfür wird ein kommerzielles Abgasmessgerät (Ecom, J2KNpro) verwendet. Die Bestimmung der O_2 -Konzentration erfolgt elektrochemisch mit einer Genauigkeit von $\pm 0.3 \text{ \%vol}$. Für CO_2 wird Infrarotabsorption verwendet. Die Messung

erfolgt mit einem maximalen relativen Fehler von 5 %. Das Messgas wird 5 cm oberhalb des Reaktionsrohres entnommen. Dies reduziert den Einfluss von Falschlufft und vereinfacht die Massenbilanz (siehe Abschnitt ...). Da die CO_2 -Konzentration nur unterhalb von 20 %vol. genau gemessen werden kann, muss bei höheren Konzentrationen eine indirekte Messung verwendet werden. Hierzu wird die Tatsache ausgenutzt, dass sich in jedem Betriebszustand nur Luft und CO_2 im Reaktor befindet. Damit kann die Konzentration von CO_2 indirekt aus der Konzentration von O_2 über

$$r_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{r_{\text{O}_2}}{0.21} \quad (5.2)$$

bestimmt werden. Hierbei ist 0.21 der Volumenanteil von Sauerstoff in Luft. Im nächsten

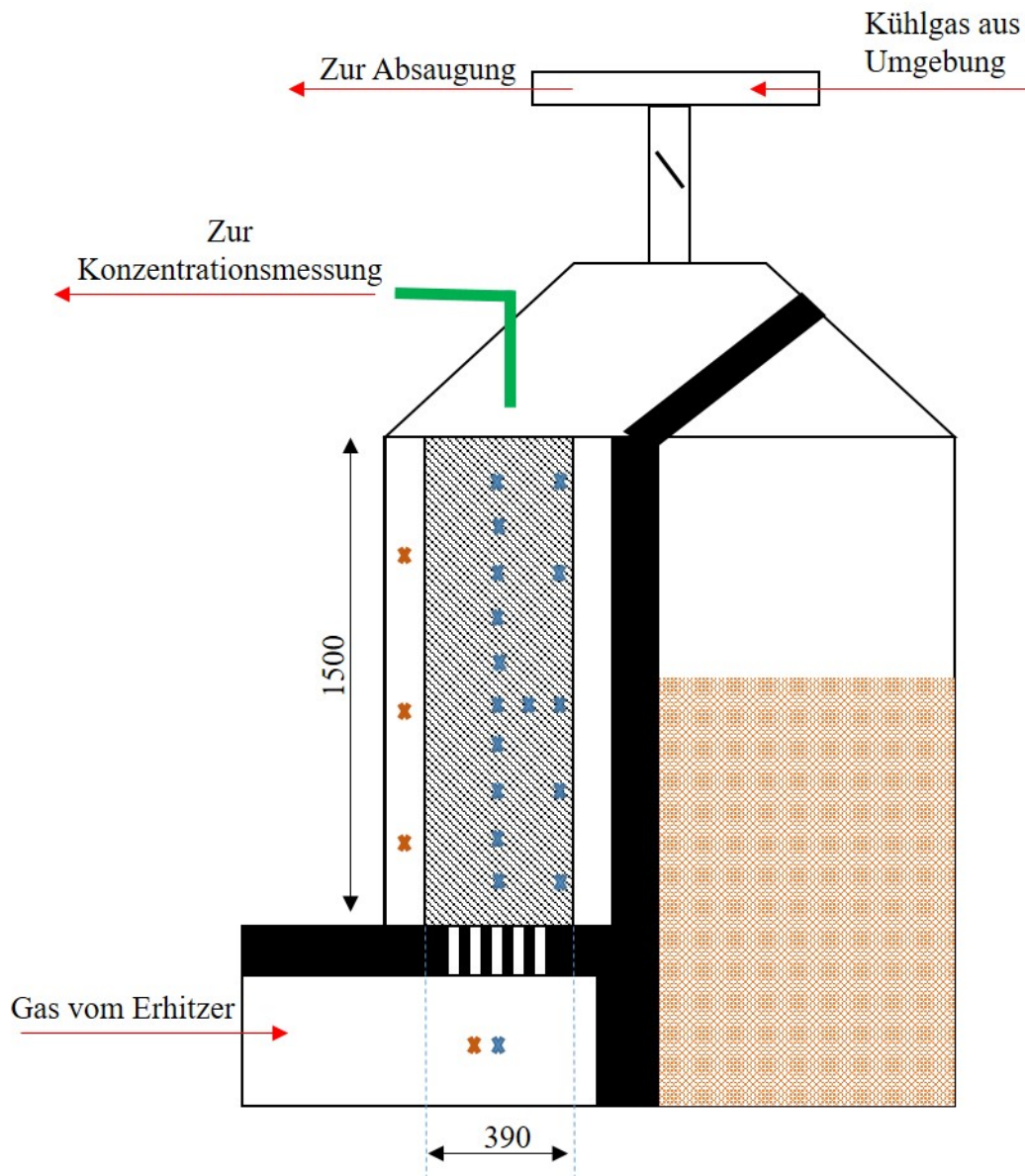


Abbildung 5.4: Position der Messsensoren.

Abschnitt wird die Herleitung der aufgenommenen und abgegebenen CO_2 -Menge über die Massenbilanz gezeigt.

5.3 Massenbilanz

Zur Formulierung der Massenbilanz wird ein Kontrollvolumen unmittelbar oberhalb des Reaktionsrohres ausgewählt. An dieser Stelle findet die zeitaufgelöste Messung des CO_2 -Volumenanteils, $r_{\text{CO}_2}(t)$, statt. Die Strömungsverteilung im Kontrollvolumen ist unbekannt und kann nicht ohne Weiteres bestimmt werden. Die einzige Möglichkeit, eine analytische Lösung zu erhalten, ist die Annahme einer perfekten Vermischung (CSTR). Abbildung 5.5 zeigt eine grafische Darstellung des Modells mit allen relevanten Volumenströmen. Die Bezeichnungen sind selbsterklärend und werden in den folgenden Gleichungen weiterverwendet. Die Volumenanteile werden prinzipiell mit r bezeichnet. Die Volumenströme $\dot{V}_{\text{carb}}$ und $\dot{V}_{\text{calc}}$ entstehen durch chemische Reaktion. Sie werden vom Schüttungsmaterial entweder aufgenommen oder abgegeben und wirken damit in Bezug auf das Kontrollvolumen wie eine Senke bzw. Quelle. Die Massenbilanz wird mithilfe auf den Normzustand bezogener

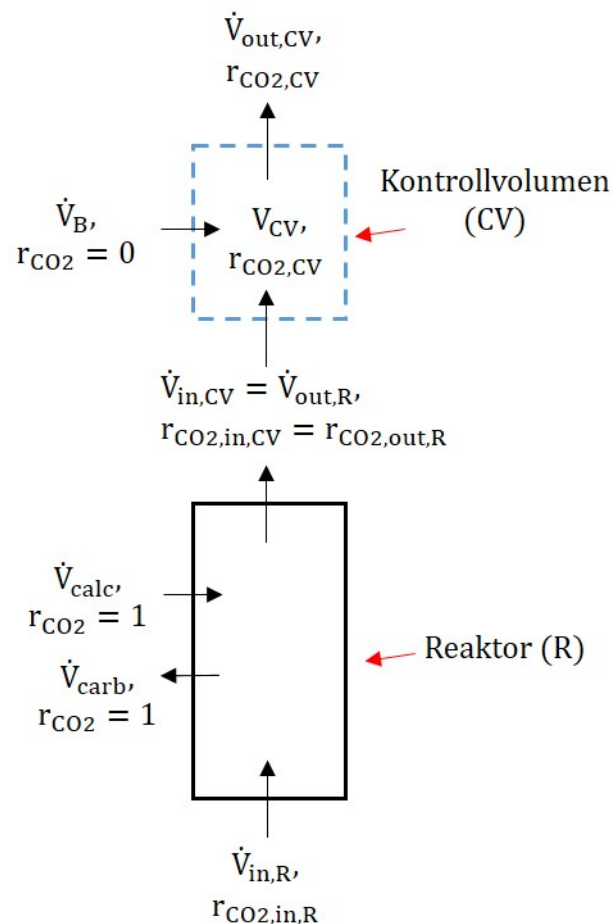


Abbildung 5.5: Über Normvolumen formulierte Massenbilanz um die Austrittszone des Reaktionsrohres.

Volumenströme formuliert. Dies hat einerseits den Vorteil, dass direkt gemessene Volumenanteile verwendet werden können und andererseits, dass das Volumen des Kontrollraums im Gegensatz zur darin enthaltenen Gasmasse keine Funktion der Temperatur ist. Dadurch kann die Massenbilanz besonders einfach formuliert werden. Rekarbonisation und Kalzination müssen getrennt betrachtet werden, da die chemische Reaktion in beiden Fällen einen entgegengesetzten Einfluss auf die Volumenströme hat. Für die Rekarbonisation und man

folgende Bilanz

$$V_{CV} \cdot \frac{dr_{CO_2,CV}}{dt} = \dot{V}_{in,R} \cdot r_{CO_2,in,R} - \dot{V}_{carb} - \dot{V}_{out,CV} \cdot r_{CO_2,CV} \quad (5.3)$$

die sich bei Nutzung von reinem CO₂ als Reaktionsgas benutzt, d.h. $r_{CO_2,in,R} = 1$ zu

$$V_{CV} \cdot \frac{dr_{CO_2,CV}}{dt} = (\dot{V}_{in,R} - \dot{V}_{carb}) \cdot (1 - r_{CO_2,CV}) - \dot{V}_B \cdot r_{CO_2,CV} \quad (5.4)$$

vereinfacht. Hier ist $\dot{V}_B$ der durch Ofenunterdruck verursachte Bypassluftstrom (Falschluff). Für die Kalzination sieht die Massenbilanz ähnlich aus:

$$V_{CV} \cdot \frac{dr_{CO_2,CV}}{dt} = \dot{V}_{in,R} \cdot r_{CO_2,in,R} + \dot{V}_{calc} - \dot{V}_{out,CV} \cdot r_{CO_2,CV} \quad (5.5)$$

Wird sie durch Spülen des Reaktors mit reiner Luft ausgeführt, d.h. $r_{CO_2,in,R} = 0$, wird der finale Ausdruck für die Massenbilanz der Kalzination:

$$V_{CV} \cdot \frac{dr_{CO_2,CV}}{dt} = (\dot{V}_B - \dot{V}_{in,R}) \cdot r_{CO_2,CV} + \dot{V}_{calc} \cdot (1 - r_{CO_2,CV}) \quad (5.6)$$

Wird das Kontrollvolumen ausreichend klein gewählt ($V_{CV} \rightarrow 0$) verschwindet der instationäre Term auf der linken Seite der Gleichungen (5.4) und (5.6). Das bedeutet physikalisch, dass das Kontrollvolumen unmittelbar auf Änderungen im Reaktor reagiert. Daraus resultieren algebraische Gleichungen für die Reaktionsvolumenströme $\dot{V}_{carb}$ und $\dot{V}_{calc}$:

$$\dot{V}_{carb} = \dot{V}_{in,R} - \frac{r_{CO_2,CV}}{1 - r_{CO_2,CV}} \cdot \dot{V}_B \quad (5.7)$$

$$\dot{V}_{calc} = \frac{r_{CO_2,CV}}{1 - r_{CO_2,CV}} \cdot (\dot{V}_{in,R} + \dot{V}_B) \quad (5.8)$$

Sie sind die gesuchten Gleichungen zur Beurteilung der CO₂-Aufnahme und -Abgaberate. Deren Integration über die Reaktionsdauer führt darüber hinaus zur insgesamt aufgenommenen bzw. abgegebenen Menge CO₂. Sie können daher im weiteren Verlauf zur Beurteilung der Reaktoreffizienz herangezogen werden.

5.4 Frontdynamik

Die tatsächliche Dynamik der Reaktionsschüttung während der ist sehr komplex. Sie entsteht aus einer Überlagerung der chemischen Kinetik mit Wärme- und Stofftransport auf der Partikel- und Schüttungsebene. Zusätzlich sind Wärmeverluste durch die Reaktorwände zu berücksichtigen. Prinzipiell, können die üblichen Erhaltungsgleichungen für Masse, Energie und ggf. auch Impuls mit geeigneten Randbedingungen numerisch gelöst werden. Alternativ kann der Reaktor auch als nicht-isothermer Adsorber angesehen werden. Beide oben angeführten Methoden sind relativ rechenintensiv, was besonders für den Rekarbonisationsfall problematisch ist, da hier geeignete experimentelle Bedingungen gewählt werden müssen. Dafür wird im Folgenden ein stark vereinfachtes Modell der Schüttung vorgestellt. Als Erstes werden die Reaktorwände als adiabat angenommen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn die durch Reaktion erzeugte Wärme die Wärmeverluste deutlich übersteigt. Danach wird die Schüttung in 3 Zonen aufgeteilt. Eine Darstellung ist in Abbildung 5.6 gezeigt.

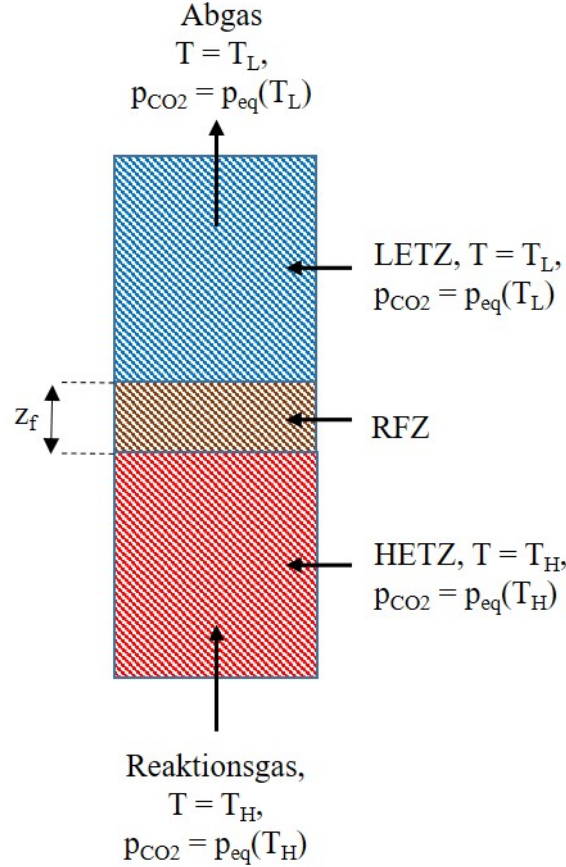


Abbildung 5.6: Skizze des 3-Zonen-Modells.

Der untere Teil befindet sich im chemischen Gleichgewicht. Das bedeutet, dass die Temperatur einheitlich der Gleichgewichtstemperatur bei dem CO_2 -Partialdruck, $p_{CO_2,eq}^H$, des in den Reaktor eintretenden Reaktionsstroms entspricht und ist nur möglich, wenn das Reaktionsgas beim Eintritt ebenfalls diese Temperatur aufweist. Damit ist auch jegliche chemische Reaktion in dieser Zone ausgeschlossen und das Reaktionsgas durchströmt sie ohne Zustandsänderung. Im Folgenden wird diese Zone mit „Higher Equilibrium Temperature Zone“ (Zone der höheren Gleichgewichtstemperatur), bzw. abgekürzt HETZ, bezeichnet, da ihre Temperatur gleichzeitig die höchste Prozesstemperatur, T_H , ist. Der obere Teil der Schüttung ist ebenfalls im chemischen Gleichgewicht, wobei seine Temperatur der niedrigsten Temperatur im Prozess, T_L , entspricht. Sie ist gleichzeitig die Gleichgewichtstemperatur beim niedrigsten während des Kalzinationsprozesses auftretenden CO_2 -partialdruck, $p_{CO_2,eq}^L$, und ebenfalls räumlich einheitlich. Diese Zone wird daher „Lower Equilibrium Temperature Zone“ (Zone der niedrigeren Gleichgewichtstemperatur, kurz: LETZ) genannt. Während der Rekarbonisation tritt hier kein CO_2 auf, da es vollständig in der Reaktionsfront aufgebraucht wird. Es ist zu beachten, dass im Grenzfall $p_{CO_2,eq}^L \rightarrow 0$ die Temperatur in LETZ keinem Gleichgewichtszustand entsprechen kann, da letzteres in diesem Fall bei 0 K liegen würde. Der interessanteste Bereich wird im Folgenden als „Reaction Front Zone“ (Zone der Reaktionsfront, RFZ) benannt. Hier fällt der CO_2 -Partialdruck von $p_{CO_2,eq}^H$ auf $p_{CO_2,eq}^L$ ab. In unserem vereinfachten Modell kann der Zustand des Gases und der Schüttung hier durch räumlich einheitliche Mittelwerte von Partialdruck und Temperatur dargestellt werden. Dieser Zustand ist allerdings unbekannt. Der Einfachheit halber setzen wir $T_{gas} = T_{eq}(p = p_{CO_2,eq}^H) = T_H$ und $T_{solid} = T_{eq}(p = p_{CO_2,eq}^L) = T_L$. Wird in diesem Fall die CO_2 -Aufnahmerate als Reaktion 1. Ordnung modelliert, ergibt

sich für eine axiale Ausdehnung der Reaktionsfront, z_f , an die Leerrohrgeschwindigkeit v_0 die Bedingung

$$v_0 = \bar{k} \cdot \frac{6 \cdot z_f \cdot (1 - \epsilon_B) \cdot (1 - \xi)}{\bar{d}_p} \quad (5.9)$$

wobei ϵ_B die Bettporosität, $\bar{k}$ die mittlere Reaktionsrate über die Reaktionsfront und $\bar{d}_p$ der mittlere Partikeldurchmesser ist. Der Parameter ξ ist das frei wählbare Verhältnis der Gleichgewichtsdrücke $\xi = p_{CO_2,eq}^L / p_{CO_2,eq}^H$. Setzt man schließlich

$$\bar{k}_0 = \bar{k} \cdot \frac{6 \cdot (1 - \epsilon_B) \cdot (1 - \xi)}{\bar{d}_p} \quad (5.10)$$

so erhält man

$$v_0 = \bar{k}_0 \cdot z_f, \quad \text{bzw.} \quad Da_I^{z_f} = 1 \quad (5.11)$$

worin $Da_I^{z_f}$ die erste Damköhler-Zahl mit der axialen Ausdehnung von RFZ als charakteristische Länge ist. Aus diesem Ausdruck kann nun eine für die jeweiligen Experimentbedingungen geeignete CO_2 -Einströmrate berechnet werden.

5.5 Beschreibung der Messkampagnen

Insgesamt wurden 2 größere Messkampagnen durchgeführt. Unzulänglichkeiten, die während der 1. Kampagne aufgetreten sind, wurden während der 2. Kampagne behoben. Im Folgenden werden beide Kampagnen im Detail beschrieben.

5.5.1 Kampagne 1

5.5.1.1 Charakterisierung der Schüttung

Das Reaktionsrohr wird mit einer Schüttung aus gebranntem Dolomit aus Wünschendorf, Deutschland gefüllt. Laut Deklaration hat es einen Korngrößenschnitt 10 - 30 mm. Die angegebene chemische Zusammensetzung ist $MgO > 36\%w$, $CaO > 55\%w$, $SiO_2 < 2.5\%w$, $Al_2O_3 < 1.5\%w$, $Fe_2O_3 < 1.5\%w$, $CO_2 < 3\%w$. Es handelt sich um ein industriell verarbeitetes Naturprodukt, welches aus Rohdolomit im kohlegefeuerten Normalschachtofen hergestellt wird. Dabei entsteht ein Hartbrand, d.h. ein gebrannter Dolomit mit relativ geringer Reaktivität (vgl. Abschnitt 3.2). Die relevantesten Schüttungsparameter sind in Tabelle 5.2 gezeigt. Die Partikeldichte wurde ermittelt, indem aus 6 zufällig ausgewählten Partikeln Würfel mit einem Volumen von 1 cm^3 ausgeschnitten und deren Masse gemessen wurde. Zusätzlich wird eine Stichprobe mit 294 Partikeln gezogen und eine empirische

Tabelle 5.2: Parameter der reaktiven Schüttung in Kampagne 1.

Volumen	0.18 m^3
Masse	160 kg
Schüttdichte	890 kg/m^3
Partikeldichte	1650 kg/m^3
Porosität (Festbett)	0.46
Durchschnittliche Partikelmasse	8.8 g
Durchschnittlicher Partikeldurchmesser (vgl. Gleichung (5.12))	21.4 mm

Massenverteilung aufgenommen. Hierbei wird jedes Partikel einzeln gewogen, mit Ausnahme von Partikeln mit $M < 4\text{ g}$. Diese werden nur gezählt, zusammen ausgewogen

und mit einer mittleren Masse der Verteilung hinzugefügt. Die resultierende kumulative Verteilung und ihre Dichte sind in Abbildung 5.7 aufgeführt. Sie ist relativ linkssteil, da

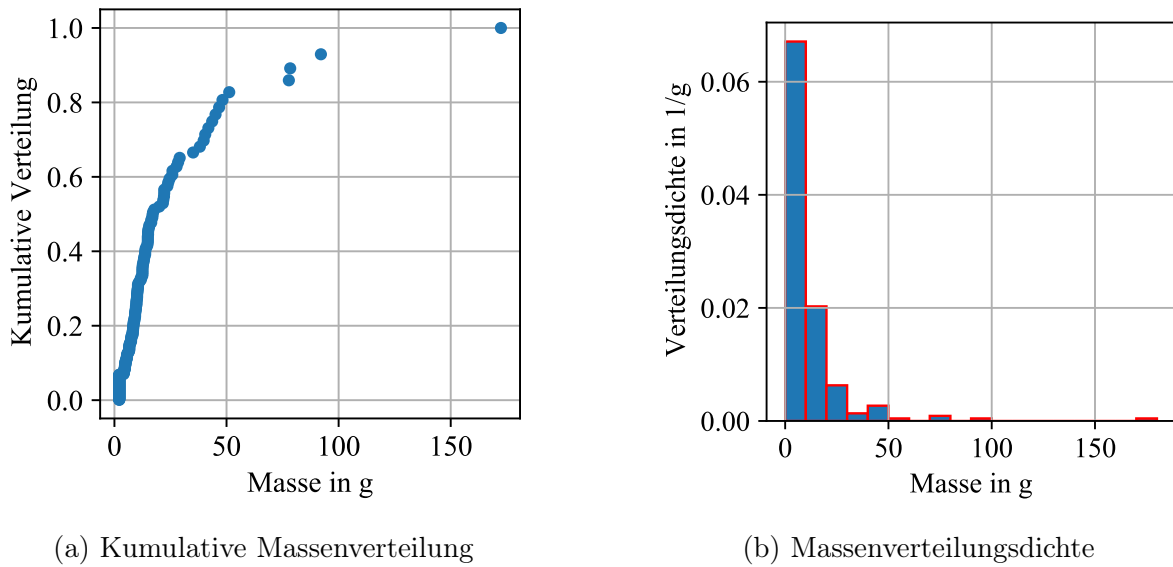


Abbildung 5.7: Geschätzte kumulative Verteilung sowie Verteilungsdichte der Partikelmasse aus Kampagne 1.

60 % der Masse auf Partikel mit weniger als 25 g und 82 % auf solche mit weniger als 50 g entfällt. Es sind allerdings auch Partikel mit $M > 170$ g vorhanden. Es liegt also auch eine beträchtliche Streuung vor. Wird das arithmetische Mittel über die Stichprobe $\overline{M}$ gebildet, ist es möglich unter Benutzung der mittleren Partikeldichte ρ_s den mittleren Durchmesser der volumengleichen Kugel zu bestimmen. Dieser Wert ist in den Tabellen 5.2 (und 5.4) angegeben und stimmt bestens mit dem angegebenen Korngrößenschnitt überein.

$$\overline{d_{Kugel}^V} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot \overline{M}}{\pi \cdot \rho_s}} \quad (5.12)$$

Anwendung von Formel (5.12) auf sämtliche Partikel der Stichprobe führt zu einer empirischen Standardabweichung 11.1 mm. Dies ist vor allem auf den hohen Anteil kleinster Partikel zurückzuführen und bestätigt die starke Streuung der Korngröße.

5.5.1.2 Versuchsdurchführung

Das Experiment besteht aus zwei wesentlichen Teilen: Vorheizen des Bettes und der eigentliche Zyklus. Zum Vorheizen wird ein Luftvolumenstrom von 1450 l_N/min auf 1100 °C im Erhitzer erwärmt und in die Schüttung geleitet. Zum Schutz des Feuerfestmaterials vor zu hoher thermischer Spannung wird die Temperatur am Anfang alle 15 Minuten gemäß dem Programm 300 → 600 → 800 → 1100 °C erhöht. Nach 387 zeigt das unterste Thermoelement (T1M) 820 °C an, was nah an der optimalen Temperatur von 800 °C liegt. Aufgrund thermischer Trägheit der Schüttung und Wärmeverlusten an den schlechter isolierten Ofendeckel ist die Temperatur im Bett nicht homogen, wobei obere Schichten kühler sind als untere. Die Temperaturverteilung im Bett am Ende des Aufheizprozesses ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Die höchsten Differenzen zwischen Schüttungskern und Rand liegen im Bereich von ca. 100 K und werden am unteren und oberen Rohrende beobachtet. An dieser Stelle entstehen konstruktionsbedingt die höchsten Wärmeverluste. In mittleren

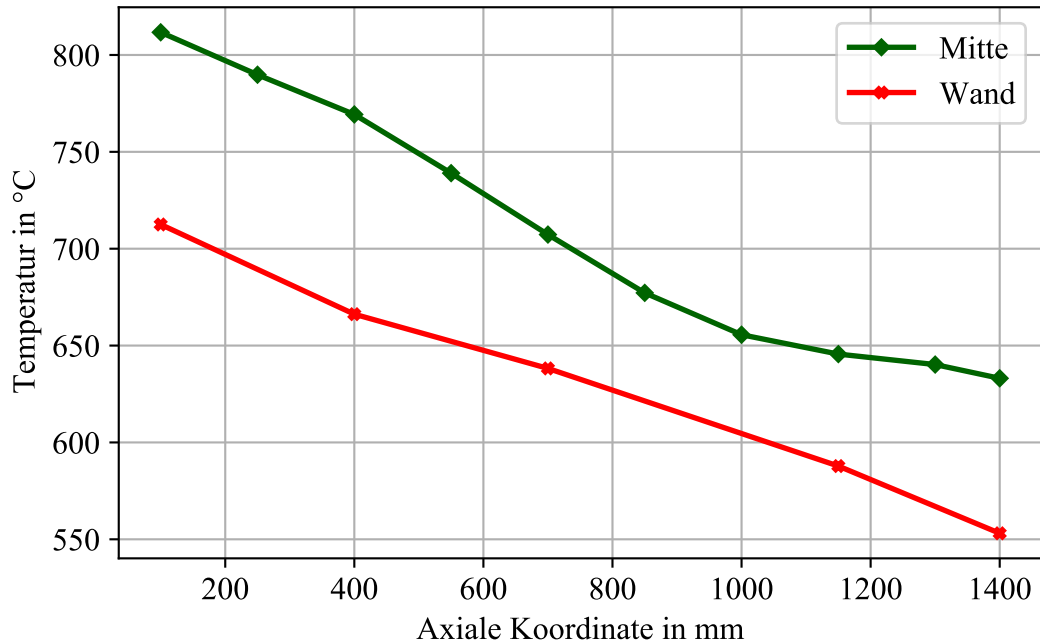


Abbildung 5.8: Finale Temperaturverteilung in der Reaktionsschüttung in Kampagne 1 nach einer Vorheizzeit von 387 min.

axialen Lagen sinkt die Abweichung auf 50 - 70 K. Man stellt ebenso fest, dass die niedrigste Temperatur 550 °C überschreitet. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass die Rekarbonisation von gebranntem Wünschendorfer Dolomit auch bei solch niedrigen Temperaturen bereits ablaufen kann, wenn auch mit kleiner Reaktionsrate (vgl. Abschnitt 3.2). Nach Beendigung der Vorheizphase wird die erste Rekarbonisation durch Umschalten von Luft auf CO_2 eingeleitet. Der Massenstrom wird auf 110 l_N/min eingestellt. Dieser Wert resultiert aus der Massenbilanz Gleichung (5.11) in der Reaktionsfront unter Verwendung kinetischer Daten aus den Ergebnissen der FS 1. Er ist zu niedrig, um eine ausreichende Kühlung der Heizdrähte des elektrischen Erhitzers sicherzustellen, sodass sich dieser automatisch abschaltet. Somit wird die Gasströmung nur noch von den heißen Brennkammerwänden und der Schamottplatte zwischen Brennkammer und Reaktionsrohr vorgeheizt. Es kommt daher zu einem signifikanten Temperaturabfall im Ofen und das CO_2 strömt mit einer von der Idealtemperatur von 900 °C beträchtlich abweichenden Temperatur in die Schüttung ein. Folglich kommt es zu einer Kühlung unterer Schüttungsschichten, die in der Folge nicht die Gleichgewichtstemperatur erreichen und dadurch über die gesamte Rekarbonisationsdauer CO_2 aufnehmen können. Das so gebildete Karbonat kann nicht mehr im darauffolgenden Kalzinationsschritt zersetzt werden, sodass sich die entsprechenden Schichten immer weiter mit CO_2 sättigen (vgl. Kapitel 2.2.1.4). Weiterhin sinkt die Reaktionsrate von CaO mit zunehmendem Umsatz (vgl. z.B. Gleichung 4.6). Dies führt dazu, dass die Wärmeproduktion der betroffenen Partikel mit der Zeit geringer wird als die Wärmeverluste und die Temperatur der Partikel sogar über die Zeit abnimmt. Dies senkt das Kalzinationspotential noch weiter. Aufgrund dieses Effektes wird die Rekarbonisation spätestens dann gestoppt, wenn das unterste Thermoelement T1M unter 850 °C fällt. Hat die Reaktionsfront das oberste Thermoelement vorher erreicht, wird ebenfalls auf Kalzination umgeschaltet. Im letzten Zyklus ist das Abbruchkriterium hingegen eine stationäre CO_2 -Konzentration am Rohraustritt. Dieser Wert ist notwendig, um die Menge der in das Kontrollvolumen eindringenden Falschluf $\dot{V}_B$ zu bestimmen und die Massenbilanz (5.4) bzw. (5.6) schließen

zu können.

Die Kalzination wird durch Umschalten von CO_2 auf Luft eingeleitet. Am Anfang wird der Volumenstrom auf $500 \text{ l}_\text{N}/\text{min}$ eingestellt. Dadurch kann der Strömungserhitzer wieder arbeiten und seine Austrittstemperatur wird auf 1100°C eingestellt. Diese hohe Temperatur ist notwendig, um den Ofen vor dem nächsten Rekarbonisationszyklus vorzuheizen. Das in das Reaktionsrohr eintretende Gas erreicht diese Temperatur nicht annähernd, sodass die Kalzination nicht durch äußeren Wärmeeintrag ermöglicht wird. Sobald die CO_2 Konzentration am Reaktorausstritt 7% (3% im ersten Zyklus) unterschreitet, wird der Volumenstrom auf $1450 \text{ l}_\text{N}/\text{min}$ erhöht, um die CO_2 -Konzentration im Reaktor vor dem nächsten Zyklus schneller abzusenken. Schließlich wird bei einer CO_2 -Konzentration von 1.5% wieder auf Rekarbonisation umgeschaltet und der Prozess beginnt von vorn. Tabelle 5.3 fasst die einzelnen Prozessschritte zusammen.

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der Versuchsschritte in Kampagne 1.

Schritt	Zeit (Start - Stopp) in min	Gas	Volumenstrom in $\text{l}_\text{N}/\text{min}$
Carb. 1	0 - 107	CO_2	150
Calc. 1.1	107 - 165	Luft	500
Calc. 1.2	165 - 202	Luft	1450
Carb. 2	202 - 254	CO_2	150
Calc. 2.1	254 - 276	Luft	500
Calc. 2.2	276 - 326	Luft	1450
Carb. 3	326 - 380	CO_2	150
Calc. 3.1	380 - 397	Luft	500
Calc. 3.2	397 - 420	Luft	1450

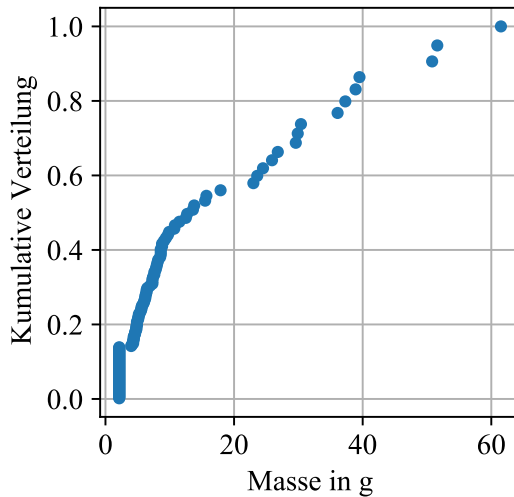
5.5.2 Kampagne 2

5.5.2.1 Charakterisierung der Schüttung

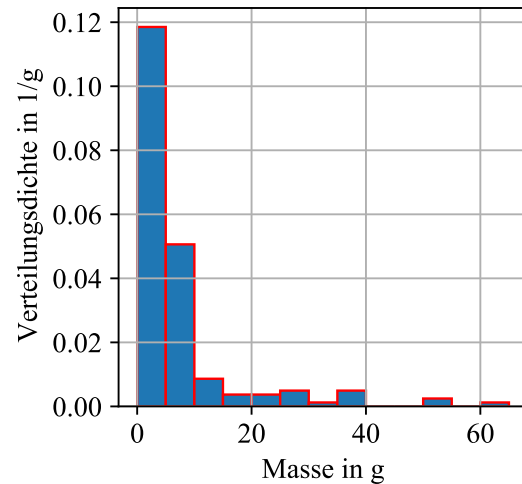
Wie in Kapitel 5.6 gezeigt wird, kann zwar das Reaktorprinzip mit den Messungen der ersten Messkampagne bewiesen werden, aber die Langzeitaktivität des Reaktors ist nicht optimal. Dies lag einerseits an hohen Wärmeverlusten und andererseits an einer geringen Reaktivität der Schüttung. Letzteres wurde im Rahmen der 2. Kampagne verbessert, indem ein neuer Dolomit eingesetzt wurde. Dieser wird aus Eschwege, Deutschland bezogen und hat bei annähernd gleicher chemischer Zusammensetzung eine deutlich höhere Porosität als Wünschendorfer Dolomit aus Kampagne 1 (vgl. Abschnitt 3.2). Er wird ebenfalls in gebrannter Form ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$) eingesetzt. Der Brennprozess findet in einem QualiCal Ofen statt und zeichnet sich durch niedrigere Temperaturen und damit eine höhere Reaktivität des Produkts aus (Weichbrannt). Die Parameter der Reaktionsschüttung sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Auffällig ist vor allem die wesentlich geringere Partikeldichte als in Kampagne 1 (1270 statt $1700 \text{ kg}/\text{m}^3$). Die Charakterisierung erfolgte wie im Abschnitt 5.5.1. Zur Ermittlung der Massenverteilung wurde eine Probe von insgesamt 163 Partikeln gezogen. Die geschätzte kumulative Verteilung und ihre Dichte sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Verglichen mit der ersten Kampagne ist die Verteilung wieder linkssteil, allerdings etwas schmaler. Der Anteil kleinster Partikel unter 4 g ist auch hier bei etwa 50% . Die maximale Masse liegt bei 62 g . Etwa 60% der Masse konzentriert sich auf Partikel mit weniger als 20 g , 85% sind leichter als 40 g . Die geschätzte Standardabweichung ist 7.3 mm .

Tabelle 5.4: Parameter der reaktiven Schüttung in Kampagne 2.

Volumen	0.18 m ³
Masse	146 kg
Schüttdichte	816 kg/m ³
Partikeldichte	1270 kg/m ³
Porosität (Festbett)	0.35
Durchschnittliche Partikelmasse	7.4 g
Durchschnittlicher Partikeldurchmesser (vgl. Gleichung (5.12))	22.3 mm



(a) Kumulative Massenverteilung



(b) Massenverteilungsdichte

Abbildung 5.9: Geschätzte kumulative Verteilung sowie Verteilungsdichte der Partikelmasse aus Kampagne 2.

5.5.2.2 Versuchsdurchführung

In Kampagne 1 wurde der Ofen nur 6.5 Stunden vorgeheizt. Dies hatte zur Folge, dass die Wände des Ofens relativ kalt geblieben sind, was vor allem für die Wände des Reaktionsraums problematisch ist. Diese werden nämlich nur durch Wärmestrahlung von der Oberfläche des Reaktorrohres beheizt, welche mit einer Faserisolierung versehen ist (siehe Abschnitt 5.1). Auch wenn die Oberflächentemperatur der Reaktorwände im ersten Versuch noch nicht erfasst wurde (siehe Tabelle 5.1), deuten die Ergebnisse auf einen starken Wärmeverlust am Reaktionsrohr hin, welcher zur schnellen Sättigung von Randschichten der Schüttung mit CO₂ führt und die Reaktivität des Reaktors beträchtlich herabsetzt. Die einfachste Möglichkeit, dieses Problem zu beheben, ist eine längere Vorheizzeit. Idealerweise sollte sich der Ofen beim Beginn der Reaktionszyklen im thermischen Gleichgewicht befinden. Um einschätzen zu können, wie weit der Vorheizprozess zu einem gegebenen Zeitpunkt ist, werden die Thermoelemente RC1-3 (Abschnitt 5.2, Tabelle 5.1) in den Reaktorwänden installiert. Eine langsame Änderung ihrer Signale deutet an, dass die Wände nah am thermischen Gleichgewicht sind. Die Vorheizphase wird wie vorher gestartet. Im Gegensatz zur 1. Kampagne wird, nachdem T1M 820 °C erreicht hat, die Austrittstemperatur des Erhitzers so eingestellt, dass sich T1M zwischen 810 und 820 °C stabilisiert. Gewählt wurde eine Austrittstemperatur von 1010 °C. Dies bedeutet, dass zwischen Erhitzeraustritt und der Höhenlage 1 das Gas etwa 6 kW Wärme verliert. Mit dieser Einstellung läuft die Erhitzung über Nacht, wodurch die gesamte Vorheizzeit 24 Stunden

beträgt. In der Nacht ist eine Instabilität der Heizleistung zu beobachten, sodass die Betttemperatur am Ende des Vorheizprozesses sogar etwas geringer ist als zum Zeitpunkt der Umschaltung auf 1010 °C. Das axiale Temperaturprofil in der Mitte und am Rand der Schüttung nach dem Aufheizprozess ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Offensichtlich konnte

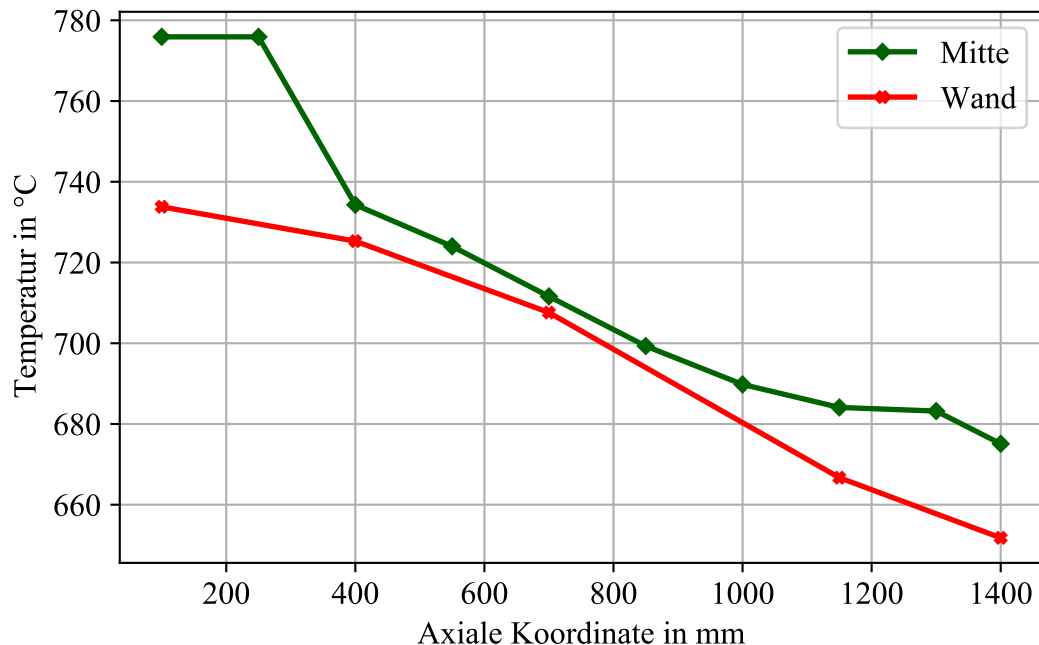


Abbildung 5.10: Finale Temperaturverteilung in der Reaktionsschüttung in Kampagne 2 nach einer Vorheizzeit von 24 h.

der Wärmeverlust des Reaktionsrohres im Vergleich zur ersten Kampagne stark minimiert werden. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen Rand und Mitte beträgt nur noch 40 K (anstatt vorher 100 K). In den mittleren Lagen des Rohres (Höhenlagen 3 - 7) sinkt sie bis auf 4 K, was verschwindende Wärmeverluste in diesem Bereich bedeutet. Offensichtlich muss die Temperatur der Ofenwände im Bereich des Reaktionsrohres wesentlich höher sein als in Abschnitt 5.5.1. Abbildung 5.11 zeigt deren zeitliche Entwicklung während der gesamten Vorheizphase. Mehr oder minder konstante Temperatur um 550 °C wird erst nach 1300 Minuten erreicht. Nach 6.5 hingegen, als in der ersten Messkampagne die Vorheizphase beendet wurde, ist die Temperatur der Ofenwände nicht höher als 200 °C. Dies zeigt deutlich, dass die Wärmeverluste an die Ofenwände in dieser Kampagne tatsächlich signifikant reduziert werden konnten.

Die experimentellen Bedingungen des Zyklierens sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Da das verwendete Dolomit in der 2. Messkampagne beträchtlich reaktiver ist, kann der CO₂-Volumenstrom bei der Rekarbonisation im Vergleich zur 1. Kampagne deutlich erhöht werden (vgl. Gleichung 5.11). Beim gewählten Wert von 310 l_N/min kann der Erhitzer an bleiben, sodass Schüttung und Ofen nicht zusätzlich heruntergekühlt werden. Da die Temperatur der Brennkammer und der Schamottplatte auch am Ende des Aufheizprozesses noch unterhalb von 800 °C liegt, kommt es auf dem Weg zwischen Erhitzer und Schüttung zu beträchtlichen Wärmeverlusten. Um diese auszugleichen, wird die Austrittstemperatur des Erhitzers sowohl bei Rekarbonisation als auch bei Kalzination auf 1100 °C eingestellt. Die Rekarbonisationszeit beträgt 20 min, um eine Sättigung unterer Schüttungsschichten als Folge unvermeidbarer Wärmeverluste zu vermeiden. In dieser Zeit erreicht die Reaktionsfront ungefähr eine Höhe von 850 mm (Höhenniveau 6, Tabelle 5.1). Der erste Zyklus

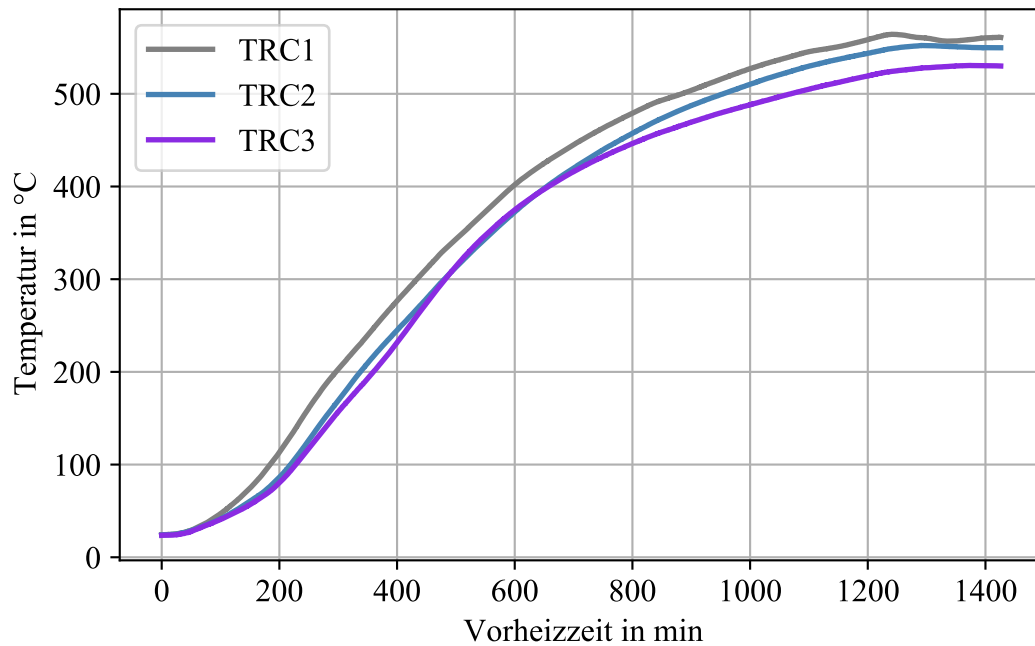


Abbildung 5.11: Zeitliche Entwicklung der Reaktorwandtemperaturen während der Vorheizphase in Kampagne 2.

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der Versuchsschritte in Kampagne 2.

Schritt	Zeit (Start-Stopp) in min	Gas	Volumenstrom in l _N /min
Carb. 1	0 - 43	CO ₂	310
Calc. 1	43 - 64	Luft	1450
Carb. 2	64 - 84	CO ₂	310
Calc. 2	84 - 115	Luft	1450
Carb. 3	115 - 135	CO ₂	310
Calc. 3	135 - 209	Luft	1450
Carb. 4	209 - 229	CO ₂	310
Calc. 4	229 - 263	Luft	1000
Carb. 5	263 - 283	CO ₂	310
Calc. 5	283 - 325	Luft	1000
Carb. 6	325 - 345	CO ₂	310
Calc. 6	345 - 377	Luft	1000
Carb. 7	377 - 466	CO ₂ + Luft (1:1)vol	310

dient der Homogenisierung des Bettes. Daher wird hier die Rekarbonisation erst abgebrochen, sobald die Reaktionsfront das oberste Thermoelement erreicht. Im letzten Zyklus wird, wie auch in der ersten Kampagne, während der Rekarbonisation eine stationäre CO₂-Konzentration am Rohraustritt abgewartet, um die Falschlufmenge abschätzen zu können. Es wird eine 1:1 Mischung nach Volumen von CO₂ und Luft als Reaktionsgas benutzt. Insgesamt werden 7 Rekarbonisations- und 6 Kalzinationsphasen durchlaufen. Bei letzteren ist der Volumenstrom 1450 l_N/min für Zyklen 1 bis 3 und 1000 l_N/min für Zyklen 4-6 jeweils ohne explizite zeitliche Begrenzung.

5.6 Ergebnisse

Zum Verständnis nachfolgend aufgeführter Ergebnisse, insbesondere der zeitlichen Entwicklung der Temperaturen in den einzelnen Höhen- und Radiallagen der Schüttung, ist es sinnvoll eine vereinfachte Energiebilanz um ein kleines Element der Schüttung aufzustellen. Dies wird im folgenden Abschnitt durchgeführt.

5.6.1 Energiebilanz um ein Schüttungselement

Zunächst wird ein Volumenelement ΔV aus der Schüttung herausgegriffen. Dieses ist als die unmittelbare Umgebung eines sich in der Schüttung befindlichen Thermoelements aufzufassen. Der Einfachheit halber wird dieses Element so klein gewählt, dass Temperatur- und Konzentrationsgradienten in erster Näherung vernachlässigt werden können. Es hat die Masse M_s und ist eine ideale Mischung von $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ und $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$. Diese werden im Folgenden mit den üblichen Indizes *calc* und *carb* abgekürzt. Das Volumenelement ist aus thermodynamischer Sicht ein offenes System, sodass ein zeitabhängiger Massenstrom $\dot{M}_{\text{CO}_2}$ von CO_2 aufgenommen werden kann. Andere Massenströme sind während der Rekarbonisationsphase nicht zu berücksichtigen. Das System kann weiterhin Wärme mit seiner Umgebung austauschen, während Arbeitsverrichtung nicht möglich ist. Die Energiebilanz dieses Systems kann dann allgemein als

$$\frac{dU_s}{dt} = \dot{M}_{\text{CO}_2} \cdot h_{\text{CO}_2} - \dot{Q}_L \quad (5.13)$$

geschrieben werden. Dabei bezeichnet $\dot{Q}_L$ das Integral über alle Wärmeflüsse durch die Oberfläche $A_{\Delta V}$ von ΔV . Mit den üblichen kinetischen Ansätzen für chemische Kinetik und Wärmetransport ergibt sich die spezielle Form

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{-\Delta_R h}{c_{v,s} \cdot \gamma} \cdot g(T_s) \cdot f(X) \cdot |(p_{\text{CO}_2} - p_{eq})^n| - \frac{\alpha_{eff} \cdot A_{\Delta V}}{M_s \cdot c_{v,s}} \cdot (T_s - T_{amb}) \quad (5.14)$$

wo α_{eff} der effektive Wärmeübergangskoeffizient an der Oberflächen des Schüttungselements, T_{amb} dessen Umgebungstemperatur, $g(T_s)$ ein Term vom Arrhenius-Typ, $f(X)$ eine monoton fallende Funktion des Umsatzes und n die Reaktionsordnung (üblicherweise = 1). Obwohl Gleichung (5.14) durch mehrere vereinfachten Annahmen hergeleitet wird, kann sie alle in Kapitel 5.6 gezeigten Temperatursignale exzellent qualitativ erklären.

5.6.2 Kampagne 1

Die experimentelle Vorgehensweise ist in Kapitel 5.5.1 und Tabelle 5.3 gegeben. Als Erstes werden die Temperaturprofile diskutiert. Sie erlauben die Beschreibung der meisten Grundprinzipien des betrachteten CaL-Prozesses, die in Kapitel 2 beschrieben sind. Anschließend erfolgt die Auswertung der CO_2 -Konzentration am Ausgang, die eine Bewertung der Reaktoreffizienz gemäß der in Kapitel 5.3 hergeleiteten Massenbilanz erlaubt.

5.6.2.1 Temperaturprofile

Abbildung 5.12 vergleicht die zeitliche Entwicklung der Temperatursignale T1M und T1R, also in der Mitte und am Rand der untersten Höhenlage, über alle 3 gefahrenen Zyklen. Der Nullpunkt der Zeitskala wird auf den Beginn des ersten Rekarbonisationszyklus verschoben. Beide Signale sind relativ stark verrauscht, was an der Einströmung von kaltem Gas in

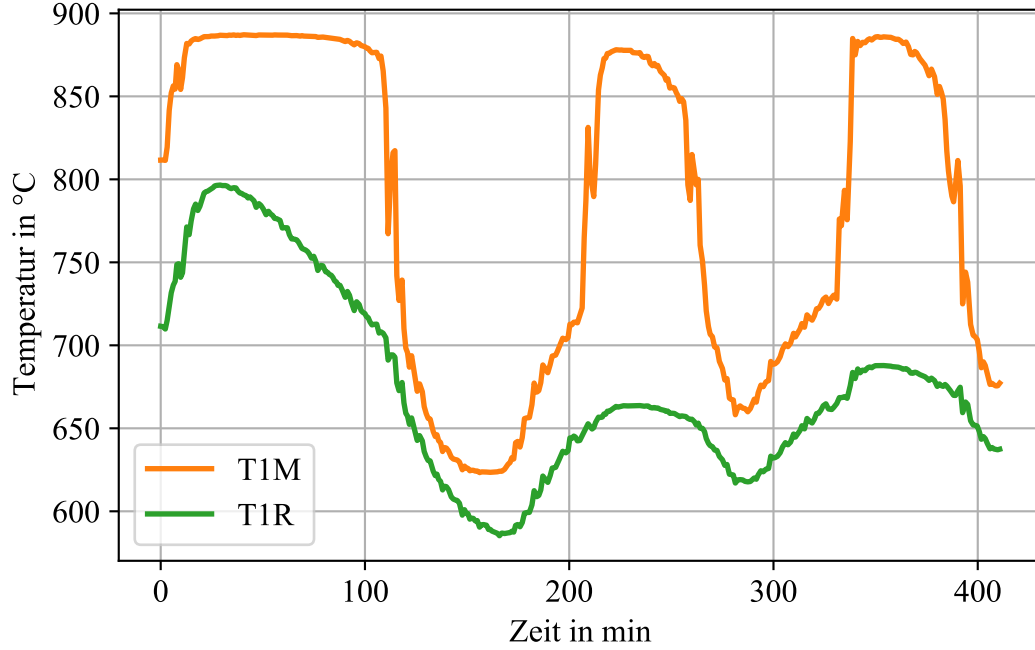


Abbildung 5.12: Zeitliche Entwicklung der Thermoelementsignale T1M und T1R über alle 3 Zyklen in Kampagne 1.

die heiße Schüttung liegen könnte. Dadurch entstehen steile Temperaturgradienten, die zu einer starken Signalinstabilität führen können. Dennoch können einige charakteristische Eigenschaften deutlich beobachtet werden. Unmittelbar zu Beginn der Rekarbonisationsreaktion ($t = 0$ min) steigen beide Temperaturprofile steil an. T1M erreicht 888°C und bleibt über längere Zeit (> 60 min) nahezu konstant. Es wird nur eine marginal negative Steigung beobachtet. Nur nach 90 Minuten fängt die Temperatur an stärker abzufallen, bevor bei Minute 107 auf Luft umgestellt wird. T1R zeigt dagegen ein relativ scharfes Maximum. Es fällt mit 800°C deutlich niedriger als bei T1M aus und wird etwas später erreicht. Danach fällt die Temperatur deutlich ab und liegt zum Zeitpunkt des Umschaltens auf Luft nur noch knapp über 700°C .

Um dieses Verhalten zu erklären, betrachte man die Terme auf der rechten Seite von Gleichung (5.14). Zu Beginn der Rekarbonisationsreaktion ist das System weit weg vom Gleichgewichtszustand $\mathcal{S}_1$ (siehe Kapitel 2.1), sodass eine hohe Triebkraft für die Reaktion vorliegt. Weiterhin ist der Umsatz niedrig, was ein großes $f(X)$ bedeutet. Da zudem die Temperatur T_s des Systems niedrig ist, dominiert der Reaktionsterm von Gleichung (5.14) gegenüber dem Wärmetransportterm. Infolgedessen wird ein starker Temperaturanstieg beobachtet. Mit steigender Temperatur steigt auch der Gleichgewichtsdruck p_{eq} , während der CO_2 -Partialdruck konstant bleibt. Dies reduziert die Triebkraft der Reaktion. Andererseits steigen gemäß dem 2. Term auf der rechten Seite von Gleichung (5.14) die Wärmeverluste, da die Temperatur der Umgebung, T_{amb} aufgrund von thermischer Trägheit und Wärmetransportwiderständen sehr viel langsamer ansteigt als T_s . Dadurch wird der Wärmetransportterm von der Größenordnung vergleichbar mit dem Reaktionsterm. Gegenüber den beiden Effekten mit negativer Auswirkung auf die Reaktionsrate ist der positive Effekt des Arrhenius Terms, $g(T_s)$, relativ schwach ausgeprägt. Dadurch erreicht das System relativ schnell ein Maximum der Reaktionsrate bei einer Temperatur T_s^{max} für die $T_L < T_s^{max} < T_H$ gilt. Da es sich um ein Extremum handelt, verschwindet der

instationäre Term, wodurch sich Gleichung (5.14) zu

$$\frac{-\Delta_R h}{c_s \cdot \gamma} \cdot g(T_s^{max}) \cdot f(X) \cdot |(p_{CO_2} - p_{eq}(T_s^{max}))^n| = \frac{\alpha_{eff} \cdot A_{\Delta V}}{M_s \cdot c_s} \cdot (T_s^{max} - T_{amb}) \quad (5.15)$$

vereinfacht. Diese Gleichung gilt sowohl in der Mitte als auch am Rand. Allerdings befindet sich das Maximum aufgrund unterschiedlicher Umgebungstemperaturen bei anderen Werten. Die linke Seite von Gleichung (5.15) sinkt mit höherem T_s^{max} . Die rechte Seite hingegen ist eine Schar von Geraden mit Scharparameter T_{amb} , welches aufgrund kalter Reaktorwände am Rand wesentlich niedriger als in der Mitte. Damit muss dort die maximale Temperatur ebenfalls niedriger sein. Diesen Zusammenhang demonstriert Abbildung 5.13 schematisch, wo die linke und rechte Seite von Gleichung (5.15) jeweils mit K1 bzw. K2 abgekürzt sind.

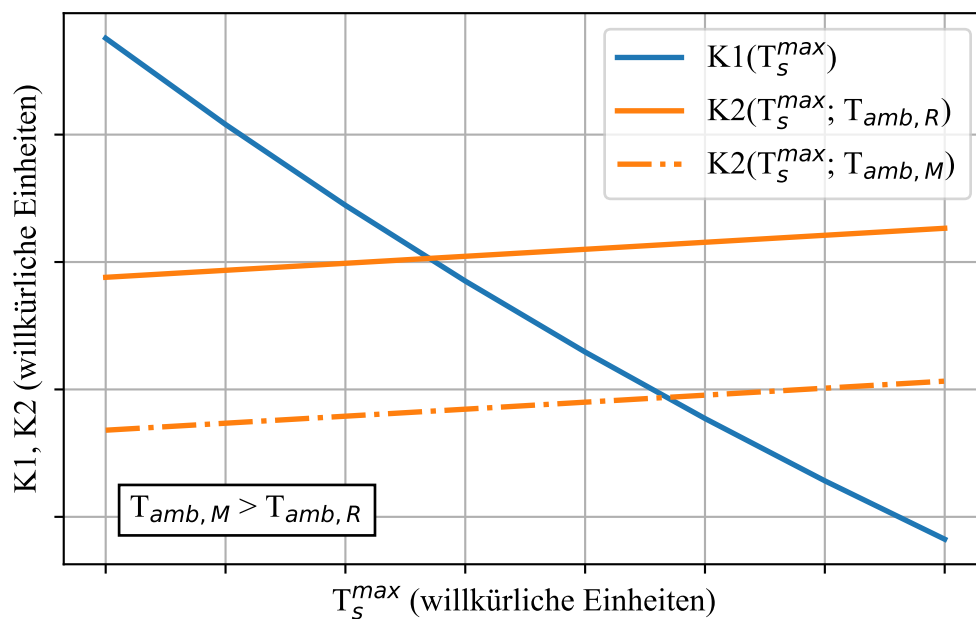


Abbildung 5.13: Grafische Veranschaulichung der Abhängigkeit der an einem beliebigen Thermoelement gemessenen maximalen Rekarbonisationstemperatur von dessen radialen Lage im Festbett gemäß Gleichung (5.15).

Da aufgrund von Wärmeverlusten kein chemisches Gleichgewicht erreicht wird, geht die Reaktion nach Erreichen von T_s^{max} weiter. Wie aus Abbildung 5.13 ersichtlich, ist sie dabei am Rand schneller als in der Mitte der Schüttung. Mit steigendem Umsatz sinkt allerdings auch $f(X)$. Da T_{amb} konstant bleibt, muss gemäß Gleichung (5.14) auch T_s sinken. Diese Abnahme ist umso schneller, je höher die Reaktionsrate ist. Da dies am Rand der Fall ist, kühlen dort die Partikel schneller ab als in der Mitte, was auch in Abbildung 5.12 beobachtet wird. Letztendlich kann das zu einer schnellen Sättigung der Randschichten mit CO_2 führen.

Nach 107 Minuten wird die Strömung von CO_2 auf Luft umgeschaltet. Hierbei sinkt der CO_2 -Partialdruck auf 0 Pa. Damit entsteht eine Triebkraft für die endotherme Kalzinationsreaktion. Gemäß Gleichung (5.14) beginnt die Feststofftemperatur schnell abzunehmen. Nach Abbildung 5.12 ist das sowohl für T1M als auch für T1R der Fall. Da im Falle der Kalzination beide temperaturabhängigen Terme von Gleichung (5.14), $g(T_s)$ und $|(p_{CO_2} - p_{eq})^n|$, monoton steigende Funktionen sind, ist die Reaktionsrate umso höher,

je größer T_s ist. Das hat zur Folge, dass die Partikel in der Mitte der Schüttung deutlich schneller CO_2 abgeben und sich abkühlen, als das am Rand der Fall ist. Dies ist in Abbildung 5.12 klar erkennbar. Die Kalzinationsrate am Rand muss extrem niedrig sein, da dort die Reaktion erst bei 700°C startet, wo $g(T_s)$ nahezu 0 ist. Dieser Effekt hat drastische Konsequenzen für die nächsten Zyklen. Im ersten Kalzinationsschritt (vgl. Tabelle 5.3, Calc 1.1, 2.2 und 3.1) werden die Partikel zusätzlich durch Konvektion gekühlt, da die Temperatur der in die Schüttung eintretenden Luft durch die kalte Brennkammer beträchtlich reduziert wird. Für die Randschichten ist das der dominierende Kühleffekt. Die Erhöhung des Luftvolumenstroms auf $1450\text{ l}_\text{N}/\text{min}$ nach 165 Minuten führt zu einem Temperaturanstieg im Festbett. Nach 202 Minuten wird der 2. Zyklus gestartet, indem die Strömung wieder auf CO_2 umgestellt wird.

Verglichen mit dem 1. Zyklus findet ein scharfer Temperaturanstieg nur in der Mitte der Schüttung statt, wo die Temperatur wieder 888°C erreicht. Allerdings fängt sie deutlich schneller an abzusinken als vorher. Der Grund hierfür ist, dass die Partikel während der Rekarbonisation mehr CO_2 aufgenommen haben, als sie während der Kalzination abgeben konnten. Folglich ist der Term $f(X)$ in Gleichung (5.14) niedriger als zu Beginn des ersten Zyklus. Dies führt zu einer niedrigeren Reaktionsrate und damit zu einem schnelleren Abfall von T_s . Dieser Effekt ist noch deutlich stärker am Rand der Schüttung, wo die Partikel aufgrund einer niedrigen Kalzinationsrate im vorherigen Zyklus kaum CO_2 abgeben konnten. Sie sind dadurch nahezu gesättigt und die Reaktionsrate reicht kaum aus, um die Wärmeverluste zu kompensieren. Somit bleibt T1R nahezu konstant auf einem niedrigen Temperaturniveau. Nach dem Umschalten auf Luft nach 254 Minuten sinkt die Temperatur in der Mitte (T1M) sowohl aufgrund der endothermen Kalzination als auch aufgrund der konvektiven Wärmeverluste. Am Rand hingegen ist aufgrund der niedrigen Temperatur keine Kalzination mehr möglich.

Der bei Minute 326 beginnende Zyklus 3 ist ähnlich zu Zyklus 2. Beide Signale T1M und T1F werden ziemlich genau reproduziert, was bedeutet, dass der Rand inert ist, während die Mitte etwa so reaktiv ist wie zuvor. Dieser Umstand beweist indirekt ein zentrales Konzept des CaL-Prozesses, nämlich die regenerative Kalzination. Aufgrund des höheren Temperaturniveaus ist sie nur in der Mitte der Schüttung möglich. Diese bleibt somit auch nach 3 Zyklen reaktiv, während die Reaktivität am Rand bereits nach einem Zyklus aufgrund von starker Sättigung mit CO_2 verloren gegangen ist. Es zeigt sich also, dass sich unter dem Einfluss großer Wärmeverluste im Festbett zwei Zonen mit sehr unterschiedlicher Aktivität herausbilden. Um ihre Ausdehnung abschätzen zu können, zeigt Abbildung 5.14 die zeitliche Entwicklung der Signale T5M, T5MR und T5R (siehe Tabelle 5.1) über alle drei Zyklen. Beim Vergleich der Signale T5M und T5R mit T1M und T1R aus Abbildung 5.12 fallen keine größeren Unterschiede auf. Das Temperaturplateau von T5M während der Rekarbonisation ist deutlich schmaler, da die entsprechende Höhenlage wesentlich später von der Reaktionsfront erreicht wird. Die in den Zyklen 1 und 2 gefundene Maximaltemperatur $T_s^{\text{max}} = 885^\circ\text{C}$ ist ebenfalls sehr ähnlich zu T1M. Im letzten Zyklus werden hingegen nur 850°C erreicht. Am Rand (T5R) werden im ersten Zyklus 815°C erreicht, gefolgt von einem sehr viel langsameren Temperaturabfall als bei T1M. Der Grund dafür ergibt sich wiederum aus Gleichung (5.14). Wie bereits beschrieben, kann der Abfall von T_s während der exothermen Rekarbonisation durch Dominanz der Wärmeverluste (zweiter Term) über die langsame Wärmeproduktion (erster Term) bei fortgeschrittener Partikelsättigung mit CO_2 erklärt werden. In der Höhenlage 1 (100 mm) dominieren konvektive Wärmeverluste an das kalt einströmende Gas. In Höhenlage 5 (700 mm) ist dieser Effekt hingegen deutlich reduziert, da das Gas durch die bereits durch exotherme Rekarbonisation aufgeheizten unteren Schüttungsschichten effizient vorgewärmt wird. Am

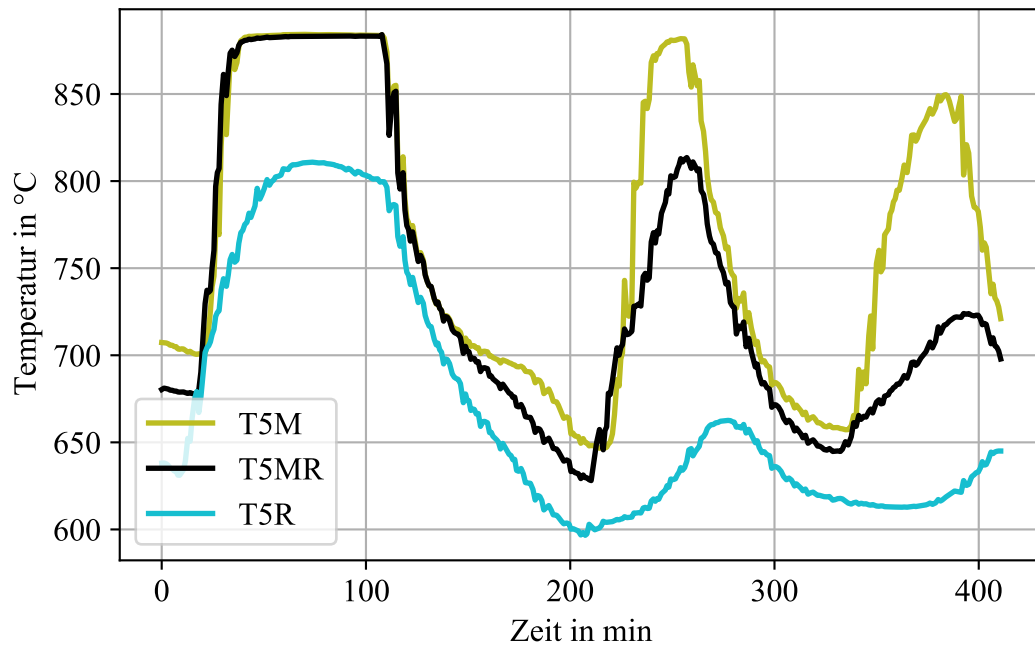


Abbildung 5.14: Zeitliche Entwicklung der Thermoelementsignale T5M, T5MR und T5R über alle 3 Zyklen in Kampagne 1.

Rand hingegen dominieren Wärmeverluste an die kalte Reaktorwand. Dadurch erreicht T5R nur eine geringfügig höhere Temperatur als T1R und kühlt schließlich ebenfalls zu stark ab, um eine ausreichende regenerative Kalzination zu zeigen. Die Randschicht bleibt deshalb auch in dieser Höhenlage ab dem 2. Zyklus unreaktiv. Das dem Signal T5MR zugeordnete Volumenelement zeigt ein Aktivitätsmuster zwischen T5M und T5R. Im ersten Zyklus stimmt das Verhalten mit dem von T5M überein. In den folgenden Zyklen fällt die maximale Rekarbonisationstemperatur kontinuierlich ab, was einem Aktivitätsverlust gleichkommt. Dieses Muster bedeutet, dass die unreaktive Zone von Zyklus zu Zyklus vom Rand in die Schüttungsmitte hineinwächst. Die dafür verantwortlichen Wärmeverluste infolge kalter Reaktorwände sind eine der zentralen Herausforderungen für den neuen CaL-Prozess.

Der Vollständigkeit halber zeigt Abbildung 5.15 die zeitliche Entwicklung der Signale T8M und T8R in 1150 mm Höhe über den Verlauf des Experiments. Deren Verhalten entspricht dem von T5M und T5R. Während des ersten Zyklus erreicht T8M 885 °C. Dagegen ist T8R beim Abbruch der Rekarbonisation nach 107 Minuten nah an 800 °C und steigt. Gemäß den vorherigen Überlegungen würde es im Falle längerer Rekarbonisationszeit eine etwas höhere Temperatur als 815 °C erreichen, bevor es aufgrund von abfallender Reaktionsrate wieder zu einer Abkühlung käme. Im zweiten Zyklus ist der Rand inaktiv, während in der Mitte nach wie vor Reaktivität vorhanden ist. Aufgrund der Zeitbeschränkung der Rekarbonisation (vgl. Kapitel 5.5.1.2) wird hier allerdings schon bei einer Temperatur von 815 °C auf Luft umgeschaltet, sodass aufgrund von ausfallender regenerativer Kalzination im 3. Zyklus keine Aktivität mehr beobachtet werden kann.

In Kapitel 5.4 wurde ein idealisiertes Reaktormodell vorgestellt, wo eine Reaktionsfront von unten nach oben wandert und die Schüttung dabei in zwei Teile teilt. Der untere Teil hat bereits CO₂ aufgenommen und befindet sich im Gleichgewichtszustand $\mathcal{S}_2$. Der Teil, der noch nicht von der Reaktionsfront erreicht wurde, ist dagegen im Zustand $\mathcal{S}_1$.

Wie im Kapitel 5.6.1 gezeigt wurde, kann der ideale Zustand $\mathcal{S}_2$ aufgrund von Wärmeverlust-

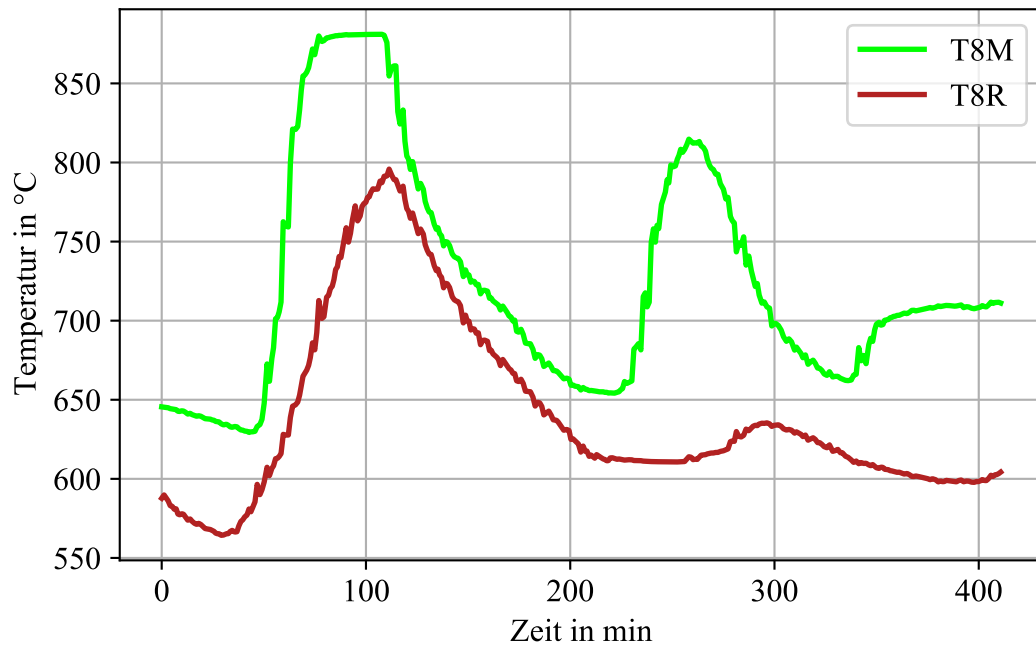


Abbildung 5.15: Zeitliche Entwicklung der Thermoelementsignale T8M und T8R über alle 3 Zyklen in Kampagne 1.

ten nicht erreicht werden. Dennoch ist die Annahme einer sich bewegenden Reaktionsfront korrekt, was in Abbildung 5.16 verdeutlicht wird. Sie vergleicht die Signale T1M, T5M und T8M über die 3 betrachteten Zyklen. Der für beginnende Rekarbonisation charakteristische

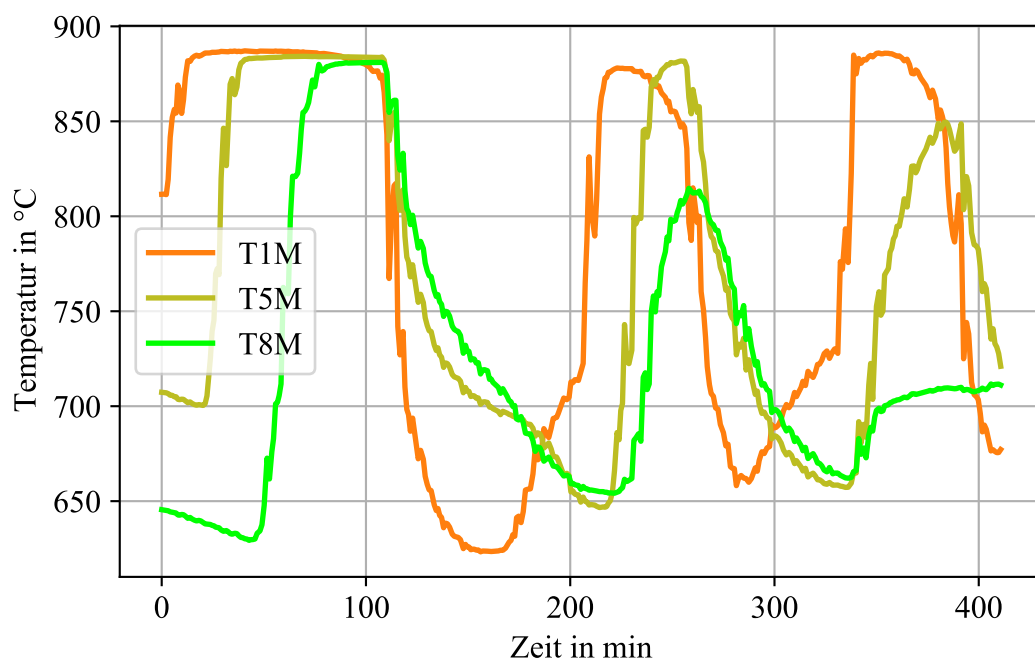


Abbildung 5.16: Zeitliche Entwicklung der Thermoelementsignale T1M, T5M und T8M über alle 3 Zyklen in Kampagne 1.

scharfe Temperaturanstieg erfolgt zeitlich gestaffelt. Das gilt für alle 3 Zyklen, wobei sich die Zeitdifferenz für die einzelnen Höhenlagen von Zyklus zu Zyklus deutlich verkürzt, insbesondere für Lage 5 und Lage 8. Dies könnte an der Deaktivierung der Randschichten

liegen. Da weniger CO_2 von unteren Schichten aufgenommen wird, werden die oberen schneller von der Reaktionsfront erreicht. Der Effekt ist in unteren Schichten geringer. Die Reaktionsfrontzone (RFZ, Kapitel 5.4) wird breiter. Von besonderem Interesse ist auch der Temperaturabfall in Folge der endothermen Kalzination. Da der Reaktor bei deren Start mit einer großen Menge Luft gespült wird, wäre zu erwarten, dass die Konzentration von CO_2 im gesamten Reaktor gleichmäßig abnehmen müsste. Dies würde einen mehr oder minder gleichzeitigen Kalzinationsbeginn in der gesamten Schüttung bedeuten. Genau das kann besonders gut nach der ersten Rekarbonisation bei Minute 107 beobachtet werden. Hier bricht die Temperatur aller 3 Thermoelemente rapide ein. Während jedoch T1M sehr schnell absinkt, wird der Abfall mit zunehmender Höhe immer langsamer. Der Grund ist, dass in den unteren Schichten CO_2 freigesetzt und mit dem Luftstrom zu den höheren Schichten transportiert wird. Dadurch stellt sich im Reaktor ein instationäres Konzentrationsprofil ein, dessen Maximum sich jedoch stets am oberen Ende des Reaktors befindet. Gemäß der Gleichgewichtskurve des CaO/CaCO_3 Systems wird damit in den oberen Schichten stets eine höhere Temperatur beobachtet als in den unteren. Dieser Temperaturverlauf könnte mit Gleichung 5.14 berechnet werden, wenn der zeitliche Verlauf des axialen CO_2 -Konzentrationsprofils bekannt wäre. Das gleiche Phänomen lässt sich auch für die Zyklen 2 und 3 beobachten, mit dem einzigen Unterschied, dass das Bett nach der Rekarbonisation kein einheitliches Temperaturprofil aufweist. Diese verzögerte Abkühlung ist ein klarer Hinweis auf vorhandene Kalzination und damit ein weiterer Beweis des Reaktorkonzepts.

5.6.2.2 CO_2 Konzentration

Nach Betrachtung der Temperaturprofile im Festbett soll nun die zeitliche Entwicklung der CO_2 -Konzentration am Reaktorausstritt (siehe Abbildung 5.3) analysiert werden. Sie ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Konzentrationsmaß ist der Volumenanteil. Unmittelbar

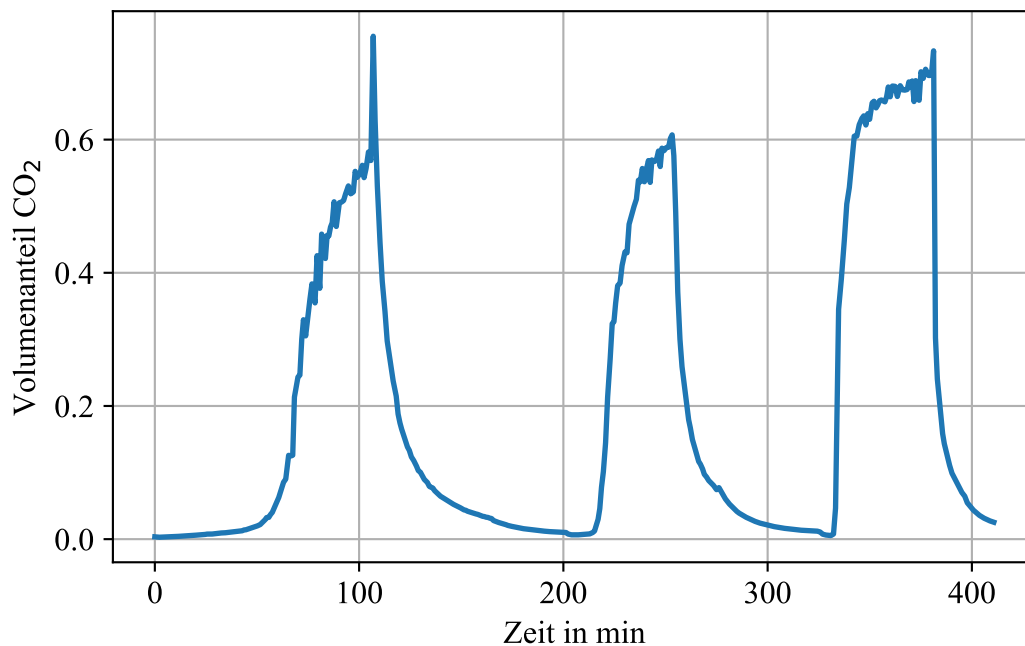


Abbildung 5.17: Zeitliche Entwicklung des CO_2 -Volumenanteils am Reaktorausstritt über alle 3 Zyklen in Kampagne 1.

zu Beginn der Rekarbonisation kommt es zu einem langsamen Anstieg der Konzentration.

Dies könnte entweder durch kleine Leckageströme oder durch ausgeprägte Randgängigkeit verursacht sein. Im letzteren Fall würde ein Teil des CO₂ aufgrund der zum Schüttungsrand exponentiell ansteigenden Porosität ohne wesentliche Interaktion mit der Schüttung das Rohr durchströmen. Dies erscheint am wahrscheinlichsten, denn der Anstieg ist ungefähr bis Minute 50 sehr langsam. In dieser Zeit findet die zunehmende Absättigung der Randschichten mit CO₂ statt, sodass immer mehr Gas unreaktiert durchströmen kann. Nach dieser Zeit findet ein vollständiger CO₂-Durchbruch statt. Dieser zeigt sich durch einen exponentiellen Anstieg der Konzentration. Ab hier ist der Rand vollständig gesättigt. Beim Umschalten auf Kalzination ist der Volumenanteil von CO₂ auf ca. 0.58 angestiegen. Obwohl das CO₂ der Reaktionsschüttung als Reinstoff ($r_{CO_2,in} = 1$) zugeführt wird, wird dieser Wert am Rohraustritt nie erreicht. Dies liegt an der bereits im Kapitel 5.3 erwähnten Ansaugung von Falschluf, deren Volumenstrom aus dem stationären Wert der CO₂-Konzentration bestimmt werden muss, da sich die Massenbilanz sonst nicht schließen lässt.

Beim Umschalten von 110 l_N/min CO₂ auf 500 l_N/min Luft nach 107 Minuten, steigt die CO₂-Konzentration im ersten Moment scharf an, da das ungebundene Gas mit einer deutlichen höheren Strömungsrate hinausgeschoben wird. Dieser Effekt lässt sich auch nach Rekarbonisation 2 und 3 (Minuten 254 und 380) mehr oder minder stark beobachten. Nach diesem Peak sinkt die Konzentration langsam ab, wobei dieser Abfall von Zyklus zu Zyklus schneller wird. Grund dafür ist, dass durch zunehmende Deaktivierung der Schüttung bei der Kalzination immer weniger CO₂ freigesetzt werden kann, sodass dessen Konzentration bei gleichem Volumenstrom Luft schneller abnimmt.

Bisher war der Beweis, dass im Reaktor auch tatsächlich eine Kalzination stattfindet, nur indirekt anhand von charakteristischem Temperaturverhalten geführt worden. Mit der Auswertung des Konzentrationsprofils ist nun auch ein direkter Beweis möglich. Betrachtet man den ersten Schritt der ersten Kalzination (Minuten 107 - 165, vgl. Tabelle 5.3), so sieht man, dass der CO₂ Volumenanteil bei einem Luftvolumenstrom von $\dot{V}_{calc}$ of 500 l_N/min von anfänglich $r_{CO_2,0} = 58\%$ vol innerhalb von 58 Minuten auf $r_{CO_2} = 3\%$ vol absinkt. Nun nehmen man an, dass diese Abnahme durch reine Verdrängung (keine gebundenes CO₂) stattfinden würde. Der langsamste Abfall wäre dann im Fall von perfekter Vermischung (CSTR) im gesamten Gasvolumen des Ofens, $V_R \approx 500\text{ l}$, zu beobachten. Unter Vernachlässigung des Falschlufstroms wäre dann der zeitliche Verlauf des CO₂-Volumenanteils dann durch eine exponentielle Funktion zu beschreiben:

$$r_{CO_2}(t) = r_{CO_2,0} \cdot \exp\left(-\frac{\dot{V}_{calc}}{V_R} \cdot t\right) \quad (5.16)$$

Umstellen nach t ergibt die zum Erreichen einer bestimmten Konzentration notwendigen Zeit:

$$t(r_{CO_2}) = -\frac{V_R}{\dot{V}_{calc}} \cdot \ln\left(\frac{r_{CO_2}}{r_{CO_2,0}}\right) \quad (5.17)$$

Da sich der Volumenstrom auf den Normzustand bezieht, muss das Volumen mit dem Faktor

$$f = \frac{\rho_{CO_2}(\bar{T}_R)}{\rho_{CO_2}(T_N)} \quad (5.18)$$

korrigiert werden, wo $\bar{T}_R$ die durchschnittliche Ofentemperatur (600 °C in der präsentierten Abschätzung) und T_N die Normaltemperatur ist. Unter diesen Bedingungen würde ein Konzentrationsabfall von 58 auf 3 % nicht mehr als 1 Minute in Anspruch nehmen. Dies ist gegenüber dem experimentellen Wert von 58 Minuten völlig vernachlässigbar. Daher muss es ein CO₂-Puffer im System geben, wofür natürlich nur das gebildete CaCO₃ infrage kommt.

Da zur selben Zeit die Temperatur in der Schüttung abnimmt (vgl. Abbildungen 5.12, 5.14 und 5.15), kann die Wärme für die endotherme Kalzination nur aus den Schüttungspartikeln kommen, womit das Prinzip der regenerativen Kalzination wiederum bewiesen ist.

Abschließend sollen noch Zyklen 2 und 3 betrachtet werden. beim ersteren startet die Rekarbonisation bei Minute 202. Hier kommt es im Vergleich zu Zyklus 1 zu einem wesentlich früheren CO₂-Durchbruch nach etwa 10 Minuten, was ebenfalls auf die Sättigung der Randschichten zurückzuführen ist. Dies führt dazu, dass das CO₂ die Randbereiche ohne Reaktion passieren kann. Im 3. Zyklus (ab Minute 326) ist dieses Verhalten noch deutlicher ausgeprägter, da hier der Durchbruch schon nach 3 Minuten einsetzt. Wie sehr eindrucksvoll in Abbildung 5.14 zu sehen, ist hier das Bett schon zu großen Teilen selbst jenseits des Randes deaktiviert, sodass dieses Verhalten nicht weiter überraschend ist. Trotz fehlender Effizienz wird die Rekarbonisation im 3. Zyklus bis zur Einstellung einer nahezu stationären CO₂-Konzentration, $r_{CO_2,s}$, am Reaktorausstritt fortgesetzt. Dieser Wert wird zur Berechnung des Falschluftevolumenstroms $\dot{V}_B$ gemäß

$$\dot{V}_B = \frac{\dot{V}_{carb} \cdot (1 - r_{CO_2,s})}{r_{CO_2,s}} \quad (5.19)$$

genutzt. Diese Gleichung entsteht aus (5.7) bei Vernachlässigung des Reaktionsvolumenstroms. Der in den Reaktor eintretende CO₂-Volumenstrom, $\dot{V}_{carb}$, ist 110 l_N/min. Da $r_{CO_2,s}$ 0.7 ist, ergibt sich ein Falschluftevolumenstrom von 47 l_N/min.

5.6.2.3 Reaktoreffizienz

Nach Analyse der CO₂-Konzentrationsprofile und Bestimmung der Falschlufthmenge, ist es möglich, mithilfe der Gleichungen (5.7) und (5.8) die pro Zyklus aufgenommene und abgegebene Menge CO₂ zu bestimmen. Diese Gleichungen geben den Reaktionsvolumenstrom als Funktion der Zeit an, sodass das bis zur Zeit t aufgenommene (oder abgegebene) Normvolumen CO₂ i, $\Delta V_{carb(calc)}$, mittels Integration

$$\Delta V_{carb(calc)}(t) = \int_0^t \dot{V}_{carb(calc)} dt \quad (5.20)$$

bestimmt werden kann. Tabelle 5.6 fasst die berechneten Werte für jeden Zyklus zusammen. Sie enthält weiterhin das gesamte über den Zyklus eingebrachte CO₂-Volumen, ΔV_{in} , sowie das nach Abschluss des Zyklus noch vorhandene CO₂-Volumen ΔV_{res} . Das Verhältnis aus eingebrachtem und aufgenommenem CO₂-Volumen

$$A = \frac{\Delta V_{carb}}{\Delta V_{in}} \quad (5.21)$$

kann als Maß für die Aktivität A des Reaktors dienen und ist ebenfalls in der Tabelle enthalten. Die Umrechnung von Normvolumen auf Masse erfolgt durch Multiplikation mit der Normaldichte von CO₂, also $1.95 \cdot 10^{-3}$ kg/l. Am Ende des 3. Zyklus befinden sich somit immer noch ca. 5.2 kg CO₂ in der Schüttung. Mit den Werten in Tabelle 5.2 sind das etwa 7.5 % der maximalen CO₂-Aufnahmekapazität des Festbetts. Interessanterweise nimmt dieser Anteil von Zyklus zu Zyklus ab. Das kann durch zusätzlichen konvektiven Wärmeeintrag in den Reaktor während der zweiten Kalzinationsphase (siehe Tabelle 5.3) geschehen. Betrachtet man die Temperaturprofile in den Abbildungen 5.12, 5.14 und 5.15, so kann das nur in der Mitte der untersten Schüttungsschichten passieren, da nur dort die zur Kalzination mindestens notwendige Temperatur von 700 °C übersteigt. Die

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der CO₂ Aufnahme und Abgabe während der Zyklen 1 bis 3 berechnet mittels Gleichung (5.20) sowie Reaktoraktivität nach Gleichung (5.21). Werte in Klammern entsprechen der ersten Kalzinationsphase (vgl. Tabelle 5.3).

Zyklus No.	ΔV_{in} in l _N	ΔV_{carb} in l _N	ΔV_{calc} in l _N	ΔV_{res} in l _N	A
1	11770	9920	6120 (5240)	3800	0.84
2	5720	4110	4690 (2620)	3220	0.72
3	5940	1870	2440 (1580)	2650	0.31
1-3	23430	15900	13250 (9440)	2650	0.68

Randbereiche sind zu jedem Zeitpunkt zu kalt, um CO₂ abzugeben. Darum ist es nicht sehr überraschend, dass die Reaktoraktivität von Zyklus zu Zyklus trotz sinkender Beladung abnimmt. Eine Zusammenfassung aller Zyklen (Zeile 4 in Tabelle 5.6) ergibt, dass 25.8 kg abgegeben wurden, was einem Anteil von 57 % des gesamten CO₂-Eintrages entspricht. Wird nur die erste Phase der Kalzination betrachtet (Werte in Klammern in Tabelle 5.6), entspricht die abgegebene Menge immer noch 40 % des Eintrags. Dieser Wert ist für die Prozessbeurteilung von höherem Interesse, da die gewünschte regenerative Kalzination ausschließlich in dieser Kalzinationsphase stattfindet.

5.6.3 Kampagne 2

In der ersten Kampagne wurde deutlich, wie Wärmeverluste zu einer schnellen Deaktivierung des Festbettes führen können. Zu ihrer Vermeidung während der 2. Kampagne werden mehrere Maßnahmen ergriffen, die neben den allgemeinen experimentellen Bedingungen in Kapitel 5.5.2 zusammengefasst sind. Insbesondere wurde der Ofen eine längere Zeit vorgeheizt (24 statt 6.5 Stunden), sowie der CO₂-Strom im Rekarbonisationszyklus mit dem Gaserhitzer auf 1100 °C erwärmt. Dafür wird ein höherer Volumenstrom benötigt (310 statt 110 l_N/min). Da dies zu einer breiteren Reaktionszone führt (siehe Kapitel 5.4), wird ein Schüttungsmaterial höherer Reaktivität verwendet (Köhler Kalk statt Wünschendorfer). Im Folgenden wird der Effekt dieser Maßnahmen hauptsächlich durch Vergleich der gemessenen Temperaturprofile mit ihren Analoga der ersten Messkampagne in Kapitel 5.6.2.1 beurteilt. Tabelle 5.5 fasst die einzelnen Prozessschritte zusammen. Es ist zu beachten, dass 7 Rekarbonisations- und 6 Kalzinationsschritte durchgeführt wurden.

5.6.3.1 Temperaturprofile

Abbildung 5.18 vergleicht die Signale T1M und T1R über den gesamten Zeitverlauf. Wie auch in der analogen Abbildung 5.12 für Kampagne 1 ist der Zeitnullpunkt zu Beginn der ersten Rekarbonisation gesetzt. Es fällt sofort auf, dass der Signalverlauf deutlich schärfer ist als vorher. Dies liegt daran, dass das Reaktionsgas die Schüttung in einem deutlich vorgewärmten Zustand betritt, was die Entstehung steiler Temperaturgradienten in der Schüttung vermeidet.

Die erste Rekarbonisation dient wieder der Homogenisierung des Festbettes, weshalb dieser Schritt länger als die anderen ist. Ansonsten führt ein steiler Anstieg von T1M wenige Minuten nach Rekarbonisationsbeginn immer auf eine Endtemperatur von 895 °C. Dieser Wert ist etwas höher als in der ersten Kampagne (888 °C), was an geringeren Wärmeverlusten in Kombination mit schnellerer Kinetik liegen könnte (Term 1 und 2 in Gleichung (5.14)). Dieser Unterschied ist deutlich stärker ausgeprägt für T1R, das während der ersten Rekarbonisationsphase 875 °C erreicht (gegenüber 800 °C in der ers-

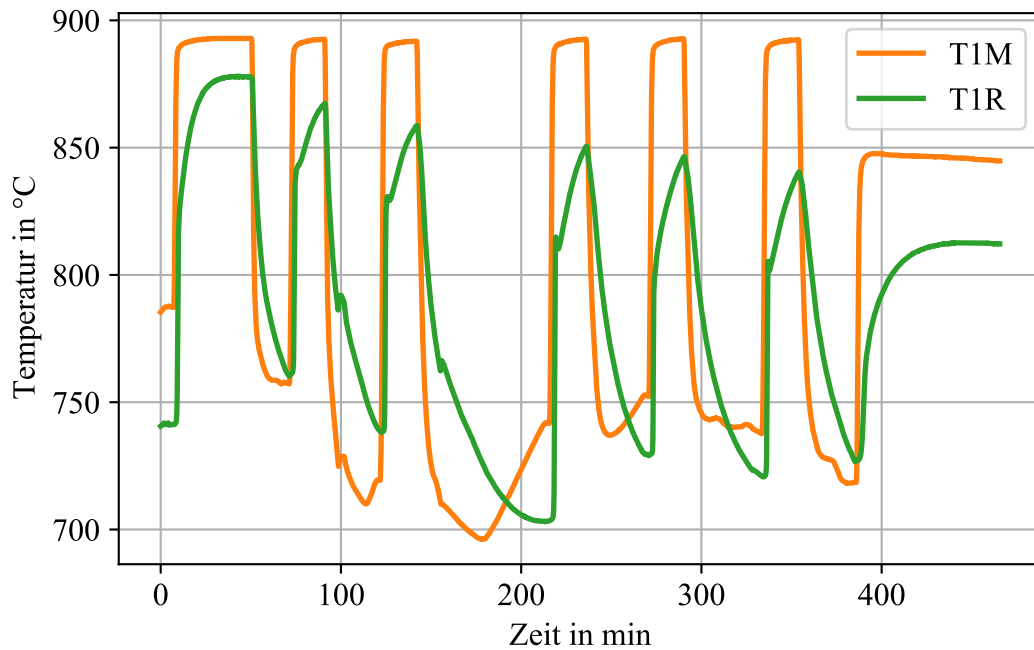


Abbildung 5.18: Zeitliche Entwicklung der Thermoelementsignale T1M und T1R über alle Zyklen in Kampagne 2.

ten Kampagne). Hier stellen die niedrigeren Wärmeverluste an der deutlich wärmeren Reaktorwand (vgl. Abbildung 5.11) den entscheidenden Faktor dar. Dadurch kommt es während der Kalzinationsphase auch am Rand zu einer merklichen Abgabe von CO_2 , die sich durch einen steilen Temperaturabfall bemerkbar macht. Somit ist selbst nach 6 Zyklen der Rand des Reaktors aktiv. Dies steht im deutlichen Gegensatz zur ersten Kampagne, wo dieser bereits nach dem 1. Zyklus deaktiviert war. Dennoch ist auch hier ein gewisser Aktivitätsverlust am Rand festzustellen. Insbesondere sinkt die maximale Rekarbonisationstemperatur stetig ab und beträgt im 6. Zyklus nur noch 840°C , was eine Folge zunehmender CO_2 -Sättigung und damit eines niedrigeren Terms $f(X)$ in Gleichung (5.14 bzw. (5.15) ist. Andererseits wird auch der Temperaturabfall während der Kalzination, der ein direktes Maß für die Reaktionsrate ist, immer flacher. Ein anderer interessanter Aspekt ist die Form des Signals T1R während der Rekarbonisationsphasen 2 bis 6. Nach einem sehr steilen Anstieg, der weitestgehend parallel zu dem von T1M verläuft, ist ein klares Abknicken zu beobachten, wonach der Anstieg deutlich langsamer ist. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass durch die höhere CO_2 -Aufnahme von Randpartikeln es zu einem schnelleren Übergang zwischen kinetik- und diffusionsdominiertem Rekarbonisationsregime kommt [5, 10]. Dieser Übergang geht mit einem starken Abfall der Reaktions- und damit auch der Wärmeproduktionsrate einher. Dadurch steigt die Temperatur deutlich langsamer. In der Mitte des Reaktors wird der Übergangspunkt aufgrund der wesentlich langsameren Reaktionsrate nicht erreicht. Eine ausführliche quantitative Diskussion dieser Phänomene wird in Kapitel 5.6.2.1 mithilfe der Gleichungen aus Kapitel 5.6.1 geführt. Es sollte noch darauf hingewiesen werden, dass der Temperaturanstieg von T1R in den Zyklen 2 bis 6 am Ende der Rekarbonisationsphase (jeweils 20 Minuten nach Beginn) dem Aussehen des Signals zufolge noch nicht beendet ist.

Im letzten Rekarbonisationszyklus (ab Minute 377) wurde der Volumenanteil des CO_2 im Reaktionsgas auf 0.5 reduziert. Daher erreichen T1M und T1R nur wesentlich geringere Werte, nämlich 849°C bzw. 815°C . Dennoch ist der letztgenannte Wert immer noch 15 K

höher als in der 1. Kampagne bei 100 % CO_2 im Reaktionsgas. Dies unterstreicht ein weiteres Mal die Notwendigkeit, Wärmeverluste so weit wie nur möglich zu reduzieren. Als Nächstes wird die radiale Temperaturverteilung im Festbett betrachtet. Dafür ist der zeitliche Verlauf der Signale T5M, T5MR und T5R in Abbildung 5.19 gezeigt. Die entsprechende Abbildung aus Kampagne 1 ist 5.14. T5M und T5R verhalten sich sehr

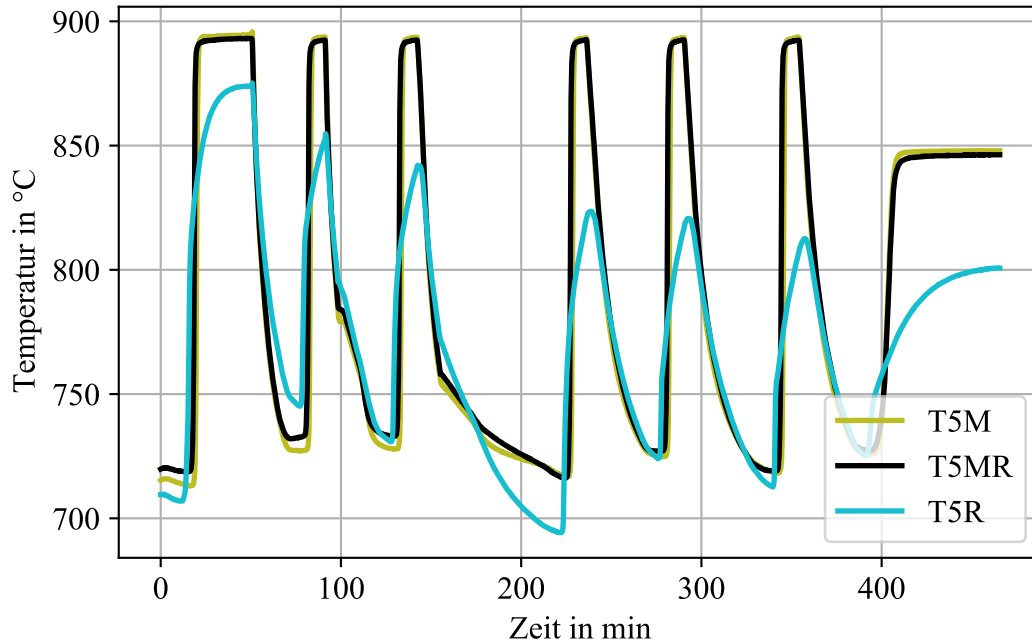


Abbildung 5.19: Zeitliche Entwicklung der Thermoelementsignale T5M, T5MR und T5R über alle Zyklen in Kampagne 2.

ähnlich zu T1M und T1R in Abbildung 5.18. Der einzige Unterschied ist, dass T5R während der Rekarbonisationsphasen geringfügig niedrigere Werte erreicht (870 in Zyklus 1 und 810 in Zyklus 6). Wie auch dort ist der Anstieg am Ende der Rekarbonisationsphase allerdings noch nicht beendet, sodass kein direkter Vergleich der Absolutwerte möglich ist. Am interessantesten ist hingegen die Tatsache, dass der Verlauf des Signals T5MR nahezu exakt dem von T5M entspricht. Dies steht im Gegensatz zur ersten Kampagne, wo das nur in Zyklus 1 der Fall war. Im Zyklus 3 war diese radiale Schicht nahezu genauso inaktiv wie 5R, was auf ein Wachstum der inaktiven Zone von außen nach innen bedeutete. In der 2. Kampagne können wir dagegen feststellen, dass die radiale Schicht bei $r = 97.5 \text{ mm}$ auch nach 6 Zyklen so aktiv ist wie die Mitte der Schüttung.

Zusätzlich zu den bisher besprochenen Abbildungen wurden in Kapitel 5.6.2.1 auch die während der ersten Kampagne gemessenen Profile von T8M und T8R sowie T1M, T5M und T8M jeweils in den Abbildungen 5.15 und 5.16 miteinander verglichen. Darauf wird hier verzichtet, da die Rekarbonisationszeit in der 2. Kampagne so gewählt ist, dass Höhenlage 8 ($h = 1150 \text{ mm}$) nicht von der Reaktionsfront erreicht wird. Dadurch besitzen die zeitlichen Verläufe der entsprechenden Thermoelementsignale nicht den gleichen Informationsgehalt wie in Kampagne 1. Um die dort bewiesene Bewegung der Reaktionsfront durch die Schüttung demonstrieren zu können (vgl. Kapitel ... und Abbildung 5.16), zeigt Abbildung 5.20 die Signale T1M, T3M und T5M als Funktion der Zeit. Die Frontstruktur ist für alle 7 Rekarbonisationszyklen evident und bleibt auch bei dem hier gewählten hohen Volumenstrom erhalten. Gemäß Gleichung (5.11) müsste unter der Bedingung $Da_{zf} = 1$ eine stabile Reaktionsfront nun allerdings breiter sein. Ein anderer aus Kampagne 1 bekannter Effekt,

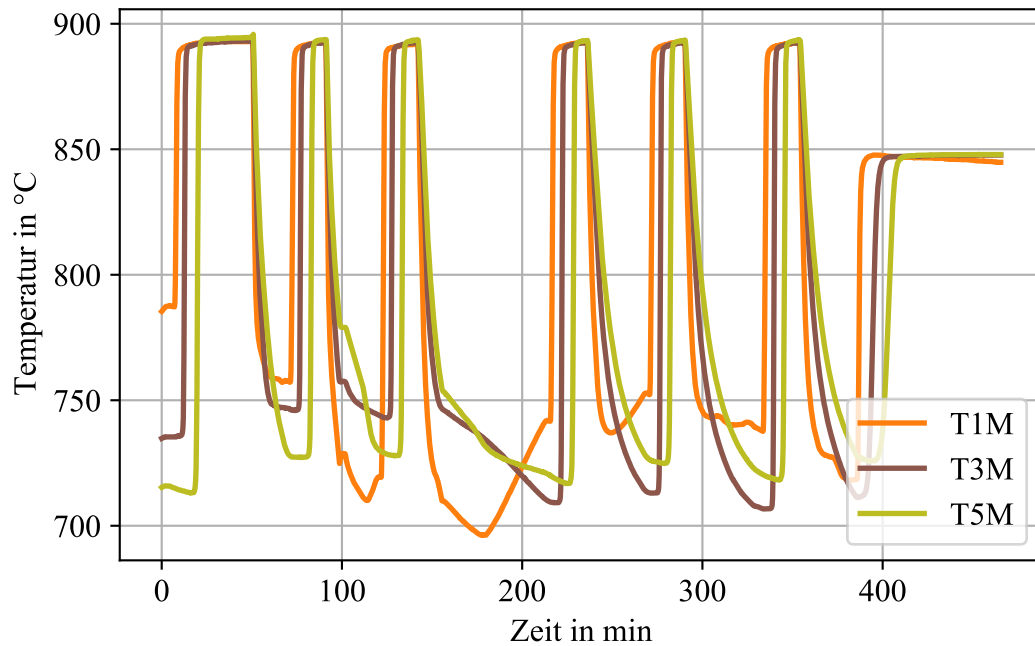


Abbildung 5.20: Zeitliche Entwicklung der Thermoelementsignale T1M, T3M und T5M über alle Zyklen in Kampagne 2.

nämlich der gleichzeitige Kalzinationsbeginn in allen Schichten, ist auch hier deutlich erkennbar. Ebenso erkennt man, dass diese in höheren Lagen aufgrund von Dämpfung durch weiter unten freigesetztes CO_2 langsamer abläuft. Besonders eindrucksvoll ist in dieser Hinsicht der Vergleich der Temperaturen T1M und T9M in Abbildung 5.21. Wie

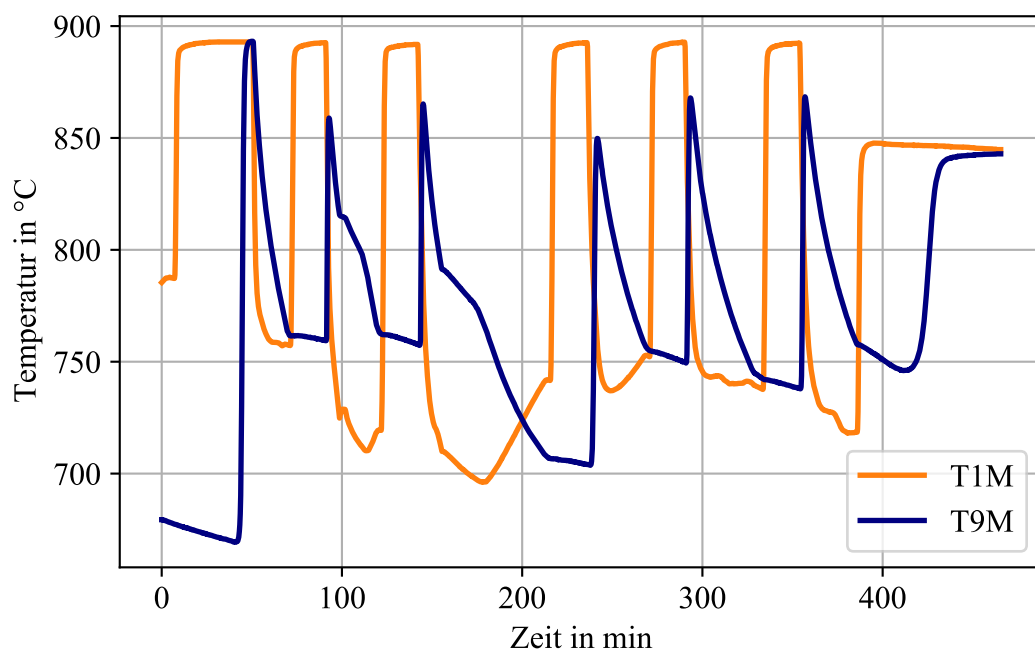


Abbildung 5.21: Zeitliche Entwicklung der Thermoelementsignale T1M und T9M über alle Zyklen in Kampagne 2.

bereits erwähnt, wird Höhenlage 9 in den Rekarbonisationsschritten 2 bis 6 aufgrund der kurzen Dauer (20 min) nicht von der Reaktionsfront erreicht. Dennoch sieht man, dass

es zu einem für die Rekarbonisation typischen steilen Temperaturanstieg kommt. Bei genauerer Betrachtung sieht man, dass dieser exakt mit dem Kalzinationsbeginn zusammenfällt. Danach folgt ein für die Kalzination oberer Höhenlagen typischer langsamer Temperaturabfall. Offensichtlich wurde hier die Rekarbonisation durch CO_2 ausgelöst, das bei der einsetzenden Kalzination unterer Schichten frei geworden ist. In Zyklus 1, wo die Reaktionsfront auch dieses Thermoelement erreicht hat, ist dieses Verhalten nicht zu sehen und das Umschalten von CO_2 auf Luft führt sofort zum üblichen Temperaturabfall. Neben dem direkten Beweis der regenerativen Kalzination anhand des zeitlichen Verlaufs der CO_2 -Konzentration in Kapitel 5.6.2.2 ist das ein weiterer klarer Beweis des Reaktorkonzepts.

5.6.3.2 CO_2 -Konzentration

Als Letztes soll, wie auch in Kapitel 5.6.2 noch der zeitliche Verlauf der CO_2 -Konzentration am Reaktorausstritt betrachtet werden. Dieser ist in Abbildung 5.22 gezeigt. Es fällt auf, dass das Signal sehr viel weniger stabil als in der 1. Kampagne ist (vgl. Abbildung 5.17). Die typische Struktur eines langsamen Konzentrationsanstiegs zu Beginn der Rekarbonisationsphase gefolgt von einem CO_2 -Durchbruch ist nicht mehr erkennbar. Stattdessen geschieht der Durchbruch unmittelbar nach Umschalten auf CO_2 . Der verhältnismäßig langsame Abfall der Konzentration in der Kalzinationsphase bleibt dagegen erhalten, sodass die regenerative Kalzination definitiv auch in dieser Kampagne zu beobachten ist. Der extrem

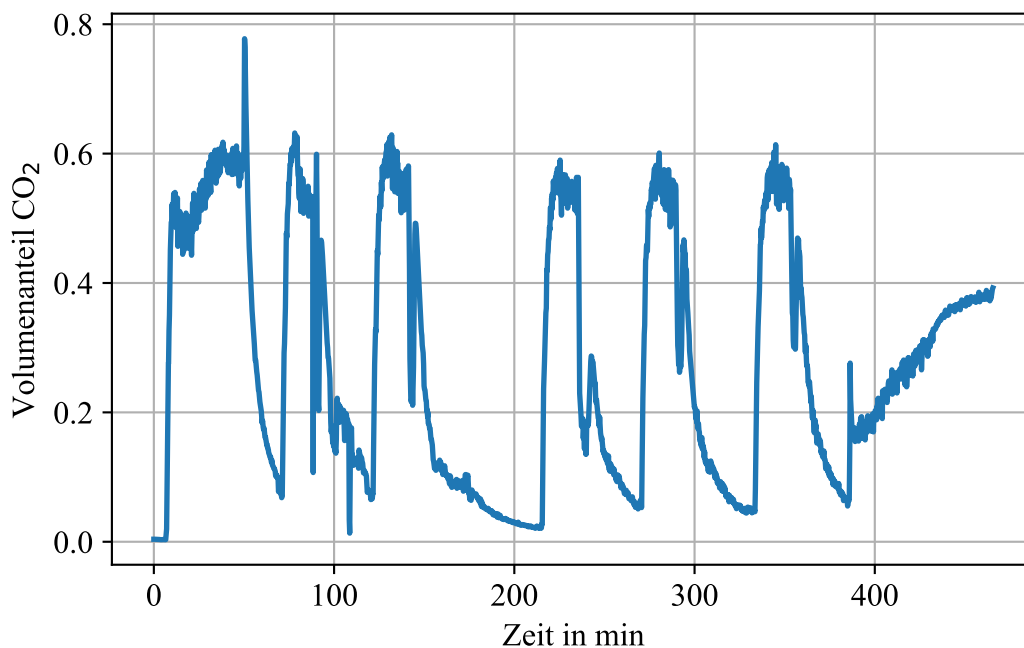


Abbildung 5.22: Zeitliche Entwicklung des CO_2 -Volumenanteils am Reaktorausstritt über alle Zyklen in Kampagne 2.

schnelle Durchbruch steht allerdings im Widerspruch zu den im vorherigen Abschnitt diskutierten Temperaturprofilen. Dort ist zu keinem Zeitpunkt eine deutliche Sättigung der Randschicht oder gar der Durchbruch der Reaktionsfront über den ganzen Querschnitt der Schüttung zu erkennen. Die einzige Erklärung der beobachteten Konzentrationsprofile ist daher, dass ein beträchtlicher Teil des CO_2 -Stroms die Schüttung ohne Reaktion passiert. Hierfür gibt es zwei mögliche Ursachen. Einerseits ist ein Randbypass in der Schüttung möglich. [19] Durch die deutliche Erhöhung des Volumenstroms in dieser Kampagne im Vergleich zur vorherigen ist es denkbar, dass die Verweilzeit am Rand der Schüttung

nicht ausreicht, um die gesamte Menge CO_2 aufzunehmen. Andererseits kann eine Leckage durch die Feuerfestausmauerung im Bereich der Schamottplatte (siehe Abbildung 5.3) nicht ausgeschlossen werden, da vorhandene Risse durch die hohe Ofentemperatur zusätzlich gedehnt werden. Da dies nicht ausgeschlossen werden kann, ist an dieser Stelle eine Auswertung der Reaktoreffizienz über die Massenbilanz wie in Kapitel 5.6.2.3 nicht möglich.

Literatur

- [1] A.W.D. Hills. „The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate“. In: *Chemical Engineering Science* 23.4 (), S. 297–320.
- [2] NIST Chemistry WebBook.
- [3] B. Krause u. a. „Coupled three dimensional DEM–CFD simulation of a lime shaft kiln—Calcination, particle movement and gas phase flow field“. In: *Chemical Engineering Science* 134 (2015), S. 834–849. ISSN: 0009-2509.
- [4] N. Huda u. a. „How phase (alpha and gamma) and porosity affect specific heat capacity and thermal conductivity of thermal storage alumina“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 104.3 (), S. 1436–1447.
- [5] S. K. Bhatia und D. D. Perlmutter. „A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control“. In: *AIChE Journal* 26.3 (1980), S. 379–386.
- [6] P. Sun u. a. „Determination of intrinsic rate constants of the CaO–CO₂ reaction“. In: *Chemical Engineering Science* 63.1 (2008), S. 47–56.
- [7] G. Grasa u. a. „Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction“. In: *AIChE Journal* 55.5 (2009), S. 1246–1255.
- [8] L. Yue und W. Lipiński. „A numerical model of transient thermal transport phenomena in a high-temperature solid–gas reacting system for CO₂ capture applications“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 85 (2015), S. 1058–1068.
- [9] *Micromeritics, Appendix D, Data reduction.*
- [10] S. K. Bhatia und D. D. Perlmutter. „A random pore model for fluid-solid reactions: II. Diffusion and transport effects“. In: *AIChE Journal* 27.2 (1981), S. 247–254.
- [11] J.H. Lienhard V J.H Lienhard IV. *A Heat Transfer Textbook*. Phlogiston Press, 2020.
- [12] G. Karniadakis, A. Beskok und Aluru N. *Microflows and Nanoflows*. Springer New York, NY, 2005.
- [13] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller. „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“. In: *Journal of the American Chemical Society* 60.2 (1938), S. 309–319.
- [14] F. García-Labiano u. a. „Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations“. In: *Chemical Engineering Science* 57.13 (2002), S. 2381–2393.
- [15] H. Kainer, E. Specht und R. Jeschar. „Pore diffusion, reaction and thermal conduction coefficients of various limestones and their influence on decomposition time.“ In: *Cement, Lime, Gypsum* 39 (Juli 1986), S. 214–219.
- [16] C. Cheng und E. Specht. „Reaction rate coefficients in decomposition of lumpy limestone of different origin“. In: *Thermochimica Acta* 449.1 (2006), S. 8–15.

- [17] A. Savitzky und M. J. E. Golay. „Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures.“ In: *Analytical Chemistry* 36.8 (1964), S. 1627–1639.
- [18] E. Schlünder und E. Tsotsas. *Transportvorgänge bei der Durchströmung von Festbetten*. Georg Thieme Verlag, 1988.
- [19] R. F. Benenati und C. B. Brosilow. „Void fraction distribution in beds of spheres“. In: *AIChE Journal* 8.3 (1962), S. 359–361.

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 ein wissenschaftliche Mitarbeiter im Gesamtumfang von 20.5 Mannmonaten und ein technischer Angestellter im Gesamtumfang von 4 Mannmonaten im Einsatz. Bei der Forschungsstelle 2 war ein wissenschaftliche Mitarbeiter im Gesamtumfang von 24 Mannmonaten im Einsatz. bei der Forschungsstelle 3 war ein wissenschaftliche Mitarbeiter im Gesamtumfang von 24 Mannmonaten und ein technischer Angestellter im Gesamtumfang von 4 Mannmonaten im Einsatz.

Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) Forschungsstelle 1: 3.084,36 €, Forschungsstelle 2: Keine Ausgaben, Forschungsstelle 3: 39.560,00 €

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Zur Bearbeitung des Projektes wurden insgesamt 68.5 Mannmonate wissenschaftliches Personal und 8 Monate technisches Personal eingesetzt. Die Gerätekosten beliefen sich auf 42644,36 €. 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.

Wirtschaftliche Bedeutung der Ergebnisse für KMU

Der Nachweis des Pressure-Swing-Verfahrens zur Abscheidung von Kohlendioxid aus industriellen Abgasen ist unter Laborbedingungen gelungen. Weiterhin wurde ein hochpräzises Simulationsmodell entwickelt, das in der Lage ist, die Dynamik im Abscheidungsreaktor vorherzusagen, was die Auslegung für konkrete Anwendungen wesentlich erleichtert und Kosten senken kann. Die Bundesregierung Deutschland hat erst vor Kurzem CCS (Carbon Capture and Storage) erlaubt. Dieses kommt der Umsetzung dieses Pressure-Swing-Verfahrens sehr entgegen. Für KMU bedeuten die Ergebnisse damit die Möglichkeit in absehbarer Zeit ein Verfahren zur Verfügung zu haben, mit deren Hilfe sie in der Lage sein werden Emissionen von CO₂ stark einzuschränken ohne in ihre Produktionsprozesse eingreifen zu müssen. Sie werden damit unabhängig von der schwer vorhersehbaren Entwicklung des CO₂-Emissionspreises und von regulatorischen Emissionsauflagen. Der Aufbau und die Wartung der Abscheideanlagen eröffnet auch Anlagenbau- und Maschinenbauunternehmen Zugang zu neuen Aufträgen und entsprechendem Wachstum.

Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Geplante spezifische Maßnahmen	Art des Transfers	Ziel	Datum / Zeitraum während des Bewilligungszeitraums	Datum / Zeitraum nach dem Bewilligungszeitraum
Information der Unternehmen des Projektbegleitenden Ausschusses (PA)	Sitzungen der PA	Festlegung der weiteren Arbeitsschritte und Parameter	April 2021 (?) Oktober 2021 Mai 2022 Oktober 2022 März 2023 September 2023	1. Quartal: Abschlussbericht
Ansprache potenziell interessierter Unternehmen außerhalb des PA	Individuelle Ansprachen	Einbindung interessierter Unternehmen, Forschungsgemeinschaften und Verbände	-	-
Publikation der Projektergebnisse im Internet, Datenträgern o.ä.	Zusammenfassungen auf der Homepage des Instituts und des Kalkverbandes	Verbreitung der Ergebnisse an interessierte Unternehmen, branchen-übergreifend	halbjährlich	1. Quartal
Wissenschaftliche Publikationen /Dissertation, in Fachzeitschriften und Proceedings	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	-
Weitergabe von ausführlichen Forschungsberichten		Verbreitung der Ergebnisse an interessierte Unternehmen und Fachleute		fortlaufend
Individuelle Umsetzung in Unternehmen	Erstellung von individuellen Simulationen	Optimierung industrieller Anlagen		fortlaufend
Vorträge und Präsentationen	In Arbeitskreisen der Kalk-, Zementindustrie, Vereinigungen zu	Verbreitung der Ergebnisse an interessierte Unternehmen und	halbjährlich	2. Quartal: Abschlussbericht

	Feuerungen, Energietechnik	Fachleute (national und international)		
Vorträge auf Fachtagungen	Process Net Jahrestagung „Hochtemperaturtechnik“ und „Energieverfahrenstechnik“, „Deutscher Flammentag“, Infub, Kraftwerksskolloquium	Nationaler und internationaler Ergebnistransfer	-	Jeweils 1 x jährlich
Übernahme der Ergebnisse in Lehre und Weiterbildung	Einbeziehung der Ergebnisse in die Lehrveranstaltungen der drei Lehrstuhlinhaber	Anleitung der Studenten zur Anwendung der Ergebnisse in der Praxis	ab 4. Quartal	fortlaufend
Beratung und Weiterbildung in Unternehmen	Workshops, Fortbildungen, Freigabe von Mitarbeiter zur Beratung	Erarbeitung des erforderlichen Kenntnisstandes und Weiterbildung	8. Quartal	fortlaufend

Liste Publikationen:

- Decomposition of lumpy dolomite particles, Chemical Engineering 288, 119801, 2024
- Numerical Approach in Determination of Thermophysical Material Properties in Decomposition of Lumpy Dolomite Particles, 9th International Conference on Fluid Flow, Heat and Mass Transfer, 2022
- DEM-CFD Modellierung eines kalkbasierten Feststoffreaktors zur CO₂-Abscheidung aus Abgasen (Konferenzpaper-31. Flammentag)
- Recarbonation of large dolomite particles, Experimental Thermal and Fluid Science, eingereicht 2024

Liste Vorträge:

- Lime Based CO₂ Capture from Flue Gases with Regenerative Recovery of the Reaction Enthalpy in the Solid-State Reactor" (Flammentag 2023)
- Lime Based CO₂ Capture from Flue Gases with Regenerative Recovery of the Reaction Enthalpy in the Solid-State Reactor" (Knorzeltreffen 2023)
- Kalkbasierte CO₂-Abscheidung aus Abgasen mit regenerativer Rückgewinnung der Reaktionsenthalpie im Feststoffreaktor" (DECHEMA HTT 2024)

Gegenüberstellung der Arbeitspakete

Fst 1

Arbeitspaket	Teilziel laut Antrag	Erwartetes Ergebnis	Ergebnisse
1	Messung der Kinetik der Kalzination und Karbonisation von Zylindern	Ermittlung charakteristischer Reaktionsparameter für eine geeignete Auslegung des Reaktors.	Im Kapitel 4 ist die Kalzination und in Kapitel 5 die Karbonisation beschrieben. Zur Berechnung der Kinetiken wurden die Wärmeleitfähigkeit, der Reaktionskoeffizient und die Porendiffusion bestimmt.
2	Messung von Schüttungen	Simulation des Reaktorverhaltens im Kleinstmaßstab.	Im Kapitel 5.3 sind die Zersetzungsversuche einer Schüttung dargestellt. Diese Untersuchungen lieferten keine neuen Erkenntnisse.
3	Untersuchung realer Steine	Transformation der Ergebnisse mit idealer Geometrie auf tatsächliche Situation.	Im Kapitel 5.5 sind die Untersuchungen realer Steine dargestellt. Die Ergebnisse lassen sich mit dem Gewicht korrelieren.
4	Thermophysikalische Stoffwerte	Ermittlung der für die Prozessdynamik notwendigen Parameter.	Im Kapitel 8 sind die mit DSC und LFA gemessenen spezifischen Wärmekapazitäten und Wärmeleitfähigkeiten vom Reindolomit, dem Halbbrand und dem Vollbrand dargestellt. Zusätzlich wurde in Kapitel 3 noch die Gleichgewichtstemperatur gemessen.
5	Untersuchung von Dolomiten unterschiedlicher Herkunft	Bestimmung des günstigsten Fundortes hinsichtlich des Reaktionsverhaltens.	Im Kapitel 7 sind die Kalzination und Karbonisation von vier Dolomiten unterschiedlicher Herkunft miteinander verglichen. Es ergaben sich keine signifikanten Unterschiede.
6	Langzeitversuche	Ermittlung des langfristigen Aktivitätsverhaltens.	Im Kapitel 6 sind Zyklen von Kalzination und Karbonisation gezeigt. Es lässt sich keine Abnahme der Reaktionsfähigkeit mit der Zeit feststellen.
7	Erstellung von Berichten und Veröffentlichungen	Veröffentlichung des Konzepts und Übertragung der Ergebnisse in die Industrie	Die Zersetzungskinetik wurde in Chemical Engineering Science veröffentlicht. Die Gesamtkinetik wurde auf dem Flammentag 2023 in Berlin veröffentlicht. Weitere Publikationen sind in der Bearbeitung. Es wurde regelmäßig auf dem Arbeitskreis Brennen berichtet.

Fst 2

Arbeit spaket	Teilziel laut Antrag	Erwartetes Ergebnis	Erzieltes Ergebnis
1	Anpassung eines mathematischen Modells an die vorliegende Konfiguration	Implementierung eines Modells für nicht sphärische Partikel mit polydispenser Größenverteilung sowie Kontaktwärmeleitungs- und Strahlungsmodelle	Im DEM-Code können verschiedene Prototypen mit unterschiedlichen Formen und Materialeigenschaften definiert werden. Submodelle können unabhängig für die Prototypen aktiviert werden. Die Konservativität ist bestätigt.
2	Modellvalidierung und Einzelpartikel-simulationen	Durchführung von Einzelpartikelrechnungen zur Modellvalidierung	Das mathematische Modell wurde durch den Abgleich der Ergebnisse der Fst. 1 validiert und Einzelpartikelsimulationen wurden durchgeführt
3	Bestimmung des Emmisionsgrads der eingesetzten Mineralien	Probenvorbereitung, Versuchsstandaufbau und anschließender Bestimmung des Gesamtemissionsgrades	Es wurden vier Proben im Bereich von 300 bis 1000 °C vermessen. Der Gesamt-emissionsgrad von Dolomit wurde als arithmetisches Mittel hiervon bestimmt.
4	Simulation der Calcinierung und Carbonisierung in Schüttungen	Untersuchung des Umwandlungsverhalten unter dem Einfluss einer Veränderung des Temperaturbereiches und der Steingröße	Eine drei dimensionale DEM-CFD Kopplung für die Beschreibung der Calcinierung und die Carbonisierung in Schüttungen wurde inkl. Parametervariation durchgeführt
5	Ergebnisabgleich mit Fst. 3	Abgleich der Temperaturprofile und Zykluszeiten	Es konnte bestätigt werden, dass die Carbonisierung in Schüttungen schneller abläuft als die Calcinierung, ebenfalls zeigte sich in axialer Richtung eine linear ansteigende Reaktionsfront
6	Optimierungs-untersuchungen des Reaktors	Optimierungs-untersuchungen hinsichtlich des Abscheidegrades	Es konnte gezeigt werden, dass das Druckniveau einen großen Einfluss auf die Abscheiderate während der Carbonisierung hat
7	Erstellung von Berichten und Veröffentlichungen	Veröffentlichung des Konzepts und Übertragung der Ergebnisse in die Industrie	Regelmäßige Teilnahme am Arbeitskreis Brennen. Weiter-hin sind basierend auf den Ergebnissen des Projekts eine Veröffentlichungen in einer wissenschaftlichen Fachzeitschriften in Vorbereitung.

Fst 3

Arbeit spaket	Teilziel laut Antrag	Erwartetes Ergebnis	Erzieltes Ergebnis
1	Messung der Oberflächentemperatur bei Kalzinations- und Rekarbonisationsexperimenten	Erfassung der Reaktionsdynamik im gesamten Partikel	Es wurden Masse, Oberflächen und Kerntemperatur von einzelnen Dolomitpartikeln unter verschiedenen randbedingungen gemessen. Aus den Daten konnte ein empirisches Rekarbonisationsmodell hergeleitet werden.
2	Umbau der vorhandenen Schachtofenanlage	Anpassung vorhandener Anlage an Projektaufgaben	Alle erforderlichen Komponenten wurden beschafft und die Anlage entsprechend umgebaut und betrieben.
3	Rekarbonisation im Schachtofen	Beweis des Reaktorkonzepts und Messung charakterisitscher Prozesseigenschaften	Ausbreitungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront sowie konnte gemessen werden.
4	Kalzination im Schachtofen	Beweis des Reaktorkonzepts und Messung charakterisitscher Prozesseigenschaften	Prozesskonzept konnte bewiesen und Abscheidungsgrad gemessen werden. Einfluss von Abweichungen vom Idealverhalten konnten abgeschätzt werden.
5	Abgleich mit theoretischen Ergebnissen	Erkennung und bestmöglich Beseitigung von Nicht-idealitäten	Wärmeverluste, Randbypass und langsame Kinetik als Hauptprobleme für effizienten Reaktorbetrieb erkannt und Maßnahmen zur Beseitigung getroffen.
6	Betrieb unter optimierten Bedingungen	Weitestmögliche Annäherung an reales Verhalten	Insgesamt 6 Zyklen ohne nennenswerten Aktivitätsverlust wurden durchgeführt. Weitere Optimierungspotentiale wurden festgestellt.
7	Erstellung von Berichten und Veröffentlichungen	Veröffentlichung des Konzepts und Übertragung der Ergebnisse in die Industrie	Regelmäßige Teilnahme am Arbeitskreis Brennen. Weiterhin sind basierend auf den Ergebnissen des Projekts 4 wissenschaftliche Veröffentlichungen in Vorbereitung.