

DK 666.763.42 : 66.094.8 : 549.742.121

DEC A 5261

Über die Entsäuerung von stückigem Dolomit

Von G. Balázsovcics, Budapest

Der Zerfall- und Entsäuerungsvorgang der doppelten Karbonate; Vereinfachung des Problems durch Vernachlässigungen; Bestimmung der Schichtdicke des halbentsäuerten Dolomits bis zur Entsäuerung des CaCO_3 -Anteils; die gleichzeitige Entsäuerung von beiden Karbonaten; Berechnung der Entsäuerungszeit.

Dissociation and decomposition process of double carbonates, simplification of the problem by neglect; determination of thickness of layer of the half disacidified dolomite up to the decomposition of the CaCO_3 portion; simultaneous decomposition of both carbonates; calculation of the decomposition time.

Mécanisme de décomposition et de désacidification des carbonates doubles; simplification du problème en négligeant certains facteurs; détermination de l'épaisseur de couche de dolomite à demi désacidifiée jusqu'à la désacidification de la partie CaCO_3 ; désacidification simultanée des deux carbonates; calcul de la durée de désacidification.

Einleitung

Mit der Berechnung der Entsäuerung von stückigen Karbonaten beschäftigen sich zahlreiche Studien (1), (2), (3). Die in diesen Artikeln ausgearbeiteten Zusammenhänge sind nur für den Fall von einfachen Karbonaten – wie z. B. Kalkstein oder Magnesit – gültig.

Es ist im allgemeinen bekannt, daß Dolomit ein doppeltes Karbonat ist: $\text{Mg} \cdot \text{Ca}(\text{CO}_3)_2$.

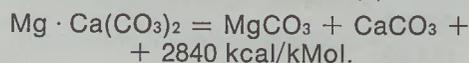
Die das doppelte Karbonat schaffenden Karbonate haben unterschiedliche Dissoziations-temperaturen. Infolgedessen findet die Entsäuerung in zwei Stufen statt. Diese zwei Dissoziationsvorgänge können jedoch in einem gewissen Abschnitt des Brennens – in Abhängigkeit von Stückabmessungen und Erwärmungsumständen im Inneren des Dolomitstückes voneinander getrennt – gleichzeitig vor sich gehen (4).

Darum sind die für die Entsäuerung von einfachen Karbonaten abgeleiteten Formeln beim Dolomitbrennen nur zum Teil anwendbar, und das aufgeworfene Problem erfordert die Aufstellung von einigen zusätzlichen Zusammenhängen.

Damit leicht behandelbare Zusammenhänge erhalten werden können, müssen bei der mathematischen Ableitung – wie es bei der Berechnung der anderen Entsäuerungsvorgänge geschehen ist – vereinfachende Voraussetzungen angenommen werden.

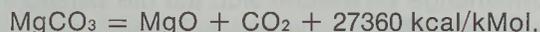
Bestimmung der primär entstehenden halbentsäuerten Dolomitschicht

Im Laufe der Erwärmung des Dolomitstückes erreicht die Steinoberfläche zuerst die Temperatur, bei welcher das doppelte Karbonat in zwei getrennte Karbonate zerfällt (5)



Die Trennung der Karbonate geht jedoch bei der Temperatur vor sich, bei welcher der Druck der Kohlensäure im MgCO_3 den Dissoziationsdruck schon übersteigt.

Deswegen spielt sich die Trennung von Karbonaten gleichzeitig mit der Entsäuerung von MgCO_3 ab



Das entstehende CO_2 -Gas entweicht in die Umgebung, und es bleibt $\text{MgO} + \text{CaCO}_3$ zurück.

Die von 1 kg rohem Dolomit entstehende halbentsäuerte Dolomitmenge ist:

$$\frac{40,32 + 100,09}{184,42} = 0,761 \text{ kg/kg Rohdolomit.}$$

Die entstehende CO_2 -Menge ist:

$$\frac{22,41}{184,42} = 0,121 \text{ Nm}^3/\text{kg Rohdolomit.}$$

Die Wärmetönung der Reaktion ist:

$$\frac{2840 + 27360}{184,42} = 163,7 \text{ kcal/kg Rohdolomit.}$$

Die obigen Werte sind theoretisch bestimmt und haben eine Gültigkeit für chemisch reinen Dolomit. In der Praxis können sich diese Werte wegen der verschiedenen Beimengungen ein wenig verändern.

Um eine verhältnismäßig einfache Lösung zu erhalten, muß bei der Berechnung des Entstehungsvorganges von halbentsäuertem Dolomit die zur Temperaturänderung der Reaktionsprodukte benötigte Wärmemenge vernachlässigt werden.

Der dadurch entstehende Fehler ist unbedeutend: Man rechnet mit einer Zerfalltemperatur $\vartheta_z = 720 \text{ }^\circ\text{C}$ für Dolomit und an der Oberfläche beim Anfang der CaCO_3 -Entsäuerung mit einer Temperatur von $\vartheta_D = 820 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei einer linearen Temperaturverteilung wird die mittlere Temperatur der halbentsäuerten Dolomitschicht:

$$\vartheta_m = \frac{820 + 720}{2} = 770 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Die für die Überhitzung der halbentsäuerten Dolomitschicht benötigte Wärmemenge wird:

$$0,761 \cdot (770 - 720) \cdot 0,265 = 10,1 \text{ kcal/kg Rohdolomit.}$$

Der Wärmeinhaltszuwachs des CO₂-Gases wird:

$$0,121 \cdot (820 - 720) \cdot 0,51 = 6,4 \text{ kcal/kg Rohdolomit.}$$

Wenn man die zur Überhitzung der Reaktionsprodukte erforderliche Wärmemenge in ein Verhältnis zur Gesamtwärmemenge stellt, ergibt sich ein Fehler von ungefähr

$$\frac{10,1 + 6,4}{10,1 + 6,4 + 163,7} \cdot 100 = 9,2 \text{ } \%$$

Sollten diese 9,2 % der Wärmemenge außer acht gelassen werden, müßte vorausgesetzt werden, daß die an der Dolomitfläche eintretende ganze Wärmemenge bis zur reagierenden Grenzschicht kommt, d. h.

$$\left(\frac{d\vartheta}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\vartheta}{dx}\right)_{x=\xi} = \frac{\vartheta_0 - \vartheta_Z}{\xi}$$

Die durch die halbentsäuerte Schicht geleitete Wärmemenge verwendet sich auf die Zersetzung des Karbonates.

$$-\lambda_1 \cdot \frac{\vartheta_0 - \vartheta_Z}{\xi} \cdot dt = -W_1 \cdot \rho \cdot d\xi, \tag{1}$$

wobei die Wärmemenge W₁ zweckmäßigerweise als Summe der Wärmetönung und Überhitzungswärme der Reaktionsprodukte betrachtet wird.

$$W_1 = 163,7 + 10,1 + 6,4 = 180,2 \text{ kcal je kg Rohdolomit.}$$

Wie schon bekannt, erhöht sich am Anfang der Entsäuerung die Oberflächentemperatur.

Diese Temperaturerhöhung bzw. die Erhöhung des Unterschiedes von (ϑ₀ - ϑ_Z) ändert sich ungefähr linear mit dem Eindringen der reagierenden Schicht (2).

Wenn die Oberflächentemperatur die Dissoziationstemperatur des CaCO₃ erreicht, wird die Eindringtiefe ξ₁.

Abb. 1 ergibt:

$$\vartheta_0 - \vartheta_Z = (\vartheta_D - \vartheta_Z) \cdot \frac{\xi}{\xi_1} \text{ }^\circ\text{C.} \tag{2}$$

Man substituiert diesen Zusammenhang in der Gleichung 1, ferner integriert man zwischen t = 0 ~ t₁ und ξ = 0 ~ ξ₁, und es ergibt sich:

$$t_1 = \frac{W_1 \cdot \rho}{\lambda_1 \cdot (\vartheta_D - \vartheta_Z)} \cdot \xi_1^2 \text{ } \text{h.} \tag{3}$$

Diese Formel bestimmt den Zeitpunkt, bei welchem die Dissoziation des CaCO₃ an der Oberfläche beginnt.

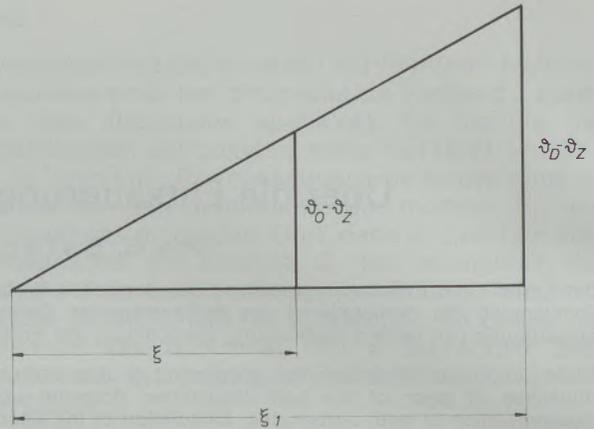


Abb. 1

Die Gestaltung des Temperaturunterschiedes im halbentsäuerten Dolomitstück zwischen der Oberfläche und der reagierenden Schicht während der ersten Brennperiode

Dieser Zeitpunkt hängt von den Erwärmungsbedingungen ab. Aus dem Gleichgewicht des Wärmeüberganges des umgebenden heißen Rauchgases oder des glühenden Kokes und der fortgeleiteten Wärmemenge kann man die Eindringtiefe ξ₁ bestimmen.

$$\alpha \cdot (\vartheta_U - \vartheta_D) = \lambda_1 \cdot \frac{\vartheta_D - \vartheta_Z}{\xi_1}$$

wovon

$$\xi_1 = \frac{\lambda_1 \cdot (\vartheta_D - \vartheta_Z)}{\alpha \cdot (\vartheta_U - \vartheta_D)} \text{ } \text{m.} \tag{4}$$

Der obige Ausdruck ist in Gleichung 3 eingesetzt.

$$t_1 = \frac{W_1 \cdot \rho \cdot \lambda_1 \cdot (\vartheta_D - \vartheta_Z)}{\alpha^2 \cdot (\vartheta_U - \vartheta_D)^2} \text{ } \text{h.} \tag{5}$$

Die gleichzeitige Entsäuerung von MgCO₃ und CaCO₃

Wenn die auf Grund Gleichung 4 sich ergebende Schichtdicke kleiner als die Hälfte des Dolomitstückes ist, d. h. ξ₁ < b, folgt die gleichzeitige Entsäuerung beider Karbonate im nächsten Zeitabschnitt.

Diese gleichzeitige Dissoziation hält an, bis die innere halbentsäuerte Grenzschicht die Mitte des Dolomitstückes erreicht.

Die Entsäuerung der reagierenden CaCO₃-Schicht (Dicke von d_χ) sei in der Tiefe χ der Stückoberfläche. Von dieser Schicht wird die dissoziierende und zerfallende Karbonatschicht (Dicke dξ) in einer Entfernung von ξ sein.

Abb. 2 veranschaulicht den sich abspielenden Vorgang.

Die Wärmetönung der Dissoziation von CaCO₃ ist

$$\frac{42520}{184,42} = 230,6 \text{ kcal/kg Rohdolomit.}$$

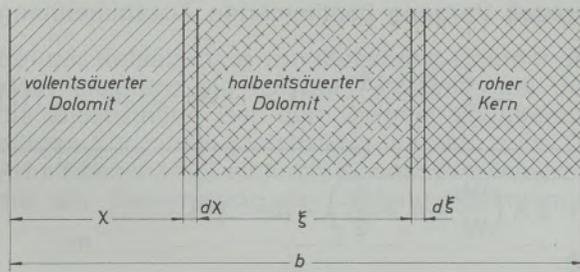


Abb. 2
Gleichzeitige Dissoziation von MgCO₃ und CaCO₃ im Dolomitstück

Die Summe der aus beiden Dissoziationen entstehenden CO₂-Menge ist $2 \cdot 0,121 = 0,242 \text{ Nm}^3$ je kg Rohdolomit.

Die Überhitzungswärme des CO₂-Reaktionsproduktes wird bei einer Oberflächentemperatur von 1100 °C

$$0,121 \cdot (1100 - 900 + 1100 - 720) \cdot 0,52 = 36,5 \text{ kcal je kg Rohdolomit.}$$

Die Menge von vollentsäuertem Dolomit ist:

$$\frac{40,32 + 56,08}{184,42} = 0,522 \text{ kg/kg Rohdolomit.}$$

Bei der Bestimmung des Wärmeinhaltes von festen Reaktionsprodukten nimmt man eine Verteilung von etwa je 50 % zwischen dem voll- und halbentsäuerten Dolomit an.

$$\begin{aligned} & \frac{0,522 \cdot \left(\frac{1100 + 900}{2} - 900 \right) \cdot 0,265}{2} + \\ & + \frac{0,761 \cdot (770 - 720) \cdot 0,265}{2} = \\ & = 12 \text{ kcal/kg Rohdolomit.} \end{aligned}$$

Wenn man voraussetzt, daß die durch die vollentsäuerte Schicht geleitete ganze Wärmemenge zur dissoziierenden CaCO₃-Schicht ankommt, dann wird der dadurch entstehende Fehler wie folgt:

$$\frac{12 + 36,5}{12 + 36,5 + 230,6 + 163,7} \cdot 100 = 8,7 \%$$

Setzt man diesen Fehler voraus, so ergibt sich:

$$-\lambda_2 \cdot \frac{\vartheta_O - \vartheta_D}{\chi} \cdot dt = -W_1 \cdot \rho \cdot d\xi - W_2 \cdot \rho \cdot d\chi \quad [6]$$

In dieser Periode ist es regelmäßig, daß die Oberflächentemperatur im Laufe des Brennens zunimmt. Damit verändert sich auch der Temperaturunterschied: $(\vartheta_O - \vartheta_D)$.

Die Änderung des Temperaturunterschiedes im Zusammenhang mit Schichtdicke χ ist in Abb. 3 gezeigt.

Bis sich die Oberflächentemperatur von ϑ_D auf ϑ_{Omax} erhöht, ändert sich der Wert χ von 0 auf χ_1 . Der Temperaturunterschied gestaltet sich gemäß Abb. 3.

$$\vartheta_O - \vartheta_D = (\vartheta_O - \vartheta_D)_{max} \cdot \frac{\chi}{\chi_1} \text{ } ^\circ\text{C.} \quad [7]$$

Während dieser Zeit (t_2) verändert die halbentsäuerte Schicht ihre Lage und Ausbreitung. Der aus dem Gesichtspunkt der Wärmeleitung maßgebende Wert ist die Schichtstärke. Die Schichtstärke am Beginn dieses Entsäuerungsabschnittes ist ξ_1 .

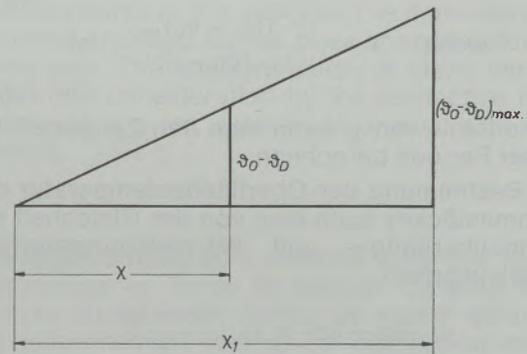


Abb. 3

Die Ausbildung des Temperaturunterschiedes zwischen der Oberfläche und der reagierenden CaCO₃-Schicht

Am Ende dieser Periode wird die Schichtstärke $(b - \chi_1)$, da in diesem Moment die Dissoziation des MgCO₃ beendet ist.

Wenn man die obigen Grenzen berücksichtigt und die Gleichung 7 in die Gleichung 6 einsetzt, bekommt man:

$$\begin{aligned} \int_0^{t_2} dt = & \frac{\rho \cdot \chi_1}{\lambda_2 \cdot (\vartheta_O - \vartheta_D)_{max}} \cdot \left(W_1 \cdot \int_{\xi_1}^{b - \chi_1} d\xi + \right. \\ & \left. + W_2 \cdot \int_0^{\chi_1} d\chi \right). \end{aligned}$$

Man integriert die obige Gleichung zwischen den bestimmten Grenzen und es ergibt sich:

$$\begin{aligned} t_2 = & \frac{\rho \cdot \chi_1}{\lambda_2 \cdot (\vartheta_O - \vartheta_D)_{max}} \cdot \\ & [W_1 \cdot (b - [\chi_1 + \xi_1]) + W_2 \cdot \chi_1] \text{ } \dots \text{ h.} \quad [8] \end{aligned}$$

In dieser Formel sind zwei Unbekannte: t_2 und χ_1 . Damit eine eindeutige Lösung erhalten wird, braucht man noch einen Zusammenhang. Dies ist durch den Zusammenhang der Wärmeleitung zwischen den dissoziierenden Schichten von CaCO₃ und MgCO₃ gegeben.

$$-\lambda_1 \cdot \frac{\vartheta_D - \vartheta_Z}{\xi} \cdot dt = -W_1 \cdot \rho \cdot d\xi.$$

Den obigen Zusammenhang integriert man zwischen den Grenzen von $t = 0 \sim t_2$ und $\xi = \xi_1 \sim (b - \chi_1)$, da man $\vartheta_D - \vartheta_Z$ im Inneren des Dolomitstückes als konstant betrachten kann, und es ergibt sich:

$$t_2 = \frac{W_1 \cdot \rho}{2 \cdot \lambda_1 \cdot (\vartheta_D - \vartheta_Z)} \cdot [(b - \chi_1)^2 - \xi_1^2] \dots\dots\dots \text{h.} \quad [9]$$

Aus der Identität der Gleichungen 8 und 9 ist der Wert von χ_1 bestimmbar:

$$\chi_1 = \frac{-(A + 1) \cdot b + \xi_1 \pm \sqrt{[b \cdot (A + 1) - \xi_1]^2 + 2A \left(\frac{W_2}{W_1} - 1 - \frac{A}{2}\right) \cdot (b^2 - \xi_1^2)}}{2 \frac{W_2}{W_1} - 2 - A} \dots\dots\dots \text{m,}$$

wobei $A = \frac{\lambda_2 \cdot (\vartheta_O - \vartheta_D)_{\max.}}{\lambda_1 \cdot (\vartheta_D - \vartheta_Z)}$ ist. [10]

In Kenntnis von χ_1 kann man den Zeitbedarf (t_2) dieser Periode berechnen.

Zur Bestimmung der Oberflächentemperatur des Dolomitstückes kann man von der Gleichheit der Wärmeübergangs- und Wärmeleitungsverhältnisse ausgehen.

$$\alpha \cdot (\vartheta_U - \vartheta_O) = \lambda_2 \cdot \frac{\vartheta_O - \vartheta_D}{\chi}$$

Die zum Wert von $(\vartheta_O - \vartheta_D)_{\max.}$ gehörende Oberflächentemperatur ist

$$\vartheta_O = \frac{\frac{\alpha}{\lambda_2} \cdot \chi_1 \cdot \vartheta_U + \vartheta_D}{1 + \frac{\alpha}{\lambda_2} \cdot \chi_1} \dots\dots\dots \text{°C.} \quad [11]$$

Der dritte Abschnitt der Dissoziation

Nach der Beendigung der Dissoziation von MgCO_3 entspricht der Vorgang der Entsäuerung des einfachen Karbonates.

Der den Vorgang bestimmende Zusammenhang ist:

$$-\lambda_2 \cdot \frac{\vartheta_O - \vartheta_D}{\chi} \cdot dt = -W_2 \cdot \rho \cdot d\chi \quad [12]$$

Die Brenndauer bis zum vollkommenen Ausbrennen – z. B. im Falle der konstanten Oberflächentemperatur – gestaltet sich wie folgt:

$$\int_0^{t_3} dt = \frac{W_2 \cdot \rho}{\lambda_2 \cdot (\vartheta_O - \vartheta_D)} \cdot \int_{\chi_1}^b \chi \cdot d\chi$$

wovon

$$t_3 = \frac{W_2 \cdot \rho}{2\lambda_2 \cdot (\vartheta_O - \vartheta_D)} \cdot (b^2 - \chi_1^2) \dots\dots\dots \text{h sind.} \quad [13]$$

Der Brennzeitbedarf des gesamten Entsäuerungsvorganges ist

$$T = t_1 + t_2 + t_3 \dots\dots\dots \text{h.}$$

Im Interesse der verhältnismäßig einfach zu behandelnden Ergebnisse hat die oben ausgearbeitete Lösung nur für die Entsäuerung der plattenförmigen Dolomitsteine Gültigkeit. Die praktische Steinform weicht jedoch davon ab. Da der Entsäuerungsvorgang beim Dolomitbrennen mit dem anderer Karbonatbrennen im Charakter identisch ist, kann man die bei anderen Karbonatbrennen üblichen Formfaktoren verwenden (1)

$$T_{\text{Stein}} = F \cdot T \dots\dots\dots \text{h.}$$

Formelzeichen

Zeichen	Dimension	Bedeutung
2b	m	Dicke des Dolomitstückes
F	—	Formfaktor
t, T	h	Zeitdauer
W ₁	kcal/kg Rohdolomit	Dissoziationswärme von MgCO ₃
W ₂	kcal/kg Rohdolomit	Dissoziationswärme von CaCO ₃
α	kcal/m ² h °C	Wärmeübergangszahl
ϑ _O	°C	Oberflächentemperatur
ϑ _D	°C	Dissoziationstemperatur von CaCO ₃
ϑ _m	°C	mittlere Temperatur
ϑ _Z	°C	Zerfallstemperatur von Dolomit
ϑ _U	°C	Umgebungstemperatur
λ ₁	kcal/m h °C	Wärmeleitzahl von halbentsäuertem Dolomit
λ ₂	kcal/m h °C	Wärmeleitzahl von vollentsäuertem Dolomit
ξ	m	Schichtstärke von halbentsäuertem Dolomit
χ	m	Schichtstärke von vollentsäuertem Dolomit
ρ	kg/m ³	Dichte von Rohdolomit

Zusammenfassung

Bei der Entsäuerung von stückigem Dolomit entsteht meistens ein solcher Abschnitt, bei dem die Dissoziation der den Dolomit schaffenden beiden Karbonate gleichzeitig vor sich geht. Die Arbeit beschäftigt sich mit diesem Problemkreis: mit der Bestimmung der Anfangsbedingungen

dieser Periode und mit dem Ablauf dieses Vorganges. Die abgeleiteten Zusammenhänge sind für plattenförmigen Dolomitstein gültig. Die praktische Steinform kann man — wie es z. B. auch beim Kalkbrennen üblich ist — mittels entsprechender Formfaktoren berücksichtigen.

Summary

At the decomposition of lumpy dolomite for the most cases such period will enter at which the dissociation of both carbonates forming the dolomite occurs at the same time. These comments treat afore subject; namely determination of the initial conditions of this period

and the course of this process. The demonstrated formulas are valid for the plate-shaped dolomite stone only. The effective shape of stone can be taken into consideration by the respective form factors as it is for instance also usual with lime burning.

Résumé

Lors de la désacidification de la dolomie en morceaux, il apparaît généralement un stade où la dissociation des deux carbonates constituant la dolomie évolue simultanément. On a examiné dans ce travail les problèmes suivants: détermination des conditions d'apparition de ce stade et étude de l'évolution de ce phénomène. Les

relations trouvées sont valables pour une roche dolomitique en forme de plaque. On peut tenir compte de la forme réelle, de même qu'on le fait généralement lors de la calcination de la chaux, en utilisant des facteurs de forme appropriés.

Literaturverzeichnis

1. Wuhrer, J., u. G. Radermacher; Mathematische Behandlung des Problems der Entsäuerung von stückigen Karbonaten; Chemie-Ingenieur-Technik, 1956, S. 328 bis 336.
2. Balázsovcics, G.; Vereinfachte Berechnung der Entsäuerungszeit beim Kalkbrennen; Radex-Rundschau, 1959, S. 492–500.
3. Balázsovcics, G.; Wärmefortpflanzung durch die äußere Metalloxydschicht bei der Dissoziation von stückigen Karbonaten; Radex-Rundschau, 1959, S. 714–721.
4. Lahl, W.; Über die Verteilung der Restkohlenensäure im gebrannten Kalk, Magnesit und Dolomit; Tonindustrie-Zeitung, Zbl. 1956, S. 76–78.
5. Anhaltszahlen für die Wärmewirtschaft, 1957, S. 346.