

Theoretische Untersuchung der Wärme- und Stoffaustauschvorgänge beim Kalkbrennen

Von Géza Balázsovics, Budapest

(Die Auswertung des Versuches von Wührer; Analyse des Brennvorganges; Vereinfachende Voraussetzungen; Berechnung des Wärmeaustausches; Begriff des Ausbrenngrades; Oberflächen temperatur; Oberflächenwärmelastung; Berechnung des Stoffaustausches; Gleichung für Molekular- und Thermidiffusion; Oberflächenstoffbelastung; Gleichgewicht der Wärme- und Stoffaustauschvorgänge; Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und CO_2 -Dampfdruck des CaCO_3 ; graphische Bestimmung der Reaktionstemperatur; Temperatur und CO_2 -Druck in einem beliebigen Punkt der CaO-Hülle; Bestimmung der Größe des wärmetechnischen Rechenfehlers mit Hilfe der Meßdaten von Azbe; der wärmetechnische Fehler im allgemeinen Fall; Gestaltung des Fehlers als Funktion des Ausbrenngrades; Berichtigung des wärmetechnischen Fehlers; Anwendungsgrenzen der Berechnung; Brennzeitbestimmung; Probleme bei der Berechnung.)

(Evaluation of the Wührer experiment; analysis of the calcining process; simplifying assumptions; calculation of the exchange of heat; definition of the „rate of calcination“; surface temperature; heat transfer capacity of surfaces; calculation of the exchange of substances; equations for molecular and thermic diffusion; surface load of substances; equilibrium of the phenomena of heat and substance exchanges; relations between temperature of reaction and vapour pressure of the CO_2 , nascent from the CaCO_3 ; graphic determination of the temperature of reaction; temperature and CO_2 pressure at any point whatever of the CaO hull; determination of the amount of error in heat calculations by means of the measurement data by Azbe; thermal errors in a general case; variation of the error as a function of the degree of calcining; correction of the thermal error; limits for application of the calculation; determination of the length of calcining period; problems during the calculation.)

(L'évaluation de l'essai fait par M Wührer; l'analyse du processus de calcination; des suppositions simplifiantes; le calcul de l'échange de chaleur; la notion du degré de calcination; la température des surfaces; la capacité de la transmission de chaleur des surfaces; le calcul de l'échange des matières; l'équation de la diffusion moléculaire et thermique; la capacité de la transmission des matières des surfaces; l'équilibre des processus de l'échange de chaleur et de matières; la relation entre la température de réaction et la pression de vapeur CO_2 du CaCO_3 ; la détermination graphique de la température de réaction; la température et la pression CO_2 dans un point quelconque de l'enveloppe en CaO; la détermination de la grandeur de l'erreur de calcul thermique à l'aide du mesurage suivant Azbe; l'erreur thermique en général; la variation de l'erreur comme fonction du degré de calcination; la correction de l'erreur thermique; les limites de l'application du calcul; la détermination de la durée de calcination; les problèmes qui se posent au calcul.)

Allgemeines

Man kann die schwierigen Verhältnisse beim Kalkbrennen von zwei Gesichtspunkten betrachten, und zwar durch experimentelle Beobachtungen oder durch theoretische Überlegungen. Aber die beste Lösung liefert die Synthese beider Methoden. „Durch Beobachtungen soll zuerst die Theorie aufgestellt werden, dann soll man mit Hilfe dieser Theorie die Beobachtungen korrigieren, weil nur dies die beste Methode der Wahrheitssuche ist“, wie das Lomonosow schon vor etwa 2 Jahrhunderten behauptet hatte. Die Versuche behandeln tatsächlich nur einen konkreten, speziellen Fall, dagegen ist es Aufgabe der Theorie, aus mehreren besonderen Fällen das Wichtige herauszuheben und eine allgemein gültige Lösung zu schaffen.

Eine Beschreibung des Kalkbrennverfahrens mit Hilfe mathematischer Lösungsmethoden wurde schon von zahlreichen Autoren gegeben. B. Block (1) versucht es mit einfachen Verfahren, W. Heiligenstaedt (2) bedient sich hingegen moderner Methoden, um für den einfachen Erhitzungsvorgang gültige Zusammenhänge zu finden, indem er an Stelle der Analyse in der Praxis tatsächlich sich abspielende Vorgänge untersucht. So ist offensichtlich, daß die Formeln für den einfachen Erhitzungsvorgang auf die beim Kalkbrennen vorkommenden endothermen Reaktionen nicht ohne weiteres anwendbar sind. Diese Formeln setzen während des Brennens für den gesamten Raum-

inhalt eine homogene Steinmenge voraus und berücksichtigen bei der Reaktion den Stoffaustauschvorgang nicht.

Auswertung der Untersuchungen von J. Wührer (3)

Für die Aufklärung der mengenmäßigen Zusammenhänge des Kalkbrennverfahrens ist die Arbeit von J. Wührer sehr bedeutungsvoll. Der dritte Teil dieser Arbeit untersucht die sich im Inneren des Kalksteines abspielenden Vorgänge und weist auf Zusammenhänge hinsichtlich des Zeitbedarfes beim Zerfall des CaCO_3 hin (Entsäuerungszeit). Obwohl diese Arbeit von grundlegender Bedeutung ist, sind doch gewisse Richtigstellungen erforderlich.

a) Bei den Versuchen, die in dieser Arbeit ausgewertet wurden, wurde die Temperaturverteilung an der Probe in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Der Probekörper hatte folgende Abmessungen:

Bis einer Brenntemperatur von 1200°C
 $110 \times 150 \times 180 \text{ mm}^3$

Für Brenntemperaturen von 1200 bis 1400°C
 $155 \times 210 \times 280 \text{ mm}^3$

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse, nämlich bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der CaO-Schicht und für die Ableitung der Entsäuerungszeit

verwendet J. Wuhler jene Wärmeleitungsgleichung, welche für eine unendlich breite Platte gültig ist. Die von diesen Seitenflächen des untersuchten Steines einströmende Wärmemenge ist aber nur in der Nähe der Oberfläche vernachlässigbar. Wenn die Entfernung des untersuchten Punktes von der Oberfläche von Bedeutung ist, so ist auch die Differenz zwischen Steinoberfläche und Fläche des CaCO_3 -Kernes groß. Demzufolge muß in der Differenzialgleichung für Wärmeleitung die Fläche als Veränderliche vorkommen. Im vorliegenden Fall müßte man in größerer Tiefe schon mit einem dreifach gerichteten Wärmestrom rechnen. In Wuhlers Berechnungen hatte in erster Linie dieser Umstand den scheinbaren Anstieg der Wärmeleitfähigkeit in größerer Entfernung von der Steinoberfläche verursacht.

b) Bei der auf die Raumeinheit bezogenen Bestimmung des Wärmebedarfes ist der Wert W nicht mit 430 cal/g CaCO_3 (bezogen auf 20°C) in Rechnung zu stellen, weil auf Grund der Meßergebnisse die Reaktion bei ungefähr 900°C vor sich geht. An der Grenze der CaO -Schicht gegen den CaCO_3 -Kern muß man offensichtlich in diesem Fall nicht mit dem Wärmebedarf des auf 900°C zu erhitzenden Kalksteines und ebenfalls nicht mit der Abkühlung des Reaktionsproduktes auf 20°C rechnen. Der Reaktionswärmewert W ist nach J. Johnston's Gleichung (4) auch unmittelbar zu bestimmen:

$$W = \frac{Q_R}{M} = \frac{42.700 + 2.182 \cdot \Theta_R - 0,005485 \cdot \Theta_R^2}{100} \text{ cal/g CaCO}_3$$

Falls $\Theta_R = 900 + 273 = 1173^\circ\text{K}$ ist, dann ist $W = 377 \text{ cal/g CaCO}_3$. Nach dem Rechnungsgang von H. zur Strassen (5) ergibt sich $W = 396 \text{ cal/g CaCO}_3$, gegenüber dem dort verwendeten Wert von 430 cal/g CaCO_3 .

c) Die Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Grenzschicht $\Delta\theta$ kommt bei der Bestimmung der Entsäuerungszeit als Konstante vor. Dies ist nach den Meßergebnissen von J. Wuhler nur bei einer gewissen Brennphase vertretbar, obwohl zu Beginn des Brennens die Reaktion auf der Oberfläche stattfindet, also $\Delta\theta = 0$ ist. In der Folge steigt dieser Wert, während 20—30 % der Brennzeit auf den in den Rechnungen angewendeten Wert $\Delta\theta = \text{konstant}$. Dies bedeutet, daß $d\theta$ in der Differentialgleichung der Wärmeleitung im Laufe des Brennvorganges nicht als Konstante vorkommen kann.

d) Die Einsetzung des Wertes $Q = \rho \cdot R$ in der Differentialgleichung der Wärmeleitung ist nicht ganz korrekt. Die verwendete Gleichung beschreibt lediglich eine Lösung, welche nur für den Beharrungszustand gültig ist. Im vorliegenden Fall kommt die an der Steinoberfläche eintretende Wärmemenge $Q = \rho \cdot R$ nicht restlos bis an die Grenzschicht. Die für die Überhitzung der Reaktionsprodukte CO_2 und CaO erforderliche Wärmemenge wird beim Durchgang durch die Probe verbraucht. So kommt an der

Grenzschicht nur die zur Reaktion erforderliche Wärmemenge $Q' = \rho \cdot W$ an.

Die hier angeführten Abweichungen zwischen dem errechneten und dem tatsächlichen Vorgang treten in den Meßergebnissen der Untersuchungen augenscheinlich hervor. In Abb. 1 ist auf Grund der Untersuchungsergebnisse (Versuch Nr. 3 und 5) von J. Wuhler die Temperaturverteilung im Kalkstein zu einem bestimmten Zeitpunkt während des Brandes festgehalten. Bei Wärmeleitung in nur einer Richtung und bei stationärem Wärmeleitungszustand sind die Verbindungslinien zwischen der Oberfläche und der Grenzschicht gerade. Die Abweichungen von den Geraden weisen auf die hier erwähnten störenden Umstände hin. Am Anfang tritt der Überhitzungseinfluß der Reaktionsprodukte hervor (von oben gesehen erscheinen diese Geraden als konkave Kurven), dann bekommt die aus drei Richtungen erfolgende Wärmeleitung das Übergewicht (konvexe Kurven).

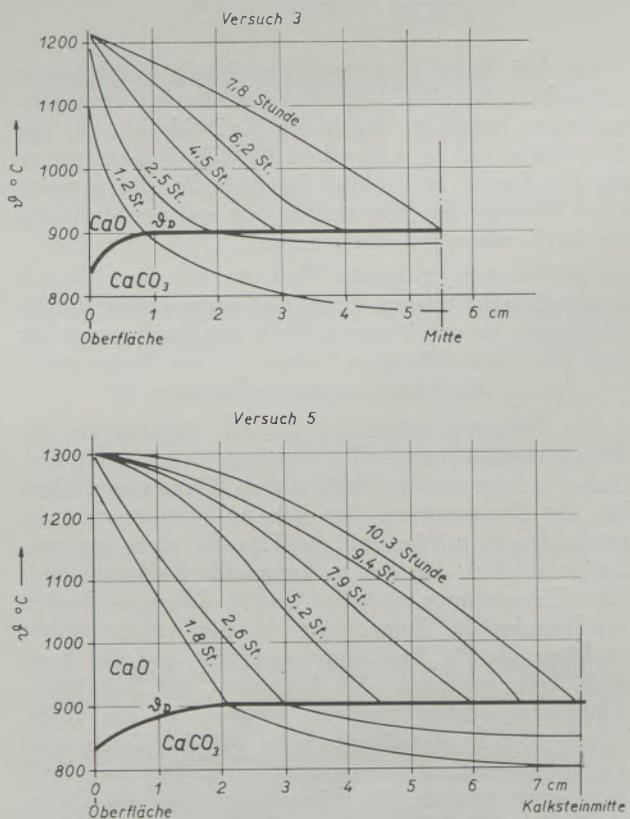


Abb. 1

Temperaturverteilung im Kalkstein in einzelnen Zeitabschnitten während des Brennens, nach Wuhler

Beim Vergleich der Meßergebnisse von J. Wuhler mit den Meßergebnissen von V. J. Azbe (6) stellt sich klar heraus, daß der zuvor besprochene Versuch nur für eine spezielle Kalksteinart und für besondere Wärme- und Stoffübergangsverhältnisse Auskunft gibt. Im Gegensatz zu den Meßergebnissen von J. Wuhler und den Überlegungen von H. Eigen (7) kann sich im allgemeinen Fall die Reaktionstempera-

tur verändern. Ist die Reaktionstemperatur veränderlich, so wird die auf wärmetechnische Überlegungen aufgebaute Lösung unbestimmt.

Wenn man auf J. Wuhrers Sonderfall die Korrektur von H. Eigen (8) anwendet und die oben angeführten Gesichtspunkte beachtet, ergeben sich unter Berücksichtigung gewisser vernachlässigender Faktoren verhältnismäßig einfache wärmetechnische Zusammenhänge (9). Demnach muß man bei der Betrachtung des allgemeinen Falles des Kalkbrennverfahrens alle bedeutungsvollen Faktoren berücksichtigen. Diese müssen außerdem miteinander in quantitativen Zusammenhang gebracht werden.

Analyse des Brennverfahrens bzw. Entsäuerungsvorganges

Durch die Wärmeeinwirkung läuft in der Grenzschicht zwischen der CaO-Hülle und dem CaCO₃-Kern folgende Reaktion ab:



Die bei dieser Reaktion entstehende Kohlensäure diffundiert in einer der Wärmeströmung entgegengesetzten Richtung durch die CaO-Schicht an die Oberfläche und vermehrt dort die CO₂-Konzentration der Rauchgase. Es ist also die Aufgabe, die gemeinsame Wirkung der Wärmeströmung und der Strömung der Kohlensäure zu untersuchen.

Obwohl sich zahlreiche Versuche mit den Wärmeaustauschverhältnissen beim Kalkbrennverfahren beschäftigen, ist der Vorgang dank des Stoffaustausches doch ein vernachlässigtes Gebiet. In der Praxis spielt sich das Stückkalkbrennen folgendermaßen ab:

Die Temperaturdifferenz und die Verhältnisse der Wärmeübergabe zwischen Rauchgas und Steinoberfläche bestimmen den Ablauf des Wärmeaustausches. Bei der Untersuchung der sich im Steininneren abspielenden Vorgänge darf die Tatsache nicht vernachlässigt werden, daß der zu brennende Kalkstein endliche Dimensionen aufweist. Es ist daher zu Beginn des Brandes die Temperatur in der Kalksteinmitte niedriger als die Reaktionstemperatur und der Kern muß erst während des Brennens auf Reaktionstemperatur erhitzt werden. Hierbei ist die Überhitzung der in der Grenzschicht bei der Temperatur ϑ_D entstehenden Reaktionsprodukte unvermeidbar. Man kann nämlich die Wärmemenge, die zur Dissoziation des CaCO₃ und zur Erhitzung des Kernes nötig ist, nur dann durch die an Stärke immer mehr zunehmende CaO-Hülle durchführen, wenn zwischen Steinoberfläche und der Grenzschicht ein Temperaturgefälle vorhanden ist. Deshalb muß die Steinoberfläche über die Temperatur ϑ_D erhitzt werden ($\vartheta_0 > \vartheta_D$). Das von der Grenzschicht an die Oberfläche diffundierende Reaktionsprodukt CO₂ nimmt infolge seiner molekularen Verteilung die Temperatur der überhitzten CaO-Hülle an. Die aus dem Kalkstein ausgetriebene Kohlensäure hat also ungefähr dieselbe Temperatur wie die Kalksteinoberfläche.

Neben diesen wärmetechnischen Überlegungen müssen aber auch die sich hier abspielenden Stoff-

austauschvorgänge berücksichtigt werden. Durch die Differenz zwischen dem CO₂-Partialdruck im Rauchgas und dem Druck der aus der Steinoberfläche austretenden Kohlensäure sowie durch die Stoffübergabeverhältnisse wird der Stoffaustauschvorgang an der Oberfläche bestimmt. Das in der Grenzschicht bei der Temperatur ϑ_D und dem Druck p_D entstehende Reaktionsprodukt erreicht durch Diffusion durch die CaO-Hülle die Steinoberfläche. Während dieser Zeit fällt der CO₂-Druck auf p_0 . Die Menge der als Reaktionsprodukt entstehenden Kohlensäure hängt von der Größe der Wärmemenge ab, die der Grenzschicht zugeführt wird und ist außerdem eine Funktion der Wärmeaustauschbedingungen. Mithin stehen also Wärmeaustausch und Stoffaustausch in einem bestimmten Verhältnis.

Im Verlaufe des Kalkbrennens muß man also drei Komponenten (CaCO₃, CaO und CO₂), die vollkommen verschiedene Eigenschaften aufweisen, in Hinsicht auf die charakteristischen Veränderungen in ihrem Wärme- und Stoffaustausch aufmerksam beobachten. Auf Grund der oben beschriebenen, allgemein bekannten Tatsachen ist es verständlich, daß es schwierig ist, für die komplizierten Verhältnisse des Kalkbrennverfahrens eine korrekte analytische Lösung zu finden.

Vereinfachende Voraussetzungen (Vernachlässigungen) und die analytische Lösung

Bei der theoretischen Berechnung des Kalkbrennverfahrens, wie bei Berechnungen für Warmbetriebe im allgemeinen, ergeben sich stets Abweichungen zwischen dem Berechnungszustand und den Betriebsverhältnissen. Eine Beachtung aller den Vorgang beeinflussenden Faktoren, wie das vorstehend ersichtlich wird, ist wegen des Fehlens einer mathematischen Lösung nicht möglich. Auf alle Fälle muß man natürlich bemüht sein, die bedeutendsten Faktoren zu berücksichtigen. Trotz der Beachtung dieser Vorsätze müssen doch gewisse vereinfachende Voraussetzungen, Vernachlässigungen, in Kauf genommen werden.

In jedem Fall muß aber bei der Berechnung der Wärmeleitung und Stoffdiffusion beachtet werden, daß der Vorgang im dreidimensionalen Raum vor sich geht. Hat die Probe Würfel- oder Ziegelsteinformat, kommt man auf eine unübersichtliche Lösung. Sogar innerhalb eines Zeitabschnittes ändern sich die erhaltenen Werte von Punkt zu Punkt. Es soll daher das Verhalten eines kugelförmigen Steines untersucht werden, da diese Form am einfachsten erreichbar ist und der Praxis am nächsten kommt. So kann man bei der wärmetechnischen Auswertung und Korrektur der Berechnung die von V. J. Azbe angegebenen Versuchsergebnisse verwerten, da sich diese auf kugelförmige Steine beziehen.

Am Stoffaustauschprozeß des Kalkbrennverfahrens hat der innere CaCO₃-Kern natürlich keinen Anteil. In wärmetechnischer Hinsicht kann man voraussetzen, daß der CaCO₃-Kern in den der Grenzschicht nahe liegenden Gebieten sich auf die zur Reaktion nötige Temperatur in der Zeit erwärmt, in der der Zer-

fall des CaCO_3 in der Grenzschicht vor sich geht. Im Fall der Kalksteinerhitzung ist diese Voraussetzung mit der allgemein bekannten Erfahrungstatsache begründet, daß der Zerfallsprozeß des CaCO_3 größenordnungsmäßig mehr Zeit beansprucht als ein Erhitzungsvorgang mit ähnlichen Temperaturgrenzen. So vernachlässigt man die Wärmeaustauschverhältnisse des CaCO_3 -Kernes und während des Brennens wird nur der für die Erhitzung erforderliche Wärmebedarf betrachtet.

Durch die Wärmemenge, die durch die CaO-Schicht geführt wird, wird nicht nur der Wärmebedarf, der für die in der Grenzschicht vor sich gehende Reaktion benötigt wird, sondern auch der für die Kernheizung nötige, gedeckt. Die Diffusion der entstehenden Kohlensäure geht auch durch die CaO-Schicht. Aus diesem Grund ist der Rechnungsgang ausschließlich auf die wärmetechnische und stoffdiffusorische Untersuchung der CaO-Schicht bezogen.

Es müssen auch gewisse Vernachlässigungen bei der wärmetechnischen Untersuchung der CaO-Schicht angewendet werden, wenn verhältnismäßig einfache und leicht verwendbare Formeln erhalten werden sollen. Als erste Annäherung wird der Wärmebedarf vernachlässigt, welcher zur Überhitzung des beim Brennen entstehenden Reaktionsproduktes nötig ist, weil dieser in der Größenordnung kleiner ist als der Gesamtwärmebedarf des Brennens. Durch Verallgemeinerung des Azbe-Versuches wird nachträglich durch die Einführung eines Korrekturfaktors dieser Fehler ausgeschaltet.

a) Die Berechnung des Wärmeaustausches und der Begriff des Entsäuerungsgrades

Unter Berücksichtigung der oben angeführten Vernachlässigungen erhält man außerordentlich einfache Zusammenhänge.

Der Vorgang des Wärmeaustausches zwischen Rauchgas und Steinoberfläche wird unter Voraussetzung eines kugelförmigen Steines mit folgender Differentialgleichung beschrieben:

$$Q = \alpha (\vartheta_R - \vartheta_o) \cdot 4\pi R^2 \cdot dt \quad \dots \text{kcal}$$

wobei ϑ_R die Rauchgastemperatur und α die Wärmeübergangszahl ist.

Durch die Vernachlässigung der Wärmekapazität der Reaktionsprodukte kann man während des Wärmeabflusses zwischen Oberfläche und Grenzschicht einen Beharrungszustand voraussetzen.

$$Q = \lambda \frac{d\vartheta}{d\varrho} \cdot 4\pi \varrho^2 \cdot dt \quad \dots \text{kcal}$$

wobei λ die Wärmeleitfähigkeit der CaO-Schicht und ϱ der veränderliche Radius ist.

Aus der Gleichheit der von den Rauchgasen und der vom Stein abgegebenen Wärmemenge ergibt sich:

$$\alpha (\vartheta_R - \vartheta_o) \cdot R^2 = \lambda \frac{d\vartheta}{d\varrho} \cdot \varrho^2$$

Im Hinblick auf den verhältnismäßig großen Zeitbedarf des Brennvorganges kann für die sehr kleine Zeit dt die Rauchgastemperatur ϑ_R , die Oberflächentemperatur des Steines ϑ_o und die Temperatur der Grenzschicht ϑ_D als konstant angenommen werden. Durch Wärmeleitung gelangt die Wärmemenge von der Oberfläche bis an die Grenzschicht; dabei ändert sich der Radius ϱ von R bis r , ϑ von ϑ_o auf ϑ_D . Hierbei ist R der Radius des Kalksteines und r der Radius des CaCO_3 -Kernes. λ ist die Wärmeleitfähigkeit des gebrannten Kalkes.

Nach Trennung der Veränderlichen wird die Gleichung in den oben beschriebenen Grenzen integriert.

$$\frac{\alpha}{\lambda} R^2 \left(-\frac{1}{R} + \frac{1}{r} \right) (\vartheta_R - \vartheta_o) = \vartheta_o - \vartheta_D$$

Zusammengedogen und vereinfacht:

$$\frac{\alpha}{\lambda} R \left(\frac{R}{r} - 1 \right) = \frac{\vartheta_o - \vartheta_D}{\vartheta_R - \vartheta_o}$$

Daraus folgt die Oberflächentemperatur:

$$\vartheta_o = \frac{\vartheta_R \frac{\alpha}{\lambda} R \left(\frac{R}{r} - 1 \right) + \vartheta_D}{1 + \frac{\alpha}{\lambda} R \left(\frac{R}{r} - 1 \right)} \quad \dots \text{°C [1]}$$

Die Wärmebelastung der Oberfläche errechnet sich aus der Gleichung

$$q = \alpha (\vartheta_R - \vartheta_o)$$

Wird der Wert der Oberflächentemperatur aus der Gleichung [1] eingesetzt, erhält man

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{\alpha} + \frac{R}{\lambda} \left(\frac{R}{r} - 1 \right)} \quad \dots \text{kcal/m}^2\text{h [2]}$$

Die hiermit bestimmten Werte für die Oberflächentemperatur und Oberflächenwärmebelastung sind Augenblickswerte, die sich ständig verändern. Bei gegebenen Steinabmessungen und Wärmeübergangsverhältnissen werden diese Werte durch die Änderungen des Grenzschichtradius r bestimmt. Vom Brennvorgang könnte man ein anschaulicheres Bild und für die Verallgemeinerung eine geeignetere Formel erhalten, wenn anstatt des Radius der Grenzschicht die Temperatur- und Wärmebelastungswerte als Funktion des Steinausbrenngrades, also als Funktion des Entsäuerungsgrades, bestimmt werden.

Unter Ausbrenngrad versteht man das Verhältnis zwischen gebranntem und ursprünglichen Rauminhalt.

Der Rauminhalt der gebrannten CaO-Kugelhülle ist:

$$V_{\text{CaO}} = \frac{4}{3} \pi (R^3 - r^3)$$

Der Rauminhalt des kugelförmigen Steines ist:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Der Grad des Ausbrandes ist:

$$\varphi = \frac{V_{\text{CaO}}}{V} = \frac{R^3 - r^3}{R^3} = 1 - \frac{r^3}{R^3}$$

daraus folgt:

$$\frac{R}{r} = \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}}$$

Die Oberflächentemperatur als Funktion des Entsäuerungsgrades ist daher:

$$\vartheta_0 = \frac{\vartheta_R \frac{z}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right) + \vartheta_D}{1 + \frac{z}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ } ^\circ\text{C} \quad [1a]$$

Weiters ist die Oberflächenwärmebelastung, ebenfalls als Funktion des Entsäuerungsgrades:

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{z} + \frac{R}{\lambda} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ kcal/m}^2\text{h} \quad [2a]$$

Diese Formel weist eine bedeutende Ähnlichkeit mit der Formel, welche bei der Wärmeaustauschberechnung verwendet wurde, auf.

$$q = k(\vartheta_R - \vartheta_D) \dots \text{ kcal/m}^2\text{h} \quad [2b]$$

wobei k die Wärmedurchgangszahl bedeutet.

$$k = \frac{1}{\frac{1}{z} + \frac{R}{\lambda} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ kcal/m}^2\text{h } ^\circ\text{C}$$

b) Berechnung des Stoffaustausch-Vorganges

Analog der den Wärmeaustauschvorgang beschreibenden Gleichung, ist auch der Stoffaustausch der bei der Reaktion entstehenden Kohlensäure festzuhalten. Der Stoffübergang zwischen Steinoberfläche und Rauchgas ist durch folgende Differentialgleichung bestimmt:

$$V = -K_G(p_R - p_0) \cdot 4\pi R^2 \cdot dt \dots \text{ Nm}^3$$

K_G ist die Stoffübergangszahl, p_0 ist der Druck, der aus der Steinoberfläche austretenden Kohlensäure, p_R ist der Partialdruck der Kohlensäure im Rauchgas. R ist der Radius des Kalksteines. Das negative Vorzeichen zeigt, daß Stoffübergabe und Wärmeübergabe in entgegengesetzter Richtung erfolgen.

Da zwischen den CO_2 -Drücken in der Grenzschicht und an der Steinoberfläche eine Differenz besteht, wird das Reaktionsprodukt CO_2 durch die poröse CaO-Schicht strömen. Unter normalen Verhältnissen ist dies kein üblicher Diffusionsvorgang, kann aber mit den die Diffusionsvorgänge beschreibenden Methoden charakterisiert werden. Vorausgesetzt wird, daß die CaO-Schicht eine homogene gleichmäßige Struktur aufweist und daß die Wanderung der Grenzschicht im Laufe des Brandes gegen die Steinmitte so langsam vor sich geht, daß die Druckänderung des Reaktionsproduktes CO_2 in jedem Punkt der CaO-Schicht während der Zeit dt als konstant zu betrachten ist.

So kann man die Zusammenhänge für den im Beharrungszustand gültigen Fall des durch einen festen Körper diffundierenden Mittels, für die von der Struktur unabhängige Art der Diffusion (10) und für die Verhältnisse am kugelförmigen Stein folgendermaßen beschreiben:

$$V = -P \frac{dp}{dq} \cdot 4\pi q^2 \cdot dt \dots \text{ Nm}^3$$

Hierbei sind V die Menge des diffundierenden CO_2 , P die Permeabilitätskonstante, die das Produkt aus der Diffusionszahl des CO_2 und der Lösungskonstante (solubility) in CaO bedeutet. $\frac{dp}{dq}$ ist der Gradient des CO_2 -Druckes in Radiusrichtung [10].

Parallel mit der molekularen Diffusion der entstehenden Kohlensäure muß auch die wegen der in der CaO-Schicht bestehenden Temperaturunterschiede auftretende Thermodiffusionserscheinung berücksichtigt werden. Durch die Thermodiffusion wird die Richtung der Stoffströmung gleich der Richtung der Wärmeströmung sein. Da die entstehende Kohlensäure mit einer der Wärmeströmung entgegengesetzten Richtung an die Oberfläche diffundiert, wird diese Stoffwanderung durch die Thermodiffusion gehemmt [12].

Die Thermodiffusionserscheinung wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$V = P \cdot \delta \frac{d\vartheta}{dq} \cdot 4\pi q^2 \cdot dt \dots \text{ Nm}^3$$

Hierbei bedeutet δ den Thermodiffusionskoeffizienten [14].

Unter Berücksichtigung der molekularen und thermischen Diffusion erhält man folgende Differentialgleichung:

$$V = -P \cdot \left(\frac{dp}{dq} - \delta \frac{d\vartheta}{dq} \right) \cdot 4\pi q^2 \cdot dt \dots \text{ Nm}^3$$

Aus der Gleichheit von Stoffübergang und Stoffdiffusion folgt:

$$-K_G(p_R - p_0) \cdot 4\pi R^2 \cdot dt = -P \cdot \left(\frac{dp}{dq} - \delta \frac{d\vartheta}{dq} \right) 4\pi q^2 \cdot dt$$

Nach Trennung der Veränderlichen:

$$dp - \delta d\vartheta = \frac{K_G}{P} R^2 (p_R - p_0) \frac{dq}{q^2}$$

Da Beharrungszustand vorausgesetzt wurde, sind die Werte $p_R, p_o, p_D, \vartheta_R, \vartheta_o, \vartheta_D$ während des Zeitabschnittes dt als konstant zu betrachten. Bis sich der Druck der entstehenden CO_2 vom Oberflächenwert p_o auf den in der Grenzschicht herrschenden Wert p_D verändert, ändert sich die Temperatur von ϑ_o auf ϑ_D , und der Radius q von R auf r .

Durch Integration der Differentialgleichung in den oben angegebenen Grenzen erhält man:

$$p_o - p_D - \delta (\vartheta_o - \vartheta_D) = \frac{K_G}{P} R \left(\frac{R}{r} - 1 \right) (p_R - p_o)$$

Daraus folgt der CO_2 -Druck an der Oberfläche:

$$p_o = \frac{p_D + p_R \frac{K_G}{P} R \left(\frac{R}{r} - 1 \right) + \delta (\vartheta_o - \vartheta_D)}{1 + \frac{K_G}{P} R \left(\frac{R}{r} - 1 \right)} \dots \text{kg/m}^2 \text{ [3]}$$

Wird der CO_2 -Druck an der Oberfläche als Funktion des Ausbrenngrades ausgedrückt, erhält man:

$$p_o = \frac{p_D + p_R \frac{K_G}{P} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right) + \delta (\vartheta_o - \vartheta_D)}{1 + \frac{K_G}{P} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \dots \text{kg/m}^2 \text{ [3a]}$$

Der Wert ϑ_o aus der Gleichung [1a] in die Gleichung des Druckes des aus der Steinoberfläche austretenden CO_2 eingesetzt, ergibt folgenden Zusammenhang: [3b]

$$p_o = \frac{p_D + p_R \frac{K_G}{P} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right) + \delta \frac{\frac{z}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right) (\vartheta_R - \vartheta_D)}{1 + \frac{\alpha}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)}}{1 + \frac{K_G}{P} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \dots \text{kg/m}^2 \text{ [3b]}$$

Auf analoge Weise kann mit Hilfe des Wertes für die Wärmebelastung der Oberfläche die Größe der spezifischen Oberflächen-Stoffbelastung bestimmt werden.

$$v = -K_G (p_R - p_o) = \frac{R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} (p_D - p_R + (\vartheta_R - \vartheta_D) \cdot \delta) \dots \text{Nm}^3/\text{m}^2 \text{ h} \text{ [4]}$$

Gleich der Wärmedurchgangszahl ist auch nachfolgender Ausdruck als Stoffdurchgangszahl definierbar:

$$k' = \frac{1}{\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \dots \text{Nm}^3/\text{h} \cdot \text{kg}$$

c) Gleichgewicht des Wärme- und Stoffaustauschvorganges

In den Gleichungen des Wärme- und Stoffaustauschvorganges kommen vier Unbekannte vor, und zwar die Werte: $\vartheta_o, p_o, \vartheta_D, p_D$. Um diese bestimmen zu können, werden vier voneinander unabhängige Gleichungen benötigt. Zur Verfügung stehen die Gleichungen des Wärme- und Stoffaustausches. Es fehlen jedoch noch zwei Gleichungen.

Bei der Analyse des Kalkbrennverfahrens wurde schon erwähnt, daß zwischen den Vorgängen des Wärme- und Stoffaustausches bestimmte Verbindungen vorhanden sein müssen. Die wichtige dritte Gleichung beschreibt den Gleichgewichtszustand, welcher zwischen Wärme- und Stoffaustausch besteht. Die Wärmemenge Q wurde durch die CaO -Schicht bis an die Grenzschicht geleitet, wodurch die Entstehung von $V \text{ m}^3 \text{ CO}_2$ bei der Temperatur ϑ_D und dem Druck p_D in der Grenzschicht ermöglicht wurde. Mit der Änderung der Wärmemenge, die der Grenzschicht zugeführt wird, ändert sich auch die Menge des entstehenden Reaktionsproduktes. Das heißt, die entstehende CO_2 -Menge ist proportional

der Wärmemenge, die der Grenzschicht zugeführt wird.

$$Q = C \cdot V \dots \text{kcal} \text{ [5]}$$

Hierbei ist C (kcal/Nm^3) eine Proportionalitätskonstante. Der Wert C enthält nicht nur die Reaktionswärme, die zur Bildung von $1 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2$ erforderlich ist, sondern beinhaltet auch den Wärmebedarf, welcher für die Erhöhung der Temperatur der Grenzschicht und des $CaCO_3$ -Kernes erforderlich ist. Wenn man die obige Gleichung [5] zur Verbindung der Differentialgleichungen für die Wärme- und Stoffaustauschvorgänge verwendet, vernachlässigt man den Wärmebedarf, welcher für die Überhitzung der CaO -Hülle und des entstehenden CO_2 erforderlich ist. Der

hieraus resultierende Fehler wird durch eine nachträgliche Korrektur behoben.

Die Gleichung [5] in Verbindung mit den Gleichungen für den Wärme- und Stoffaustausch setzt einen Gleichgewichtszustand zwischen der durch die CaO-Schicht geleiteten Wärmemenge und der durch Einwirkung dieser Wärmemenge freiwerdenden Kohlensäure voraus. Wenn nämlich durch Einwirkung der der Grenzschicht zugeführten Wärmemenge, die bei der Temperatur ϑ_D und dem Druck p_D entstehende Kohlensäure nicht wegdiffundieren kann, so tritt der Zerfall des CaCO_3 nicht in solchem Maße ein, wie es zu erwarten wäre, sondern ein Teil der zugeführten Wärmemenge wird zur Erhöhung der Temperatur der Grenzschicht verbraucht. Der Druck des entstehenden CO_2 wird jedoch größer, welches wiederum auf eine größere Diffusionsmenge hinweist. Die gestiegene Reaktionstemperatur vermindert die Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Grenzschicht, dadurch wird dann die der Grenzschicht zugeführte Wärmemenge verringert.

Das Gleichgewicht des Wärme- und Stoffaustausches wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

Verbindung von Wärme- und Stoffübergang:

$$\alpha (\vartheta_R - \vartheta_0) 4\pi R^2 \cdot dt = -CK_G(p_R - p_0) 4\pi R^2 \cdot dt$$

daraus folgt:

$$\vartheta_R - \vartheta_0 = C \frac{K_G}{\alpha} (p_0 - p_R) \quad [5a]$$

Verbindung von Wärmeleitung und Stoffdiffusion:

$$\lambda \frac{d\vartheta}{dQ} 4\pi Q^2 \cdot dt = -CP \left(\frac{dp}{dQ} - \delta \frac{d\vartheta}{dQ} \right) 4\pi Q^2 \cdot dt$$

$$\text{daraus folgt: } \vartheta_0 - \vartheta_D = \frac{CP}{\lambda - C\delta} (p_D - p_0) \quad [5b]$$

Verbindung von Wärmeübergang und Stoffdiffusion:

$$\alpha (\vartheta_R - \vartheta_0) 4\pi R^2 \cdot dt = -CP \left(\frac{dp}{dQ} - \delta \frac{d\vartheta}{dQ} \right) 4\pi Q^2 \cdot dt$$

daraus folgt:

$$\vartheta_R - \vartheta_0 = \frac{CP}{\alpha} \cdot \frac{p_D - p_0 + \delta(\vartheta_0 - \vartheta_D)}{R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \quad [5c]$$

Verbindung von Wärmeleitung und Stoffübergang:

$$\lambda \frac{d\vartheta}{dQ} 4\pi Q^2 \cdot dt = -CK_G(p_R - p_0) 4\pi R^2 \cdot dt$$

daraus folgt:

$$\vartheta_0 - \vartheta_D = \frac{CK_G}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right) (p_0 - p_R) \quad [5d]$$

Den Wert ϑ_0 aus der Gleichung [1a], den Wert p_0 aus der Gleichung [3a] in einer der obigen Gleichungen [5a], [5b], [5c], [5d] eingesetzt, ergibt:

$$\vartheta_D = \vartheta_R - C(p_D - p_R) \cdot \frac{\frac{1}{\alpha} + \frac{R}{\lambda} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left(\frac{1}{P} - C \frac{\delta}{\lambda} \right) R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \quad \dots \text{ } ^\circ\text{C} \quad [6]$$

Nach entsprechender Umformung dieser Gleichung erhält man die den Gleichgewichtszustand ausdrückende Gleichung für den Wärme- und Stoffaustauschvorgang wie folgt:

$$\frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{\alpha} + \frac{R}{\lambda} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} = C \cdot \frac{p_D - p_R}{\frac{1}{K_G} + \left(\frac{1}{P} - C \frac{\delta}{\lambda} \right) R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \quad [6a]$$

Die obige, mit [6] bezeichnete Gleichung enthält nur mehr zwei Unbekannte, und zwar den Wert ϑ_D der Reaktionstemperatur und den dissoziativen Druckwert p_D des Reaktionsproduktes CO_2 .

Die notwendige vierte Gleichung liefert also den Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und dissoziativem Dampfdruck des CO_2 des CaCO_3 .

d) Zusammenhang zwischen Dampfdruck des CO_2 des CaCO_3 und Reaktionstemperatur

Graphische Bestimmung der Reaktionstemperatur

Für den Zusammenhang zwischen Dampfdruck des CO_2 des CaCO_3 und Reaktionstemperatur ist es zweckmäßig, die für den Gleichgewichtszustand gültigen Angaben von J. Johnston (11) in einer entsprechenden Funktion zusammenzufassen. Aus der graphischen Darstellung der entsprechenden Tabellendaten geht hervor, daß die gewonnene Kurve einen logarithmischen Charakter aufweist. Die im nachfolgenden ausgearbeiteten Meßergebnisse von V. J. Azbe, betreffend die Temperaturen der Grenzschicht, beinhalten auch Werte über 1000°C . Da bis 1000°C die entsprechenden Daten zur Verfügung stehen, werden die Werte für einen bestimmten Bereich über 1000°C entsprechend extrapoliert. Der bekannte Bereich der logarithmischen Kurve genügt folgender Gleichung:

$$\vartheta_D = A + B \cdot \log p_D \quad \dots \text{ } ^\circ\text{C}$$

Die Konstanten dieser Gleichung werden mit Rücksicht auf den extrapolierten Kurventeil festgelegt:

$$\vartheta_{D1} = 950 = A + B \cdot \log 19\,600 = A + B \cdot 4,29226$$

und

$$\vartheta_{D2} = 1000 = A + B \cdot \log 38\,300 = A + B \cdot 4,58320$$

Nach Subtraktion beider Gleichungen erhält man:

$$50 = 0,29094 B \quad B = 172$$

$$A = 1000 - 172 \cdot 4,58320 = 211,7$$

Demnach ist der gesuchte Zusammenhang:

$$\vartheta_D = 211,7 + 172 \cdot \log p_D \quad \dots \text{ } ^\circ\text{C} \quad [7]$$

Zur Kontrolle werden die Daten einer bekannten niedrigeren Temperatur in der Formel eingesetzt:

$$\vartheta_D = 900 \text{ } ^\circ\text{C}, p_D = 1,016 \text{ atm} = 10160 \text{ kg/m}^2$$

$$\vartheta_D = 211,7 + 172 \cdot \log 10160 = 211,7 + 172 \cdot 4,00689 = 900,885 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Dies stimmt also mit ziemlicher Genauigkeit mit dem Tabellenwert von 900 °C überein.

Die abgeleitete und mit [7] bezeichnete Gleichung liefert also, wie es anzunehmen war, im Bereich von 1050—1100 °C eine Extrapolationsmöglichkeit, welche für die Praxis ausreichend genau ist.

Durch Gleichsetzung der Gleichungen [6] und [7] erhält man:

$$\vartheta_D = \vartheta_R - C \cdot (p_D - p_R)$$

$$\frac{1}{z} + \frac{R}{\lambda} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right) = \frac{1}{K_G} + \left(\frac{1}{P} - C \frac{\delta}{\lambda} \right) R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right) = 211,7 + 172 \cdot \log p_D$$

Aus dieser Gleichung wird p_D berechnet. Wenn der Wert für p_D bekannt ist, kann ϑ_D sowohl mit Hilfe der Gleichung [6] als auch der Gleichung [7] bestimmt werden. Die mathematische Lösung dieser Gleichung ist nur näherungsweise, durch Versuche zu erreichen, da der Wert p_D sowohl als lineare wie auch als transzendente Funktion vorkommt. Deshalb ist es zweckmäßiger, wenn man eine graphische Lösung wählt. Im Koordinatensystem $\vartheta - p_{CO_2}$ wird der Zusammenhang zwischen Dampfdruck des CO_2 des $CaCO_3$ und Reaktionstemperatur graphisch dargestellt.

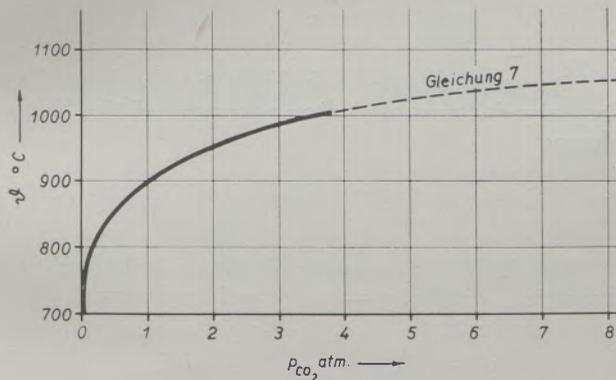


Abb. 2

Dampfdruck des CO_2 des $CaCO_3$ als Funktion der Temperatur nach Johnston (11)

Die Daten von J. Johnston wurden mit voller Linie und die Extrapolation der Gleichung [7] mit gestrichelter Linie dargestellt.

Wenn die Werte von ϑ_D und p_D als Veränderliche vorausgesetzt werden, nimmt Gleichung [6] folgende Form an:

$$\vartheta = \vartheta_R - C(p_{CO_2} - p_R) \cdot \frac{\frac{1}{z} + \frac{R}{\lambda} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left(\frac{1}{P} - C \frac{\delta}{\lambda} \right) R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \quad [6b]$$

Dies entspricht im Koordinatensystem $\vartheta - p_{CO_2}$ einer Geraden. Die durch die Gleichung [6b] beschriebene Gerade wird in Abb. 2 eingetragen (s. Abb. 2a). Die durch den Schnittpunkt der Geraden und der Gleichgewichtskurve von Johnston bestimmten Werte ϑ_D und p_D genügen sowohl der Gleichung [6], wie auch der Gleichung [7], ergeben also die gesuchten Werte für die Reaktionstemperatur und den CO_2 -Druck.

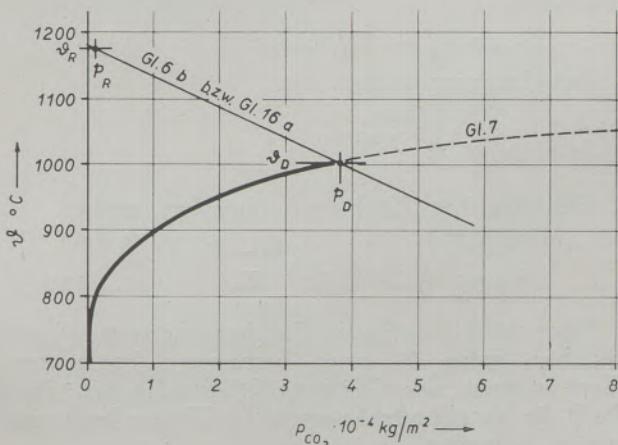


Abb. 2a

$\vartheta - p_{CO_2}$ -Diagramm zur Bestimmung von Reaktionstemperatur und dissoziativem Dampfdruck des CO_2 des $CaCO_3$

Überprüfung der Gleichung, die den Gleichgewichtszustand zwischen Wärme- und Stoffaustauschvorgang beschreibt, mit in der Praxis erhaltenen Meßwerten

Da die Gleichung [5], die den Wärme- und Stoffaustausch beschreibt, nur rein theoretisch begründet wurde, ist es zweckmäßig, sie mit einem praktisch gewonnenen Meßergebnis zu beweisen.

Bekanntlich regulierte J. Wuhrer bei seinem Versuch die Brennerperiode so, daß die Temperatur der Oberfläche, abgesehen von der Erhitzungsperiode am Beginn, einen konstanten Wert annahm. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, blieb bei konstanter Oberflächentemperatur ϑ_0 auch die Temperatur der Grenzschicht ϑ_D praktisch konstant. Das heißt also, daß für

diesen Sonderfall ($\vartheta_0 = \text{konstant}$) $\Delta\vartheta = \vartheta_0 - \vartheta_D$ praktisch konstant wurde.

Vorausgesetzt, daß infolge der guten Stoffübergangsverhältnisse der Partialdruck p_0 des aus der Steinoberfläche austretenden CO_2 annähernd konstant ist, und wenn man die Änderung der Wärme- und Stoffleitungsfaktoren mit der Temperatur vernachlässigt, dann nimmt die Gleichung [5b] folgende Form an:

$$\vartheta_0 - \vartheta_D = \frac{CP}{\lambda - C\delta} (p_D - p_0)$$

$$(\vartheta_0 = K_1, \frac{CP}{\lambda - C\delta} = K_2, K_2 p_0 = K_3)$$

$$K_1 - \vartheta_D = K_2 \cdot p_D - K_3$$

$$K_1 + K_3 = K_4$$

$$K_4 = \vartheta_D + K_2 \cdot p_D \quad \dots \alpha$$

Nach Gleichung [7] besteht zwischen ϑ_D und p_0 nachstehender Zusammenhang:

$$\vartheta_D = 211,7 + 172 \cdot \log p_D$$

das heißt:

$$\vartheta_D = K_5 + K_6 \cdot \ln p_D \quad \dots \beta$$

Aus Gleichung β folgt:

$$p_D = e^{\frac{\vartheta_D - K_5}{K_6}}$$

Gleichung β in Gleichung α eingesetzt, ergibt:

$$K_4 = \vartheta_D + K_2 \cdot e^{\frac{\vartheta_D - K_5}{K_6}} \quad \dots \gamma$$

Diese mit γ bezeichnete Gleichung kann nur dann bestehen, wenn ϑ_D einen bestimmten konstanten Wert aufweist. Die Gleichung [5] ist also, wie dies durch die Versuchsergebnisse von J. Wuhrer bewiesen wurde, vertretbar.

Werte der Temperatur und des CO_2 -Druckes in einem beliebigen Punkt der CaO-Hülle

In Kenntnis der Temperatur- und Druckverhältnisse in der Grenzschicht kann man jeden beliebigen, auf die CaO-Schicht bezogenen Temperatur- und Druckwert bestimmen. Die Temperatur ϑ_1 eines jeden Punktes im Bereich des Radius q_1 zwischen Oberfläche und Grenzschicht ist aus der Gleichung der Wärmeleitung bestimmbar [13].

$$Q = \lambda \frac{d\vartheta}{dq} 4\pi q^2$$

Nach Trennung der Veränderlichen und nach Integration der Gleichung erhält man die nachstehende allgemeine Lösung:

$$\vartheta = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left(-\frac{1}{q} \right) + C_1$$

Falls $\vartheta = \vartheta_0$ und $q = R$, dann ist

$$\vartheta_0 = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left(-\frac{1}{R} \right) + C_1 \quad [a]$$

hierbei ist

$$C_1 = \vartheta_0 - \frac{Q}{4\pi\lambda} \left(-\frac{1}{R} \right)$$

Falls $\vartheta = \vartheta_D$ und $q = r$, dann ist

$$\vartheta_D = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left(-\frac{1}{r} \right) + C_1 \quad [b]$$

Die Subtraktion der Gleichung [b] von der Gleichung [a] ergibt:

$$\vartheta_0 - \vartheta_D = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)$$

Hieraus folgt:

$$Q = \frac{4\pi\lambda(\vartheta_0 - \vartheta_D)}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}}$$

Die Werte C_1 und Q in der allgemeinen Lösung eingesetzt, ergeben die Temperatur ϑ_1 für einen beliebigen Punkt im Bereich des Radius q_1 :

$$\vartheta_1 = \frac{4\pi\lambda(\vartheta_0 - \vartheta_D)}{4\pi\lambda \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)} \left(-\frac{1}{q_1} \right) + \vartheta_0 -$$

$$- \frac{4\pi\lambda(\vartheta_0 - \vartheta_D)}{4\pi\lambda \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)} \left(-\frac{1}{R} \right)$$

Nach Vereinfachung:

$$\vartheta_1 = \vartheta_0 - \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}} \left(\frac{1}{q_1} - \frac{1}{R} \right) \quad \dots \text{°C [8]}$$

Der Druck p_1 des CO_2 in einem Punkt im Bereich des Radius q_1 in der Gleichung für molekulare und thermische Diffusion ausgedrückt, ist im Gleichgewichtszustand:

$$V = -P \left(\frac{dp}{dq} - \delta \frac{d\vartheta}{dq} \right) 4\pi q^2 \quad \dots \text{Nm}^3$$

Hieraus erhält man nach Trennung der Veränderlichen und Integration eine allgemein gültige Gleichung:

$$p - \delta\vartheta = \frac{V}{4\pi P} \cdot \frac{1}{q} + C_2$$

Weil der Wert p_0 aus der Gleichung [3a] schon bekannt ist, wird bei $p = p_0$, $q = R$ und $\vartheta = \vartheta_0$

$$p_0 - \delta\vartheta_0 = \frac{V}{4\pi P} \cdot \frac{1}{R} + C_2 \quad \dots [c]$$

$$C_2 = p_0 - \delta\vartheta_0 - \frac{V}{4\pi P} \cdot \frac{1}{R}$$

Falls $p = p_D$, $q = r$ und $\vartheta = \vartheta_D$ ist:

$$p_D - \delta \vartheta_D = \frac{V}{4\pi P} \cdot \frac{1}{r} + C_2 \dots [d]$$

Nach Subtraktion der Gleichung [c] von der Gleichung [d] erhält man:

$$p_D - p_0 + \delta (\vartheta_0 - \vartheta_D) = \frac{V}{4\pi P} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)$$

Hieraus folgt:

$$V = \frac{4\pi P [p_D - p_0 + \delta (\vartheta_0 - \vartheta_D)]}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}}$$

Der CO_2 -Druck des Punktes im Bereich des q_1 ist, falls $p = p_1$, $q = q_1$ und $\vartheta = \vartheta_1$:

$$p_1 - \delta \cdot \vartheta_1 = \frac{4\pi P [p_D - p_0 + \delta (\vartheta_0 - \vartheta_D)]}{4\pi P \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)} \cdot \frac{1}{q_1} + p_0 - \delta \vartheta_0 - \frac{4\pi P [p_D - p_0 + \delta (\vartheta_0 - \vartheta_D)]}{4\pi P \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)} \cdot \frac{1}{R}$$

p_1 ausgedrückt, ergibt:

$$p_1 = p_0 - \delta (\vartheta_0 - \vartheta_1) - \frac{p_D - p_0 + \delta (\vartheta_0 - \vartheta_D)}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}} \left(\frac{1}{q_1} - \frac{1}{R} \right) \text{ kg/m}^2 [9]$$

Größe des in der Berechnung vorhandenen Fehlers

Um die Größe des Fehlers bestimmen zu können, welcher durch die Vernachlässigung der Wärmekapazität der beim Brennen entstehenden Reaktionsprodukte hervorgerufen wird, wird ein Meßergebnis aus der Praxis untersucht. Die Auswertung und Verallgemeinerung dieses Meßergebnisses liefert eine Basis zur Bestimmung der Größe des Fehlers. Meßergebnisse, welche außer über die im Steininneren herrschende Temperatur auch über den Druck des entstehenden CO_2 Auskunft geben könnten, stehen leider nicht zur Verfügung. In den „Anhaltzahlen für die Wärmewirtschaft 1947“, Seite 41, werden die einzelnen Phasen und Temperaturen beim Brand eines kugelförmigen Kalksteines nach Meßergebnissen von V. J. Azbe mitgeteilt. Diese Angaben wurden in Abb. 3 festgehalten. Es werden die Temperaturverhältnisse in der CaO -Schicht und im $CaCO_3$ -Kern dargestellt.

Die Kurve 1 zeigt die Temperaturverteilung im Kalkstein zu Beginn des Brennens. Die mit 2a und 2b gekennzeichneten Kurven stellen die Temperaturverteilung in der ausgebrannten CaO -Schicht bzw. im $CaCO_3$ -Kern dar. Diese Temperaturkurve gehört zum Ausbrenngrad $\varphi = 0,875$, da $r = \frac{R}{2}$ und φ daher gleich $1 - 0,125 = 0,875$ ist. Die Kurve 3 zeigt die bestehende Temperaturverteilung in der CaO -Schicht zum Zeitpunkt des vollkommenen Ausbrandes. Durch drei bekannte Werte der Reaktionstemperatur-

kurve $\vartheta_D = f(q)$ wurde die Temperaturlinie zwischen CaO -Schicht und $CaCO_3$ -Kern aufgezeichnet. Aus Einfachheitsgründen sind die Temperaturkurven durch Gerade ersetzt (strichpunktierte Linien). Diese Änderung kann bei der Bestimmung der mittleren Temperatur keinen nennenswerten Fehler verursachen, weil die Wärmedifferenz größenordnungsmäßig kleiner ist als die betreffenden Temperaturwerte.

Im Fall einer linearen Wärmeverteilung hat der Wärmeinhalt eines kugelförmigen Steines bei der äußeren Temperatur ϑ_a und der inneren Temperatur ϑ_i und den Halbmessern R und r folgende Größe:

$$Q = c \cdot \gamma \cdot 4\pi \int_r^R \vartheta q^2 \cdot dq$$

Der Temperaturwert ϑ ändert sich mit dem Radius q nach folgender Funktion:

$$\vartheta = \vartheta_i + \frac{q}{R - r} (\vartheta_a - \vartheta_i) \dots \text{ } ^\circ\text{C}$$

Die mittlere Temperatur der Kugelhülle ist:

$$\vartheta_m = \frac{Q}{c \cdot \gamma \cdot V} = \frac{c \cdot \gamma \cdot 4\pi \int_r^R \left[\vartheta_i + \frac{q}{R - r} (\vartheta_a - \vartheta_i) \right] q^2 dq}{c \cdot \gamma \cdot 4\pi \cdot \frac{R^3 - r^3}{3}} \dots \text{ } ^\circ\text{C}$$

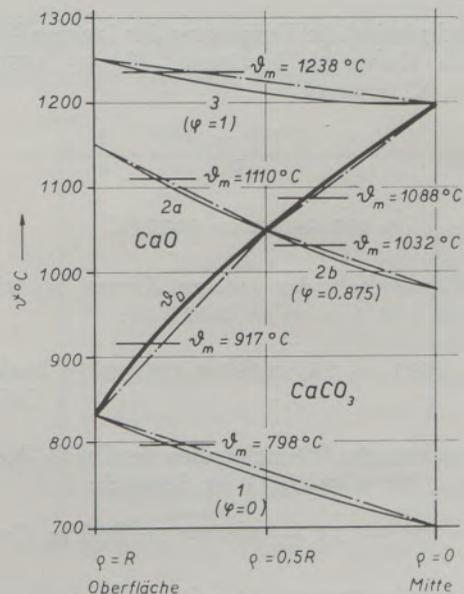


Abb. 3

Temperaturverteilung im Kalkstein während des Brennens nach Azbe (6)

Durch Integration und Vereinfachung erhält man:

$$\vartheta_m = \vartheta_i + \frac{\vartheta_a - \vartheta_i}{R - r} \left(\frac{3}{4} \cdot \frac{R^4 - r^4}{R^3 - r^3} - r \right) \text{ } ^\circ\text{C} \quad [10]$$

Nach Kurve 1 der Abb. 3 ($\varphi = 0$) ist die mittlere Temperatur des CaCO_3 -Kernes ϑ_m , für $\vartheta_a = 830 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\vartheta_i = 700 \text{ } ^\circ\text{C}$ und $r = 0$.

$$\vartheta_m = 700 + 130 \cdot \frac{3}{4} = 798 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Der Wärmehalt des Kernes bei Beginn des Brennens ist bezogen auf 1 kg CaCO_3 :

$$i = (798 - 20) \cdot 0,265 = 206 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die vom CaCO_3 -Kern bis zum Ausbrenngrad $\varphi = 0,875$ aufgenommene Wärmemenge setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Die mittlere Temperatur des Rauminhaltes zwischen den Radien R und $r = R/2$ ist entsprechend der Kurve $\vartheta_D = f(\varrho)$ nach Gleichung [10], für $\vartheta_a = 830 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\vartheta_i = 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$ und $r = R/2$:

$$\begin{aligned} \vartheta_m &= 1050 + \\ &+ \frac{830 - 1050}{R \left(1 - \frac{1}{2}\right)} \cdot \left(\frac{3}{4} R \frac{1 - \frac{1}{16}}{1 - \frac{1}{8}} - \frac{1}{2} R \right) = \\ &= 1050 - 133 = 917 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Der Wärmehalt, der auf $917 \text{ } ^\circ\text{C}$ Durchschnittstemperatur erhitzten Kugelhülle des CaCO_3 (bis $\varphi = 0,875$) ist:

$$\Delta i_1 = (917 - 20) \cdot 0,266 \cdot 0,875 = 208 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die durchschnittliche Temperatur des inneren Kernes wird nach Kurve 2b bestimmt: ($\vartheta_a = 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\vartheta_i = 980 \text{ } ^\circ\text{C}$, $r = 0$).

$$\begin{aligned} \vartheta_m &= 980 + \frac{1050 - 980}{R} \cdot \frac{3}{4} R = \\ &= 980 + 52 = 1032 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Der Wärmehalt des inneren Kernes bei einem Rauminhalt von $1 - \varphi = 0,125$ ist:

$$\Delta i_2 = (1032 - 20) \cdot 0,267 \cdot 0,125 = 34 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die Zunahme des Wärmehaltes des CaCO_3 -Kernes von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 0,875$ ist demnach:

$$i_{\text{CaCO}_3} = 208 + 34 - 206 = 36 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die Durchschnittstemperatur der CaO -Schicht steigt von der durchschnittlichen Entstehungstemperatur $\vartheta_m = 917 \text{ } ^\circ\text{C}$, entsprechend der Kurve $\vartheta_D = f(\varrho)$, auf eine mittlere Temperatur, die mit Hilfe der Kurve

2a zu bestimmen ist ($\vartheta_a = 1150 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\vartheta_i = 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$, $r = R/2$):

$$\begin{aligned} \vartheta_m &= 1050 + \\ &+ \frac{1150 - 1050}{R \left(1 - \frac{1}{2}\right)} \cdot \left(\frac{3}{4} R \frac{1 - \frac{1}{16}}{1 - \frac{1}{8}} - \frac{1}{2} R \right) = \\ &= 1050 + 60 = 1110 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Die Zunahme des Wärmehaltes der CaO -Schicht von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 0,875$ beträgt:

$$i_{\text{CaO}} = [(1110 - 20) \cdot 0,215 - (917 - 20) \cdot 0,213] \cdot 0,56 \cdot 0,875 = 21 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

wobei 0,56 die Menge des aus 1 kg CaCO_3 entstehenden CaO ist. Das Reaktionsprodukt CO_2 wird während der Diffusion an der Oberfläche ebenfalls überhitzt und sein Wärmehalt nimmt zu. Wegen der feinen molekularen Verteilung kann die Temperatur des an der Oberfläche austretenden CO_2 gleich der Oberflächentemperatur angenommen werden. Wenn für den durchschnittlichen Temperaturzuwachs der Mittelwert zwischen $830 - 830 = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ und bei $\varphi = 0,875$, $1150 - 1050 = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$ angenommen wird, so ist $\vartheta_m = 50 \text{ } ^\circ\text{C}$. Die Steigerung des Wärmehaltes des Reaktionsproduktes CO_2 beträgt für einen Ausbrenngrad von $\varphi = 0$ und $\varphi = 0,875$:

$$i_{\text{CO}_2} = 50 \cdot 0,609 \cdot 0,224 \cdot 0,875 = 6 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

wobei 0,609 kcal/Nm³·°C die wahre spezifische Wärme bei der Temperatur von etwa $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ ist und $0,224 \cdot 0,875 \text{ Nm}^3$ die Menge des aus $0,875 \text{ kg CaCO}_3$ entstehenden CO_2 bedeutet.

Der Wärmebedarf der Reaktion zwischen $\varphi = 0$ und $\varphi = 0,875$ bei der durchschnittlichen Reaktions-temperatur von $917 \text{ } ^\circ\text{C}$ ist:

$$\begin{aligned} i_D &= \frac{42700 + 2,182(917 + 273)}{100} \cdot 0,875 - \\ &- \frac{0,005485(917 + 273)^2}{100} \cdot 0,875 = \\ &= 329 \text{ kcal/kg CaCO}_3 \end{aligned}$$

Die gesamte, vom Stein verbrauchte Wärmemenge ist:

$$i_{\text{CaO}} + i_{\text{CO}_2} + i_{\text{CaCO}_3} + i_D = 21 + 6 + 36 + 329 = 392 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Das Verhältnis zwischen Überhitzungswärme der Reaktionsprodukte und Gesamtwärmemenge ist zwischen $\varphi = 0$ und $\varphi = 0,875$ im Mittel:

$$\psi_m = \frac{21 + 6}{392} = 0,069, \text{ also } 6,9 \%$$

Bestimmung der Wärmemenge, welche für die Temperatursteigerung zwischen Kurve 2 und 3 nötig ist. Durchschnittstemperatur des CaCO_3 -Kernes zwischen $\varphi = 0,875$ und $\varphi = 1,0$ ($\vartheta_n = 1050^\circ\text{C}$, $\vartheta_i = 1200^\circ\text{C}$, $r = 0$):

$$\vartheta_m = 1200 + \frac{1050 - 1200}{R} \cdot \frac{3}{4} \cdot R = \\ = 1200 - 112 = 1088^\circ\text{C}$$

Der Wärmeinhaltszuwachs zwischen $\varphi = 0,875$ bis $\varphi = 1$ ist:

$$i_{\text{CaCO}_3} = \\ = [(1088 - 20) \cdot 0,268 - (1032 - 20) \cdot 0,267] \cdot (1 - 0,875) = 2 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die durchschnittliche Endtemperatur des ausgebrannten Kalkes bei $\varphi = 1$, ($\vartheta_a = 1250^\circ\text{C}$, $\vartheta_i = 1200^\circ\text{C}$, $r = 0$):

$$\vartheta_m = 1200 + \frac{1250 - 1200}{R} \cdot \frac{3}{4} \cdot R = \\ = 1200 + 38 = 1238^\circ\text{C}$$

Die Zunahme des Wärmeinhaltes der CaO -Schicht zwischen $\varphi = 0,875$ und $\varphi = 1$ ist:

$$i_{\text{CaO}} = [(1238 - 20) \cdot 0,217 - (1110 - 20) \cdot 0,215 \cdot 0,875 - (1088 - 20) \cdot 0,214 \cdot 0,125] \cdot 0,56 = \\ = 17 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Bei einer durchschnittlichen Temperatursteigerung

$$\text{von } \frac{100 + 50}{2} = 75^\circ\text{C}$$

zwischen $\varphi = 0,875$ und $\varphi = 1$, beträgt der dem Kalkstein durch das Reaktionsprodukt CO_2 entzogene Wärmeinhalt:

$$i_{\text{CO}_2} = 75 \cdot 0,62 \cdot 0,224 \cdot (1 - 0,875) = \\ = 1 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Der Wärmebedarf der Reaktion zwischen $\varphi = 0,875$ und $\varphi = 1$ bei einer durchschnittlichen Reaktionstemperatur von 1088°C ist:

$$i_D = \left[\frac{42700 + 2,182 (1088 + 273)}{100} - \frac{0,005485 (1088 + 273)^2}{100} \right] \cdot (1 - 0,875) = \\ = 46 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die vom Stein zwischen $\varphi = 0,875$ und $\varphi = 1$ aufgenommene Gesamtwärmemenge ist:

$$i_{\text{CaO}} + i_{\text{CO}_2} + i_{\text{CaCO}_3} + i_D = \\ = 17 + 1 + 2 + 46 = 66 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Das Verhältnis zwischen der Zunahme des Wärmeinhaltes der Reaktionsprodukte und der Gesamtwärmeaufnahme zwischen $\varphi = 0,875$ und $\varphi = 1$ ist: $\psi_m = 18 : 66 = 0,273$, also im Durchschnitt 27,3 %

Der durchschnittliche Wärmebedarf während des Brennens zwischen $\varphi = 0$ und $\varphi = 1$ beträgt:

$$i = 392 + 66 = 458 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die Zunahme des Wärmeinhaltes der Reaktionsprodukte bei $\varphi = 0$ und $\varphi = 1$ setzt sich zusammen aus:

$$i_{\text{CaO}} + i_{\text{CO}_2} = 27 + 18 = 45 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Das Durchschnittsverhältnis zwischen Wärmeinhalt der Reaktionsprodukte und Gesamtwärmebedarf während des Brennens ist:

$$\psi_m = 45 : 458 = 0,098, \text{ also im Durchschnitt } 9,8 \%$$

Da zu Beginn des Brennens bei $\varphi = 0$ die Reaktion noch nicht im Gange ist, haben sich auch noch keine Reaktionsprodukte gebildet und können so auch keine Zunahme im Wärmeinhalt aufweisen. Deshalb ist:

$$\psi_{\varphi=0} = 0$$

Im Augenblick des vollkommenen Ausbrandes, in dem der CaCO_3 -Kern verschwindet und der Wärmebedarf der Reaktion gleich Null ist, wird die vom Stein aufgenommene gesamte Wärmemenge für die Überhitzung der CaO -Hülle verwendet, d. h.:

$$\psi_{\varphi=1} = 1$$

Innerhalb dieser Grenzen hat die Zunahme des Wärmeinhaltes der Reaktionsprodukte ein positives Vorzeichen, d. h. mit zunehmendem Ausbrenngrad kann die Temperatur der den Stein umgebenden Rauchgase nicht sinken. Außerdem wird vorausgesetzt, daß die Kurve keinen Inflexionspunkt hat.

Aus diesen Grenzbedingungen sowie aus den vorher bestimmten regionalgültigen Durchschnittswerten ist es möglich, einen Zusammenhang mit dem Maß des Ausbrandes wie auch mit dem Quotienten des Wärmeinhaltszuwachses und Gesamtwärmebedarfes zu bestimmen. In Abb. 4 wurde ψ als Funktion des Ausbrenngrades graphisch dargestellt.

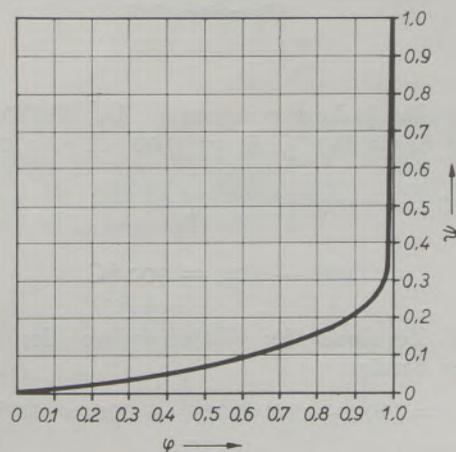


Abb. 4

Quotient von Überhitzungswärme der Reaktionsprodukte und Gesamtwärmebedarf als Funktion des Ausbrenngrades

Wegen der Totbrandgefahr werden im allgemeinen nicht derart hohe Kalktemperaturen zugelassen, wie sie in dieser Arbeit vorkommen. Wenn aber zur Verminderung der Totbrandgefahr die maximale Oberflächentemperatur mit $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ festgesetzt wird, so kann der entstehende Fehler mit der notwendigen Genauigkeit folgendermaßen bestimmt werden:

Zu Beginn des Brennens ist die Temperaturverteilung annähernd gleich dem von V. J. Azbe bestimmten Wert. So ist $i_{\varphi=0} = 206\text{ kcal/kg CaCO}_3$. Zum Zeitpunkt des vollkommenen Ausbrandes ist die Temperatur der Oberfläche $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Temperaturabfall zwischen Oberfläche und Mitte betrug zu diesem Zeitpunkt nach V. J. Azbe $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eine ähnliche Temperaturdifferenz vorausgesetzt, ergibt nachstehende Abbildung.

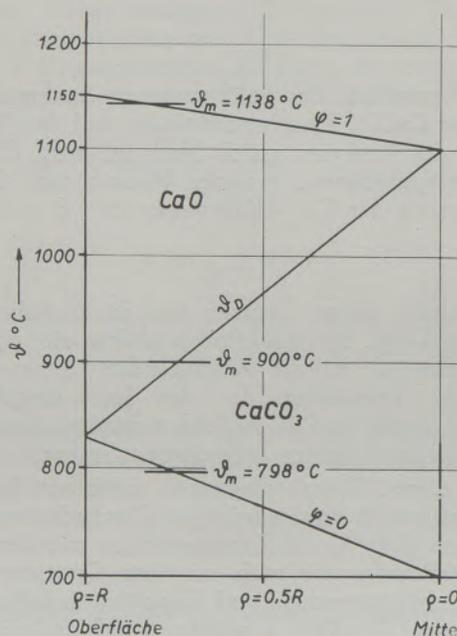


Abb. 5

Temperaturverteilung im Kalkstein nach Azbe
(Allgemeiner Fall)

Die Durchschnittstemperatur des CaCO_3 -Kernes ist für $\vartheta_a = 830\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\vartheta_i = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $r = 0$:

$$\begin{aligned}\vartheta_m &= 1100 + \frac{830 - 1100}{R} \cdot \frac{3}{4} R = \\ &= 1100 - 200 = 900\text{ }^{\circ}\text{C}\end{aligned}$$

Die Zunahme des Wärmeinhaltes des CaCO_3 -Kernes beträgt:

$$i_{\text{CaCO}_3} = (900 - 20) \cdot 0,266 - 206 = 28\text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die durchschnittliche Entstehungstemperatur des bei der Reaktion entstehenden CaO wird wie oben bestimmt, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ sein, dagegen ist die durchschnitt-

liche Endtemperatur für $\vartheta_a = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\vartheta_i = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $r = 0$:

$$\vartheta_m = 1100 + \frac{1150 - 1100}{R} \cdot \frac{3}{4} R = 1138\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Der Wärmeinhalt der CaO -Hülle steigt während des Brandes auf folgenden Wert:

$$\begin{aligned}i_{\text{CaO}} &= \\ &= [(1138 - 20) \cdot 0,216 - (900 - 20) \cdot 0,213] \cdot 0,56 = \\ &= 29\text{ kcal/kg CaCO}_3\end{aligned}$$

Wird mit $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchschnittlicher Überhitzung des Reaktionsproduktes CO_2 gerechnet, so ist die Wärmeinhaltszunahme im Stein:

$$i_{\text{CO}_2} = 70 \cdot 0,62 \cdot 0,224 = 10\text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Der Wärmebedarf für die bei etwa $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ vor sich gehende Dissoziation ist:

$$i_D = 377\text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Der Gesamtwärmebedarf beträgt:

$$\begin{aligned}i &= i_{\text{CaO}} + i_{\text{CO}_2} + i_{\text{CaCO}_3} + i_D = \\ &= 29 + 10 + 28 + 377 = 444\text{ kcal/kg CaCO}_3\end{aligned}$$

Das Durchschnittsverhältnis zwischen den überhitzten Reaktionsprodukten und dem Gesamtwärmebedarf während des Brennens wird mit ψ_m bezeichnet.

$$\psi_m = \frac{29 + 10}{444} = 0,089, \text{ also } 8,9\%$$

Dieser Wert stimmt ungefähr mit den Ergebnissen von Azbe überein.

In dem erwähnten Versuch von J. Wuhler ist die Reaktionstemperatur im Durchschnitt etwa $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für den Fall einer maximalen Oberflächentemperatur von etwa $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden die ungefähren Temperaturverhältnisse in Abb. 6 dargestellt.

Der Wärmeinhaltszuwachs des CaCO_3 -Kernes ist derselbe wie im vorhergehenden Fall. Der Reaktionswärmebedarf ist ebenfalls derselbe.

Die durchschnittliche Endtemperatur der CaO -Schicht ergibt sich mit:

$$\vartheta_m = 900 + \frac{1150 - 900}{R} \cdot \frac{3}{4} R = 1088\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Der Wärmeinhaltszuwachs der CaO -Hülle beträgt:

$$\begin{aligned}i_{\text{CaO}} &= \\ &= [(1088 - 20) \cdot 0,215 - (900 - 20) \cdot 0,213] \cdot 0,56 = \\ &= 24\text{ kcal/kg CaCO}_3\end{aligned}$$

Für den Fall $\frac{1150 - 830}{2} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die Zunahme des Wärmeinhaltes des entstehenden CO_2 :

$$i_{\text{CO}_2} = 160 \cdot 0,62 \cdot 0,224 = 22\text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Gesamtwärmebedarf:

$$i = i_{CaO} + i_{CO_2} + i_{CaCO_3} + i_D = 24 + 22 + 28 + 377 = 451 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Das Verhältnis des Wärmeinhaltszuwachses der Reaktionsprodukte zum Gesamtwärmebedarf ist:

$$\psi_m = \frac{24 + 22}{451} = 0,102, \text{ im Mittel also } 10,2\%$$

Wie ersichtlich, entspricht dieser Wert für die Praxis dem Ergebnis von Azbe mit ausreichender Genauigkeit.

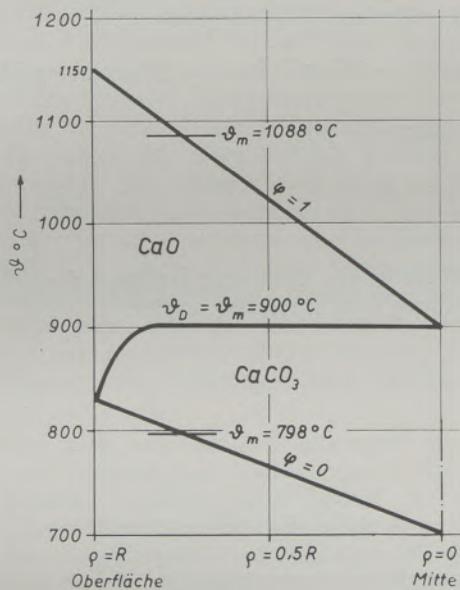


Abb. 6

Temperaturverteilung im Kalkstein nach J. Wuhrer (Allgemeiner Fall)

Nach den vorhergehenden Überlegungen kann die aus den Meßergebnissen von Azbe konstruierte Fehlerkurve $\psi = f(\varphi)$ (Abb. 4) verallgemeinert werden. Daher ist sie auch für Brennverfahren innerhalb anderer Temperaturgrenzen anwendbar.

Korrektur der Berechnung unter Berücksichtigung der Größe des wärmetechnischen Fehlers

Da sich die Messungen nur auf die Temperaturverhältnisse beziehen, wird die Korrektur nur im

Hinblick auf die wärmetechnischen Daten vorgenommen. Die Gleichung [7] braucht daher nicht korrigiert zu werden. Durch den Einfluß der Thermodiffusion bedarf jedoch die Gleichung des Stoffaustausches einer Korrektur. Die den Wärmeaustausch beschreibende Differentialgleichung muß ebenfalls berichtigt werden, da vorausgesetzt wurde, daß die gesamte von den Rauchgasen abgegebene Wärmemenge unverändert der Grenzschicht zugeführt wird. Der sich ergebende Temperaturabfall ist größer als den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. In die Grenzschicht gelangt jedoch nur das $(1-\psi)$ -fache der Gesamtwärmemenge. Würde im Verlauf der Wärmeleitung diese Wärmemenge als konstant betrachtet und daher die Gleichung des Gleichgewichtszustandes angewandt werden, dann würde man eine kleinere Temperaturdifferenz erhalten, als der wahren Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Grenzschicht entspricht. Weil von der Gesamtwärmemenge im Verlauf der Wärmeleitung das ψ -fache verbraucht wird, wird der wahre Temperaturabfall zwischen diesen auf verschiedene Art errechneten Werten liegen. Da ψ im Vergleich zur Einheit bis zum Wert $\varphi = 0,95$ sehr klein ist, können unter der Annahme eines durchschnittlichen Wertes für ψ von 0,5 die Temperaturverhältnisse im Verlauf der Wärmeleitung mit ausreichender Annäherung bestimmt werden.

Die berichtigte Differentialgleichung des Wärmeaustauschvorganges nimmt nun folgende Form an:

$$Q = (1 - 0,5 \psi) \alpha (\vartheta_R - \vartheta_0) 4\pi R^2 dt = \lambda \frac{d\vartheta}{dq} 4\pi q^2 dt$$

Daraus wird die Oberflächentemperatur bestimmt:

$$\vartheta_0 = \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} \cdot R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right) \vartheta_R + \vartheta_D}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} \cdot R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ } ^\circ\text{C [11]}$$

Die Oberflächenbelastung q beträgt:

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \cdot R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ kcal/m}^2\text{h [12]}$$

Den Wert ϑ_0 aus Gleichung [11] — dies ist die Gleichung für den CO_2 -Dampfdruck an der Steinoberfläche — eingesetzt, ergibt [13]:

$$p_0 = \frac{p_D - p_R \frac{K_G}{P} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right) + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{\frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \cdot R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \cdot R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}}{1 + \frac{K_G}{P} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \text{ kg/m}^2 \text{ [13]}$$

Die spezifische Oberflächenstoffbelastung nimmt folgende Form an:

$$v = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{Nm}^3/\text{m}^2\text{h} \quad [14]$$

$$\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)$$

Die Gleichung [5] (a, b, c, d), die das Gleichgewicht zwischen Wärme- und Stoffaustausch beschreibt, bedarf auch einer Korrektur. Der durch die Gleichung [5] beschriebene Zusammenhang drückt jene Verbindung aus, die zwischen der an der Grenzschicht ankommenden Wärmemenge und der Menge des bei der Reaktion entstehenden CO_2 besteht. Da von der Gesamtwärmemenge nur das $(1 - \psi)$ fache an der Grenzschicht ankommt, nimmt die Gleichung [5] folgende Form an:

$$(1 - \psi) \cdot Q = C \cdot V \quad \text{kcal} \quad [15]$$

Das Gleichgewicht zwischen Wärme- und Stoffübergabe sieht nun folgendermaßen aus:

$$(1 - \psi)\alpha(\vartheta_R - \vartheta_o)4\pi R^2 dt = -CK_G(p_R - p_o)4\pi R^2 dt$$

hieraus folgt:

$$\vartheta_R - \vartheta_o = C \frac{K_G}{(1 - \psi)\alpha} (p_o - p_R) \quad [15a]$$

Den Wert ϑ_o aus Gleichung [11] und den Wert p_o aus Gleichung [13] eingesetzt, ergibt:

$$\frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{\alpha}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{\alpha}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}$$

$$= \frac{C \cdot K_G}{(1 - \psi)\alpha} \frac{1 + \frac{K_G}{P} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{1 + \frac{K_G}{P} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}$$

hieraus folgt:

$$\vartheta_D = \vartheta_R - \frac{C}{1 - \psi} (p_D - p_R) \frac{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left(\frac{1}{P} - \frac{C \cdot \delta}{1 - \psi} \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \right) R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{°C} \quad [16]$$

Zur Bestimmung der Reaktionstemperatur wird im Diagramm $\vartheta - p_{\text{CO}_2}$, statt der der Gleichung [6b] entsprechenden Geraden, die der nachfolgenden Gleichung genügende Gerade herangezogen:

$$\vartheta = \vartheta_R - \frac{C}{1 - \psi} (p_{\text{CO}_2} - p_R) \frac{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left(\frac{1}{P} - \frac{C \cdot \delta}{1 - \psi} \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \right) R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{°C} \quad [16a]$$

Der Schnittpunkt zwischen der Geraden und der Gleichgewichtskurve von Johnston ergibt einen der Wahrheit entsprechenden Wert für die Reaktions-temperatur und für den CO_2 -Dissoziationsdruck.

Grenzen der Anwendbarkeit der Berechnung und Bestimmung der zum Brennen benötigten Zeit

Die so ausgearbeitete Rechenmethode, welche den nötigen Wärmebedarf der entstehenden Reaktionsprodukte vernachlässigt, ist auch nach der Berichtigung für die Bestimmung der Gesamtheit des Brennverfahrens, nicht anwendbar. Die in Abb. 4 dargestellte Fehlerkurve wird bereits über den Werten $\varphi = 0,95 - 0,97$ labil. Außerdem ergeben sich bei so hohem Ausbrenngrad für ψ Werte über $0,25 - 0,30$, deren Mittlung bei der Korrektur bereits einen bedeutenden Fehler in der Bestimmung der Reaktions-temperatur verursachen kann. Die Form der Fehlerkurve für diesen Fall zeigt, daß bis $\varphi = 0,4 - 0,5$ eine Korrektur nicht nötig ist und somit die Formeln [1 - 9] ohne weiteres verwendbar sind. Zwischen den Werten $\varphi = 0,50 - 0,97$ ist eine Berichtigung der Formeln [11 - 16] zu empfehlen. Wenn $\varphi > 0,97$ ist, dann folgen die abgeleiteten Formeln dem Brennvor-gang nicht mehr, weil der Wärmebedarf der Reak-tionsprodukte quantitativ derart ansteigt, daß sich der Charakter des Vorganges auch qualitativ ver-ändert.

Es wird auch noch der Fall untersucht, wo unterhalb der Brennzone eine Nachbrennzone ohne Feuerung besteht. In diesem Fall besitzt der aus der Brennzone weiterwandernde Stein noch einen CaCO_3 -Kern. Der zum Kernaussbrand benötigte Wärmebedarf wird durch den Wärmeinhalt der CaO-Hülle gedeckt und da die Umgebung aus Materialien gleicher Temperatur besteht, kommt weder eine Wärmeaufnahme, noch eine Wärmeabgabe zustande. Dieses Verfahren gewährleistet nur dann einen vollkommenen Ausbrand, wenn der anfängliche Ausbrenngrad hoch ist, wodurch die Wärmekapazität des inneren CaCO_3 -Kernes wie auch der Wärmebedarf zur Überhitzung des entstehenden Reaktionsproduktes CO_2 vernachlässigbar ist.

Unter Berücksichtigung dieser Vereinfachungen wird die Änderung des Wärmeinhaltes der gebrannten Schicht gleich der Wärmemenge, die durch die sich in der Grenzschicht abspielende Reaktion entzogen wird.

$$dQ = \frac{R^3 - r^3}{3} 4\pi \cdot \gamma_{\text{CaO}} \cdot c \cdot d\vartheta_m = i_D \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3} \cdot r^2 \cdot 4\pi \cdot dr$$

Die durch die Reaktion entzogene Wärmemenge ist im Laufe des Nachbrennens veränderlich. r ist der Radius des CaCO_3 -Kernes.

Nach Vereinfachung und Ordnung ergibt sich:

$$\frac{c \cdot \gamma_{\text{CaO}}}{3 \cdot i_D \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3}} \cdot d\vartheta_m = \frac{r^2}{R^3 - r^3} dr$$

Während sich die mittlere Temperatur der CaO-Hülle vom Wert ϑ_{m1} auf den Wert ϑ_{m2} ändert,

schrumpft der Radius des CaCO_3 -Kernes von r_1 auf r_2 zusammen.

$$\frac{c \cdot \gamma_{\text{CaO}}}{3 \cdot i_D \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3}} \int_{\vartheta_{m2}}^{\vartheta_{m1}} d\vartheta_m = \int_{r_2}^{r_1} \frac{r^2}{R^3 - r^3} dr$$

Durch Integration erhält man:

$$\frac{c \cdot \gamma_{\text{CaO}}}{3 \cdot i_D \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3}} (\vartheta_{m1} - \vartheta_{m2}) = - \frac{1}{3} \ln \frac{R^3 - r_1^3}{R^3 - r_2^3}$$

Für $\frac{\gamma_{\text{CaO}}}{\gamma_{\text{CaCO}_3}}$ wird der Wert 0,56 und für $\varphi = \frac{R^3 - r^3}{R^3}$ eingesetzt.

$$0,56 \frac{c}{i_D} (\vartheta_{m1} - \vartheta_{m2}) = \ln \frac{\varphi_2}{\varphi_1} \dots [18]$$

Der gesuchte anfängliche Ausbrenngrad ist:

$$\varphi_1 = \frac{\varphi_2}{e^{0,56 \frac{c}{i_D} (\vartheta_{m1} - \vartheta_{m2})}} \dots [18a]$$

Wegen der bestehenden Totbrandgefahr darf man nicht mit einer höheren, mittleren Anfangs-Kalk-temperatur als $\vartheta_{m1} = 1100^\circ\text{C}$ rechnen. Der Ausbrand endet schon bei einer mittleren Kalktemperatur von $\vartheta_{m2} = 900^\circ\text{C}$, weil bei dieser Temperatur die Temperatur der Grenzschicht in der Mitte des Steines bedeutend niedriger ist.

Die wahre spezifische Wärme des Kalkes zwischen diesen Temperaturgrenzen ist:

$$c_{\text{wahr}} = \frac{(1100 - 20) \cdot 0,215 - (900 - 20) \cdot 0,213}{1100 - 900} = 0,225 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}$$

Die Reaktionswärme ist bei einer Temperatur der Umgebung von 1000°C :

$$i_D = \frac{42700 + 2,182 \cdot 1273 - 0,005485 \cdot 1273^2}{100} = 366 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Der zu Beginn des Nachbrennens erlaubte minimale Ausbrenngrad ist für $\varphi_2 = 1$, d. h. zur Erzielung eines vollständigen Ausbrandes:

$$\varphi_1 = \frac{1}{e^{0,56 \frac{0,225}{366} (1100 - 900)}} = \frac{1}{e^{0,069}} = \frac{1}{1,07} = 0,935 < 0,95$$

Dies ist die obere Grenze der Verwendungsmöglichkeit dieser Berechnung.

Demnach ist das hier behandelte Rechenverfahren für die rechnerische Bestimmung der oberen Brennzone auch für die Einstellung einer Nachbrennzone verwendbar.

Die Umstände, die zur Bestimmung der Fehlerkurve führen, welche zur Korrektur verwendet wurde und die des zu errechnenden Vorganges, müssen natürlich übereinstimmen. Wird eine andere Ausbildung der Brennzone gewählt (z. B. Gleichstrom) ändert sich die Form der Fehlerkurve entsprechend den Verhältnissen des verwendeten Verfahrens. Sie muß daher nach den vorhergehenden Betrachtungen mit Hilfe von Versuchsdaten bestimmt werden.

Ein etwas umständlicherer Weg zur Bestimmung der Fehlerkurve ist der, daß man den Reaktionsablauf zuerst ohne Korrektur durchrechnet und aus den so bestimmten Oberflächen- und Reaktionstemperaturwerten die Kurve bestimmt. Durch die so durchgeführte Korrektur erhält man mit ausreichender Genauigkeit einen Wert, der den tatsächlichen Zuständen näherkommt.

In den vorhergehenden, abgeleiteten Formeln werden nur Augenblickswerte bestimmt. So ergeben die Gleichungen [2] bzw. [12], die die Oberflächenwärmelast beschreiben, ein zufriedenstellendes Resultat nur im Bereich des bei der Berechnung betrachteten Ausbrenngrades. Um die Brennzeit bestimmen zu können, welche zur Erreichung eines bestimmten Ausbrenngrades φ nötig ist, müssen auch die Zwischenwerte der Oberflächenwärmelast errechnet werden. Bei der Berechnung muß dann dieser Durchschnitt (q_M) betrachtet werden.

Das Verhältnis des anfänglichen Steingewichtes, welches zum Brand verwendet wird, zur Steinoberfläche ergibt die Oberflächengewichtsbelastung des gebrannten Steines.

Rauminhalt des als kugelförmig vorausgesetzten Steines:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \dots \text{m}^3$$

Oberfläche:

$$F = 4\pi R^2 \quad \dots \text{m}^2$$

Wichte:

$$\gamma = 2600 \quad \dots \text{kg/m}^3$$

Demnach ist die Oberflächengewichtsbelastung:

$$g = \frac{V}{F} \cdot \gamma = \frac{2600}{3} \cdot R = 868 \cdot R = 434 \cdot d \quad \dots \text{kg/m}^2$$

wobei $d = 2R$ der Durchmesser der Kugel ist.

W. Heiligenstaedt (2) empfahl für den Fall der natürlichen Steinform $g = 580 \cdot d \text{ kg/m}^2$ anzunehmen, wodurch bereits eine ausreichende Sicherheit gewährleistet wird. Mit Rücksicht auf den Bedarf an Überhitzungswärme der Reaktionsprodukte und des

CaCO_3 -Kernes, erfordert die Zersetzung von 1 kg CaCO_3 i kcal/kg CaCO_3 . Die Brennzeit ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$t = \varphi \cdot \frac{g \cdot i}{q_M} \quad \dots \text{h} \quad [17]$$

Probleme bei der Berechnung

Im oben ausgearbeiteten Rechenverfahren wurden zahlreiche Faktoren vernachlässigt. Da sich der Brennvorgang über einen verhältnismäßig langen Zeitraum erstreckt, wurde die Zeit für den sich ständig ändernden Brennvorgang in kleinste Zeiteinheiten unterteilt und die für den Beharrungszustand gültigen Zusammenhänge verwendet. Die Rechtmäßigkeit dieses Verfahrens wurde nur im Hinblick auf die wärmetechnischen Berechnungen nachgewiesen. Es wäre nötig, die abgeleiteten Formeln durch den Stoffaustauschvorgang betreffende Versuche zu überprüfen.

Das Rechenverfahren beschäftigt sich nicht mit der quantitativen Untersuchung der sich in der Grenzschicht abspielenden Vorgänge, da keine Erfahrungswerte vorhanden sind. Um die Berechnung übersichtlicher zu gestalten, wurden die Erhitzungsverhältnisse des CaCO_3 -Kernes als weniger wichtig außer acht gelassen.

Zur Überprüfung der Berechnung kann offensichtlich nur ein Versuch dienen, bei dem alle Bedingungen des Wärme- und Stoffaustausches bekannt sind.

Der Verfasser hofft, daß es gelungen ist, durch die hier ausgearbeiteten und dargelegten theoretischen Überlegungen, die bei der Berechnung des komplexen Kalkbrennverfahrens auftretenden Probleme zu verringern.

Zusammenfassung

Diese Arbeit versucht, ausgehend von der Auswertung der Versuchsergebnisse von V. J. Azbe und J. Wuhrer, die Wärmeaustausch- und Stoffaustauschvorgänge in quantitativer und qualitativer Hinsicht zu bestimmen.

Um die quantitativen Zusammenhänge überblicken zu können, waren gewisse Vernachlässigungen notwendig. In wärmetechnischer Hinsicht wurde der so entstandene Fehler durch eine nachträgliche Korrektur eliminiert. Einen kugelförmigen Stein vorausgesetzt und unter Berücksichtigung der vorgenommenen Korrekturen, ergeben sich nachstehende Zusammenhänge:

Die Oberflächentemperatur ergibt sich aus den Bedingungen des Wärmeaustausches als Funktion des Ausbrenngrades, d. h. des Entsäuerungsgrades:

$$\vartheta_o = \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{\alpha}{\lambda} R \left(\frac{1}{3} \frac{1}{1 - \varphi} - 1 \right) \vartheta_R + \vartheta_D}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{\alpha}{\lambda} R \left(\frac{1}{3} \frac{1}{1 - \varphi} - 1 \right)} \quad \dots \text{°C}$$

Die Oberflächenwärmebelastung beträgt:

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \text{ kcal/m}^2\text{h}$$

Der Druck des aus der Steinoberfläche austretenden Reaktionsproduktes CO_2 errechnet sich aus den Bedingungen des Stoffaustausches wie folgt:

$$p_0 = \frac{(p_D - p_R) + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{R}{\lambda} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}}{1 + \frac{K_G}{P} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ kg/m}^2$$

Die spezifische Oberflächenstoffbelastung kann mit Hilfe folgender Gleichung bestimmt werden:

$$v = \frac{(p_D - p_R) + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{R}{\lambda} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}}{\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$$

Die Reaktionstemperatur und der Dissoziationsdruck des CO_2 des CaCO_3 kann am einfachsten graphisch bestimmt werden. Im Koordinatensystem $\vartheta - p_{\text{CO}_2}$ wird die Gleichgewichtskurve von J. John-

ston dargestellt. Im selben Koordinatensystem wird eine Gerade eingezeichnet, die nachfolgender Gleichung entspricht:

$$\vartheta = \vartheta_R - \frac{C}{1 - \psi} (p_{\text{CO}_2} - p_R) \frac{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left(\frac{1}{P} - \frac{C \cdot \delta}{1 - \psi} \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \right) R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}$$

Der Schnittpunkt der Geraden mit der Kurve von J. Johnston ergibt die Werte für die Reaktionstemperatur und den Dissoziationsdruck des CO_2 .

Die Umstände, unter denen der bei der Korrektur verwendete Wert ψ bestimmt wurde, müssen gleich sein, wie im Rechenverfahren.

Die beschriebene Rechenmethode folgt bis zu einem Ausbrenngrad $\varphi = 0,97$ dem Kalkbrennvorgang.

Der Zeitbedarf für das Brennen ist mit der nachstehenden einfachen Formel zu bestimmen:

$$t = \varphi \cdot \frac{g \cdot i}{q_M} \dots \text{ h}$$

Der Schlußteil der Arbeit lenkt die Aufmerksamkeit auf die durchaus nicht einfachen Berechnungsprobleme.

Summary

In this treatise an attempt is made to determine the interchange of heat and exchange of substance regarding quantity and quality, starting out from the data secured by the experiments of V. J. Azbe and J. Wuhler.

In order to survey the situation a certain amount of neglecting was necessary. Thermic errors could be eliminated by a subsequent correction. Assuming a stone of spheric shape, and taking into account the corrections made, the following relations are formed.

The temperature of surface results from the conditions of heat interchange as a function of the degree of calcination.

$$\vartheta_0 = \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} R \left(\frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right) \vartheta_R + \vartheta_D}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} R \left(\frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ } ^\circ\text{C}$$

The heat transfer capacity of the surface amounts to:

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)} \text{ kcal/m}^2\text{h}$$

The pressure of the product of reaction (CO_2) emerging from the surface of the stone is calculated from the conditions of the exchange of substance as follows:

$$p_0 = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)}{1 + \frac{K_G}{P} R \left(\frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ kg/m}^2$$

The specific mass transfer capacity of the surface can be determined with the following equation:

$$v = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left(\frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ Nm}^3/\text{m}^2 \text{ h}$$

The simplest way of determination of the temperature of reaction and the pressure of dissociation of the CO_2 of CaCO_3 is the graphic method. The curve of equilibrium by J. Johnston is drawn in

a system of coordinates $\vartheta - p_{\text{CO}_2}$; a straight line which is determined by the following equation is plotted in the same system of coordinates.

$$\vartheta = \vartheta_R - \frac{C}{1 - \psi} (p_{\text{CO}_2} - p_R) \frac{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left(\frac{1}{P} - \frac{C \cdot \delta}{1 - \psi} \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \right) R \left(\frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)}$$

The intersection of the straight line with the J. Johnston curve gives the values for the temperature of reaction and pressure of dissociation of the CO_2 .

The circumstances, under which the value ψ used for the correction was determined must be the same as assumed for the calculation. The method of calculation described follows the procedure of limestone calcination up to a degree of calcination of about

$\varphi = 0,97$. The time required for calcination can be determined according to the following simple formula:

$$t = \varphi \cdot \frac{g \cdot i}{q_M} \dots \text{ h}$$

The concluding paragraph of this treatise deals with the mathematical problems of calculation which are by no means simple.

Résumé

En se basant sur l'évaluation des résultats d'examen faits par V. J. Azbe et J. Wuhner, cette étude essaie de déterminer quantitative et qualitativement le processus de l'échange de chaleur et des matières.

Afin de mieux comprendre les relations quantitatives il fallait négliger certains facteurs. Du point de vue thermique l'erreur qui en résultait, fut éliminée par une correction ultérieure. En admettant

une pierre sphérique et en tenant compte des corrections faites; les relations suivantes se présentent: La température des surfaces résulte des conditions de l'échange de chaleur en fonction du degré de calcination c'est-à-dire de la désacidification:

$$\vartheta_0 = \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right) \vartheta_R + \vartheta_D}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{°C}$$

La capacité de la transmission de chaleur des surfaces:

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \text{kcal/m}^2\text{h}$$

La pression du produit de réaction (CO_2) résultant de la surface de la brique se calcule des conditions de l'échange de substance comme suit:

$$p_0 = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{R}{\lambda} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}}{1 + \frac{K_G}{P} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{kg/m}^2$$

La capacité spécifique de la transmission de matières des surfaces sera déterminée à l'aide de l'équation suivante:

$$v = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{R}{\lambda} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}}{\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$$

La température de réaction et la pression de dissociation du CO_2 du CaCO_3 seront déterminées le plus simplement par une représentation graphique. Dans le système de coordonnées $\vartheta - p_{\text{CO}_2}$ la courbe

d'équilibre de J. Johnston est représentée. Dans le même système de coordonnées une ligne droite est tracée répondant à l'équation suivante:

$$\vartheta = \vartheta_R - \frac{C}{1 - \psi} (p_{\text{CO}_2} - p_R) \frac{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left(\frac{1}{P} - \frac{C \cdot \delta}{1 - \psi} \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \right) R \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}$$

Les valeurs de la température de réaction et de la pression de dissociation du CO_2 résultent du point d'intersection avec la courbe de J. Johnston. Les circonstances déterminant la valeur utilisée de la correction doivent être les mêmes de celles employées au calcul. La méthode de calcul décrite suit le degré de calcination de $\varphi = 0,97$ le processus de calcination de la chaux.

Le temps nécessaire à la calcination sera déterminée à l'aide de la formule simple suivante:

$$t = \varphi \cdot \frac{g \cdot i}{q_M} \dots \text{h}$$

À la fin de l'étude présente l'auteur attire l'attention aux problèmes de calcul assez difficiles.

Literaturverzeichnis

1. Block, B., Das Kalkbrennen. 1924, S. 60—65.
2. Heiligenstaedt, W., Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen, 1951, S. 371—377.
3. Wuhrer, J., Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Zustand des Brandkalkes und über die Vorgänge und Einflüsse beim Brennen. Zement-Kalk-Gips, 6, 1953, S. 354—368.
4. Johnston, J., The thermal Dissociation of CaCO_3 . Journ. of Am. chem. Soc. 32, im Artikel von W. Anselm: Die Wärmerechnung bei Brennöfen für Zement, Kalk, Magnesit und Dolomit. Radex-Rundschau, 1950, Heft 1, S. 1—61.
5. Strassen, H. zur, Die Wärmerechnung bei Brennöfen für Zement, Kalk, Magnesit und Dolomit, Radex-Rundschau, 1950, Heft 4, S. 189—191.
6. Azbe, V. J., Vorgänge beim Kalkbrennen, Abb. IV, 16, in den „Anhaltszahlen für die Wärmewirtschaft“, 1947, S. 41.
7. Eigen, H., Weichbrandkalkerzeugung bei verdoppelter Schachtofenleistung. Zement-Kalk-Gips, 8, 1955, S. 381—386.
8. Eigen, H., Bemerkungen zu dem Aufsatz: „Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Zustand des Brandkalkes“, von J. Wuhrer, Zement-Kalk-Gips, 7, 1954, Seite 19/20.
9. Balázsovcis, G., Wärmetechnische Analyse des Kalkbrennverfahrens Radex-Rundschau, 1958, Heft 2, S. 72—81.
10. Treybal, R. E., Mass Transfer Operations, 1955, S. 68, 72.
11. Johnston, J., (Journ. of Am. chem. Soc. 32) im Buch von B. Block: „Das Kalkbrennen“, 1924, S. 35, III. Zahlenreihe.