

## DIPLOMARBEIT

# Untersuchung des effektiven Diffusionskoeffizienten und der chemischen Reaktionskonstante während des Brennens von Ziegeln

zur Erlangung des akademischen Grades

**Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.)**

im Rahmen des Studiums

**Technische Chemie**

eingereicht von

**Aron Frei**

Mat.Nr.: 01425846

ausgeführt am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und techn. Biowissenschaften  
der Fakultät für Technische Chemie der Technischen Universität Wien

Hauptbetreuung: Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Winter

Mitbetreuung: Projektass. Dipl.-Ing. Florian Wesenauer, BSc

Wien, im April 2021

---

Unterschrift Verfasser

---

Unterschrift Betreuer



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar  
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle aus ungedruckten Quellen, gedruckter Literatur oder aus dem Internet im Wortlaut oder im wesentlichen Inhalt übernommenen Formulierungen und Konzepte gemäß den Richtlinien wissenschaftlicher Arbeiten zitiert, durch Fußnoten gekennzeichnet beziehungsweise mit genauer Quellenangabe kenntlich gemacht habe.

Wien, im April 2021

---

Aron Frei

## Danksagung

Mein Dank geht zunächst an Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Franz Winter, der mir optimale Voraussetzungen zur Erstellung dieser interessanten Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe geboten hat. Zudem danke ich vor allem Dipl.-Ing. Florian Wesenauer, der durch seine unermüdliche Bereitschaft Fragen zu beantworten und Probleme zu lösen immer einen möglichst ungebremsten Fortschritt dieser Arbeit sicherstellte. Außerdem ermöglichte er mir die Mitwirkung an der Entstehung einer wissenschaftlichen Veröffentlichung unter dem Titel "*An unreacted shrinking core model serves for predicting combustion rates of organic additives in clay bricks*" im Journal *Energy & Fuels*. Diese Veröffentlichung ist im Anhang B der Arbeit beigelegt.

Weiters bedanke ich mich beim Industriepartner Wienerberger AG – insbesondere beim Leiter des *Engineering-Labors Hengersdorf* Mag. Wolfgang Gaggl und beim Projektmanager im Bereich *Engineering and Technical Solutions* Stefan Puskas - für die zur Verfügung gestellten Ziegelproben, für die stets prompte Beantwortung von Fragen und für den Freiraum bei der Durchführung der Diplomarbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei allen weiteren Kollegen der Forschungsgruppe für Reaktionstechnik und Verbrennung für das sehr konstruktive und angenehme Klima im Labor und die anregenden und hilfreichen Diskussionen bei den COVID-19 bedingten Online-Meetings.

## Kurzfassung

Ziegel wurden bereits von den ersten Menschen, die sesshaft wurden, eingesetzt, um sich vor Schlechtwetter und Wildtieren zu schützen. Somit zählt dieser Baustoff zu den ältesten in der Menschheitsgeschichte. Während vor tausenden Jahren die ersten Ziegel noch händisch geformt und durch Sonneneinstrahlung getrocknet wurden, so ist die heutige Ziegelindustrie hochautomatisiert und ausgereift. Ein wichtiger Bestandteil in der Ziegelindustrie sind Porosierungsstoffe. Dies sind meist organische Additive, die im Produktionsprozess eingesetzt werden, um hohe Ziegelporositäten zu erzielen. In den beim Brennen der Ziegel entstehenden Poren wird Luft eingeschlossen und dadurch die Wärmeleitfähigkeit des Ziegels gesenkt und die Wärmedämmung erhöht.

Die bisherigen Forschungsarbeiten konzentrierten sich hauptsächlich auf die veränderten mechanischen, thermischen und physikalischen Ziegeleigenschaften durch den Einsatz von verschiedenen Porosierungsstoffen. Aufgrund dieser Tatsache und der großen Relevanz von Porosierungsmitteln in der Ziegelindustrie ist das Ziel dieser Diplomarbeit, die chemische Kinetik und den diffusiven Stofftransport bei der Verbrennung der Porosierungsmittel innerhalb der Ziegelmatrix zu untersuchen.

Hierzu wurden elf Ziegelproben in Zylinderform mit verschiedenen Porosierungsstoffen (Sägespäne, Papierfangstoff und Braunkohle) und in unterschiedlicher Beimengung vorbereitet, untersucht und in weiterer Folge in einem stationärem Wirbelschichtreaktor bei verschiedenen Versuchsbedingungen verbrannt. Die Verbrennung des gebundenen organischen Kohlenstoffs innerhalb der Ziegelmatrix wurde für alle untersuchten Proben nach dem sogenannten Unreacted Shrinking Core Model (USCM) modelliert. Aus dem Modell wurden für alle Versuche der effektive Diffusionskoeffizient und die chemische Reaktionskonstante ermittelt. Es zeigte sich hierbei, dass beide Parameter für alle Proben eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius aufweisen. Weiters konnte für die Proben mit gleichem Porosierungsstoff in unterschiedlicher Dosierung gezeigt werden, dass für die präexponentiellen Faktoren bei der chemischen Reaktionskonstante ein linearer Zusammenhang mit dem organischen Kohlenstoffgehalt der Proben besteht. Für die Proben mit Sägespänen und Papierfangstoff zeigen die präexponentiellen Faktoren beim effektiven Diffusionskoeffizienten einen möglichen linearen Zusammenhang mit der Porosität.

Die Ergebnisse liefern einen Beitrag zum Verständnis des Reaktionsablaufes beim Ziegelbrand und könnten somit Vorteile in der Prozesskontrolle bringen und auch Vorhersagen und Optimierungen ermöglichen.

## Abstract

Bricks have been utilised by humans to shelter themselves from bad weather and wild animals since they have settled down. Therefore, bricks are one of the oldest construction materials in human mankind. Whilst thousands of years ago the first bricks were made by hand and dried with sunlight, today's brick-manufacturing is highly automated and well-engineered. An important part of the brick manufacturing process is the addition of pore forming agents. These - mostly organic agents - are used to achieve a high porosity in bricks. The pores that are created due to the firing of the bricks with added pore forming agents are filled with air. This reduces the thermal conductivity and therefore increases the thermal insulation properties of the bricks.

Up until now most of the scientific work was focused on the changing mechanical, thermal and physical properties of clay bricks due to the usage of different pore forming agents. This and the importance of pore forming agents in the clay brick manufacturing industry led to the aim of this master thesis, which is to investigate the chemical kinetics and the diffusive mass transfer during the combustion of pore forming agents inside a clay brick matrix.

Therefore, eleven clay brick samples in cylindrical shape combined with different pore forming agents (saw dust, paper sludge and brown coal) in varying amounts were prepared, analysed and burned in a stationary fluidized bed reactor at different experimental conditions. The combustion of the fixed organic carbon inside the clay brick matrix was modelled with the Unreacted Shrinking Core Model (USCM) for all investigated samples. With this model, the effective diffusion coefficient and the chemical reaction constant were obtained for each experiment. The experiments led to the conclusion that both of these parameters show an Arrhenius-temperature-dependency. Furthermore, it could be shown that, for brick samples with the same pore forming agent in varying amounts, the pre-exponential factors of the chemical reaction constants are linearly correlated with the organic carbon content of the samples. The pre-exponential factors of the effective diffusion coefficients from the samples with saw dust and paper sludge are likely linearly correlated with the porosity of the samples.

The results are providing a contribution to the understanding of the reaction proceeding during brick firing and could thus bring advantages in process control and also enable predictions and optimisations.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>i</b>
<b>Danksagung</b>	<b>ii</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>x</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Tonziegel</b>	<b>3</b>
2.1.1 Keramischer Baustoff	3
2.1.2 Rohstoffe und Herstellung	4
2.1.3 Porosierungsmittel	7
<b>2.2 Verbrennung fester Brennstoffe</b>	<b>11</b>
2.2.1 Feste Brennstoffe	11
2.2.2 Verbrennung	12
<b>2.3 Kinetische Grundlagen</b>	<b>14</b>
2.3.1 Das Unreacted Shrinking Core Model (USCM)	17
<b>2.4 Diffusion</b>	<b>23</b>
<b>2.5 Beschreibung poröser Feststoffe</b>	<b>25</b>
<b>3 Messmethoden und Messgeräte</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Reaktivitätsbestimmungen</b>	<b>27</b>
3.1.1 Probenvorbereitung	27
3.1.2 Stationärer Wirbelschichtreaktor (FRU)	27
<b>3.2 Probencharakterisierung</b>	<b>32</b>

3.2.1	Bestimmung des Kohlenstoffgehalts	32
3.2.2	Porositätsbestimmungen	34
<b>4</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>38</b>
4.1	Probenherstellung	38
4.2	Probenvorbereitung	38
4.3	Reaktivitätsbestimmungen	39
4.3.1	Versuchsbedingungen	39
4.3.2	Versuche unter isothermen und isobaren Bedingungen	39
4.4	Probencharakterisierung	40
4.4.1	Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehalts	40
4.4.2	Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehalts	41
4.4.3	Porositätsbestimmungen	41
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>43</b>
5.1	Probencharakterisierung	43
5.1.1	Kohlenstoffgehalt	43
5.1.2	Porosität	45
5.2	Auswertung der Versuche nach dem Unreacted Shrinking Core Model	47
5.2.1	Mixed-regime-Diagramme	48
5.2.2	Ermittlung der Stofftransport- und chemischen Reaktionsparameter	51
5.3	Interpretation der Ergebnisse	59
5.3.1	Effektiver Diffusionskoeffizient	59
5.3.2	Chemische Reaktionskonstante	60
5.3.3	Präexponentielle Faktoren der Arrhenius-Zusammenhänge	61
<b>6</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>65</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>67</b>
	<b>Anhang A</b>	<b>74</b>
	<b>Anhang B</b>	<b>84</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Einteilung der tonkeramischen Werkstoffe. Aus Hülsenberg 2014 - Keramik [9, S. 16]	4
Abbildung 2.2: Winkler-Korngrößendiagramm zur Auswahl der Ziegeltone, je nach Korngrößenverteilung, für verschiedene Anwendungsbereiche. Aus Salmang, Scholze et al. 2007 - Keramik [2, S. 695]	5
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Ziegelherstellung. Entnommen von <a href="http://www.ziegel.de/produkte">www.ziegel.de/produkte</a> [19]	6
Abbildung 2.4: Mikroskopaufnahme der Sägespäne, welche vom Industriepartner als Porosierungsmittel verwendet werden.	8
Abbildung 2.5: Mikroskopaufnahme des Papierfangstoffes, der vom Industriepartner als Porosierungsmittel verwendet wird.	9
Abbildung 2.6: Mikroskopaufnahme der Braunkohle, die vom Industriepartner als Porosierungsmittel verwendet wird.	10
Abbildung 2.7: Geschwindigkeitsbestimmende Schritte bei der Verbrennung von Festbrennstoffen. Aus Joos 2006 - Technische Verbrennung [27, S. 521]	14
Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des optischen Ablaufs einer Reaktion, die dem USCM folgt (Start links und Ende rechts). Adaptiert aus Müller-Erlwein 2010 - Chemische Reaktionstechnik [35, S. 254]	18
Abbildung 2.9: Darstellung des Konzentrationsverlaufes der Reaktanden und Produkte beim USCM für die Reaktion $A(g) + b B(s) = \text{Produkt}(s)$ . Aus Levenspiel 1999 - Chemical reaction engineering [40, S. 570]	19
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines endlichen Zylinders mit unreaktiertem Kern und den wichtigsten Größen zur Beschreibung des reagierten und unreaktierten Teils. Aus Moon, Sahajwalla 2001 - Derivation of Shrinking Core Model for Finite Cylinder [43, S. 3]	20
Abbildung 2.11: Grafische Darstellung der verschiedenen Porenarten in porösen Feststoffen gemäß IUPAC-Richtlinie. Aus Rouquerol et al. - Recommendations for the characterization of porous solids [54, S. 1743]	25
Abbildung 3.1: (a): Schematische Darstellung der FRU adaptiert aus Wesenauer et al. [28, S. 4] (b) und (c): Fotos von der Apparatur und den Analysegeräten von außen.	28
Abbildung 3.2: Links ist schematisch der CO <sub>2</sub> -Sensor dargestellt [62] und rechts ist ein Foto des Sensors inklusive Verkabelung in der fertigen Messzelle.	31
Abbildung 3.3: Schema (li.) und Foto (re.) des verwendeten Scheibler-Geräts zur Bestimmung des TIC der Proben.	33
Abbildung 3.4: Grafische Darstellung des Unterschieds zwischen benetzenden und nicht-benetzenden Flüssigkeiten. Bei Hg ist der Kontaktwinkel $\delta$ größer als 90°. Aus Welsch et al. - Materie [69, S. 325]	35

Abbildung 3.5: Verwendete Apparaturen zur Durchführung der Quecksilberporosimetriemessung. Links ist das Niederdruckmessgerät <i>Pascal 140</i> und rechts das Hochdruckmessgerät <i>Pascal 440</i> zu sehen.	36
Abbildung 4.1: Proben am Anfang (li.) und Ende (re.) des Temperaturrampenversuchs zur Bestimmung der Porosität.	42
Abbildung 5.1: Grafische Darstellung des Gesamtkohlenstoffgehalts – aufgeschlüsselt nach TOC und TIC – der untersuchten Ziegelproben mit unterschiedlichen Arten und Mengen an Porosierungsmittel.	44
Abbildung 5.2: Grafische Darstellung der Porengrößenverteilung von PCL.	45
Abbildung 5.3: Grafische Darstellung der Gesamtporositäten $\varepsilon$ der verschiedenen Proben, aufgeteilt in die Grundporosität und Grobporosität der jeweiligen Probe.	47
Abbildung 5.4: Mikroskopaufnahmen von PCL (li.) und SD2 (re.) nach 1 h bei 650 °C und einer O <sub>2</sub> -Konz. von 10 Vol.%. Entnommen aus Wesenauer et al. [28, S. 6]	48
Abbildung 5.5: Mixed-regime-Diagramme ( $at$ gegen $\beta$ , siehe Formel (12)) von SD1-SD3-Proben (v.l.n.r.) im Temperaturbereich von 350 – 600 °C und bei einer Sauerstoffkonzentration von 5 - 27 Vol.%. 49	49
Abbildung 5.6: Arrhenius-Plots zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit (350 – 600 °C) des Diffusionskoeffizienten (li.) nach Formel (16) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) nach Formel (13) bei SD1-SD3.	52
Abbildung 5.7: Arrhenius-Plots mit gemittelten Werten für $E_{A,diff}$ und $E_A$ (aus Tabelle 5.3) zur Bestimmung der präexponentiellen Faktoren des Diffusionskoeffizienten (li.) (siehe Formel (16)) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) (siehe Formel (13)) bei SD1-SD3.	55
Abbildung 5.8: Grafische Darstellung der ermittelten Temperaturabhängigkeit (350 - 600 °C) des effektiven Diffusionskoeffizienten (li.) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) für alle untersuchten Proben.	57
Abbildung 5.9: Grafische Darstellung der ermittelten Temperaturabhängigkeit (350 - 600 °C) des effektiven Diffusionskoeffizienten (li.) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) für alle Probenserien: (a) SD1-SD3 (b) PS1-PS3 und (c) BC1-BC3.	58
Abbildung 5.10: Zusammenhänge zwischen den präexponentiellen Faktoren $D_0$ und den Porositäten $\varepsilon$ für die Probenserien SD1-SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3.	62
Abbildung 5.11: Zusammenhänge zwischen den TOC-Gehalten und den präexponentiellen Faktoren $k_0$ für die Probenserien SD1-SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3.	64
Abbildung A-1: <i>Mixed-regime</i> -Diagramme ( $at$ gegen $\beta$ , siehe Formel (12)) von PCL- (li.) und MIX- (re.) Proben im Temperaturbereich von 350 – 600 °C und bei einer Sauerstoffkonzentration von 5 - 27 Vol.%. 76	76
Abbildung A-2: <i>Mixed-regime</i> -Diagramme ( $at$ gegen $\beta$ , siehe Formel (12)) von PS1-PS3-Proben (v.l.n.r.) im Temperaturbereich von 350 – 600 °C und bei einer Sauerstoffkonzentration von 5 - 27 Vol.%. 77	77
Abbildung A-3: <i>Mixed-regime</i> -Diagramme ( $at$ gegen $\beta$ , siehe Formel (12)) von BC1-BC3-Proben (v.l.n.r.) im Temperaturbereich von 350 – 600 °C und bei einer Sauerstoffkonzentration von 5 - 27 Vol.%. 78	78

Abbildung A-4: Arrhenius-Plots zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit (350 – 600 °C) des Diffusionskoeffizienten (li.) nach Formel (16) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) nach Formel (13) bei PCL (oben) und MIX (unten).	79
Abbildung A-5: Arrhenius-Plots zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit (350 – 600 °C) des Diffusionskoeffizienten (li.) nach Formel (16) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) nach Formel (13) bei PS1-PS3.	80
Abbildung A-6: Arrhenius-Plots zur Bestimmung der Arrhenius-Parameter zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit (350 – 600 °C) des Diffusionskoeffizienten (li.) nach Formel (16) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) nach Formel (13) bei BC1-BC3.	81
Abbildung A-7: Arrhenius-Plots mit gemittelten Werten für $E_{A,diff}$ und $E_A$ (aus Tabelle 5.3) zur Bestimmung der präexponentiellen Faktoren des Diffusionskoeffizienten (li.) (siehe Formel (16)) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) (siehe Formel (13)) bei PS1-PS3.	82
Abbildung A-8: Arrhenius-Plots mit gemittelten Werten für $E_{A,diff}$ und $E_A$ (aus Tabelle 5.3) zur Bestimmung der präexponentiellen Faktoren des Diffusionskoeffizienten (li.) (siehe Formel (16)) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) (siehe Formel (13)) bei BC1-BC3.	83

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Ergebnisse der Immediatanalyse (trockene Basis) von den verwendeten Porosierungsstoffen. Entnommen aus Wesenauer et al. [28, S. 4]	11
Tabelle 2.2: Ergebnisse der Elementaranalyse von den verwendeten Porosierungsstoffen. Entnommen aus Wesenauer et al. [28, S. 4]	12
Tabelle 2.3: Reaktionstypen und Beispiele für nichtkatalytische Fluid-Feststoff-Reaktionen. [35, S. 253] Hierbei stehen A und C für gasförmige Komponenten und B und D für Feststoffkomponenten.	17
Tabelle 4.1: Tabellarische Darstellung aller Versuche bei isothermen und isobaren Bedingungen. T ist die Temperatur in der FRU, $pO_2$ der Sauerstoffpartialdruck in der FRU und t die Versuchszeit. Die Probenkürzel sind in Abschnitt 4.1 erklärt.	40
Tabelle 5.1: Kohlenstoffgehalt – aufgeschlüsselt nach org. (TOC), anorg. (TIC) und gesamtem C-Gehalt (TC) - der untersuchten Ziegelproben mit unterschiedlichen Arten und Mengen an Porosierungsmittel.	43
Tabelle 5.2: Zusammengefasste Porositäten und Dichten der verschiedenen Proben.	46
Tabelle 5.3: Ergebnisse der Modellierung der Temperaturabhängigkeit (von 350 – 600 °C) der chemischen Reaktionskonstante und des Diffusionskoeffizienten nach dem Arrhenius-Ansatz (siehe Formel (13) und (16)). Die Parameter gelten für den, durch die untersuchten Proben abgedeckten, Porositätsbereich im Temperaturintervall von 350 – 600 °C und bei einem Sauerstoffpartialdruck von 5 – 27 kPa.	53
Tabelle 5.4: Ergebnisse der Modellierung der Temperaturabhängigkeit (von 350 – 600 °C) der chemischen Reaktionskonstante und des Diffusionskoeffizienten nach dem Arrhenius-Ansatz (siehe Formel (13) und (16)) mit gemittelten Werten für die Aktivierungsenergien $\bar{E}_{A,diff}$ und $\bar{E}_A$ .	56
Tabelle 5.5: Parameter für die linearen Zusammenhänge zwischen $D_0$ und $\varepsilon$ innerhalb der Probenserien (SD1- SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3) nach Formel (31)	62
Tabelle 5.6: Parameter für die linearen Zusammenhänge zwischen $k_0$ und TOC innerhalb der Probenserien (SD1-SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3) nach Formel (32).	64
Tabelle A-1: Versuchsdaten zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehalts der Proben.	74
Tabelle A-2: Versuchsdaten zur Bestimmung der Porositäten der Proben.	75

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Gew.%</b>	Gewichtsprozent
<b>Vol.%</b>	Volumenprozent
<b>USCM</b>	Unreacted Shrinking Core Model
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>FRU</b>	Formation Rate Unit
<b>MFC</b>	Mass Flow Controller (Massendurchflussregler)
<b>CO<sub>2</sub>-MZ</b>	CO <sub>2</sub> -Messzelle
<b>NDIR</b>	Nicht-Dispersiver Infrarotsensor
<b>TC</b>	Total Carbon (gesamter Kohlenstoffgehalt)
<b>TOC</b>	Total Organic Carbon (organischer Kohlenstoffgehalt)
<b>TIC</b>	Total Anorganic Carbon (anorganischer Kohlenstoffgehalt)
<b>PCL</b>	Reine Tonprobe ohne Porosierungsstoff
<b>SD</b>	Tonprobe mit Sägespänen als Porosierungsstoff
<b>PS</b>	Tonprobe mit Papierfangstoff als Porosierungsstoff
<b>BC</b>	Tonprobe mit Braunkohle als Porosierungsstoff
<b>MIX</b>	Tonprobe mit Mischung aus Porosierungsstoffen
<b>PoM</b>	Porosierungsmittel

## Symbolverzeichnis

$\lambda$	Luftzahl, dimensionslos	$\bar{\lambda}$	Mittlere freie Weglänge, $\mu\text{m}$
$t$	Zeit, s	$n$	Teilchendichte, $1/\mu\text{m}^3$
$X(t)$	Umsatz, dimensionslos	$\sigma$	Kollisionsdurchmesser, $\mu\text{m}$
$dX/dt$	Reaktionsrate, 1/s	$D_0$	Diffusionskonstante, $\text{cm}^2/\text{s}$
$m$	Masse, g	$E_{A,\text{diff}}$	Aktivierungsenergie f. Diffusion, kJ/mol
$E_A$	Aktivierungsenergie, kJ/mol	$\dot{m}_i(t)$	Massenstrom der Spezies i, g/s
$T$	Temperatur, K	$Q$	Durchfluss, l/s
$k_c$	Chem. Reaktionskonstante, $\text{cm}/\text{s}$	$M_i$	Molare Masse von i, g/mol
$k_0$	Stoßfaktor, $\text{cm}/\text{s}$	$V_m$	Molares Volumen, l/mol
$P$	Absolutdruck, kPa	$c_i$	Konzentration von i, Vol. %
$p$	Partialdruck, kPa	$w_i$	Massenanteil von i, dimensionslos
$r$	Radius d. unreaktierten Kerns, cm	$d_p$	Porendurchmesser, $\mu\text{m}$
$R$	Radius d. Probe, cm	$\gamma$	Oberflächenspannung von Hg, N/ $\mu\text{m}$
$N_B$	Stoffmenge B (C), mol	$V_{\text{Probe}}$	Probenvolumen, $\text{cm}^3$
$C_{A(g)}$	Gaskonzentration A ( $\text{O}_2$ ), $\text{mol}/\text{cm}^3$	$\rho_{\text{Probe}}$	Probendichte, $\text{g}/\text{cm}^3$
$b$	Stöch. Koeffizient, dimensionslos	$\rho_{\text{Rein}}$	Reindichte d. PCL-Probe, $\text{g}/\text{cm}^3$
$A_{\text{Kern}}$	Oberfläche d. unreaktierten Kerns, $\text{cm}^2$	$d$	Probendurchmesser, cm
$D_e$	Effektiver Diffusionskoeffizient, $\text{cm}^2/\text{s}$	$h$	Probenhöhe, cm
$\rho_B$	Molare Dichte von B (C), $\text{mol}/\text{cm}^3$	$\varepsilon$	Gesamtporosität, %
$J_i$	Fluss der Spezies i, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{PCL}}$	Grundporosität, %
$dC_i/dx$	Konz.gradient von i, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{PoM}}$	Grobporosität, %

# 1 Einleitung

Der Ziegel als Baustoff ist weltweit einer der wichtigsten und vor allem einer der ältesten. Bereits 3000 vor Christus - als Menschen sesshaft wurden - wurde dieser einfach herzustellende und robuste Werkstoff eingesetzt, um sich gegen Wildtiere sowie gegen Wind und Wetter zu schützen. Die ersten Ziegel wurden händisch geformt und durch Sonneneinstrahlung getrocknet, dadurch ergaben sich etwas fragile Baueigenschaften, weshalb ab circa 2500 vor Christus die ersten Ziegel mit Feuer gebrannt wurden. [1]

Über die Jahrtausende hinweg entwickelte sich die Ziegelproduktion kontinuierlich weiter. 1830 erfand schließlich Auguste Virebent die Ziegelpresse, was die Produktion stark ankurbelte und die Wichtigkeit des Baustoffes noch mehr steigerte. Die Vorteile von Ziegeln sind einerseits die billigen Rohstoffe (v.a Ton und Sand) sowie die einfache und effiziente Herstellung (Trocknung und Ziegelbrand), andererseits sind die physikalischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften – hier sind vor allem die Festigkeit, Haltbarkeit und Kompaktheit der Ziegel zu nennen – gut für den Baustoffsektor geeignet. [1]

Mittlerweile gibt es eine beinahe unüberschaubare Vielzahl an verschiedenen Ziegelarten (Mauerziegel, Deckenziegel, Schornsteinziegel, ...) [2, S. 694] und Ziegelformen (gelocht, ungelocht, quaderförmig, sechseckig, ...) [3, S. 358], aber obwohl die Ziegelherstellung über die Jahrtausende hinweg perfektioniert und immer effizienter gemacht wurde, basiert bis heute vieles auf empirischem Wissen und viele theoretische Zusammenhänge sind noch unerforscht. [4]

Ein wichtiger Bestandteil der modernen Ziegelproduktion sind die sogenannten Porosierungsmittel. Diese sind meist organische, selten auch anorganische Stoffe, welche dem Rohton beigemischt werden und im Ofen während des Brennens der Ziegel vergasen beziehungsweise verbrennen. Hierdurch hinterlassen sie im Ziegelton feine Poren, die Luft einschließen und somit die Wärmeleitfähigkeit des Ziegels vermindern. So können heutzutage hochwärmedämmende Ziegel mit einer Wärmeleitfähigkeit von nur circa  $0,08 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  hergestellt werden. Zum Vergleich betrug in den 1970er Jahren der minimale Wärmeleitfähigkeitswert noch  $0,40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ . [5, S. 7]

Neben der Wichtigkeit der Porosierungsmittel für die Produktqualität ist auch ihr energetischer Beitrag bei der Ziegelherstellung nicht außer Acht zu lassen. So werden energetisch bei der Herstellung von einer Tonne Ziegel ca. 1600 MJ an Brennstoffen und ca. 500 MJ an Porosierungsmitteln eingesetzt. [5, S. 5] Als Porosierungsmittel werden in der

österreichischen Ziegelindustrie häufig Abfallprodukte aus anderen Industriezweigen, wie zum Beispiel Papierfangstoff aus der Papierindustrie und Sägespäne aus der Holzverarbeitenden Industrie verwendet. [5] Dies ist umwelttechnisch doppelt relevant, da solche Porosierungsstoffe somit nicht-fossile Energieträger sind und zudem Abfallprodukte verwertet werden, die ansonsten häufig in Mülldeponien landen und dadurch zum Müllproblem der Menschheit beitragen. [6] [7] Allerdings muss durch die teilweise Belastung mit Schwermetallen und sonstigen Schadstoffen beim Einsatz solcher Abfallprodukte als Porosierungsstoff besonders auf die Schadstoffemissionen beim Ziegelbrand geachtet werden. [5] [8]

Die bisherigen Forschungsarbeiten bezüglich des Einsatzes von Porosierungsstoffen in der Ziegelindustrie richteten sich hauptsächlich auf die entstehenden mechanischen, thermischen und physikalischen Parameter der Ziegel. Aufgründessen und wegen der großen Relevanz von Porosierungsmitteln in der Ziegelindustrie, ist das Ziel dieser Diplomarbeit die Kinetik bei der Verbrennung der Porosierungsmittel innerhalb der Ziegelmatrix zu untersuchen. Das hieraus entstehende Verständnis des Reaktionsablaufes könnte Vorteile in der Prozesskontrolle bringen und auch Vorhersagen und Optimierungen ermöglichen.

Hierzu werden vom Industriepartner Ziegelproben in Zylinderform mit verschiedenen Porosierungsstoffen und in unterschiedlicher Beimengung zur Verfügung gestellt. Diese Ziegelproben werden im Labormaßstab, jedoch nach denselben Kriterien wie die kommerziell erhältlichen Ziegel hergestellt. Die Ziegelproben werden vorbereitet und in weiterer Folge in einem stationären Wirbelschichtreaktor bei verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht. Hierbei werden zwischen den verschiedenen Versuchen die Temperatur (350 – 600 °C) und der Sauerstoffpartialdruck (5 – 27 kPa) variiert, während der Versuche herrschen jedoch isotherme und isobare (bezogen auf den Sauerstoffpartialdruck) Versuchsbedingungen.

Die so erhaltenen Versuchsdaten werden ausgewertet, um die Stofftransportparameter und die reaktionskinetischen Parameter in Abhängigkeit von den verschiedenen Porosierungsstoffen und Porosierungsmengen zu ermitteln.

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst Ziegel als Bau- und Werkstoff allgemein behandelt und anschließend werden Porosierungsmittel näher erläutert. Die Porosierungsmittel verbrennen im Verlauf des Ziegelbrandes, weshalb auch kurz auf die Verbrennung fester Brennstoffe eingegangen wird. Außerdem werden in weiteren Unterkapiteln die kinetischen Grundlagen - insbesondere die Kinetik für Gas-Feststoff-Reaktionen - sowie die Diffusion und die Grundbegriffe zur Beschreibung poröser Feststoffe zusammengefasst.

### 2.1 Tonziegel

#### 2.1.1 Keramischer Baustoff

Ziegel gehören zu der Gruppe der silicatkeramischen Werkstoffe; das bedeutet, sie enthalten als vorherrschende chemische Komponente Siliciumdioxid (> 20 Gew.%).  $\text{SiO}_2$  wird hierbei über tonmineralhaltige Rohstoffe zugeführt, weshalb Ziegel in die Gruppe der tonkeramischen Werkstoffe fallen. [2, S. 691]

In Abbildung 2.1 ist eine Einteilung der tonkeramischen Werkstoffe dargestellt. In der keramischen Industrie bezeichnet der Begriff „*Scherben*“ den Keramikwerkstoff selbst. Der Scherben bildet die Wandung von keramischen Erzeugnissen. [9, S. 12] Ziegel fallen in die Übergruppe der Grobkeramik. [2, S. 694]

Bei grobkeramischen Werkstoffen können Inhomogenitäten im Scherben mit bloßem Auge wahrgenommen werden, hierfür müssen die Größen der verschiedenen Gefügeelemente etwa 0,1 bis 0,2 mm überschreiten. Grob- und feinkeramische Werkstoffe werden in weiterer Folge noch nach ihrer Porosität in poröse und dichte Werkstoffe unterteilt (siehe Abbildung 2.1). Die Farbe des Scherbens wird meist durch den Gehalt an Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) im Rohstoff bestimmt und die Porosität nimmt bei steigendem Flussmittelgehalt und steigender Brenntemperatur ab. [2, S. 691] Flussmittel setzen die hohe Feuerfestigkeit der reinen Tonsubstanz herab und sind entweder extra zugesetzte Stoffe oder bereits in den Rohstoffen enthaltene Mineralien wie beispielsweise Feldspat. [10, S. 992-993] [2, S. 490]

Ziegel haben einen porösen, bunten - meistens rötlich, manchmal anthrazitfarbenen [11] - Scherben. Der Begriff Ziegel inkludiert eine Vielzahl an Erzeugnissen wie Mauerziegel, Deckenziegel, Drainagerohre, Schornsteinziegel und Kabelschutzhauben. [2, S. 694]

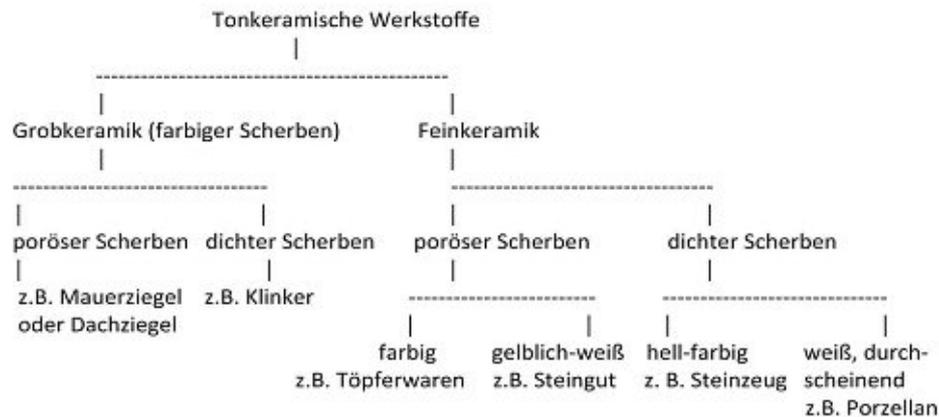


Abbildung 2.1: Einteilung der tonkeramischen Werkstoffe. Aus Hülsenberg 2014 - Keramik [9, S. 16]

### 2.1.2 Rohstoffe und Herstellung

Da es sich bei Ziegeln um Massenprodukte handelt, müssen die Herstellungskosten möglichst gering gehalten werden, weshalb als Rohstoffe meistens nur lokale Tone und Lehme eingesetzt werden, um die Frachtkosten zu minimieren. Die genaue mineralogische Zusammensetzung der Rohmaterialien ist nicht ausschlaggebend, so lange sie die Erfüllung der Erfordernisse an die Formgebung, Trocknung und den Brand gewährleistet. [2, S. 694]

Tone, die für die Ziegelherstellung in Frage kommen, variieren in ihrer Zusammensetzung. Aus mineralogischer Sicht sind Tone jedoch unverfestigte Sedimente, die zum Großteil aus Partikeln ( $< 20 \mu\text{m}$ ) bestehen, deren Hauptbestandteil silikatische Minerale - wie Kaolinit, Illit, Montmorillonit, Feldspat, Chlorit - ausmachen. [12, S. 189] [13, S. 152] Weitere mineralische Bestandteile im Ton können Quarz, Carbonate, Hämatit und Pyrit sein. Illit und Quarz sind in Ziegeltonen fast immer vorhanden, Montmorillonit und Chlorit sind jedoch nur selten stärker angereichert. Zusätzlich enthalten die Ziegeltonen organische Substanzen und Feinstanteile unter  $0,2 \mu\text{m}$ , die meist der Illitfraktion angehören. [2, S. 694]

Die Auswahl des passenden Ziegeltones für einen bestimmten Anwendungsbereich erfolgt meistens mit Hilfe des Winkler-Diagramms (siehe Abbildung 2.2). Hierbei werden die Ziegeltonen anhand ihrer Anteile an Korngrößenfraktionen von  $< 2 \mu\text{m}$ ,  $2 - 20 \mu\text{m}$  und  $> 20 \mu\text{m}$  eingeteilt. Die Korngrößenverteilung ist wichtig, weil sie für die Bildsamkeit (Verformbarkeit des Werkstoffes ohne Zerstörung des Teilchengefüges [2, S. 584]) der Ziegeltonen relevant ist. [2, S. 694]

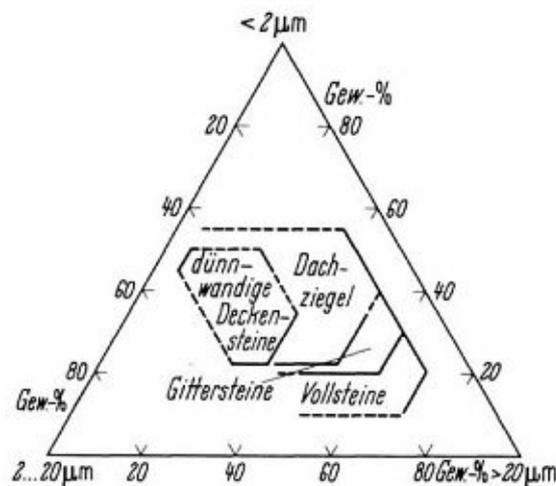


Abbildung 2.2: Winkler-Korngrößendiagramm zur Auswahl der Ziegeltonen, je nach Korngrößenverteilung, für verschiedene Anwendungsbereiche. Aus Salmang, Scholze et al. 2007 - Keramik [2, S. 695]

Der ausgewählte Ton wird häufig mit Sand und/oder Schlacke beziehungsweise Asche gemagert. Neben Ton und Magerung (Vermischung mit mineralischen oder organischen Zuschlagstoffen) werden zusätzlich Porosierungsmittel (Sägespäne, Papierfangstoffe, Polystyrol, Petrolkoks, Stroh, ...) zugesetzt. Diese dienen in erster Linie zur Erhöhung der Wärmedämmeigenschaften durch Erhöhung der Porosität des Scherbens. Die Erhöhung der Porosität ist dadurch erklärbar, dass die Porosierungsmittel beim Ziegelbrand ausbrennen und dabei den gewünschten Porenraum erzeugen. Zusätzlich dienen die Porosierungsmittel jedoch auch als Energielieferant beim Brennprozess und tragen teilweise zur einfacheren Trocknung bei, da beispielsweise Papierfangstoff durch seine armierende Wirkung die Trockenbruchanfälligkeit der Ziegel herabsetzt. [5] [14] [15]

Die Rohstoffe und Zuschlagstoffe werden über Beschicker dosiert und zunächst im Kollergang mit Walzen vorzerkleinert. Anschließend wird das vorzerkleinerte Material in nachgeschalteten Walzstufen (Grob- und Feinwalzung) auf die für die Ziegelherstellung benötigte Korngröße zerkleinert. Das zerkleinerte Rohmaterial wird im „Sumpfhaus“ gleichmäßig mit Wasserdampf durchfeuchtet und homogenisiert. [16]

Der Lehm mit der gewünschten Konsistenz wird im Anschluss unter hohem Druck in einer Strangpresse mit Unterdruck stark verdichtet und über Schneckenwellen durch ein Mundstück gepresst. Die Form des Mundstücks entscheidet hierbei über die Ziegelform und das Erscheinungsbild des Ziegels (ungelocht oder mit einem Lochbild). Die Lochung eines Ziegels hat Einfluss auf Parameter des Endproduktes wie Druckfestigkeit, Wärme- und Schallschutz. [16]

Der Endlosstrang, der das Mundstück der Strangpresse verlässt, wird in einzelne Rohlinge zerteilt, und diese Rohlinge werden bei 50 bis 100 °C für ein bis drei Tage getrocknet. Die getrockneten Rohlinge werden in weiterer Folge im Tunnelofen bei Temperaturen von circa 950 bis 1300 °C gebrannt. [16]

Beim Brennen der Ziegel kommt es durch die Verbrennung von kohlenstoffhaltiger Materie, durch die Zersetzung von Carbonaten und durch die Freisetzung von Wasser zu einem Massenverlust. [17] Diese Vorgänge beim Ziegelbrand im Tunnelofen sind mitsamt der ungefähren Temperaturintervalle, bei denen sie auftreten, in der folgenden Auflistung überblicksmäßig zusammengefasst:

- 20 – 150 °C: Austreibung des mechanisch gebundenen Wassers [17, S. 2]
- 400 - 700 °C: Verbrennung des organischen Kohlenstoffs [18, S. 4]
- 600 – 900 °C: Zersetzung des Calciumcarbonats [17, S. 2]

Durch die Verbrennung der Porosierungsstoffe und durch die Zersetzung der Carbonate liegt der Porengehalt der Ziegel, abhängig von den Rohstoffen und der Brennweise, zwischen 10 und 40 Vol.%. Von den vorhandenen Poren sind 60 bis 90 % offene Poren und ein Teil als Sackporen nicht durchströmbar. [2, S. 696]

Die gebrannten Ziegel, die den Tunnelofen verlassen und nicht weiterbearbeitet werden, werden als Blockziegel bezeichnet. Im Gegensatz dazu werden Planziegel nach dem Ziegelbrand mit vorgegebenen Toleranzen plangeschliffen. Planziegel können in einem weiteren Verarbeitungsschritt noch mit Dämmmaterial gefüllt werden. [16]

In Abbildung 2.3 ist der gesamte Ziegelherstellungsprozess schematisch zusammengefasst.

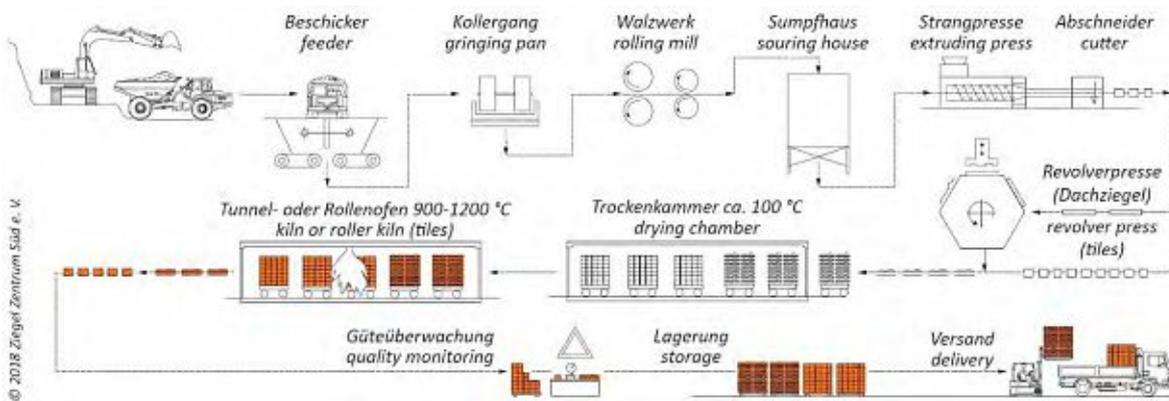


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Ziegelherstellung. Entnommen von [www.ziegel.de/produkte](http://www.ziegel.de/produkte) [19]

### 2.1.3 Porosierungsmittel

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 kurz erwähnt, werden bei der Ziegelherstellung Porosierungsmittel hauptsächlich eingesetzt, um die Wärmedämmeigenschaften des Endproduktes zu erhöhen, da die Wärmeleitfähigkeit des Ziegels durch die erhöhte Porosität verringert wird. Durch die erhöhte Porosität wird auch die Dichte des gebrannten Ziegels verringert und somit das Endprodukt leichter, jedoch wird auch die mechanische Widerstandsfähigkeit reduziert. Deshalb muss bei der Dosierung der Porosierungsmittel ein Kompromiss zwischen angestrebten thermischen und mechanischen Eigenschaften eingegangen werden. [1]

Die am häufigsten eingesetzten Porosierungsmittel können in zwei Gruppen eingeteilt werden: organische und anorganische. Bei den organischen Porosierungsmitteln sind Sägespäne, Polystyrol, Papierfangstoff, Kohle und Koks die am häufigsten verwendeten Vertreter. Die wichtigsten anorganischen Porosierungsmittel sind Perlit, Kieselgur, Calciumcarbonat, Bimsstein und Vermiculit. [15]

Organische Additive dienen durch ihren teils hohen Energieinhalt als zusätzlicher Energielieferant/Brennstoff beim Ziegelbrand. [20] Der Vorteil bei der Verwendung von nicht-fossilen organischen Abfallprodukten als Porosierungsmittel ist, dass dadurch weniger fossile Brennstoffe im Tunnelofen eingesetzt werden müssen und zusätzlich Mülldeponierungskosten in anderen Industriezweigen gespart werden können. [20] [21] Der Nachteil organischer gegenüber anorganischen Porosierungsmitteln ist ihr meist höherer Beitrag zu umweltschädlichen Emissionen während des Ziegelbrandes. [15] Beim Einsatz von anorganischen Additiven wird jedoch die Plastizität des Tons und damit die benötigte Menge an Wasser negativ beeinflusst, und es kommt zu keiner Einsparung von fossilen Brennstoffen. [15]

In der Ziegelindustrie werden auf Grund der genannten Vorteile zum Großteil brennbare organische Porosierungsmittel verwendet und deshalb wird auch in dieser Diplomarbeit nur auf solche Porosierungsmittel zurückgegriffen. [15] Je nach lokaler Verfügbarkeit und Preis werden mittlerweile die verschiedensten organischen Additive für die Ziegelherstellung untersucht. Hierunter fallen vor allem Abfälle aus der Landwirtschaft wie Weizenstroh, Raps, Mais, Sonnenblumensamen, Abfälle aus der Tabak- und Papierindustrie, ... [1] In der österreichischen Ziegelindustrie werden zur Porosierung mengenmäßig am meisten Sägespäne, Papierfangstoff und Braunkohle eingesetzt. Deshalb werden in dieser Arbeit auch diese drei organischen Additive näher erläutert und Ziegel mit solchen Porosierungsmitteln untersucht. [5]

### 2.1.3.1 Sägespäne

Sägespäne enthalten hauptsächlich Cellulose, Lignin, Hemicellulose und gewisse Mengen an Fremdstoffen (5-10 %). [22, S. 24] Da große Faserlängen bei der Herstellung von dünnstegigen Ziegeln mit hohem Lochanteil Störungen bewirken können, werden in der österreichischen Ziegelindustrie hauptsächlich Sägespäne mit Feinheiten < 2 mm eingesetzt. [5, S. 20] In dieser Größenordnung werden Sägespäne meist als Sägemehl bezeichnet. Das Sägemehl wird entweder aus Sägespänen am Ziegelproduktionsstandort abgeseibt oder kann bereits in der richtigen Feinheit erworben werden. [5] In Abbildung 2.4 ist zur Veranschaulichung eine Mikroskopaufnahme der Sägespäne, welche vom Industriepartner in der großtechnischen Ziegelherstellung als Porosierungsmittel verwendet werden, dargestellt.



Abbildung 2.4: Mikroskopaufnahme der Sägespäne, welche vom Industriepartner als Porosierungsmittel verwendet werden.

In der Praxis werden dem Rohton circa 4 -5 Gew.% Sägemehl zugesetzt, da ab 8,3 Gew.% der Ziegelbrand unbeherrschbar wird. [5, S. 20] Sägespäne haben einen Energieinhalt zwischen 16 - 17 MJ/kg. [20, S. 221] Durch die in der österreichischen Ziegelindustrie eingesetzte Menge an Sägespänen als Porosierungsmittel wird die benötigte (fossile) Brennstoffmenge zur Betreibung der Tunnelöfen um ungefähr 15 % gesenkt. [5, S. 20]

### 2.1.3.2 Papierfangstoff

Papierfangstoffe sind in der österreichischen Ziegelindustrie die meistverwendeten Porosierungsmittel. Hierzu zählen Papierfasern und Papierfaserschlamm. [5] Dies sind Rückstände, die bei der Aufbereitung des Prozesswassers in der Papierindustrie anfallen. Die Hauptbestandteile der Papierfangstoffe sind Holz- und Cellulosefasern in unterschiedlicher Länge, Lignin, organische Bindemittel, Kaolinit, Calciumcarbonat und Schwermetalle. [8] In Abbildung 2.5 ist zur näheren Veranschaulichung eine Mikroskopaufnahme des Papierfangstoffes, der vom Industriepartner in der großtechnischen Ziegelherstellung als Porosierungsmittel verwendet wird, dargestellt.



Abbildung 2.5: Mikroskopaufnahme des Papierfangstoffes, der vom Industriepartner als Porosierungsmittel verwendet wird.

In der Praxis gelten 10 Gew.% als Obergrenze für die Einsatzmenge von Papierfangstoff als Porosierungsmittel in der Ziegelindustrie, da ab höheren Zusatzmengen die Ziegelfestigkeit abnimmt und die Reduktion des Primärenergiebedarfs in eine unregulierbare energetische Überversorgung übergeht. [5, S. 19]

Getrocknete Papierfangstoffe haben einen Heizwert von ungefähr 7 - 8 MJ/kg. [20, S. 221] Beim Einsatz von Papierfangstoff als Porosierungsmittel wirkt dieser somit beim Ziegelbrand als Brennstoff und dadurch wird der (fossile) Primärenergiebedarf zur Betreibung des Tunnelofens verringert. [21]

### 2.1.3.3 Braunkohle

Braunkohle ist ein braun-schwarzes Sedimentgestein, das sich im Laufe der Zeit durch Druck und Luftausschluss aus Torf gebildet hat. Das Sedimentgestein hat einen hohen Feuchtigkeitsgehalt von bis zu 66 % und besteht ansonsten aus Kohlenstoff (25-35 %) und Asche (6-19 %). [23, S. 18] In Abbildung 2.6 ist zur näheren Veranschaulichung eine Mikroskopaufnahme der Braunkohle, die vom Industriepartner in der großtechnischen Ziegelherstellung als Porosierungsmittel verwendet wird, dargestellt.

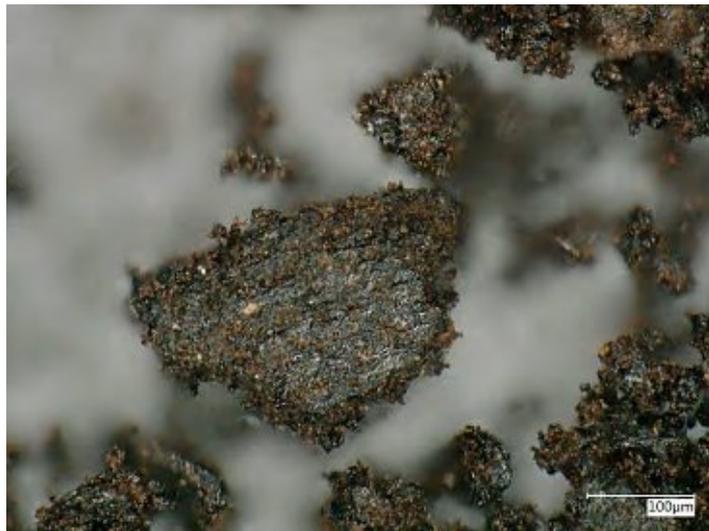


Abbildung 2.6: Mikroskopaufnahme der Braunkohle, die vom Industriepartner als Porosierungsmittel verwendet wird.

Braunkohle hat im Vergleich zu Papierfangstoff und Sägemehl einen höheren Energieinhalt von ungefähr 19 MJ/kg [24, S. 37]. Aus diesem Grund wird sie seltener als Porosierungsmittel in der Ziegelindustrie verwendet, da die Energiefreisetzung bei der Verbrennung im Vergleich zum entstehenden Porenraum deutlich höher ist. Deshalb kann keine hohe Porosierung erreicht werden, ohne gleichzeitig den Ziegelbrand unbeherrschbar zu machen. [5] Zudem kann es durch den höheren Kohlenstoffgehalt der Braunkohle und durch schlechten Gasaustausch bei der Verbrennung zur Entstehung von sogenannten „schwarzen Kernen“ kommen, welche die mechanischen und ästhetischen Eigenschaften der Ziegelprodukte verschlechtern. [5] [25]

## 2.2 Verbrennung fester Brennstoffe

Eine Funktion der Porosierungsstoffe ist, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, dass sie als zusätzlicher Brennstoff beim Ziegelbrand dienen. Da es sich bei Porosierungsmitteln in der Ziegelindustrie um Feststoffe handelt und diese im Verlauf des Ziegelbrandes verbrennen, fasst dieses Unterkapitel die theoretischen Grundlagen zu festen Brennstoffen und zu Verbrennungsreaktionen zusammen.

### 2.2.1 Feste Brennstoffe

Brennstoffe sind natürliche oder veredelte Stoffe, die mit Luftsauerstoff verbrannt werden können und dabei nutzbare Wärme abgeben. Der Großteil des Heizwertes der Brennstoffe wird durch Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls Wasserstoff geliefert. [26] Brennstoffe können in die Untergruppen fossile (Kohle, ...), regenerative (Holz, ...) oder chemische (Schwermetallazide, ...) Brennstoffe unterteilt werden. [27, S. 15] Nach dieser Einteilung gehören Sägespäne und Papierfangstoff zu den regenerativen Brennstoffen und Braunkohle zu den fossilen Brennstoffen.

Um das Verhalten der Brennstoffe bei der Verbrennung abschätzen zu können ist es üblich, eine sogenannte Immediatanalyse (engl. *proximate analysis*) durchzuführen. Mit diesem genormten Verfahren wird der Feuchtigkeitsgehalt, der Anteil an flüchtigen Bestandteilen (engl. *volatiles*), der Anteil an fixiertem Kohlenstoff (engl. *fixed carbon*) und der Aschegehalt der Brennstoffe bestimmt. [27, S. 24] In Tabelle 2.1 sind die Ergebnisse einer Immediatanalyse von Sägespänen, Papierfangstoff und Braunkohle aus Wesenauer et al. [28] zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Ergebnisse der Immediatanalyse (trockene Basis) von den verwendeten Porosierungsstoffen. Entnommen aus Wesenauer et al. [28, S. 4]

Parameter	Sägespäne	Papierfangstoff	Braunkohle
Freies Wasser / Gew.%	52,5	40,2	27,9
Flüchtige Bestandteile / Gew.%	85,2	k. A.	46,7
Fixierter Kohlenstoff / Gew.%	14,5	k. A.	45,1
Asche / Gew.%	0,34	68,3	8,22

Neben der Immediatanalyse wird bei Brennstoffen auch die sogenannte Elementaranalyse (engl. *ultimate analysis*) durchgeführt. Hierbei werden als Ergebnis meist die Massenanteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff angegeben. [29, S. 59] In Tabelle 2.2 sind die Ergebnisse einer Elementaranalyse von Sägespänen, Papierfangstoff und Braunkohle aus Wesenauer et al. [28] zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Ergebnisse der Elementaranalyse von den verwendeten Porosierungstoffen. Entnommen aus Wesenauer et al. [28, S. 4]

Chemische Elemente	Sägespäne	Papierfangstoff	Braunkohle
Kohlenstoff / Gew. %	50,2	22,7	66,8
Wasserstoff / Gew. %	5,92	1,96	4,98
Schwefel / Gew. %	0,005	0,027	1,04
Sauerstoff / Gew. %	43,8	75,1	26,2
Stickstoff / Gew. %	< 0,05	0,23	0,97

### 2.2.2 Verbrennung

Bei einer Verbrennungsreaktion handelt es sich um eine Hochtemperatur-Oxidation eines Brennstoffes. Hierbei werden hauptsächlich Kohlenstoff und Wasserstoff, die im Brennstoff in unterschiedlicher Form vorhanden sind, mit Sauerstoff exotherm umgesetzt. Die Verbrennung ist vollständig, wenn jeder brennbare Bestandteil des Brennstoffes in seine höchste Oxidationsstufe überführt wird. [30, S. 121]

Für Verbrennungsreaktionen ist die sogenannte Luftzahl  $\lambda$ , welche das Verhältnis zwischen der insgesamt zugeführten Sauerstoffmenge zur stöchiometrisch für eine vollständige Oxidation benötigten Sauerstoffmenge angibt, von integraler Bedeutung. Herrschen (über-)stöchiometrische Bedingungen ( $\lambda \geq 1$ ), so wird der Kohlenstoff vollständig zu Kohlenstoffdioxid umgewandelt und der Wasserstoff vollständig zu Wasserdampf. Bei unterstöchiometrischen Bedingungen ( $\lambda < 1$ ) entstehen jedoch neben  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auch Kohlenstoffmonoxid und andere nicht- oder teiloxidierte höhere Kohlenwasserstoffverbindungen. [31, S. 651-652] Um einen Verbrennungsprozess zu

überwachen ist es deshalb üblich, die Gehalte von CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im Abgas zu überwachen. [30, S. 122]

Während die zwei wichtigsten Verbrennungsreaktionsgleichungen ( $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$  und  $H_2 + 2 O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O$ ) sehr einfach erscheinen, so ist der genaue Ablauf von Verbrennungsreaktionen höchst komplex. [32, S. 489] Da die Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle und Biomasse recht ähnlich sind [33], wird in dieser Arbeit der Ablauf der Verbrennung von Festbrennstoffen anhand der Biomasseverbrennung schematisch erläutert. Die Verbrennung von Biomasse lässt sich in vier thermo-chemische Umwandlungsphasen aufteilen [31, S. 652]:

1. Aufheizung: Endotherme Erhitzung des Brennstoffes unter Abgabe von freiem und gebundenem Wasser.
2. Pyrolytische Zersetzung (Entgasung): Spaltung der organischen Makromoleküle aus denen der Festbrennstoff besteht. Die entstehenden Molekülbruchstücke verlassen als sogenannte flüchtige Bestandteile die Brennstoffmatrix, und es bleibt fester Kohlenstoff (Koks) als Umwandlungsprodukt zurück.
3. Vergasung: Bei einer Luftzahl  $\lambda < 1$  und erhöhter Temperatur kommt es zu einer Teiloxidation des aus der pyrolytischen Zersetzung entstandenen Koks zu Kohlenmonoxid. Dies wird als Vergasungsreaktion bezeichnet.
4. Oxidation: Bei einer Luftzahl  $\lambda \geq 1$  kommt es zur vollständigen Oxidation der in den vorherigen Schritten gebildeten Zwischenprodukte. Bei diesem stark exothermen Oxidationsvorgang wird der Energiegehalt der Brennstoffe in Form von Wärme freigesetzt.

Laufen alle vier thermo-chemischen Umwandlungsschritte am selben Ort und nahezu zur selben Zeit unter Sauerstoffzufuhr ab, so handelt es sich um einen Verbrennungsprozess. [31, S. 687] Bei Ablauf von den ersten zwei beziehungsweise drei Umwandlungsschritten handelt es sich um einen Pyrolyse- beziehungsweise Vergasungsprozess. [31, S. 648]

Sowohl bei der Verbrennung von Biomasse als auch bei der Verbrennung von Kohle brennen zunächst die flüchtigen Bestandteile, die während der Entgasung freigesetzt werden und anschließend erst der zurückbleibende feste Kohlenstoff. [34]

Mechanistisch betrachtet müssen hierzu die flüchtigen Bestandteile an die Oberfläche diffundieren, wo sie verdampfen und verbrennen. Der zurückbleibende fixierte Kohlenstoff kann auf Grund seines geringen Dampfdruckes nicht verdampfen, sondern das Oxidationsmittel (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) muss für die Verbrennung zu ihm gelangen. Dies geschieht

durch Absorptions- und Diffusionsvorgänge. Die Reaktion zwischen dem Oxidationsmittel und dem fixierten Kohlenstoff erfolgt an der Oberfläche des Brennstoffes. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit wird hierbei vom langsamsten Teilschritt bestimmt. Die Teilschritte sind die Oberflächenreaktion, die Porendiffusion und die Diffusion in der Gasphase. Bei niedrigen Temperaturen ist die Oberflächenreaktion geschwindigkeitsbestimmend, das heißt es herrscht kinetische Kontrolle (siehe Abbildung 2.7). Bei hohen Temperaturen ist der Stofftransport (Porendiffusion und Gasphasendiffusion) geschwindigkeitslimitierend, das heißt es herrscht Diffusionskontrolle (siehe Abbildung 2.7).

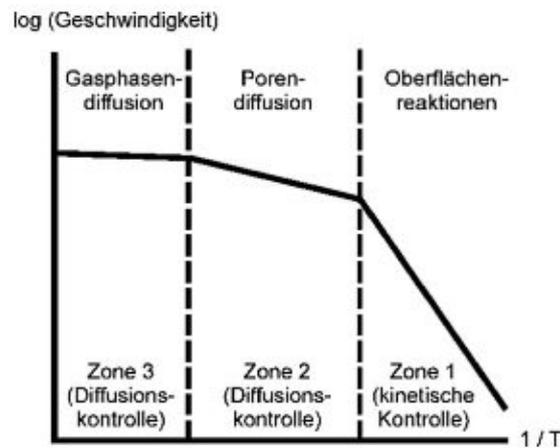


Abbildung 2.7: Geschwindigkeitsbestimmende Schritte bei der Verbrennung von Festbrennstoffen. Aus Joos 2006 - Technische Verbrennung [27, S. 521]

## 2.3 Kinetische Grundlagen

In dieser Arbeit wird die Verbrennung des gebundenen organischen Kohlenstoffs innerhalb der Ziegelmatrix untersucht. Da hierbei die Hauptreaktion eine Gas-Feststoff-Reaktion - nämlich die von festem Kohlenstoff mit gasförmigem Sauerstoff zu gasförmigem Kohlendioxid (siehe Formel (1)) - ist, beschränken sich auch die hier dargestellten kinetischen Grundlagen auf ebensolche Reaktionen.



Gas-Feststoff-Reaktionen sind Teil der heterogenen Reaktionssysteme und beschreiben all jene Reaktionen, bei denen Feststoffe und Gase miteinander reagieren. [35, S. 234] Solche

Reaktionen beinhalten immer entweder die Adsorption oder Freisetzung eines Gases, wodurch eine messbare Massenänderung entsteht, die für die Beschreibung des Umsatzes  $X(t)$  verwendet werden kann. [36] Wird von einer Ausgangsmasse der reagierenden Komponente des Feststoffes (hier organischer Kohlenstoff)  $m_{i,0}$  und einer Masse der reagierenden Komponente des Feststoffes  $m_{i,t}$  zum Zeitpunkt  $t$  ausgegangen, so kann der Umsatz, wenn es sich um eine Reaktion mit Gasfreisetzung handelt, mit Formel (2) beschrieben werden.

$$X(t) = \frac{m_{i,0} - m_{i,t}}{m_{i,0}} \quad (2)$$

Das Ziel von kinetischen Modellen für Feststoff-Gas-Reaktionen ist es, die zeitlichen Verläufe des Umsatzes und der Reaktions-/Umsatzrate ( $dX/dt$ ) während einer Reaktion vorherzusagen und die vermuteten zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen zu untermauern. [36] [37]

Die Reaktionsrate einer Feststoff-Gas-Reaktion wird in allgemeiner Form häufig nach Formel (3) beschrieben.

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot h(P) \cdot f(X) \quad (3)$$

Formel (3) zeigt, dass die Reaktionsrate von drei unabhängigen Variablen - Temperatur  $T$ , Druck  $P$  (für die Oxidation von Feststoffen ist hierbei nur der Partialdruck des gasförmigen Oxidationsmittels ausschlaggebend) und Umsatz  $X$  - abhängig ist. [38] Der temperaturabhängige Term  $k_c(T)$  - die chemische Reaktionskonstante - wird meist durch die Arrhenius-Gleichung (Formel (4)) beschrieben [36] [38]:

$$k_c(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4)$$

Hierbei ist  $k_0$  der präexponentielle Faktor,  $E_A$  die Aktivierungsenergie und  $R$  die allgemeine Gaskonstante. Durch Einsetzen von (4) in (3) wird die differentielle Form der Reaktionsrate erhalten (Formel (5)).

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot h(P) \cdot f(X) \quad (5)$$

Obwohl der Druck einen großen Einfluss auf die Reaktionskinetik haben kann, wird bei den meisten kinetischen Rechenmodellen - im Bereich der thermischen Analyse - der druckabhängige Term  $h(P)$  vernachlässigt. [38] Ein möglicher und einfacher Ansatz für den

druckabhängigen Term bei Oxidations- und Reduktionsreaktionen ist in Formel (6) als Beispiel dargestellt. Hierbei ist  $p$  der Partialdruck und  $P_{eq}$  der Gleichgewichtsdruck des gasförmigen Reaktanden. [38]

$$h(P) = 1 - \frac{p}{P_{eq}} \quad (6)$$

Methoden zur Analyse der Kinetik von Gas-Feststoff-Reaktion können entweder in differentieller Form (Formel (5)), wo die differentielle Form des Reaktionsmodells  $f(X)$  verwendet wird oder in integraler Form angewandt werden. Die integrale Form  $g(X)$  wird durch Umformung und Integration von Formel (5) erhalten. [36]

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = k_0 \cdot \int_0^t e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot h(P) \cdot dt \quad (7)$$

Werden isotherme Versuche durchgeführt, so kann Formel (7) analytisch gelöst werden, da der Integrand zeitunabhängig ist. Bei nicht-isothermen Versuchen wird eine konstante Heizrate eingeführt und Formel (7) ist nicht analytisch lösbar, sondern nur durch algebraische Annäherungen abschätzbar. Die Methoden für die kinetische Analyse werden, abhängig von den eingesetzten algebraischen Annäherungen beziehungsweise von den angenommenen Vereinfachungen, häufig in eine von drei Kategorien eingeteilt. [36]

Die erste Kategorie von kinetischen Methoden sind sogenannte *Model-fitting-Methoden*, bei denen  $f(X)$  und  $g(X)$  mit entweder linearen oder nicht-linearen Annäherungen, die von  $X$  und der Reaktionsordnung  $n$  abhängen, dargestellt werden. Die Auswahl der richtigen Annäherungsform erfolgt so, dass die Abweichung von den experimentellen Daten möglichst gering ist. Hierbei werden Werte für die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor ermittelt. Beispiele für Reaktionsmodelle die bei Model-fitting-Methoden angewendet werden, sind reaktionsordnungsbasierte Modelle und Avrami-Erofejev Modelle. [36]

Die zweite Art von kinetischen Analysemethoden werden als *Model-free-Methoden* bezeichnet. Diese berechnen die Aktivierungsenergie unabhängig von einem Reaktionsmodell und treffen keine Annahmen über einen möglichen Reaktionsmechanismus. Die effektive Aktivierungsenergie kann hierbei für verschiedene konstante Werte von  $X$  bestimmt werden und ist zur Vorhersage der chemischen Kinetik ausreichend, falls der Prozess adäquat durch Formel (3) beschrieben wird. [38] [39] Beispiele für modellfreie Methoden sind differentielle und integrale isokonversionelle Methoden sowie die Kissinger Methode. [36]

Die sogenannten *Generalized-kinetic-Models* sind Bestandteil der dritten Kategorie der Methoden zur kinetischen Analyse. Solche Modelle werden zum Beispiel verwendet, um Gas-Feststoff-Reaktionen zu beschreiben, bei denen simultan mehrere Vorgänge gleichzeitig ablaufen. Bei dieser Art von Modellen wird die Morphologie der Reaktionspartner berücksichtigt, und daher ist die Reaktionsrate nicht nur von thermodynamischen Parametern wie Temperatur und Partialdruck, sondern auch von morphologischen Parametern abhängig. Beispiele für verallgemeinerte kinetische Modelle sind das *Unreacted Shrinking Core Model* (USCM) und die verschiedenen Arten von *Pore-* und *Grain-Models*. [36]

### 2.3.1 Das Unreacted Shrinking Core Model (USCM)

Das USCM wird im deutschsprachigen Raum auch als Asche-Kern-Modell bezeichnet und dient zur kinetischen Beschreibung eines Typus von nichtkatalytischen Fluid-Feststoff-Reaktionen. Bei Fluid-Feststoff-Reaktionen handelt es sich allgemein betrachtet um zweiphasige Systeme. Das Fluid (Gas oder Flüssigkeit) ist hierbei die kontinuierliche Phase und der reagierende - dadurch nicht katalytisch wirkende - Feststoff stellt die disperse Phase dar. Beispiele für solche Reaktionen sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. [35, S. 253]

Tabelle 2.3: Reaktionstypen und Beispiele für nichtkatalytische Fluid-Feststoff-Reaktionen. [35, S. 253]  
Hierbei stehen A und C für gasförmige Komponenten und B und D für Feststoffkomponenten.

Reaktionstyp	Beispiel
1: $A_{(g)} + B_{(s)} \rightleftharpoons C_{(g)}$	$O_2 + C \rightleftharpoons CO_2$
2: $A_{(g)} + B_{(s)} \rightleftharpoons D_{(s)}$	$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 + CaO \rightleftharpoons CaSO_4$
3: $A_{(g)} + B_{(s)} \rightleftharpoons C_{(g)} + D_{(s)}$	$\frac{3}{2} O_2 + ZnS \rightleftharpoons ZnO + SO_2$
4: $B_{(s)} \rightleftharpoons C_{(g)} + D_{(s)}$	$CaCO_3 \rightleftharpoons CO_2 + CaO$

Der Typus von nichtkatalytischen Fluid-Feststoff-Reaktionen, welcher durch das USCM modelliert werden kann, ist jener, bei dem die Reaktion an der Oberfläche des Feststoffes startet und anschließend eine eng begrenzte Reaktionsfront in das Innere des Feststoffes fortschreitet, die hinter sich eine inerte Produktschicht zurücklässt. Das heißt zu jedem

Zeitpunkt der Reaktion ist im Feststoff ein unreaktierter Kern, der im Laufe der Reaktion kleiner wird, vorhanden. [40, S. 569]

In Abbildung 2.8 ist eine schematische Darstellung des optischen Ablaufs einer Reaktion, die dem USCM folgt (Reaktionstyp 3 in Tabelle 2.3), dargestellt. Hierbei steht  $B$  für den Feststoff, der zu Beginn als Edukt vorliegt und  $D$  für den bei der Reaktion entstehenden Feststoff. An der Oberfläche von  $B$  erfolgt die chemische Reaktion mit dem gasförmigen Reaktanden zum Produkt  $D$ . Somit vergrößert sich mit längerer Reaktionsdauer und zunehmendem Umsatz die Asche-/Produktschicht  $D$ . Durch die poröse  $D$ -Schicht erfolgt die Porendiffusion des gasförmigen Reaktanden bis der Feststoff  $B$  vollständig umgesetzt ist.

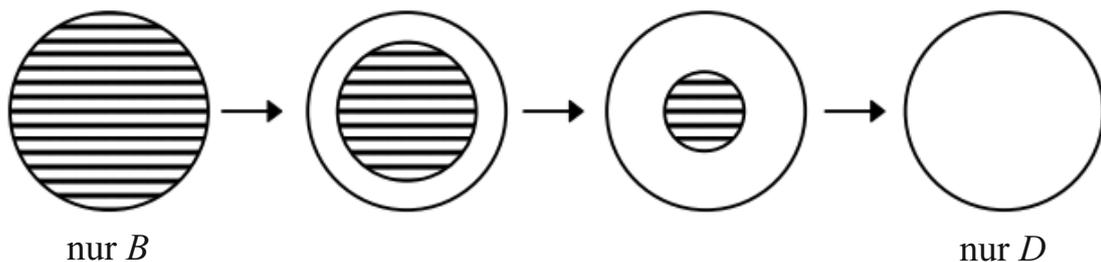


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des optischen Ablaufs einer Reaktion, die dem USCM folgt (Start links und Ende rechts). Adaptiert aus Müller-Erlwein 2010 - Chemische Reaktionstechnik [35, S. 254]

Hierbei steht  $B$  für den Feststoff, der zu Beginn als Edukt vorliegt und  $D$  ist der aus der Reaktion entstehende Feststoff.

Das Shrinking Core Modell wurde zuerst von Yagi und Kunii [41] für sphärische Partikel formuliert. Hierbei wird davon ausgegangen, dass aufeinanderfolgend fünf verschiedene Schritte während der Reaktion stattfinden [40, S. 570]:

1. Diffusion der gasförmigen Spezies durch den Gasfilm, der die Oberfläche des Feststoffes ummantelt zur Festkörperoberfläche.
2. Eindringen der gasförmigen Komponente in die Asche-/Produktschicht und diffusiver Transport zum unreaktierten Kern.
3. Die gasförmige Komponente reagiert mit dem Feststoff an der Oberfläche des unreaktierten Kerns.
4. Diffusion des gasförmigen Produkts zurück zur Oberfläche.
5. Diffusion des gasförmigen Produkts durch den Gasfilm in die den Feststoff umhüllende Gasatmosphäre.

In Abbildung 2.9 ist eine schematische Repräsentation des USCM dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Konzentration der gasförmigen Komponente  $C_{A(g)}$ , die den Gasfilm des Feststoffes umhüllt, konstant ist. Im Gasfilm entwickelt sich ein Konzentrationsgradient der Komponente  $A$  von der Konzentration  $C_{A(g)}$  zur Konzentration  $C_{A(s)}$ , die die Konzentration von  $A$  im Feststoff beschreibt. In der Asche-/Produktphase bildet sich ebenfalls ein Konzentrationsgradient mit den Grenzen  $C_{A(s)}$  und  $C_{A(c)}$  aus.  $C_{A(c)}$  beschreibt hierbei die Konzentration der gasförmigen Komponente  $A$  im unreaktierten Kern des Feststoffes und wird als Null angenommen.

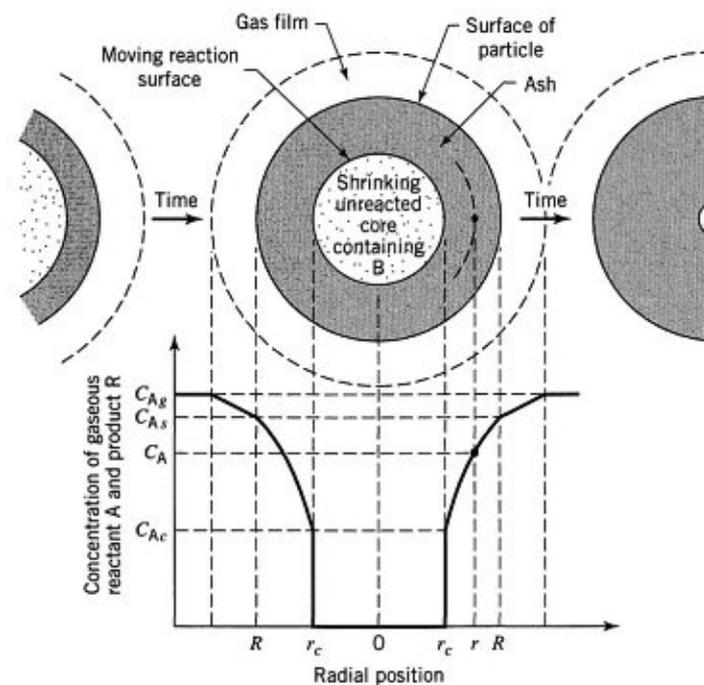


Abbildung 2.9: Darstellung des Konzentrationsverlaufes der Reaktanden und Produkte beim USCM für die Reaktion  $A(g) + b B(s) = \text{Produkt}(s)$ . Aus Levenspiel 1999 - Chemical reaction engineering [40, S. 570]

Jeder der fünf nach Yagi und Kunii beschriebenen Schritte hat seine eigene Kinetik und dadurch einen gewissen Einfluss auf die Gesamtreaktionsrate. Es sind jedoch nicht immer alle fünf Schritte relevant und deshalb können, je nach untersuchtem Reaktionssystem, manche Schritte vernachlässigt werden. Darüber hinaus ist es üblich jenen Schritt, der die Reaktionsrate am stärksten limitiert, als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu bezeichnen. Wenn die Reaktion des Feststoffes der langsamste Schritt ist, dann liegt kinetische Kontrolle (engl. *kinetic regime*) vor. Ist jedoch die Reaktionsrate am meisten durch einen Diffusionsprozess limitiert, so liegt Diffusionskontrolle (engl. *diffusive regime*)

vor. Sind sowohl die chemische Kinetik als auch der diffusive Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend, so herrscht gemischte Kontrolle (engl. *mixed regime*) vor. [42]

Das USCM wird mathematisch meist für sphärische Partikel beziehungsweise Probenkörper dargestellt. [35] [40] Für zylinderförmige Probenkörper – wie in dieser Arbeit verwendet – haben Moon et. al in „*Derivation of Shrinking Core Model for Finite Cylinder*“ [43] das USCM hergeleitet. Aus dieser Arbeit werden hier nun die wichtigsten Zusammenhänge und Formeln dargestellt.

In Abbildung 2.10 ist schematisch ein zylindrischer Probenkörper im Laufe einer Reaktion, die mittels des USCM beschrieben werden kann, dargestellt. Hieran können die wichtigsten Größen zur Beschreibung des reagierten und unreaktierten Teils des Zylinders gezeigt werden.  $R$  ist der Abstand zwischen der Zylinderachse und der Oberfläche der Probe, und  $r$  gibt den Abstand zwischen der Zylinderachse und der Oberfläche des unreaktierten Kerns an.  $L$  und  $l$  geben den Abstand von der Zylindermitte zur Oberfläche des Zylinders und zur Oberfläche des unreaktierten Kerns an.

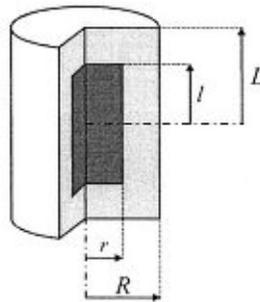


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines endlichen Zylinders mit unreaktiertem Kern und den wichtigsten Größen zur Beschreibung des reagierten und unreaktierten Teils. Aus Moon, Sahajwalla 2001 - *Derivation of Shrinking Core Model for Finite Cylinder* [43, S. 3]

Beim USCM korreliert die Position der Reaktionsfront mit dem Umsatz  $X$  der Feststoffkomponente  $B$  (hier Kohlenstoff). Für eine zylindrische Probenform ist dieser Zusammenhang in Formel (8) dargestellt [42]:

$$X_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 \quad (8)$$

Um die mathematische Herleitung zu vereinfachen, kann zunächst überlegt werden, ob alle fünf Schritte nach Yagi und Kunii relevant sind. In dieser Arbeit kann die Diffusion des

gasförmigen Reaktanden durch den, den Probenkörper umgebenden Gasfilm vernachlässigt werden (Schritt 1 und 5), denn die auszuwertenden Versuche werden in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt, wodurch eine gleichmäßige Atmosphäre - auch um die Probe - angenommen werden kann. Zusätzlich kann bei der Bildung einer nicht porösen Produktschicht davon ausgegangen werden, dass der Widerstand für die Gaspartikel in dieser Phase weitaus höher ist als der Widerstand von der Gasfilmschicht und daher kann letzterer definitiv vernachlässigt werden. [40, S. 583]

Zudem wird die Rückdiffusion des gasförmigen Produkts ( $\text{CO}_2$ ), die durch Schritt (4) beschrieben wird, nicht berücksichtigt. Dadurch wird in dieser Arbeit angenommen, dass der Diffusionsprozess nur von dem Konzentrationsgradienten, der sich zwischen der Konzentration an der Probenoberfläche  $C_{A(g)}$  (entspricht der Gaskonzentration in dem Wirbelschichtreaktor) und der Konzentration des gasförmigen Reaktanden an der Reaktionsfront des unreaktierten Kerns ( $C_{A(c)} = 0$ ) ausbildet, abhängt.

Somit werden nur die Widerstände, die sich durch die Diffusion durch die Produktschicht und durch die chemische Reaktion ergeben, berücksichtigt; daher wird davon ausgegangen, dass ein *Mixed Regime* vorliegt. Die Reaktionsrate nach Moon et al. für eine Reaktion, bei der diese beiden Widerstände maßgebend sind, ist wie folgt gegeben [43]:

$$-\frac{dN_B}{dt} = \frac{c_{A(g)} - c_{A(g)}^{eq}}{\frac{1}{b \cdot k_c \cdot A_{Kern}} + \left( \frac{-g(r)}{2 \cdot \pi \cdot b \cdot D_e} \right)} \quad (9)$$

hierin ist  $dN_B/dt$  die molare Flussrate des festen Eduktes  $B$  (Kohlenstoff),  $c_{A(g)}$  und  $c_{A(g)}^{eq}$  sind die Gaskonzentration  $A$  (Sauerstoff) in der Bulkphase und im Gleichgewicht an der Reaktionsfront und  $b$  ist der stöchiometrische Faktor des festen Eduktes  $B$ . Bei der untersuchten Reaktion:  $\text{O}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO}_2$  ist  $b$  daher 1. Der linke Teil des Nenners in Formel (9) repräsentiert den Einfluss der chemischen Reaktivität auf die Gesamtreaktionsrate, wobei  $k_c$  die chemische Reaktionskonstante und  $A_{Kern}$  die Oberfläche des unreaktierten Kerns angibt. Der rechte Teil des Nenners in Formel (9) stellt den Einfluss der Diffusion durch die Asche-/Produktschicht auf die Gesamtreaktionsrate dar. Hierbei ist  $D_e$  der effektive Diffusionskoeffizient von Sauerstoff, und  $g(r)$  gibt den Konzentrationsverlauf von Sauerstoff von der Partikeloberfläche zum unreaktierten Kern an.

Die Konzentration  $c_{A(g)}^{eq}$  kann im Falle einer irreversiblen Reaktion – wie bei der in dieser Arbeit untersuchten Verbrennungsreaktion - als Null angenommen werden. [43]

Dadurch und durch die Darstellung des Massenstroms des Eduktes  $B$  in Abhängigkeit vom Radius, ergibt sich durch Einsetzen in Formel (9) folgende Gleichung [43]:

$$-\left(\left(\frac{1}{b \cdot k_c \cdot A_{Kern}}\right) + \left(\frac{-g(r)}{2 \cdot \pi \cdot b \cdot D_e}\right)\right) \cdot A_{Kern} \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{b \cdot c_{A(g)}}{\rho_B} \quad (10)$$

hierbei ist  $\rho_B$  die molare Dichte von  $B$  im Feststoff.

Durch Einsetzen der Formel zur Berechnung der Zylinderoberfläche:  $2 \cdot \pi \cdot (r^2 + r \cdot l)$  in  $A_{Kern}$  und Integration von Formel (10) mit Hilfe der integralen Form  $h(r)$  von  $g(r)$  wird folgender Ausdruck erhalten [43]:

$$\frac{1}{k_c} \cdot (R - r) + \frac{1}{D_e} \cdot h(r) = \frac{b \cdot c_{A(g)}}{\rho_B} \cdot t \quad (11)$$

Durch Umformung von Formel (11) und anschließender Zusammenfassung einiger Größen in die Variablen  $\alpha$  und  $\beta$  ist folgende Geradengleichung zu erkennen:

$$\alpha \cdot t = \frac{1}{D_e} \cdot \beta + \frac{1}{k_c} \quad (12)$$

$$\alpha = \frac{b \cdot c_{A(g)}}{\rho_B \cdot (R - r)} \quad \beta = \frac{h(r)}{R - r}$$

Der Radius  $r$  ist hierbei durch den Zusammenhang mit dem Umsatz  $X_B$  (Formel (8)) zu jedem Zeitpunkt  $t$  bekannt. Durch Auftragen von  $\alpha \cdot t$  gegen  $\beta$  in einem sogenannten *Mixed-regime*-Diagramm wird – falls die experimentellen Daten mit dem USCM modellierbar sind – ein linearer Zusammenhang ermittelt, aus dessen Steigung und Achsenabschnitt der Kehrwert des effektiven Diffusionskoeffizienten und der Kehrwert der chemischen Reaktionskonstante ablesbar sind. [44]

Damit das USCM zur Beschreibung von Versuchsdaten erfüllt wird, müssen die molare Dichte  $\rho_B$  im unreaktierten Kern, der effektive Diffusionskoeffizient  $D_e$  in der Produktschicht und die chemische Reaktionskonstante  $k_c$  konstant bleiben [28], vorausgesetzt die Temperatur  $T$  und die Konzentration  $c_{A(g)}$  werden während des Versuches konstant gehalten und die Reaktionsfront zwischen dem unreaktierten Kern und der Asche-/Produktschicht ist genau abgegrenzt und nicht diffus. [40, S. 581]

So wie in Abschnitt 2.3 erläutert, wird die Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionskonstante  $k_c(T)$  mittels eines Arrhenius-Zusammenhangs beschrieben, wobei  $k_0$  der Stoßfaktor,  $E_A$  die chemische Aktivierungsenergie,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur sind (siehe Formel (13)).

$$k_c(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (13)$$

## 2.4 Diffusion

Die Diffusion zählt zu den Transportprozessen, da sich hierbei Materie von einem Ort zu einem anderen bewegt. Es liegt somit ein Teilchenfluss  $J_i$  vor, der die Anzahl einer Teilchenart  $i$ , die in einer bestimmten Zeiteinheit durch eine Fläche senkrecht zur Transportrichtung wandert, angibt. [45, S. 757] Die Grundannahme beim USCM für die Diffusion in der Produktschicht ist das erste Fick'sche Gesetz. [40, S. 574] Dieses besagt, dass die treibende Kraft für die Diffusion eines Stoffes  $i$  ein Konzentrationsgradient  $dC_i/dx$  ebenjenes Stoffes ist. Das erste Fick'sche Diffusionsgesetz beschreibt die Proportionalität zwischen dem Diffusionsstrom und dem Konzentrationsunterschied mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten  $D$ , wobei dieser eine „von der Natur der Substanzen abhängige Konstante“ ist [46, S. 66]:

$$J_i = -D \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (14)$$

Das Fick'sche Gesetz in Formel (14) wurde für die Diffusion in wässriger Lösung formuliert. Bei der Diffusion in porösen Medien ist es üblich, die Proportionalitätskonstante als den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_e$ , der oftmals den Einfluss der Porosität und Tortuosität des Feststoffes auf die Diffusion beinhaltet, anzugeben. [47] Der (effektive) Diffusionskoeffizient ist temperaturabhängig, aber ansonsten für das jeweilige Medium eine Konstante, das heißt der Konzentrationsgradient sollte keinen Einfluss auf die Proportionalitätskonstante haben. Deshalb sollten Versuche im Wirbelschichtreaktor mit identen Proben bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken aber gleichbleibender Temperatur denselben Diffusionskoeffizienten liefern. [28]

Die Schwierigkeit ist jedoch bei heterogenen Reaktionssystemen den effektiven Diffusionskoeffizienten rechnerisch im Vorhinein zu ermitteln, da hierfür eine experimentelle Ermittlung der Porenstruktur notwendig ist. [35, S. 248] Denn die durch die Reaktion entstehende Asche-/Produktschicht ist porös und bei porösen Medien sind zwei Arten von Diffusionsmechanismen relevant. Einerseits die molekulare Diffusion und andererseits die Knudsen-Diffusion. Während bei der molekularen Diffusion hauptsächlich molekulare Stöße der Gasmoleküle untereinander einen Stofftransport bewirken, sind bei der Knudsen-Diffusion hauptsächlich Wandstöße mit anschließender Sorption und Reflexion in zufällige Richtungen ausschlaggebend für den Stofftransport. [35, S. 248]

Mittels der Porengröße und der mittleren freien Weglänge kann abgeschätzt werden, welcher der beiden Diffusionsmechanismen in verschiedenen porösen Medien auftritt. Die mittlere freie Weglänge ist ein Begriff der kinetischen Gastheorie und gibt an, welche Distanz ein Teilchen in einem bestimmten Material im Mittel zurücklegt, bevor es zu einem Zusammenstoß mit einem anderen Teilchen kommt. Berechnet wird die mittlere freie Weglänge  $\bar{\lambda}$  wie folgt:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \pi \cdot \sigma^2} \quad (15)$$

hierbei gibt  $n$  die Teilchendichte und  $\sigma$  den Kollisionsdurchmesser an. Eine gängige Faustregel ist, dass der durchschnittliche Porenradius im Material mehr als zehnmals so groß wie die mittlere freie Weglänge sein muss, damit die molekulare Diffusion, welche auch in der Bulkphase vorherrscht, überwiegt. Ist jedoch die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Spezies mehr als zehnmals so groß wie der durchschnittliche Porendurchmesser, so überwiegt die Knudsen-Diffusion. Falls die mittlere freie Weglänge und der Porendurchmesser in derselben Größenordnung liegen, so müssen beide Mechanismen berücksichtigt werden. [48, S. 109]

Diese Kombination der molekularen Diffusion und Knudsen Diffusion zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten in porösen Materialien wird häufig in der Literatur angewendet. Meistens werden hierfür vereinfachte Modelle verwendet, die die Porosität, Tortuosität und andere geometrische Faktoren berücksichtigen, um den effektiven Diffusionskoeffizienten zu modellieren. [49–51] Im Gegensatz dazu gibt es jedoch auch einige Arbeiten, die ein exponentielles Wachstum des effektiven Diffusionskoeffizienten nach dem Arrhenius Gesetz beschreiben. [52] [53] Auch in der Veröffentlichung von Wesenauer et. al [28], welche Ziegelproben vom selben Industriepartner für die experimentelle Bestimmung verwendete, wurde die Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizient  $D_e(T)$  mittels eines Arrhenius-Zusammenhangs modelliert. Deshalb wird auch in dieser Arbeit nur dieser Zusammenhang mathematisch in Formel (16) dargestellt.

$$D_e(T) = D_0 \cdot e^{-\frac{E_{A,diff}}{RT}} \quad (16)$$

In Formel (16) ist  $D_0$  der präexponentielle Faktor,  $E_{A,diff}$  die Aktivierungsenergie für die Diffusion,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur.

## 2.5 Beschreibung poröser Feststoffe

Da die Porosität der Ziegelproben die Diffusion, wie in Abschnitt 2.4 erläutert, beeinflusst, werden in diesem Abschnitt die wichtigsten Begriffe und Grundlagen zur Beschreibung von porösen Feststoffen aus der Richtlinie [54] der *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* zusammengefasst und erklärt.

Poröse Feststoffe sind Feststoffe mit Hohl- und Zwischenräumen sowie Kanälen. Diese Bereiche im Feststoff werden als Poren bezeichnet. In Abbildung 2.11 sind die verschiedenen Arten von Poren grafisch dargestellt. Pore (a) ist eine geschlossene Pore, welche makroskopische Größen wie Rohdichte, mechanische Festigkeit und Wärmeleitfähigkeit beeinflusst, aber nicht bei Gasdiffusion oder Gasadsorption mitwirkt.

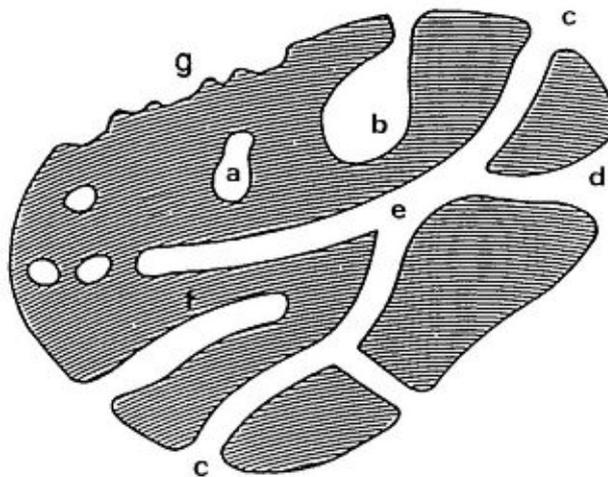


Abbildung 2.11: Grafische Darstellung der verschiedenen Porenarten in porösen Feststoffen gemäß IUPAC-Richtlinie. Aus Rouquerol et al. - Recommendations for the characterization of porous solids [54, S. 1743]

Poren (b) und (f) sind offene Poren, wobei nur ein Ende offen ist, weshalb sie als *blinde* beziehungsweise *dead-end* Poren bezeichnet werden. Poren (c), (d) und (e) sind ebenfalls offene Poren, aber in diesem Fall mit mehreren offenen Enden. In Abbildung 2.11 stellt (g) keine Pore, sondern die Rauigkeit der Oberfläche dar.

Neben der Einteilung der Poren in offene und geschlossene Poren werden die Poren häufig auch nach ihrer Größe klassifiziert. Als Mikroporen werden jene Poren bezeichnet, welche einen Durchmesser kleiner als 2 nm aufweisen. Mesoporen haben einen Durchmesser zwischen 2 und 50 nm und Makroporen sind alle Poren mit einem Durchmesser größer als 50 nm.

Bei der Dichte von porösen Feststoffen wird zwischen der Rein-, Schein- und Rohdichte unterschieden. Die Reindichte (engl. *true density*) ist die Dichte des Materials ohne Poren und sonstigen Leerräumen. Die Scheindichte (engl.: *apparent density*) ist die Dichte des Materials inklusive geschlossener und unzugänglicher Poren. Die Rohdichte (engl.: *bulk density*) ist die Dichte des Materials inklusive aller Poren und sonstiger Leerräume im Material.

Die Porosität  $\varepsilon$  gibt das Verhältnis zwischen dem Gesamtporenvolumen im Feststoff und dem scheinbaren Volumen des Feststoffes an.

Die Porengröße in Feststoffen wird meist mittels Porengrößenverteilungen quantifiziert. Hierbei werden bei einem repräsentativen Teil der Probe alle Porendurchmesser, alle Porenfläche im Anschnitt oder alle Porenvolumina gemessen und als Häufigkeits- oder Summenverteilung dargestellt. [55]

## 3 Messmethoden und Messgeräte

### 3.1 Reaktivitätsbestimmungen

#### 3.1.1 Probenvorbereitung

Bei Verbrennungsreaktionen werden – wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben – zunächst die flüchtigen Bestandteile der Brennstoffe freigesetzt und verbrannt. Diese im Vergleich zur Verbrennung des fixierten Kohlenstoffs schnell freiwerdende Menge an CO<sub>2</sub> würde bei der Modellierung der Verbrennung des fixierten Kohlenstoffs im Ziegelkörper mittels des USCM stören. Um den Einfluss der flüchtigen Kohlenstoffverbindungen auf die CO<sub>2</sub>-Entwicklung während der Versuche zu minimieren, sind deshalb die zu untersuchenden Proben zunächst einer Probenvorbereitung zu unterziehen.

Bei der Probenvorbereitung wird in dieser Arbeit in Anlehnung an die Norm DIN 51720:2001-03 „*Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen*“ vorgegangen. Hierzu werden Tiegel mit Deckeln benötigt, bei denen der horizontale Spalt zwischen Deckel und Gefäß nicht größer als 0,5 mm ist. [56, S. 4] Die vorzubereitenden Proben müssen in den mit Deckeln versehenen Tiegeln erhitzt werden, um die flüchtigen Bestandteile der Proben freizusetzen, ohne dass hierbei Sauerstoff zu den Proben gelangt. Für die Erhitzung der Proben wird in dieser Arbeit ein elektrisch beheizter Muffelofen (Modell *Nabertherm* mit *Controller B 180*) eingesetzt.

#### 3.1.2 Stationärer Wirbelschichtreaktor (FRU)

Alle Experimente zur Bestimmung der Stofftransportparameter und der chemischen Kinetik werden in einem stationären Wirbelschichtreaktor der TU Wien durchgeführt. Stationär bedeutet hierbei, dass das Bettmaterial im Brennraum verbleibt und nicht zirkulierend geführt wird. Die Versuchsanlage wird auch *Formation Rate Unit* (FRU) genannt; ein Schema sowie Fotos der Apparatur sind in Abbildung 3.1 zu sehen.

Bei einer Wirbelschicht wird das Bettmaterial, das auf einem porösen Boden aufliegt, mit einem Gas von unten nach oben durchströmt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases muss so hoch sein, dass der Reibungsdruckverlust der Strömung dem Gewicht der Bettmaterialpartikel gleicht. Dadurch bewegen sich die Partikel des Bettmaterials ungeordnet und schweben, das heißt sie werden durcheinandergewirbelt. Mit steigender

Strömungsgeschwindigkeit des Gases steigt auch die Höhe der Wirbelschicht (Bettextension). Gleich die Strömungsgeschwindigkeit der Sinkgeschwindigkeit der Einzelpartikel, so kommt es zum Austrag des Bettmaterials. Somit sind die Grenzen der Wirbelschicht einerseits der Lockerungspunkt (bei Erreichung der Lockerungsgeschwindigkeit) und andererseits der Austragspunkt (bei Erreichung der Austragsgeschwindigkeit). [57, S. 138]

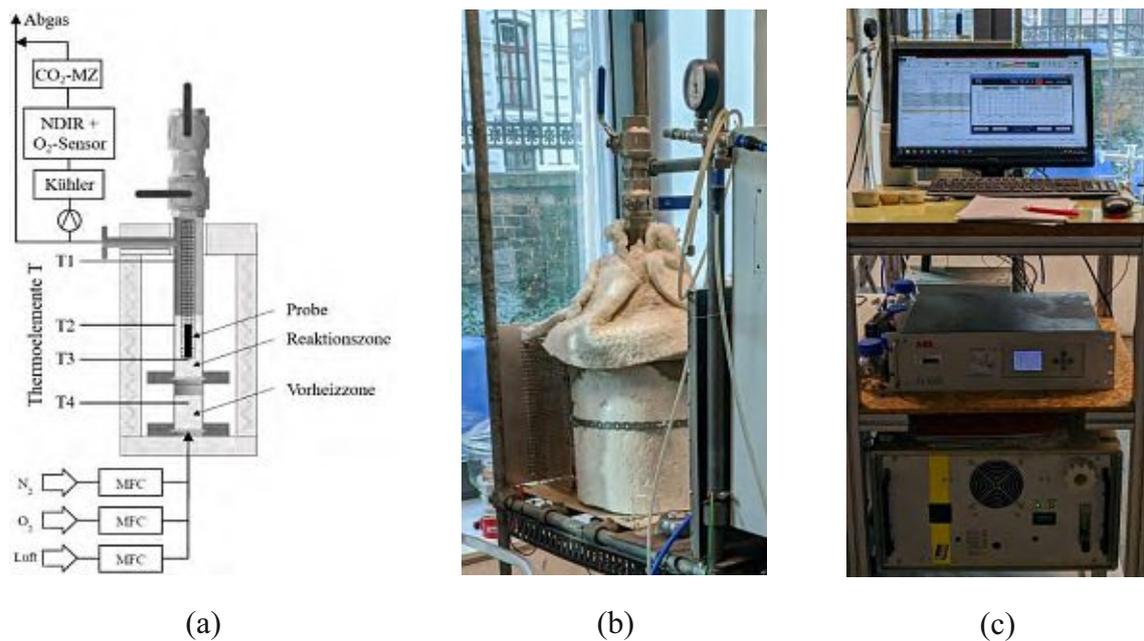


Abbildung 3.1: (a): Schematische Darstellung der FRU adaptiert aus Wesenauer et al. [28, S. 4] (b) und (c): Fotos von der Apparatur und den Analysegeräten von außen.

### 3.1.2.1 Vorheiz- und Reaktionszone

Bei der verwendeten Wirbelschichtapparatur wird Quarzsand - mit einer Partikelgrößenverteilung von 0,4 - 0,8 mm - als Bettmaterial sowohl in der Vorheiz- als auch in der Reaktionszone (siehe Abbildung 3.1) eingesetzt. Die Vorheiz- und Reaktionszone sind durch eine Glasfritte voneinander getrennt. Das Brennrrohr, bestehend aus Edelstahl, wird elektrisch beheizt und hat einen Durchmesser von 36 mm und eine Länge von 300 mm. Das gesamte System ist durch einen Dämmmantel und Glaswolle gedämmt (siehe Abbildung 3.1).

### 3.1.2.2 Temperaturüberwachung

Ein Thermoelement ist „ein Paar metallischer Leiter aus unterschiedlichem Material, die an einem Ende verbunden und somit Teil einer Anordnung sind, die auf Grund des thermoelektrischen Effekts zur Temperaturmessung geeignet sind“. [58, S. 6] Thermoelemente vom Typ K (positiver Leiter: NiCr und negativer Leiter: Ni) haben einen Messbereich von etwa -40 bis 1200 °C. [58, S. 14] Dieser Messbereich ist für die Experimente, zur Untersuchung der Verbrennung des fixierten Kohlenstoffs innerhalb der Ziegelmatrix gut geeignet, weshalb die Temperaturüberwachung über vier Thermoelemente des Typ K erfolgt. Hierbei ist das Thermoelement 3 (siehe Abbildung 3.1) exakt an der Unterseite der Probe positioniert und kann daher zur Temperatursteuerung verwendet werden.

### 3.1.2.3 Probeneintrag

Probenkörper können in die FRU über ein Schleusensystem bestehend aus zwei Kugelhähnen eingebracht werden (sichtbar im oberen Teil der Abbildung 3.1). Dadurch ist der Wirbelschichtreaktor beim Probeneintrag immer gegenüber der Umgebung abgeschlossen. Wird das zweite Kugelventil geöffnet, so fällt der Probenzylinder in die Reaktionszone. Dort befindet sich ein Probenkäfig, welcher aus einem Edelstahlnetz (Netzlochgröße: ca. 10 mm) gefertigt ist. Dieser Probenkäfig ermöglicht sowohl die Fixierung der Probe in einer optimalen Position im wirbelnden Quarzsandbett als auch eine einfache Entfernung der Probe nach dem Versuchsende.

### 3.1.2.4 Gasregulierung

Die Flussraten der Gase (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Druckluft), welche den Reaktor von unten nach oben durchströmen, werden mittels Massflow Controllern (MFC) geregelt. Die MFCs werden für die jeweiligen Gase regelmäßig mittels eines Referenz-Durchflussmessgeräts (*Bios Definer 220*) kalibriert.

Die verwendeten MFCs der Marke *Bronkhorst* und *Bürkert* arbeiten hierbei nach dem kalorimetrischen (thermischen) Prinzip, das heißt sie bestehen im Wesentlichen aus einem Heizelement und einem Temperaturfühler. [59, S. 10] Das Heizelement wird durch Zuführung von elektrischer Energie konstant beheizt, und es stellt sich ein bestimmter Temperaturunterschied zum Temperaturfühler ein. Umströmt der eingestellte Gasstrom das Heizelement und den Temperaturfühler, so wird dem Heizelement Wärme entzogen. Um den Temperaturunterschied zum Temperaturfühler konstant zu halten, muss weitere elektrische Energie zugeführt werden. Der erforderliche Heizstrom zur Aufrechterhaltung

der Temperaturdifferenz zwischen Heizelement und Temperaturfühler ist dem Massenstrom des Gases direkt proportional. [60]

### 3.1.2.5 Abgasanalyse

Ein Teil des entstehenden Abgases wird über einen Kühler zu den Gasanalysatoren geführt (siehe Abbildung 3.1). Der Kühler kühlt das Gas hierbei auf 5 °C, um etwaig vorhandenes Wasser zu kondensieren. Das gekühlte Gas wird zum kontinuierlichen Gasanalysator *EL3020* der Firma *ABB* weitergeleitet. Dies ist ein Gasanalysator, der die Gaskonzentrationen von CO<sub>2</sub> (Messbereich: 0 - 20 vol%) und CO (Messbereich: 0 – 10000 ppm) mit nicht-dispersiven Infrarotsensoren (NDIR - in dem Fall Ultrarot Absorptions-Schreiber *URAS26*) und die O<sub>2</sub>-Konzentration mittels elektrochemischer Sauerstoffmessung misst. Die Kalibration des *ABB*-Messgerätes erfolgt automatisch durch eingebaute Kalibrierküvetten.

Das Prinzip, auf dem NDIR-Analysatoren beruhen, ist, dass Gasmoleküle Infrarotstrahlung bei einer bestimmten Wellenlänge absorbieren. Hierfür wird das Messgas in die Messküvetten - für jedes zu analysierende Gas gibt es eine Messküvette - geführt und mit einem Filter die passende Wellenlänge der polychromatischen Strahlungsquelle für das jeweilige Gas auf die Küvette gelenkt. Mittels des Lambert-Beer'schen Gesetzes kann dann durch die gemessene Absorption auf die Konzentration des Gases rückgerechnet werden.

Für die elektrochemische Sauerstoffmessung ist eine sauerstoffsensitive Kathode, eine Anode, ein Elektrolyt, eine Diffusionsmembran sowie ein Gehäuse, in welchem sich alle Komponenten und die elektrischen Anschlüsse befinden, notwendig. Das sauerstoffbeladene Messgas diffundiert durch die Membran in die dünne Elektrolytschicht. An der Kathode kommt es zur Reduktion des Sauerstoffs und gleichzeitig erfolgt eine Oxidation an der Anode. Der hierdurch entstehende Elektronenstrom ist zur Sauerstoffkonzentration im Messgas proportional. [61]

Für niedrige CO<sub>2</sub>-Konzentrationen ist nach dem ersten NDIR-Gasanalysator noch eine zweite CO<sub>2</sub>-Messzelle (*CO<sub>2</sub> Engine® K30 FR*, Messbereich: 0 – 5000 ppm), die ebenfalls nach dem NDIR-Prinzip arbeitet, in die Versuchsanordnung eingebaut. In Abbildung 3.2 ist links der Sensor und rechts der Sensor inklusive Verkabelung in der gebauten Messzelle zu sehen. Die Kalibration dieser CO<sub>2</sub>-Messzelle erfolgt regelmäßig durch manuelle Zweipunkt-Kalibration. Hierbei wird 0 ppm mit reinem Stickstoff eingestellt und 410 ppm mit Kompressorluft.



Abbildung 3.2: Links ist schematisch der CO<sub>2</sub>-Sensor dargestellt [62] und rechts ist ein Foto des Sensors inklusive Verkabelung in der fertigen Messzelle.

Die Abgasanalyse liefert für die Auswertung der Versuche die relevanten Daten, da mittels der gemessenen Konzentrationen an Produkten eine Massenbilanz zum Zeitpunkt  $t$  für das betrachtete Element  $i$  – in diesem Fall Kohlenstoff – aufgestellt werden kann:

$$\dot{m}_i(t) = Q \cdot \frac{M_i}{V_m} \cdot \sum c_{i,j}(t) \quad (17)$$

hierbei ist  $Q$  der eingestellte Gasstrom durch die FRU,  $M_i$  die molare Masse des Elements  $i$ ,  $V_m$  das molare Volumen eines idealen Gases bei Normalbedingungen und  $c_{i,j}$  sind die Konzentrationen von den  $j$  Produkten im Abgas, die das Element  $i$  enthalten. [63]

Die Reaktionsrate  $dX/dt$  kann mittels Formel (17) und der Ausgangsmasse des Elements  $i$  in der zu untersuchenden Probe  $m_{i,0}$  berechnet werden (siehe Formel (18)).

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\dot{m}_i(t)}{m_{i,0}} \quad (18)$$

Durch Integration der Reaktionsrate (Formel (18)) kann der Umsatz eines Elementes  $i$  in Abhängigkeit vom Zeitpunkt  $\tau$  bestimmt werden (siehe Formel (19)).

$$X_i = \int_0^{\tau} \frac{\partial X}{\partial t} \cdot dt \quad (19)$$

Mit Hilfe der aus Formel (19) zu jedem Messzeitpunkt  $\tau$  berechneten Umsätze, können in weiterer Folge die Versuche nach dem USCM - wie bereits in Abschnitt 2.3.1 formelmäßig dargestellt - ausgewertet werden.

### 3.1.2.6 Steuerung der FRU

Die Steuerung aller Komponenten (Massendurchflussregler, elektrische Heizung, Thermoelemente und Gasanalysatoren) der FRU erfolgt über eine 12-bit speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) der Marke *B&R* mit dem Modellnamen *System X20*.

## 3.2 Probencharakterisierung

### 3.2.1 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts

Da in dieser Arbeit die Verbrennung des fixierten organischen Kohlenstoffs innerhalb der Ziegelmatrix untersucht wird, ist für die Umsatzberechnungen der organische Kohlenstoffgehalt der zu untersuchenden Proben ausschlaggebend. Der gesamte Kohlenstoffgehalt einer Probe (*TC - total carbon*) setzt sich aus dem organischen Kohlenstoffgehalt (*TOC - total organic carbon*) und dem anorganischen Kohlenstoffgehalt (*TIC - total inorganic carbon*) zusammen. Zur Bestimmung des TOC der Ziegelproben wird in dieser Arbeit der indirekte Weg über die Bestimmung des TC und TIC mit anschließender Differenzbildung gewählt (siehe Formel (20)).

$$TOC = TC - TIC \quad (20)$$

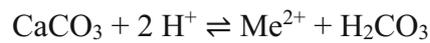
#### 3.2.1.1 TC-Bestimmung

Der gesamte Kohlenstoffgehalt der Ziegelproben kann durch Ausbrennen der Proben in der FRU (siehe Abschnitt 3.1.2) ermittelt werden. Hierbei wird sowohl der gesamte organische als auch der gesamte anorganische Kohlenstoff vollständig umgesetzt. Dies ist erkennbar daran, dass am Ende eines Versuches kein  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Signal mehr in der Abgasanalyse messbar ist. Mittels einer Kohlenstoff-Massenbilanz über das gemessene Abgas kann in weiterer Folge der TC der Proben bestimmt werden. Bei der Massenbilanz für Kohlenstoff wird nach der in Abschnitt 3.1.2.5 beschriebenen Formel (17) vorgegangen, wobei  $c_{i,j}$  die

Konzentrationen an  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  im Abgas sind. Werden nun die aus Formel (17) erhaltenen Werte mit der jeweiligen Zeiteinheit multipliziert und die Produkte über den gesamten Ausbrandversuch summiert, so ergibt sich der gesamte Kohlenstoffgehalt der Probe.

### 3.2.1.2 TIC-Bestimmung

Der anorganische Kohlenstoffgehalt der Proben kann mittels eines sogenannten Scheibler-Geräts in Anlehnung an die Norm DIN 10693:2014-06 „*Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Carbonatgehaltes - Volumetrisches Verfahren*“ bestimmt werden. Das Grundprinzip hierbei ist, dass einer Probe Salzsäure zugesetzt wird und dadurch die Carbonate nach den Reaktionsgleichungen:



aufgelöst werden. [64, S. 4] Das freigesetzte Volumen an Kohlenstoffdioxid  $V_{\text{CO}_2}$  kann mittels der Wassersäule des Scheibler-Geräts (siehe Abbildung 3.3) abgelesen werden.

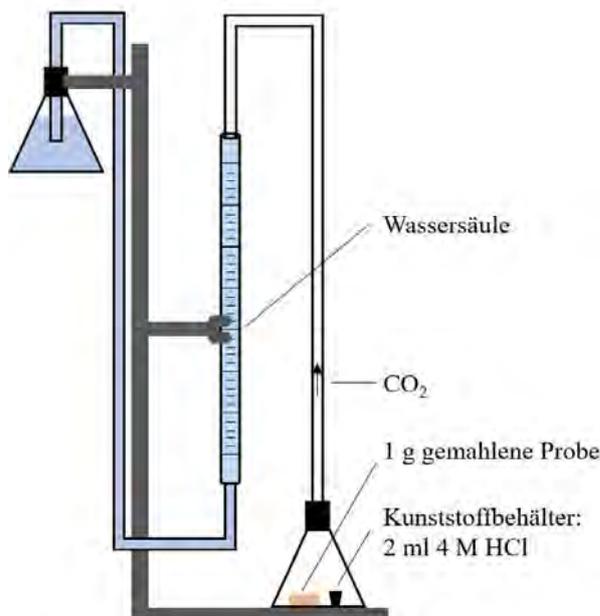


Abbildung 3.3: Schema (li.) und Foto (re.) des verwendeten Scheibler-Geräts zur Bestimmung des TIC der Proben.

Mit dem Volumen  $V_{CO_2}$  in Liter, der als 1,98 g/l [65] angenommenen Dichte  $\rho_{CO_2}$  von  $CO_2$  und den Molmassen von Calciumcarbonat  $M_{CaCO_3}$  und Kohlenstoffdioxid  $M_{CO_2}$  erfolgt die Berechnung der Masse an  $CaCO_3$  in der Probe  $m_{CaCO_3}$  nach Formel (21).

$$m_{CaCO_3} = V_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2} \cdot \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \quad (21)$$

Mit dem relativen Anteil  $w_{CaCO_3}$  an  $CaCO_3$  in der Probe kann nun der TIC der Proben nach Formel (22) berechnet werden.

$$TIC = w_{CaCO_3} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{CaCO_3}} \quad (22)$$

Die Genauigkeit der verwendeten Apparatur wird regelmäßig mit reinem  $CaCO_3$ -Pulver überprüft. Die mit dieser Apparatur ermittelten Werte für  $m_{CaCO_3}$  weichen durchschnittlich um  $\pm 0,68\%$  von den tatsächlichen Werten ab.

### 3.2.2 Porositätsbestimmungen

Beim Brennen von reinem Ton (Ziegelprobe ohne Porosierungsstoff) entstehen durch die Zersetzung von Kalkstein  $CaCO_3$  und Dolomitstein  $CaMg(CO_3)_2$  sowie durch die Partikelanordnung Poren im Mikrometermaßstab. Beim Brennen von Tonproben mit Porosierungsstoffen entstehen zusätzlich noch Poren im Millimetermaßstab. [66] [67] Da bei allen in dieser Arbeit zu untersuchenden Ziegelproben derselbe Ton in gleicher Vorgehensweise verarbeitet wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Grundporosität (Porosität einer reinen Tonprobe) von allen Proben gleich ist und nur die zusätzliche Porosität (Grobporosität  $\varepsilon_{PoM}$ ), welche durch die Porosierungsmittel entsteht, voneinander abweicht. Die Grundporosität kann durch Analyse einer Probe bestehend aus reinem (ohne Porosierungsmittel) bei 850 °C ausgebranntem Ton mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt werden. Die hierbei erhaltenen Werte bilden die Grundlage zur Berechnung der Gesamtporositäten der Proben mit Porosierungsstoffen, da bei Poren im Millimetermaßstab die Quecksilberporosimetrie typischerweise nicht als Analysenmethode angewendet werden kann. [68, S. 12]

#### 3.2.2.1 Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie ist ein Standardverfahren zur Porengrößenanalyse im Meso- und Makroporenbereich von verschiedenen Materialien, insbesondere auch bei Baustoffen wie Ziegeln. [66] [68, S. 12] Das Grundprinzip der Quecksilberporosimetrie ist, dass

Quecksilber eine nicht-benetzende Flüssigkeit ist. Das bedeutet, dass der Kontaktwinkel  $\delta$  zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Oberfläche des zu untersuchenden Festkörpers mehr als  $90^\circ$  beträgt.

In Abbildung 3.4 ist der Unterschied zwischen benetzenden und nicht-benetzenden Flüssigkeiten grafisch dargestellt.

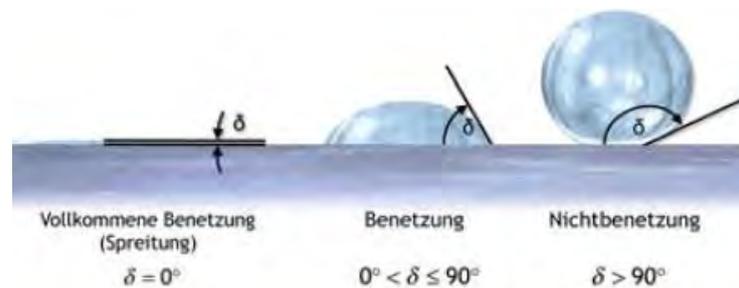


Abbildung 3.4: Grafische Darstellung des Unterschieds zwischen benetzenden und nicht-benetzenden Flüssigkeiten. Bei Hg ist der Kontaktwinkel  $\delta$  größer als  $90^\circ$ . Aus Welsch et al. - Materie [69, S. 325]

Da Quecksilber nicht-benetzend wirkt, muss es unter Druck in die Poren des zu untersuchenden Feststoffes gepresst werden. Wird der aufgewendete hydrostatische Druck erhöht, so kann das Quecksilber in Poren mit immer kleinerer Porenweite eindringen. Somit ist der eingesetzte Druck  $p$  zu dem Porendurchmesser  $d_p$  umgekehrt proportional. Der Porendurchmesser kann unter der Annahme von zylindrischen Poren (wird in der Literatur für Ziegel angewandt [66]) über die Washburn-Gleichung (Formel (23)) berechnet werden.

$$d_p = \frac{-4 \cdot \gamma \cdot \cos \delta}{p} \quad (23)$$

Hierin steht  $\gamma$  für die Oberflächenspannung des Quecksilbers. Diese hängt vom Probenmaterial ab; wenn sie nicht bekannt ist, kann sie laut DIN 15901-1 als  $0,48 \text{ N/m}$  [68, S. 18] angenommen werden. Auch der Kontaktwinkel kann im Einklang mit DIN 15901-1 als  $140^\circ$  [68, S. 18] angenommen werden. Das kumulative Volumen der erreichbaren Poren mit einem Durchmesser größer gleich  $d_p$  kann durch das in die Probe gepresste Volumen an Quecksilber beim Druck  $p$  erhalten werden. [68, S. 12]

Die Quecksilberporosimetriemessung in dieser Arbeit wird mit zwei separaten Porosimetern am Institut für Werkstofftechnologie, Bauphysik und Bauökologie der TU Wien durchgeführt. Das verwendete Niederdruckmessgerät *Pascal 140* von *Thermo Finnigan* ist in Abbildung 3.5 links zu sehen und rechts ist das verwendete Hochdruckmessgerät *Pascal*

440 ebenfalls von *Thermo Finnigan* zu sehen. Mit diesen beiden Porosimetern wird bei der Messung ein Druckbereich von 0,0123 bis 400 MPa abgedeckt und deshalb können Poren mit einem Durchmesser zwischen ca. 2 nm und 150  $\mu\text{m}$  detektiert werden.



Abbildung 3.5: Verwendete Apparaturen zur Durchführung der Quecksilberporosimetrie. Links ist das Niederdruckmessgerät *Pascal 140* und rechts das Hochdruckmessgerät *Pascal 440* zu sehen.

### 3.2.2.2 Bestimmung der Porositäten von Ziegeln mit Porosierungsstoff

Die Bestimmung der Porositäten der Proben mit den unterschiedlichen Porosierungsstoffen erfolgt in dieser Arbeit in Anlehnung an die Arbeit von Kariem et al. [70], wo ebenfalls Tonproben mit organischen Additiven untersucht wurden. Hierzu müssen die zu untersuchenden Proben – in diesem Fall zylinderförmige Proben - ausgebrannt und anschließend abgemessen (Höhe  $h$  und Durchmesser  $d$ ) und gewogen werden.

Durch die Abmessungen der ausgebrannten Probenzylinder kann das Volumen der Proben  $V_{Probe}$  mittels Formel (24) berechnet werden.

$$V_{Probe} = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot h \quad (24)$$

Wird das Volumen der Probe nun auf die Masse  $m$  nach dem Ausbrennen bezogen, so kann die Dichte  $\rho_{Probe}$  der jeweiligen Probe ermittelt werden (Formel (25)).

$$\rho_{Probe} = \frac{V_{Probe}}{m} \quad (25)$$

Durch die mittels Quecksilberporosimetrie ermittelte Gesamtporosität einer reinen Tonprobe  $\varepsilon_{PCL}$  und die Bestimmung von  $\rho_{Probe}$  derselben Probe, kann die Reindichte (siehe Abschnitt 2.5) einer theoretisch dicht-gepackten Tonprobe  $\rho_{Rein}$  berechnet werden (Formel (26)).

$$\rho_{Rein} = \frac{\rho_{Probe}}{(1 - \varepsilon_{PCL})} \quad (26)$$

Mit Hilfe der Dichten der Ziegelproben mit Porosierungsmittel  $\rho_{Probe}$  und der Dichte der reinen, theoretisch dicht-gepackten Tonprobe  $\rho_{Rein}$ , kann nun die Porosität  $\varepsilon$  aller Proben nach Formel (27) berechnet werden.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{Probe}}{\rho_{Rein}} \quad (27)$$

Wird die Differenz zwischen den nach Formel (27) ermittelten Porositäten und der Grundporosität  $\varepsilon_{PCL}$  gebildet, so kann die Grobporosität  $\varepsilon_{PoM}$  der jeweiligen Probe nach Formel (29) berechnet werden.

$$\varepsilon_{PoM} = \varepsilon - \varepsilon_{PCL} \quad (28)$$

## 4 Versuchsdurchführung

### 4.1 Probenherstellung

Die Proben, mit denen die Versuche (siehe Abschnitt 4.3.2) durchgeführt wurden, wurden von einem Industriepartner (*Wienerberger AG*) im Labormaßstab, jedoch nach gängigen Methoden, die auch bei der industriellen Herstellung angewendet werden (siehe Abschnitt 2.1.2), hergestellt. Es wurden reine Tonproben ohne Porosierungsstoffe (PCL), Tonproben mit Sägespänen als Porosierungsmittel (SD1, SD2, SD3), Tonproben mit Papierfangstoff als Porosierungsmittel (PS1, PS2, PS3), Tonproben mit Braunkohle als Porosierungsmittel (BC1, BC2, BC3) und Tonproben mit einem Mix aus allen drei Porosierungsmitteln (MIX) hergestellt. Die Zahlen 1 bis 3 stehen hierbei für eine ansteigende Menge an Porosierungsstoff.

Für die Herstellung wurde feinkörniger, kalkreicher Ton mit den jeweiligen Mengen und Arten an Porosierungsstoffen versetzt und bis zur Homogenität geknetet. Diese homogene Mischung wurde mittels eines Schneckenextruders (Düsendurchmesser: 12 mm) in eine zylindrische Form gebracht. Die zylindrischen Rohlinge hatten somit einen Durchmesser von 12 mm und eine Länge von  $50 \pm 3$  mm. Die Rohlinge wurden in weiterer Folge für 24 h bei 60 °C getrocknet, um schwach gebundenes Wasser zu entfernen. Diese Rohlinge wurden vor den Versuchen nochmals 5 h bei 105 °C getrocknet, um etwaige bei Transport oder Lagerung adsorbierte Luftfeuchtigkeit zu entfernen.

### 4.2 Probenvorbereitung

Um den Einfluss der flüchtigen Kohlenstoffverbindungen auf die CO<sub>2</sub>-Entwicklung während der Versuche zu minimieren – siehe Abschnitt 3.1.1 - mussten die vom Industriepartner erhaltenen Proben einer Probenvorbereitung unterzogen werden. Hierzu wurden die Proben abgewogen und einzeln oder zu zweit in ein Glüschälchen (*Haldenwanger 33/4*) gelegt. Der Tiegel samt Inhalt und abgeschlossen mit normgerechten Edelstahldeckeln (siehe Abschnitt 3.1.1) wurde anschließend bei 350 °C für 30 Minuten in den Muffelofen gestellt. Die Proben wurden in weiterer Folge in den geschlossenen Tiegeln außerhalb des Muffelofens abgekühlt. Die vorbereiteten Proben konnten im Anschluss direkt für die Versuche verwendet werden oder im Exsikkator bis zu einem Versuch gelagert werden.

## 4.3 Reaktivitätsbestimmungen

### 4.3.1 Versuchsbedingungen

In dem verwendeten stationären Wirbelschichtreaktor kann die Temperatur durch die elektrische Beheizung und der Sauerstoffpartialdruck durch die MFCs variiert werden, um Versuchsbedingungen zu schaffen mit denen sowohl die chemische Kinetik als auch der diffusive Stofftransport bei der Verbrennung des organischen Kohlenstoffs in der Ziegelmatrix herausgearbeitet werden kann. Wird der Sauerstoffpartialdruck niedrig eingestellt, so sollte der Einfluss der Stofftransport-Limitierung deutlich werden. Bei einem hohen Sauerstoffpartialdruck hingegen sollte der Einfluss der chemischen Reaktionskinetik stärker werden. In dieser Arbeit wird als Untergrenze für den Sauerstoffpartialdruck 5 kPa und als Obergrenze 27 kPa gewählt, hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass sowohl bei der gewählten Unter- als auch Obergrenze immer beides, also die chemische Kinetik und der diffusive Stofftransport zu berücksichtigen sind (*mixed control*). Die Obergrenze von 27 kPa Sauerstoffpartialdruck ergibt aus prozesstechnischer Sicht beim Ziegelbrand wenig Sinn, aber um bei hohen Temperaturen die chemische Reaktionskonstante ermitteln zu können, ist dieser Partialdruck experimentell zweckmäßig. Die Temperatur wird zwischen 350 °C und 600 °C variiert, um die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und der chemischen Reaktionskonstante herausarbeiten zu können. Ein größerer Temperaturbereich wird nicht untersucht, da in dem verwendeten Temperaturbereich hauptsächlich die eingesetzten Porosierungsmittel verbrennen und bei höheren Temperaturen die Zersetzung des Calciumcarbonats überhandnimmt (siehe Abschnitt 2.1.2).

### 4.3.2 Versuche unter isothermen und isobaren Bedingungen

Die Versuche zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten und der chemischen Reaktionskonstante wurden unter isothermen und isobaren (bezogen auf den Sauerstoffpartialdruck) Bedingungen durchgeführt. Hierbei wurden die Temperatur und der Sauerstoffpartialdruck in der FRU eingestellt und bei konstanten Bedingungen anschließend die vorbereiteten Ziegelproben über das Schleusensystem in den Probenkäfig eingebracht. Für jede Probenvariante wurden Versuche bei 350, 450, 550 und 600 °C mit jeweils den Partialdrücken an Sauerstoff von 5 und 21 kPa durchgeführt. Bei 550 und 600 °C wurden auch Versuche bei 27 kPa O<sub>2</sub> durchgeführt.

In Tabelle 4.1 sind alle Versuche, die bei isothermen und isobaren Bedingungen durchgeführt wurden - inklusive die jeweiligen Versuchsdauern in Stunden - dargestellt.

Tabelle 4.1: Tabellarische Darstellung aller Versuche bei isothermen und isobaren Bedingungen. T ist die Temperatur in der FRU,  $p_{O_2}$  der Sauerstoffpartialdruck in der FRU und t die Versuchszeit. Die Probenkürzel sind in Abschnitt 4.1 erklärt.

Probe	T / °C	$p_{O_2}$ / kPa	t / h
PCL, SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und MIX	350	5	2
PCL, SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und MIX	350	21	1
PCL, SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und MIX	450	5	2
PCL, SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und MIX	450	21	1
PCL, SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und MIX	550	5	2
PCL, SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und MIX	550	21	1
PCL, SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und MIX	550	27	0,5
PCL, SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und MIX	600	5	2
PCL, SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und MIX	600	21	1
PCL, SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und MIX	600	27	0,5

## 4.4 Probencharakterisierung

### 4.4.1 Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehalts

Um den gesamten Kohlenstoffgehalt der Proben zu bestimmen, wie in Abschnitt 3.2.1.1 beschrieben, wird die Wirbelschichtfeuerung auf 850 °C vorgeheizt und ein Sauerstoffpartialdruck von 21 kPa eingestellt. Bei konstanter Temperatur und konstantem Sauerstoffpartialdruck wird die jeweilige Probe über das Schleusensystem in den Probenkäfig eingebracht. Die Versuchsdauer richtet sich hierbei danach, wie lange ein messbares CO<sub>2</sub>-Signal beobachtet werden konnte. Diese Ausbrandversuche wurden für alle Probenarten - PCL, SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und Mix – zweimal durchgeführt.

#### 4.4.2 Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehalts

Um eine ausreichende Kontaktfläche der Proben mit der Salzsäure im Scheibler-Gerät zu gewährleisten und um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die zylinderförmigen Ziegelproben zunächst mit einer Planeten-Kugelmühle (*Retsch PM 100*) in Pulverform zerkleinert. Die verwendeten Einstellungen waren hierbei: eine Mahldauer von 2 min bei einer Drehzahl von 200 rpm. Die pulverförmigen Proben wurden im Anschluss 90 min bei 90 °C im Trockenschrank getrocknet, um bei der Mahlung etwaig adsorbierte Luftfeuchtigkeit zu entfernen. Anschließend konnte der TIC der Proben direkt bestimmt werden beziehungsweise die Pulver bis zur Messung im Exsikkator aufbewahrt werden.

Für den Kalkaufschluss wurde ca. 1 g Probe mit einer Analysenwaage (*Mettler Toledo AE163*) eingewogen und mit einem Pinsel quantitativ in das leere Glasgefäß (siehe Abbildung 3.3) überführt. Anschließend wurde Salzsäure im Überschuss (ca. 2 ml bei 4-molarer Konzentration) in den Kunststoffbehälter pipettiert. In weiterer Folge wurde der Kunststoffbehälter mit einer Pinzette in das Glasgefäß gestellt. Hierbei wurde beachtet, dass es zu keinem Kontakt zwischen der Salzsäure und der pulverförmigen Probe kam, so lange das Glasgefäß nicht durch den Gummistopfen, welcher mit einer Wassersäule verbunden war (siehe Abbildung 3.3), verschlossen wurde.

Sobald der Gummistopfen das Glasgefäß samt Inhalt verschloss und die Höhe der Wassersäule abgelesen wurde, wurde durch Schwenken des Glasgefäßes die Salzsäure in Kontakt mit der Probe gebracht. Hierdurch wurde die Reaktion gestartet und durch Schwenken des Glasgefäßes wurde sichergestellt, dass es zu einer vollständigen Reaktion zwischen Probe und Säure kam. Durch die Skala an der Wassersäule konnte die freiwerdende Menge an Kohlenstoffdioxid in Milliliter abgelesen werden. Für alle Probensorten wurden mindestens drei Kalkaufschlüsse durchgeführt.

#### 4.4.3 Porositätsbestimmungen

##### 4.4.3.1 Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetriemessung wurde von Dipl.-Ing. Dr. Karl Deix vom Institut für Werkstofftechnologie, Bauphysik und Bauökologie der TU Wien durchgeführt. Für die Messung wurde ein repräsentatives Stück einer ausgebrannten Ziegelprobe ohne Porosierungsstoff (PCL, 850 °C, 21 Vol.% O<sub>2</sub>) abgebrochen, abgewogen und in die Messzelle des Quecksilberporosimeters überführt. Im Messgerät wurde die Messzelle inklusive Probe zunächst 15 Minuten entgast, anschließend mit Quecksilber gefüllt (452 mm<sup>3</sup>) und das Niederdruckmessungsprogramm gestartet. Dieses dauerte mit schrittweiser

Druckerhöhung (6-19 MPa/min) und anschließender schrittweiser Absenkung des Drucks (8-35 MPa/min) auf Umgebungsdruck eine Stunde lang. Anschließend wurde die Messzelle in die Hochdruckeinheit eingesetzt und das Messprogramm fortgeführt. Dies dauerte erneut mit schrittweiser Drucksteigerung auf 400 MPa (6-19 MPa/min) und anschließender Drucksenkung auf Umgebungsdruck (8-35 MPa/min) eine Stunde lang.

#### 4.4.3.2 Bestimmung der Porositäten von Ziegeln mit Porosierungsstoff

Das Ausbrennen für die Bestimmung der Porositäten der Proben SD1-SD3, PS1-PS3, BC1-BC3 und MIX nach Abschnitt 3.2.2.2 erfolgte im Muffelofen. Dieser wurde auf 200 °C vorgeheizt und anschließend wurden von jeder Probe zwei Stück in verschiedene offene Tiegel in den Muffelofen gelegt. Im Anschluss wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 100 °C/h kontinuierlich bis auf 900 °C erhöht. Die Proben wurden nach dem Temperaturrampenversuch mit einem Messschieber abgemessen und mit einer Analysenwaage (*KERN ABJ-NM*) abgewogen. In Abbildung 4.1 sind die Proben vor und nach dem Versuch im Muffelofen zu sehen.



Abbildung 4.1: Proben am Anfang (li.) und Ende (re.) des Temperaturrampenversuchs zur Bestimmung der Porosität.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Probencharakterisierung

#### 5.1.1 Kohlenstoffgehalt

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Untersuchung des Kohlenstoffgehalts zusammengefasst und in Abbildung 5.1 sind sie zur besseren Veranschaulichung grafisch in Form eines Säulendiagramms dargestellt. Die Gesamthöhe der Säulen gibt den jeweiligen Gesamtkohlenstoffgehalt an und die farbliche Unterteilung zeigt die Aufteilung in anorganischen und organischen Kohlenstoff.

Tabelle 5.1: Kohlenstoffgehalt – aufgeschlüsselt nach org. (TOC), anorg. (TIC) und gesamtem C-Gehalt (TC) - der untersuchten Ziegelproben mit unterschiedlichen Arten und Mengen an Porosierungsmittel.

Probe	TOC / Gew.%	TIC / Gew.%	TC / Gew.%
PCL	0,58	2,08	2,66
SD1	0,90	2,05	2,95
SD2	1,73	2,01	3,74
SD3	2,25	2,04	4,29
PS1	1,48	2,32	3,80
PS2	2,05	2,42	4,47
PS3	2,29	2,65	4,94
BC1	1,47	2,04	3,51
BC2	1,93	2,02	3,95
BC3	3,07	2,02	5,10
MIX	2,51	2,19	4,69

Der TIC und TC der Proben wurde, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, bestimmt und der TOC wurde mittels Formel (20) berechnet. Die Versuchsdaten zur TIC-Bestimmung sind im Anhang (Tabelle A-1) zusammengefasst.

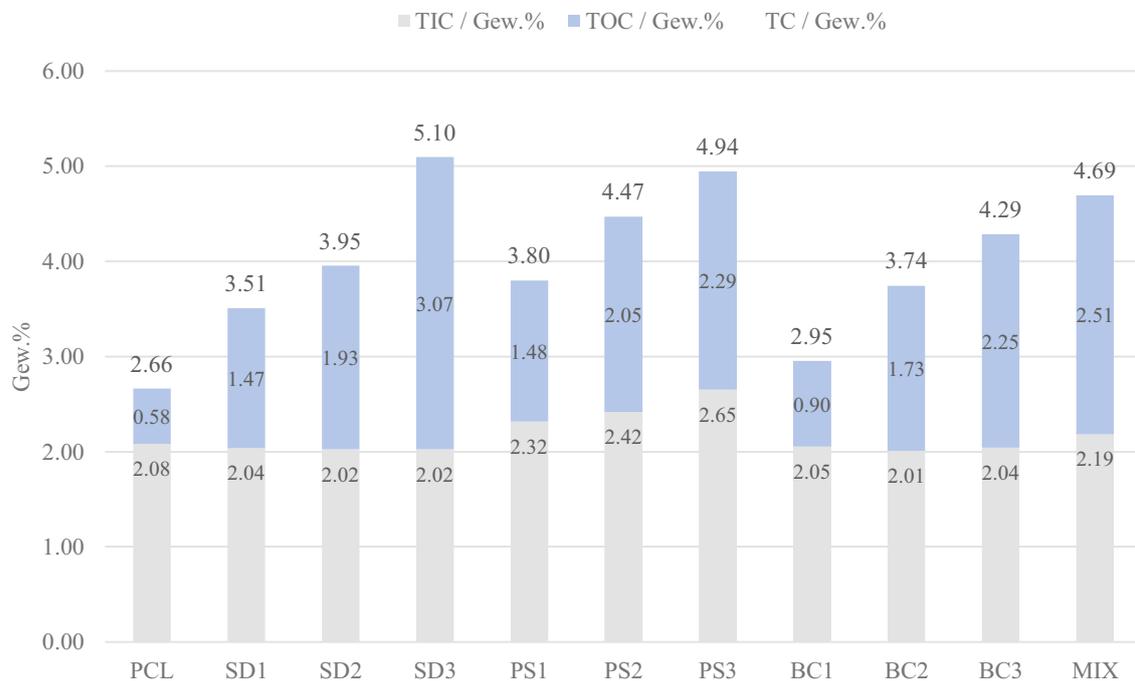


Abbildung 5.1: Grafische Darstellung des Gesamtkohlenstoffgehalts – aufgeschlüsselt nach TOC und TIC - der untersuchten Ziegelproben mit unterschiedlichen Arten und Mengen an Porosierungsmittel.

Wie in Abbildung 5.1 gut zu erkennen ist, ist der anorganische Kohlenstoffgehalt bei allen Proben außer bei PS1 bis PS3 und MIX beinahe gleich, gemittelt über die restlichen Proben ergibt sich ein Wert von  $2,04 \pm 0,02$  %. Dies entspricht den Erwartungen, da für alle Proben der gleiche kalkreiche Ton eingesetzt wurde. Der höhere TIC-Anteil bei PS1 bis PS3 und MIX ist durch den als Porosierungsmittel verwendeten Papierfangstoff erklärbar. Dieser enthält, wie bereits in Abschnitt 2.1.3.2 beschrieben, Calciumcarbonat und somit steigt der anorganische Kohlenstoffgehalt der Proben durch eine steigende Menge an zugesetztem Papierfangstoff.

Der organische Kohlenstoffgehalt ist bei PCL am niedrigsten, da hier kein Porosierungsmittel (organisches Additiv) zugesetzt ist. Bei ansteigender Menge an Porosierungsstoff, wie es durch die Nummerierung 1-3 bei den jeweiligen Porosierungsstoffen gekennzeichnet ist, kommt es natürlich auch zu einem Anstieg an organischem Kohlenstoffgehalt in der Probe.

In Abbildung 5.1 ist ebenfalls zu erkennen, dass die Kohlenstoffdichte über die Proben verteilt variiert, um bestmöglich den Einfluss der Porosierungsmittel auf den Stofftransport und die chemische Kinetik herauszuarbeiten.

### 5.1.2 Porosität

In Abbildung 5.2 ist die Porengrößenverteilung der PCL-Probe grafisch dargestellt, die mittels Hg-Porosimetrie ermittelt wurde. In der Abbildung ist einerseits das relative Porenvolumen in Bezug auf die Porengröße in Histogrammform dargestellt und andererseits die kumulierte Porosität zu sehen. Die kumulierte Porosität steigt hierbei vom großen zum kleinen Porendurchmesser an, da bei der Quecksilberporosimetrie zunächst die größeren Poren mit dem Niederdruckmessgerät (siehe Abschnitt 3.2.2.1) gemessen werden. Die Gesamtporosität der PCL-Probe liegt bei 38,73 % und ist somit vergleichbar mit Werten aus Kariem et al., welche für Ziegelproben ohne Porosierungsstoff eine Porosität - je nach Messmethode - von 36,01 – 37,76 % ermittelt haben. [70, S. 9424] In Abbildung 5.2 ist zu erkennen, dass der Großteil der Poren einen Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 2  $\mu\text{m}$  besitzt, mit dem größten Anteil im Bereich von 0,5 - 1  $\mu\text{m}$ .

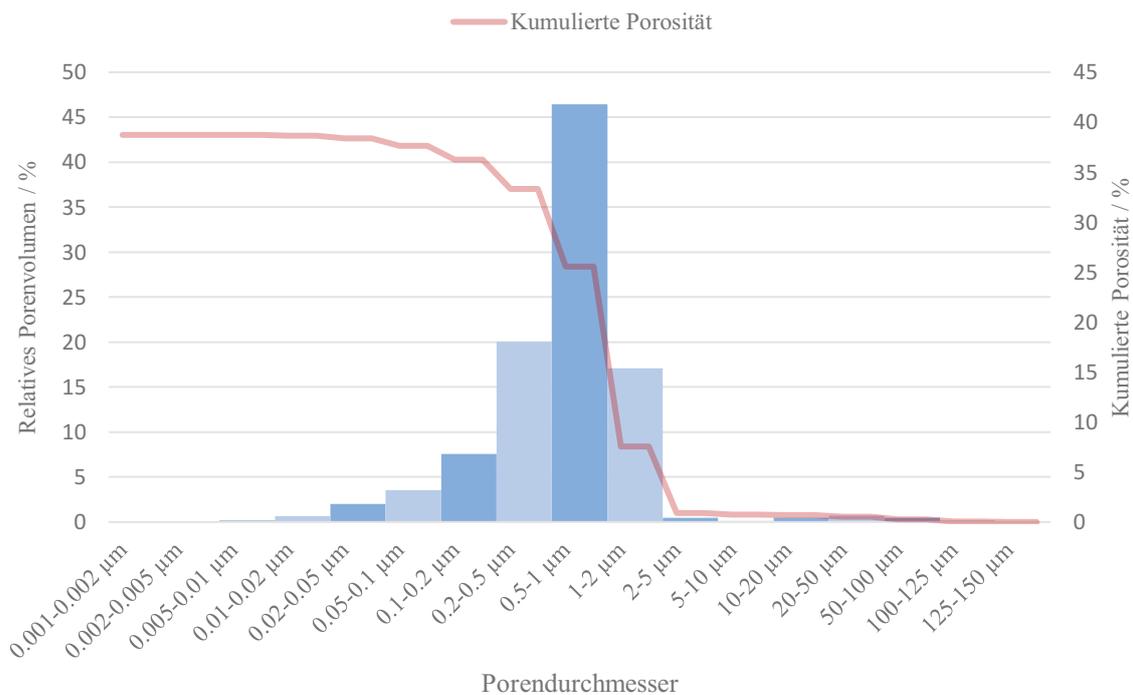


Abbildung 5.2: Grafische Darstellung der Porengrößenverteilung von PCL.

Das Histogramm zeigt die Porenvolumenverteilung auf die jeweiligen Porengrößen; die rote Linie gibt die kumulierte Porosität an (Gesamtporosität 38,73 %).

Die Porositäten der restlichen Proben wurden, wie in Abschnitt 3.2.2.2 beschrieben, basierend auf den Ergebnissen der Temperaturrampenversuche im Muffelofen und den Daten aus der Quecksilberporosimetriemessung der PCL-Probe bestimmt. Die aus zwei Versuchen gemittelte Dichte der reinen, theoretisch dicht-gepackten Tonprobe  $\rho_{Rein}$  beträgt  $2,786 \text{ g/cm}^3$ . Mittels der Volumina und der Massen der ausgebrannten Proben (siehe Tabelle A-2 im Anhang) sowie  $\rho_{Rein}$  konnten die Porositäten und Dichten der restlichen Proben berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Zusammengefasste Porositäten und Dichten der verschiedenen Proben.

Probe	$\rho_{Probe} / \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	Porosität $\varepsilon / \%$	Grobporosität $\varepsilon_{PoM} / \%$
PCL	1,71	38,73	0,00
SD1	1,64	41,06	2,33
SD2	1,53	43,06	4,33
SD3	1,50	46,05	7,32
PS1	1,51	45,66	6,93
PS2	1,51	45,88	7,15
PS3	1,50	46,32	7,59
BC1	1,67	39,96	1,23
BC2	1,59	40,98	2,25
BC3	1,54	44,54	5,81
MIX	1,48	46,83	8,10

Wie in Tabelle 5.2 zu erkennen ist, variiert die Gesamtporosität der Proben zwischen 38,73 % (PCL) und 46,83 % (MIX). Diese Variation ist in Abbildung 5.3 grafisch verdeutlicht, wobei die Gesamtporosität der Proben jeweils in deren Grund- und Grobporosität aufgeteilt ist. Hierbei ist gut zu erkennen, dass innerhalb von SD1-SD3 und BC1-BC3 die Gesamtporosität deutlich ansteigt, bei PS1-PS3 ist dieser Anstieg nur sehr

gering. Dies liegt einerseits daran, dass bei der Probenherstellung möglichst verschiedene Porositäten über die elf verschiedenen Proben erreicht werden sollten, aber andererseits nicht so viel Porosierungsmittel verwendet werden konnte, damit die Ergebnisse noch für die industrielle Ziegelherstellung Relevanz behalten (siehe Abschnitt 2.1.3.1 und 2.1.3.2).

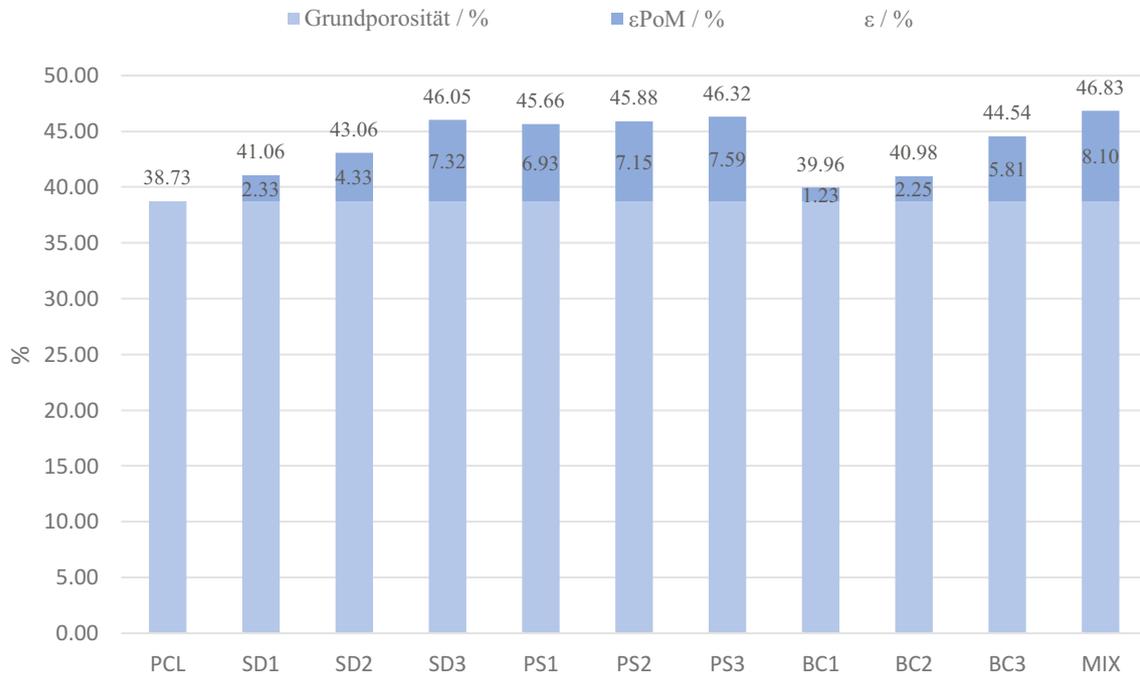


Abbildung 5.3: Grafische Darstellung der Gesamtporositäten  $\varepsilon$  der verschiedenen Proben, aufgeteilt in die Grundporosität und Grobporosität der jeweiligen Probe.

## 5.2 Auswertung der Versuche nach dem Unreacted Shrinking Core Model

In der Arbeit von Wesenauer et al. [28] wurde bei den Proben PCL, SD2, PS2 und BC2 gezeigt, dass sich in der FRU nach einer Stunde bei 650 °C und einer O<sub>2</sub>-Konzentration von 10 Vol.% tatsächlich im Querschnitt der Proben optisch ein Bild ergibt, welches für einen Reaktionsablauf nach dem USCM spricht (siehe Abbildung 5.4).

In Abbildung 5.4 sind Querschnittsaufnahmen der Proben PCL und SD2 aus [28] dargestellt. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass der äußere, rötliche Teil bereits vollständig umgesetzte Probe ist, deshalb hat auch dieser Teil die typische Ziegelfarbe nach dem Brennen und der innere, dunkle Kern ist unreaktierte Probe. Dies entspricht genau der Theorie zum USCM

(siehe Abschnitt 2.3.1), dass die Reaktionsfront zwischen dem unreaktierten Kern und der Asche-/Produktschicht genau abgegrenzt sein muss.

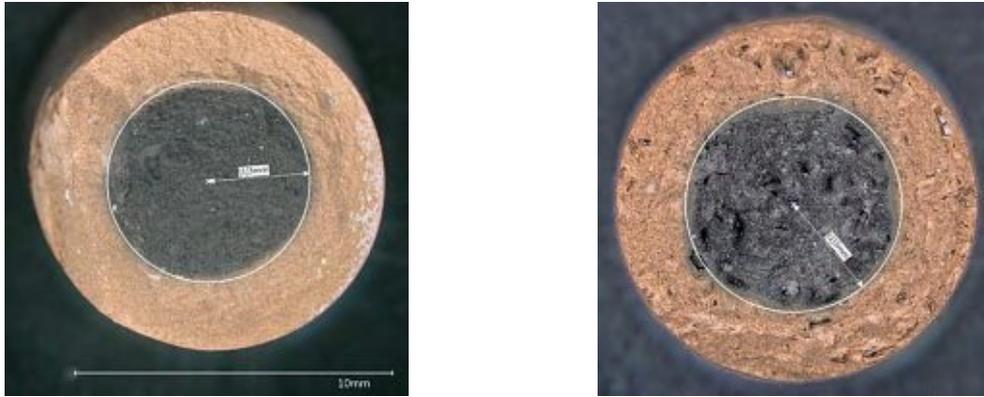


Abbildung 5.4: Mikroskopaufnahmen von PCL (li.) und SD2 (re.) nach 1 h bei 650 °C und einer O<sub>2</sub>-Konz. von 10 Vol.%. Entnommen aus Wesenauer et al. [28, S. 6]

### 5.2.1 Mixed-regime-Diagramme

Auf Grund dessen, dass rein optisch das USCM beim Brennen der Proben im untersuchten Temperaturbereich zutrifft, wird wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben vorgegangen und die Versuchsdaten aller isothermen Versuche (siehe Tabelle 4.1) nach Formel (12) in *Mixed-regime*-Diagrammen dargestellt. Hierbei werden für jeden Probentypen alle Versuche bei der gleichen Temperatur, aber mit unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck in einem *Mixed-regime*-Diagramm dargestellt. Somit ergeben sich pro Probenvariante vier Diagramme mit jeweils 2 bis 3 Experimenten.

In Abbildung 5.5 sind die *Mixed-regime*-Diagramme für SD1 bis SD3 dargestellt, die restlichen Diagramme sind im Anhang zu finden (Abbildung A-1 - Abbildung A-3). In den Diagrammen steht jeder Datenpunkt für den Zustand der Reaktion zu einem gewissen Zeitpunkt (Reaktionsfortschritt von links nach rechts), wobei zwischen zwei Datenpunkten 100 Sekunden liegen. Wenn die gesamte Reaktion ideal nach dem USCM ablaufen würde, dann würden die Datenpunkte der Versuche über den gesamten Reaktionsfortschritt einen linearen Zusammenhang aufweisen (siehe Abschnitt 2.3.1).

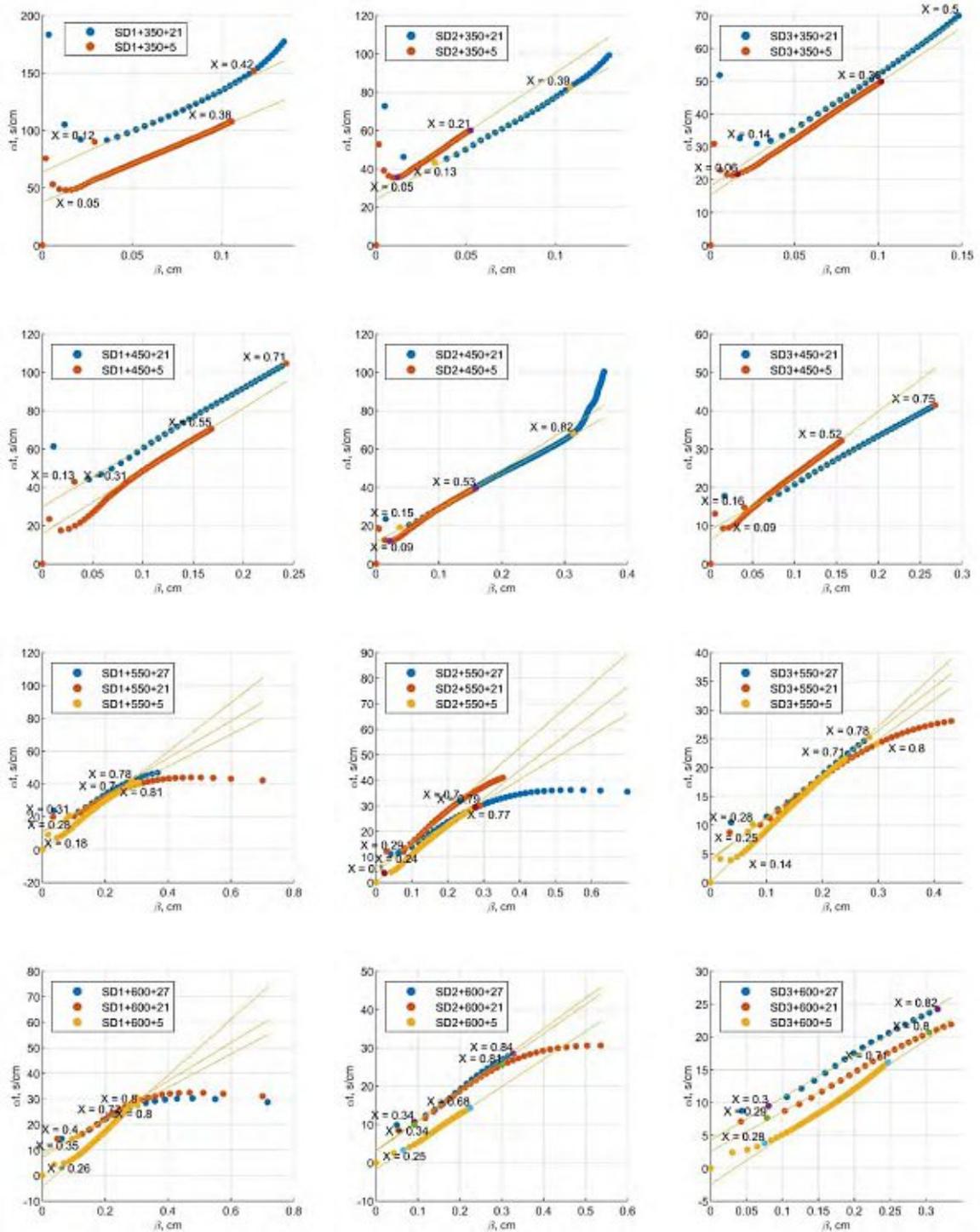


Abbildung 5.5: Mixed-regime-Diagramme ( $\alpha$  gegen  $\beta$ , siehe Formel (12)) von SD1-SD3-Proben (v.l.n.r.) im Temperaturbereich von 350 – 600 °C und bei einer Sauerstoffkonzentration von 5 - 27 Vol.%.  
 Legendenerklärung: Probenkürzel + Temperatur / °C + Sauerstoffkonzentration / Vol.%

Stellvertretend für alle Proben ist in Abbildung 5.5 zu sehen, dass bei 350 und 450 °C der lineare Zusammenhang beinahe über den gesamten Reaktionsverlauf zu erkennen ist, wobei immer zu Anfang der Reaktion eine Abweichung von der Linearität zu erkennen ist. Die Abweichung ist eventuell auf nicht vollständig durch die Probenvorbereitung (siehe Abschnitt 3.1.1) entfernte flüchtige Verbindungen zurückzuführen. [28] Eine Abweichung von der Linearität gegen Ende der Reaktion ist auch bei SD1 und SD2 (350 °C, 21 Vol.% O<sub>2</sub>) sowie bei SD2 (450 °C, 21 Vol.% O<sub>2</sub>) zu erkennen. Der stärkere Anstieg der Datenpunkte ist hierbei als Verlangsamung des Reaktionsfortschrittes zu verstehen und könnte durch etwaige Inhomogenitäten der Proben, welche bei kleiner werdendem unreaktierten Kern relevanter werden, ausgelöst werden. [28]

Bei 550 und 600 °C tritt die Abweichung von der Linearität hauptsächlich auch erst gegen Ende der Reaktion auf. Hierbei ist vermutlich die beginnende oder stärker einsetzende Kalzination der Grund für die Abweichung vom Ablauf nach dem Unreacted Shrinking Core Model.

In den *Mixed-regime*-Diagrammen sind zu den jeweiligen Datenpunkten, wo der lineare Verlauf einsetzt und aufhört, jeweils die entsprechenden Reaktionsumsätze  $X$  dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass meist ein großer Teil der Reaktion schon abgeschlossen ist (v.a. bei höheren Temperaturen), bevor es zu einer Abweichung vom USCM kommt. Nur der Bereich innerhalb dieser Datenpunkte - wo der Reaktionsumsatz  $X$  markiert ist und die beste Linearität erreicht wird – wurde zur Ableitung des Diffusionskoeffizienten  $D_e$  (Kehrwert der Steigung) und der chemischen Reaktionskonstante  $k_c$  (Kehrwert des Achsenabschnittes) verwendet.

Die linearen Regressionen sind in den *Mixed-regime*-Diagrammen in Gelb dargestellt. Hierbei ist bei allen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken eine deutliche Steigung abzulesen. Dies zeigt, dass die Diffusion des Sauerstoffs unter allen getesteten Reaktionsbedingungen einen deutlichen Einfluss auf die Gesamtreaktivität hat. Die Achsenabschnitte sind hingegen bei höheren Temperaturen und niedrigen O<sub>2</sub>-Partialdrücken sehr klein und manchmal negativ; dies spricht dafür, dass bei diesen Versuchsbedingungen die chemische Reaktivität gegenüber dem Stofftransport kaum Einfluss auf den Reaktionsablauf hat. Deshalb werden die Messungen mit einem Sauerstoffpartialdruck von 5 kPa bei Temperaturen ab 550 °C nicht für die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionskonstante herangezogen. Aus diesem Grund wurden bei 550 und 600 °C Versuche mit 27 Vol.% Sauerstoffkonzentration - siehe Abschnitt 4.3.1 - durchgeführt, um nicht nur jeweils ein Experiment bei 21 Vol.% O<sub>2</sub> zur Bestimmung der chemischen Reaktivitätsparameter zur Verfügung zu haben.

## 5.2.2 Ermittlung der Stofftransport- und chemischen Reaktionsparameter

### 5.2.2.1 Arrhenius-Ansatz

Durch die *Mixed-regime*-Diagramme (Abbildung 5.5 und Abbildung A-1 - Abbildung A-3) können der jeweilige Diffusionskoeffizient  $D_e$  und die jeweilige chemische Reaktionskonstante  $k_c$  bei den angegebenen Versuchsbedingungen ermittelt werden. Durch Linearisierung der Arrhenius-Zusammenhänge aus Formel (13) und (16) mittels Anwendung des natürlichen Logarithmus auf beiden Seiten der Gleichungen werden folgende Formeln erhalten:

$$\ln(D_e) = -\frac{E_{A,diff}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(D_0) \quad (29)$$

$$\ln(k_c) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(k_0) \quad (30)$$

Durch Auftragung der logarithmierten Ergebnisse der *Mixed-regime*-Diagramme ( $\ln(D_e)$  bzw.  $\ln(k_c)$ ) gegen den Kehrwert der dazugehörigen Temperatur werden Arrhenius-Plots für den effektiven Diffusionskoeffizienten und die chemische Reaktionskonstante erhalten. Die Datenpunkte in den Arrhenius-Diagrammen stehen jeweils für eine der durchgeführten isothermen Messungen (siehe Tabelle 4.1), wobei idealerweise die Versuche bei derselben Temperatur mit demselben Probenotyp, aber unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken idente Datenpunkte liefern sollten. (siehe Abschnitt 2.4)

Ist die Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten und der chemischen Reaktionskonstante über einen Arrhenius-Zusammenhang beschreibbar, so muss zwischen den Datenpunkten bei einem Probenotyp ein linearer Zusammenhang bestehen (siehe Formel (29) und (30)). Besteht dieser lineare Zusammenhang, so kann aus dessen Steigung die Aktivierungsenergie für die Diffusion  $E_{A,diff}$  beziehungsweise für die chemische Reaktion  $E_A$  berechnet werden. Aus dem Achsenabschnitt der linearen Regression können weiters die präexponentiellen Faktoren  $D_0$  und  $k_0$  ermittelt werden.

Passend zu den *Mixed-regime*-Diagrammen sind in Abbildung 5.6 stellvertretend für alle anderen Proben die Arrhenius-Diagramme der Proben mit Sägespänen als Porosierungsstoff (SD1-SD3) dargestellt. Die restlichen Arrhenius-Plots sind im Anhang (Abbildung A-4 - Abbildung A-6) zu sehen. Neben den Datenpunkten und der linearen Regression sind ebenfalls die untere und obere Grenze des 95%-Konfidenzintervalls dargestellt.

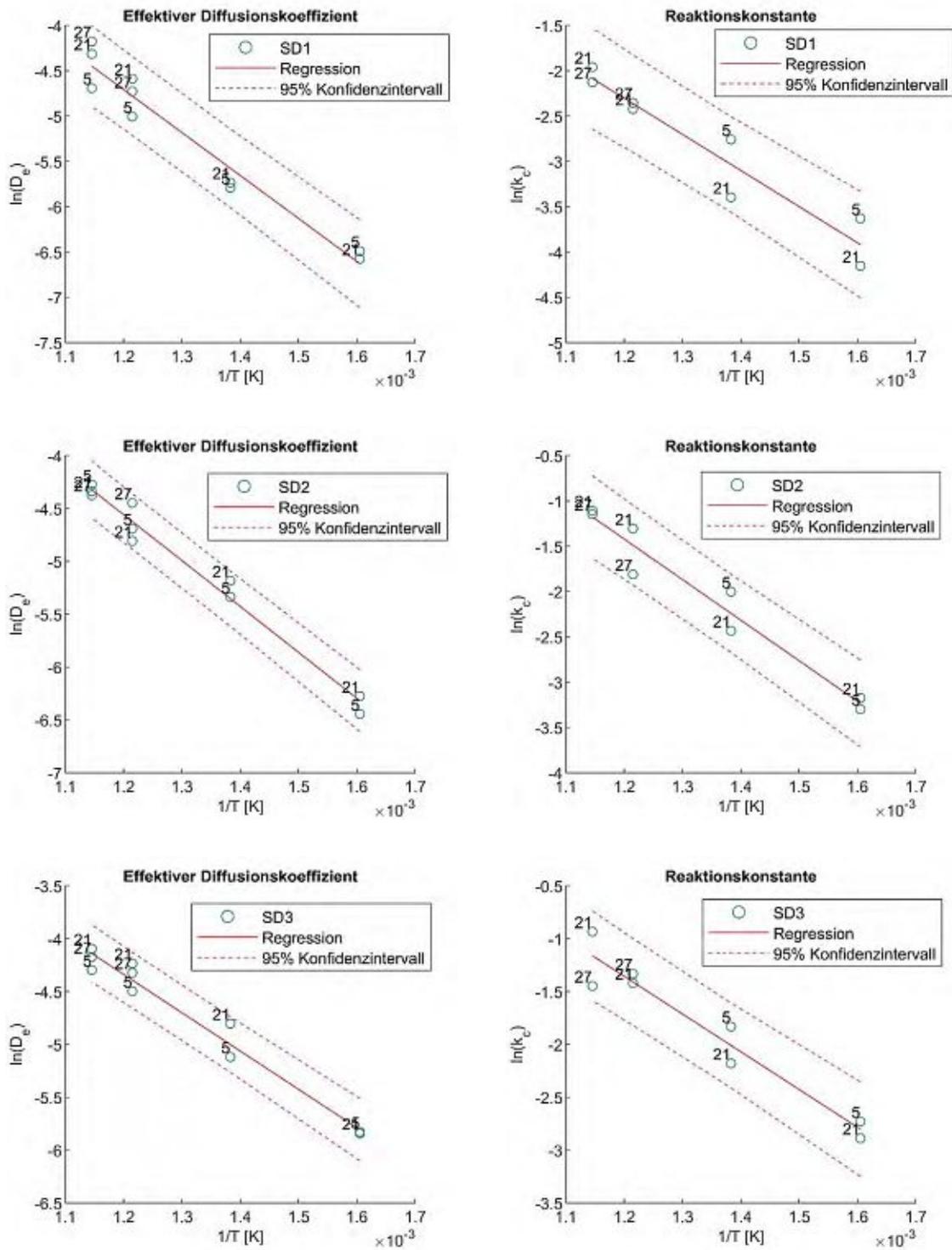


Abbildung 5.6: Arrhenius-Plots zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit (350 – 600 °C) des Diffusionskoeffizienten (li.) nach Formel (16) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) nach Formel (13) bei SD1-SD3.

Bei PCL, MIX und PS1 bis PS3 wurden die Datenpunkte bei 450 °C und 5 Vol.% O<sub>2</sub> nicht zur Ermittlung der chemischen Reaktionsparameter herangezogen, da hierbei der Achsenabschnitt in den *Mixed-regime*-Diagrammen sehr nahe an Null ist und somit, wie bereits in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, hauptsächlich die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei den restlichen Proben wurden erst die Versuche mit 5 Vol. % O<sub>2</sub> ab 550 °C vernachlässigt.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Modellierung der Temperaturabhängigkeit (von 350 – 600 °C) der chemischen Reaktionskonstante und des Diffusionskoeffizienten nach dem Arrhenius-Ansatz (siehe Formel (13) und (16)). Die Parameter gelten für den, durch die untersuchten Proben abgedeckten, Porositätsbereich im Temperaturintervall von 350 – 600 °C und bei einem Sauerstoffpartialdruck von 5 – 27 kPa.

Probe	$D_0 / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$E_{A,\text{diff}} / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$R^2$	$k_0 / \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$R^2$
PCL	48,7	58,7	0,98	270	53,9	0,96
SD1	2,67	39,4	0,95	11,9	33,2	0,92
SD2	1,92	36,1	0,98	52,0	37,2	0,95
SD3	1,01	30,1	0,97	18,7	29,7	0,94
PS1	6,67	42,7	0,99	8,70	28,3	0,90
PS2	4,31	39,0	0,95	38,1	33,8	0,97
PS3	3,29	34,4	0,93	7,21	22,6	0,92
BC1	0,20	25,2	0,87	127	48,9	0,96
BC2	0,91	31,7	0,83	402	54,3	0,95
BC3	0,71	29,9	0,79	182	47,6	0,95
MIX	1,73	34,1	0,93	21,1	32,5	0,95

Die aus den Arrhenius-Diagrammen ableitbaren Daten – der präexponentielle Faktor  $D_0$ , die Aktivierungsenergie für die Diffusion  $E_{A,\text{diff}}$ , der Stoßfaktor  $k_0$  und die chemische Aktivierungsenergie  $E_A$  – sind für alle Proben mitsamt dem zugehörigen Bestimmtheitsmaß

für die Beurteilung der Güte der Regressionsleistung  $R^2$  in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Hierbei ist zu erkennen, dass das Bestimmtheitsmaß der linearen Regressionen überall, außer bei der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von BC1-BC3, sehr nahe an beziehungsweise über 95 % liegt und deshalb die Annahme eines Arrhenius-Zusammenhanges gerechtfertigt ist.

#### 5.2.2.2 Arrhenius-Ansatz mit gemittelten Aktivierungsenergien

Wie in Tabelle 5.3 zu erkennen ist, sind die Werte  $E_{A,diff}$  und  $E_A$  bei Proben mit demselben Porosierungsstoff in ansteigender Dosierung vergleichbar. Diese Tatsache ermöglicht die Herangehensweise, dass die Aktivierungsenergien für die Proben mit gleichem Porosierungsstoff gemittelt werden ( $\bar{E}_{A,diff}$  und  $\bar{E}_A$ ) und neue Arrhenius-Diagramme erstellt werden, bei denen die Regression mit den gemittelten Aktivierungsenergien erfolgt und nur die präexponentiellen Faktoren angepasst werden. Wie zuvor sind stellvertretend für alle Proben in Abbildung 5.7 nur die Arrhenius-Plots für SD1-SD3 dargestellt. Die Diagramme für PS1-PS3 und BC1-BC3 sind im Anhang (Abbildung A-7 - Abbildung A-8) zu sehen. Die Diagramme stellen die unveränderten Datenpunkte, die neuen linearen Regressionen mit gemittelten Aktivierungsenergien sowie die dazugehörigen 95%-Konfidenzintervalle dar.

Die aus den neuen Arrhenius-Diagrammen (siehe Abbildung 5.7 und Abbildung A-7 - Abbildung A-8) ableitbaren Daten - der präexponentielle Faktor  $D_0$  und der Stoßfaktor  $k_0$  - sind für alle Proben mitsamt den Werten für die gemittelten Aktivierungsenergien und dem jeweiligen Bestimmtheitsmaß für die Beurteilung der Güte der Regressionsleistung  $R^2$  in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Hierbei gilt es zu beachten, dass die angegebenen Parameter nur für die untersuchten Proben in dem Temperaturbereich von 350 – 600 °C und bei einem Sauerstoffpartialdruck von 5 – 27 kPa als valide angenommen werden können.

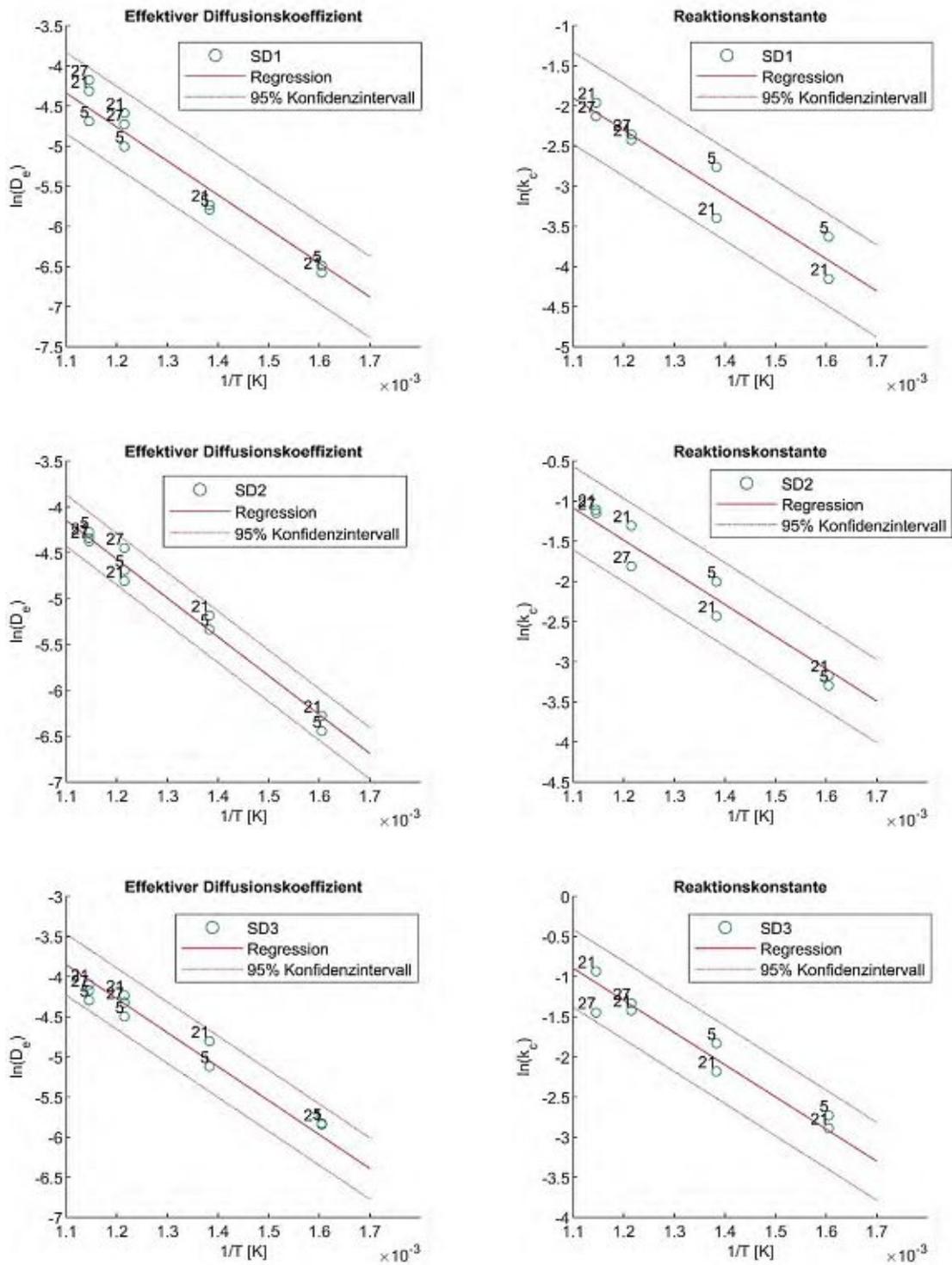


Abbildung 5.7: Arrhenius-Plots mit gemittelten Werten für  $E_{A,diff}$  und  $E_A$  (aus Tabelle 5.3) zur Bestimmung der präexponentiellen Faktoren des Diffusionskoeffizienten (li.) (siehe Formel (16)) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) (siehe Formel (13)) bei SD1-SD3.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Modellierung der Temperaturabhängigkeit (von 350 – 600 °C) der chemischen Reaktionskonstante und des Diffusionskoeffizienten nach dem Arrhenius-Ansatz (siehe Formel (13) und (16)) mit gemittelten Werten für die Aktivierungsenergien  $\bar{E}_{A,diff}$  und  $\bar{E}_A$ .

Die Parameter gelten für den, durch die untersuchten Proben abgedeckten, Porositätsbereich im Temperaturintervall von 350 – 600 °C und bei einem Sauerstoffpartialdruck von 5 – 27 kPa.

Probe	$D_0 / \frac{cm^2}{s}$	$\bar{E}_{A,diff} / \frac{kJ}{mol}$	$R^2$	$k_0 / \frac{cm}{s}$	$\bar{E}_A / \frac{kJ}{mol}$	$R^2$
PCL	48,7	58,7	0,98	270	53,9	0,96
SD1	1,38	35,2	0,94	12,4	33,4	0,92
SD2	1,67	35,2	0,98	27,9	33,4	0,94
SD3	2,25	35,2	0,94	33,7	33,4	0,92
PS1	3,55	38,7	0,98	8,59	28,3	0,90
PS2	4,11	38,7	0,95	15,7	28,3	0,94
PS3	6,49	38,7	0,92	17,7	28,3	0,87
BC1	0,36	28,9	0,85	159	50,3	0,96
BC2	0,59	28,9	0,83	210	50,3	0,95
BC3	0,61	28,9	0,79	278	50,3	0,95
MIX	1,73	34,1	0,93	21,1	32,5	0,95

Vergleicht man die Werte aus Tabelle 5.3 und Tabelle 5.4, so ist zu erkennen, dass die Güte der Regressionsleistung durch die Verwendung von gemittelten Aktivierungsenergien jeweils nur um ungefähr 1 % abnimmt. Einzige Ausnahme stellt die Probe PS3 dar, hierbei nimmt  $R^2$  bei der chemischen Reaktionskonstante um ca. 6 % ab. Dies liegt daran, dass bei dieser Probe auch die größte Abweichung zwischen  $E_A$  und  $\bar{E}_A$  vorliegt. Diese Abweichung wird vermutlich durch die im Vergleich zu den anderen Proben untypische Verteilung der Datenpunkte im Arrhenius-Diagramm ausgelöst (siehe Abbildung A-5).

### 5.2.2.3 Temperaturabhängigkeit der Stofftransport- und chemischen Reaktionsparameter

In der Abbildung 5.8 sind die ermittelten Temperaturabhängigkeiten der effektiven Diffusionskoeffizienten (nach Formel (16) mit Parametern aus Tabelle 5.4) und der chemischen Reaktionskonstanten (nach Formel (13) mit Parametern aus Tabelle 5.4) grafisch für alle Proben in dem untersuchten Temperaturbereich dargestellt.

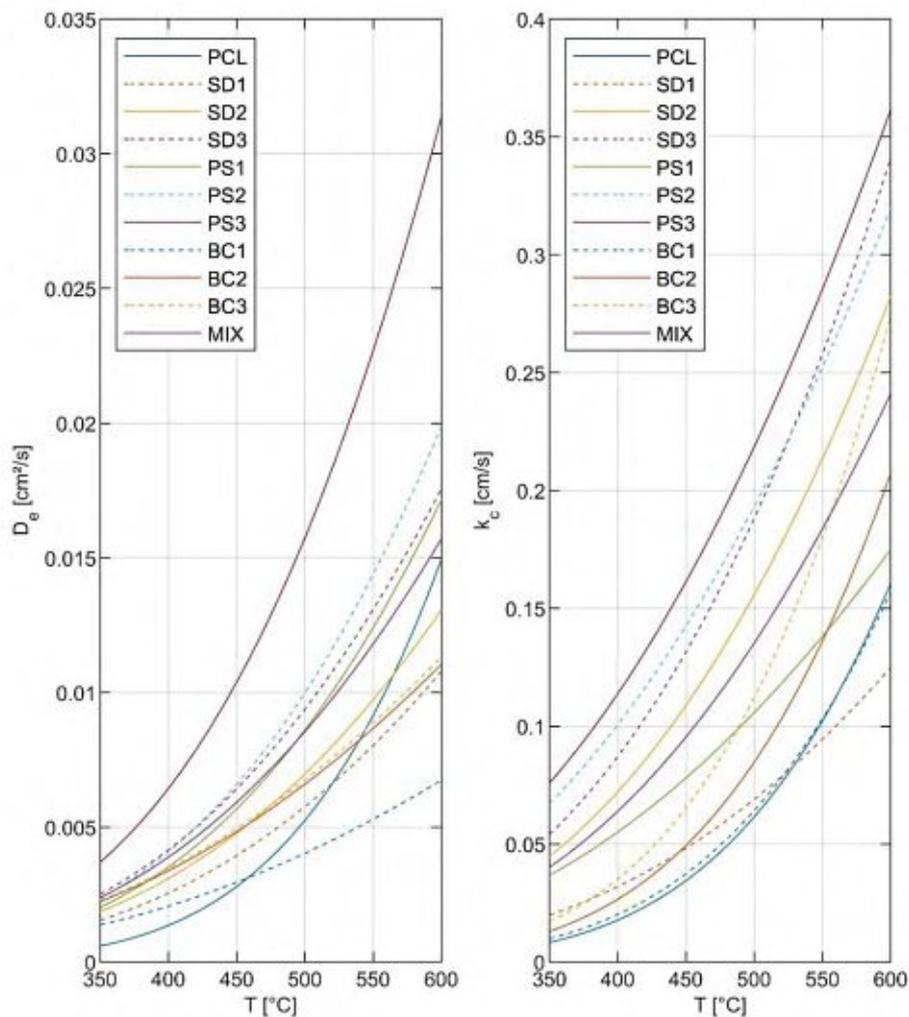
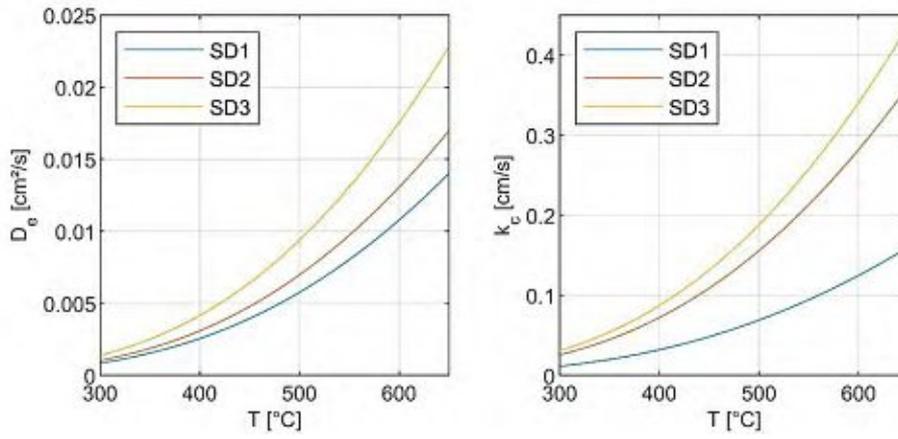
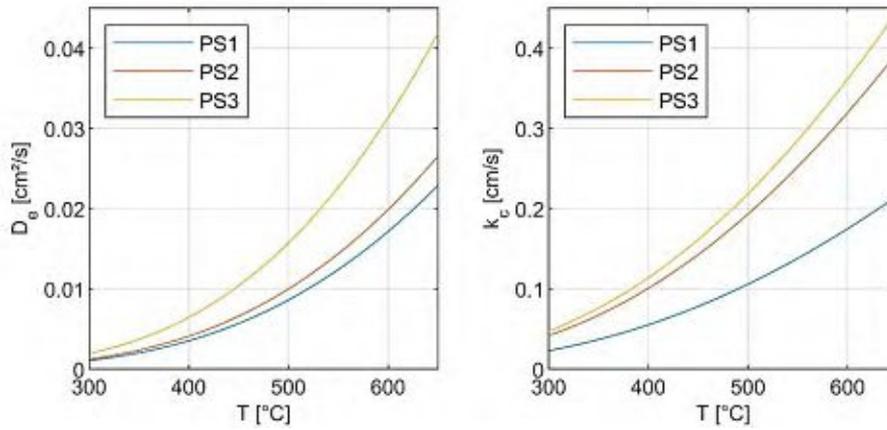


Abbildung 5.8: Grafische Darstellung der ermittelten Temperaturabhängigkeit (350 - 600  $^{\circ}\text{C}$ ) des effektiven Diffusionskoeffizienten (li.) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) für alle untersuchten Proben.

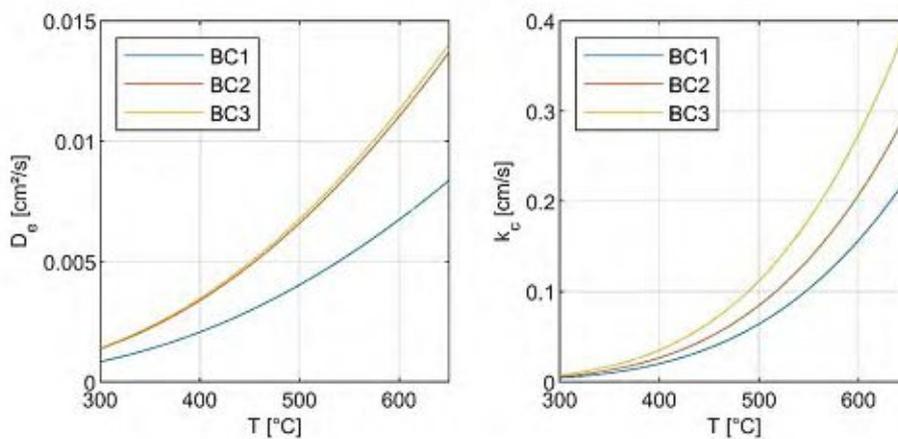
Abbildung 5.8 dient zum Vergleich aller Proben miteinander. Um die Verläufe innerhalb der Probenserien (SD1-SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3) besser erkennen zu können, sind in Abbildung 5.9 dieselben Zusammenhänge, aufgeteilt in verschiedene Diagramme, dargestellt.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 5.9: Grafische Darstellung der ermittelten Temperaturabhängigkeit (350 - 600 °C) des effektiven Diffusionskoeffizienten (li.) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) für alle Probenserien: (a) SD1-SD3 (b) PS1-PS3 und (c) BC1-BC3.

## 5.3 Interpretation der Ergebnisse

Da die in Tabelle 5.4 angegebenen und in Abbildung 5.9 grafisch dargestellten Parameter nur für die untersuchten Proben in dem Temperaturbereich von 350 – 600 °C und bei einem Sauerstoffpartialdruck von 5 – 27 kPa als valide angenommen werden können, sind auch alle hier angestellten Interpretationen nur für diese Bedingungen zu verstehen.

### 5.3.1 Effektiver Diffusionskoeffizient

In Wesenauer et al. [28] konnte mit den Proben PCL, SD2, PS2 und BC2 gezeigt werden, dass der effektive Diffusionskoeffizient über den untersuchten Temperaturbereich steiler ansteigt, je höher der Anteil der Poren mit einem Durchmesser größer als 150  $\mu\text{m}$  ist. Dieser Porenbereich entspricht der in dieser Arbeit bestimmten Grobporositäten  $\varepsilon_{PoM}$  der Proben. Der naheliegendste Ansatz ist daher zu überprüfen, ob der effektive Diffusionskoeffizient mit steigender Grobporosität – dadurch auch steigender Gesamtporosität - ansteigt. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist, da beispielsweise PCL mit der niedrigsten Porosität ab 450 °C steiler ansteigt als fünf Proben – BC1, SD1, BC2, BC3 und SD2 - mit deutlich höherer Grob- und dadurch auch Gesamtporosität. Zudem ist die Probe MIX - mit der höchsten Gesamtporosität von 46,83 % - nicht jene Probe mit dem höchsten effektiven Diffusionskoeffizienten, sondern PS3 mit einer Gesamtporosität von 46,32 % hat den mit Abstand größten effektiven Diffusionskoeffizienten bei jeder untersuchten Temperatur. Wobei bei PS3 eventuell davon ausgegangen werden muss, dass einige der durchgeführten Messungen Ausreißer sind, da diese Probe bereits bei den Arrhenius-Plots Anomalitäten aufwies (siehe Abschnitt 5.2.2.2).

Während der effektive Diffusionskoeffizient nicht über alle Proben hinweg mit der Grob- und somit auch nicht mit der Gesamtporosität korreliert, so kann innerhalb der Probenserien mit ansteigender Porosierungsstoffdosierung ein direkter Zusammenhang beobachtet werden. Für PS1-PS3 und SD1-SD3 ist dieser Anstieg sehr deutlich in Abbildung 5.9 (a) und (b) zu sehen. Bei BC2 und BC3 ist der Unterschied jedoch nur marginal, obwohl die Grob- und dadurch auch Gesamtporosität der beiden Proben um 3,56 % voneinander abweicht. Der geringe Unterschied bei diesen Proben ist vermutlich auf die Messungen bei 450 °C und 21 Vol.% O<sub>2</sub> zurückzuführen, da diese Datenpunkte im Vergleich zu den restlichen Messwerten die lineare Regression in den Arrhenius-Diagrammen nach oben verschieben. Ein plausibler Grund, warum die Messungen mit BC2 und BC3 Proben bei 450 °C und 21 Vol.% O<sub>2</sub> im Vergleich zu anderen Temperaturen und

Sauerstoffkonzentrationen so hohe Werte für den effektiven Diffusionskoeffizienten liefern, konnte nicht gefunden werden.

In der Literatur konnte neben der Veröffentlichung von Wesenauer et al. [28], wo teilweise dieselben Proben untersucht wurden, nur ein Wert für den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Ziegeln gefunden werden. Dieser Wert wurde von Peng et al. bei Raumtemperatur mit  $1,44 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$  [49, S. 6] bestimmt. Berechnet man mittels der in dieser Arbeit ermittelten Arrhenius-Zusammenhänge die effektiven Diffusionskoeffizienten für die elf untersuchten Proben bei  $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , so erhält man Werte zwischen  $2,05 \times 10^{-9}$  und  $1,61 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Diese Ergebnisse weichen um mehrere Größenordnungen von dem Literaturwert ab, was jedoch nicht weiter verwunderlich ist, da die Werte aus einem Modell erhalten werden, das den Temperaturbereich von  $350\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$  abdeckt und deshalb auch nur für diesen Bereich als valide angesehen werden sollten.

Für die Aktivierungsenergie  $E_{A,diff}$ , die für die Diffusion notwendig ist, konnten keine Literaturwerte gefunden werden. Jedoch wurde von Sadrnezhad et al. die Oxidation von Kohlenstoff in feuerfesten Ziegeln (MgO-C) ebenfalls mit einem Shrinking Core Modell modelliert und hierbei ein Wert für die Aktivierungsenergie bei der Porendiffusion im Temperaturbereich  $600 - 1250 \text{ }^\circ\text{C}$  von  $22 \text{ kJ/mol}$  [53, S. 1308] angegeben. Saha et al. modellierten die CuO Reduktions-/Oxidationskinetik ebenfalls mit einem USCM und ermittelten hierbei eine Aktivierungsenergie für die Produktschichtdiffusion im Temperaturbereich  $600\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  von  $21,5 \text{ kJ/mol}$ . [52, S. 3502] Die beiden Literaturwerte liegen in derselben Größenordnung, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die in dieser Arbeit ermittelten Werte für  $E_{A,diff}$  plausibel sind.

### 5.3.2 Chemische Reaktionskonstante

In Abbildung 5.8 ist auch bei den Verläufen der chemischen Reaktionskonstanten kein augenscheinlicher Zusammenhang mit der Porosität oder dem Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Proben zu erkennen. Jedoch gilt wieder innerhalb der Probenserien mit ansteigender Porosierungsstoffdosierung, dass die chemische Reaktionskonstante hierdurch größer wird (siehe Abbildung 5.9). Die ermittelten Aktivierungsenergien für die chemische Reaktion liegen im Bereich von  $28,26 - 53,91 \text{ kJ/mol}$  (siehe Tabelle 5.4). Wie bereits in Wesenauer et al. beschrieben, sind diese Werte verglichen mit Aktivierungsenergien, die mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt wurden, deutlich kleiner. [28] In der Literatur wird davon ausgegangen, dass die Morphologie der Probe einen großen Einfluss auf die Aktivierungsenergie hat [36] und die Morphologie der Probe durch eine langsame Heizrate stark verändert wird. [71] Dies könnte die im Vergleich zu den TGA-

Messwerten eher geringen ermittelten Aktivierungsenergien erklären, da bei einer TGA-Messung eine sehr geringe Heizrate verwendet wird und im Gegensatz dazu bei einem stationären Wirbelschichtreaktor die Probe bereits nach kürzester Zeit die Endtemperatur erreicht.

### 5.3.3 Präexponentielle Faktoren der Arrhenius-Zusammenhänge

Da für die effektiven Diffusionskoeffizienten und die chemischen Reaktionskonstanten nur gezeigt werden konnte, dass diese innerhalb der Probenserien mit ansteigender Porosierungsstoffmenge größer werden, jedoch keine formelmäßigen Zusammenhänge mit den in dieser Arbeit ermittelten Probeneigenschaften gefunden werden konnten, ist es sinnvoll, die präexponentiellen Faktoren näher zu begutachten. Diese präexponentiellen Faktoren repräsentieren neben den, für die jeweiligen Porosierungsstoffe, gemittelten Aktivierungsenergien den Hauptparameter, der modelliert wird.

#### 5.3.3.1 Diffusionskonstante $D_0$

Bei der Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten nach Arrhenius ist der präexponentielle Faktor die Diffusionskonstante  $D_0$  (siehe Formel (16)). Diese temperaturabhängige Konstante ist von dem betrachteten Diffusionsmechanismus und Reaktionssystem abhängig. [72] Innerhalb der Probenserien mit ansteigender Porosierungsstoffmenge (SD1-SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3) ist die Annahme, dass sowohl der Diffusionsmechanismus als auch das Reaktionssystem sehr ähnlich sind, gerechtfertigt, da hierbei nur die Porosität der Proben variieren sollte. Deswegen liegt es nahe, einen Zusammenhang zwischen der Diffusionskonstante  $D_0$  und der Porosität  $\varepsilon$  zu suchen.

In Abbildung 5.10 ist dieser Zusammenhang grafisch dargestellt. Hierbei ist zunächst anzumerken, dass drei Datenpunkte pro Diagramm zu wenig sind, um einen Zusammenhang klar festzustellen. Jedoch ist bei SD1-SD3 und PS1-PS3 ein linearer Zusammenhang durch die hohen Korrelationskoeffizienten  $R^2$  (siehe Abbildung 5.10) sehr plausibel. Wird bei BC1-BC3 ebenfalls ein linearer Zusammenhang gesucht, so ist in Abbildung 5.10 zu erkennen, dass dieser mit den in dieser Arbeit ermittelten Datenpunkten nicht gezeigt werden kann. Dies könnte entweder daran liegen, dass sich das System Ziegelprobe mit Braunkohle als Porosierungsstoff anders verhält als die Systeme Ziegelprobe mit Sägespänen beziehungsweise Papierfangstoff oder daran, dass die in dieser Arbeit ermittelten Werte für die Proben mit Braunkohle zu stark streuen. Denn wie bereits in Abbildung 5.9 zu sehen ist, sind die Werte für den effektiven Diffusionskoeffizienten für BC2 und BC3 beinahe gleich, obwohl die Probenzusammensetzungen stark voneinander abweichen.

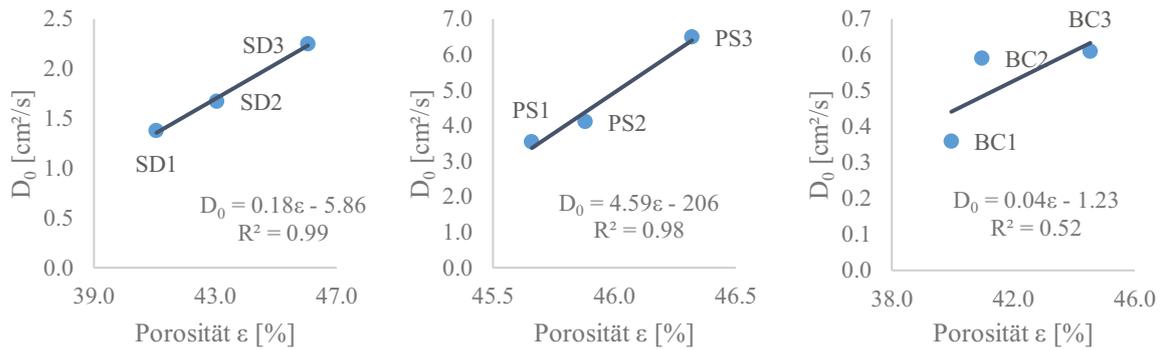


Abbildung 5.10: Zusammenhänge zwischen den präexponentiellen Faktoren  $D_0$  und den Porositäten  $\varepsilon$  für die Probenserien SD1-SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3.

Formel (31) gibt die allgemeine Formel für den linearen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Porosität an; hierbei ist  $a$  die Steigung und  $b$  der Achsenabschnitt. Formel (31) ist nur für den jeweils abgedeckten Porositätsbereich gültig (siehe Tabelle 5.5).

$$D_0 = a \cdot \varepsilon + b \quad (31)$$

In Tabelle 5.5 sind die, für die jeweilige Probenserien, ermittelten Werte für  $a$  und  $b$  mitsamt den Korrelationskoeffizienten  $R^2$  zusammengefasst

Tabelle 5.5: Parameter für die linearen Zusammenhänge zwischen  $D_0$  und  $\varepsilon$  innerhalb der Probenserien (SD1-SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3) nach Formel (31)

Probenserie	$\varepsilon$ -Bereich / %	a	b	$R^2$
SD1 – SD3	41,06 – 46,05	0,18	- 5,86	0,99
PS1 – PS3	45,66 – 46,32	4,59	- 206	0,98
BC1 – BC3	39,96 – 44,54	0,04	- 1,23	0,52

### 5.3.3.2 Stoßfaktor $k_0$

Bei der Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionskonstante nach Arrhenius ist der präexponentielle Faktor der Stoßfaktor  $k_0$  (siehe Formel (13)). In Wesenauer et al. wurde die Hypothese aufgestellt, dass  $k_0$  die spezifische Oberfläche des organischen Anteils in der Probe widerspiegelt. Dies würde bedeuten, je höher die spezifische Oberfläche ist, desto größer sollte auch der präexponentielle Faktor  $k_0$  sein. [28] Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der organischen Anteile ist jedoch experimentell sehr schwierig durchzuführen, da die Porosierungsstoffe bis zu einem nicht genau bekannten Grad durch die Probenherstellung zerkleinert werden. Während laut Informationen des Industriepartners anzunehmen ist, dass die Sägespäne und der Papierfangstoff größtmäßig durch die Feinwalzung und Extrusion kaum kleiner werden, so soll die Braunkohle durch die mechanische Beanspruchung am Ende des Ziegelherstellungsprozesses hauptsächlich nur mehr in Staubform in dem Ziegel verteilt sein. Somit könnte die jeweilige spezifische Oberfläche bei den Porosierungsstoffen Papierfangstoff und Sägespänen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren bestimmt werden. Durch den unbekannt Grad der Zerkleinerung beim Ziegelherstellungsprozess ist jedoch eine repräsentative Messung der spezifischen Oberfläche von Braunkohle innerhalb der Ziegelmatrix nicht möglich.

Auf Grund der unbekannt spezifischen Oberfläche der Porosierungsstoffe innerhalb der Ziegelmatrix wird in dieser Arbeit versucht, einen Zusammenhang zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt (TOC) und dem präexponentiellen Faktor  $k_0$  zu finden, da die spezifische Oberfläche pro Volumseinheit der Tonmatrix innerhalb einer Probenreihe (SD1-SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3) nur durch die ansteigende Porosierungsmittelmenge größer werden sollte und die Menge an Porosierungsstoff direkt mit dem TOC der Proben zusammenhängt.

In Abbildung 5.11 sind jeweils die präexponentiellen Faktoren  $k_0$  gegen die dazugehörigen organischen Kohlenstoffgehalte für alle Probenreihen aufgetragen. Hierbei schneidet die Regressionsgerade bei allen Diagrammen die Ordinate im Nullpunkt, da die Reaktionsrate bei einer spezifischen Oberfläche gleich null (d.h. TOC = 0) verschwindet. In den Diagrammen in Abbildung 5.11 sind klare lineare Zusammenhänge zwischen  $k_0$  und TOC innerhalb der jeweiligen Probenreihen mit relativ hohen Regressionsgütern ( $\geq 99\%$ ) erkennbar. Während es auch hierbei zu beachten gilt, dass für eine aussagekräftige Beschreibung einer Korrelation mehr Datenpunkte wünschenswert wären, so ist durch die Hinzunahme des Nullpunktes und das Auftreten der linearen Korrelation bei allen untersuchten Probenreihen ein deutlicherer Trend auszumachen als bei der Diffusionskonstanten  $D_0$ .

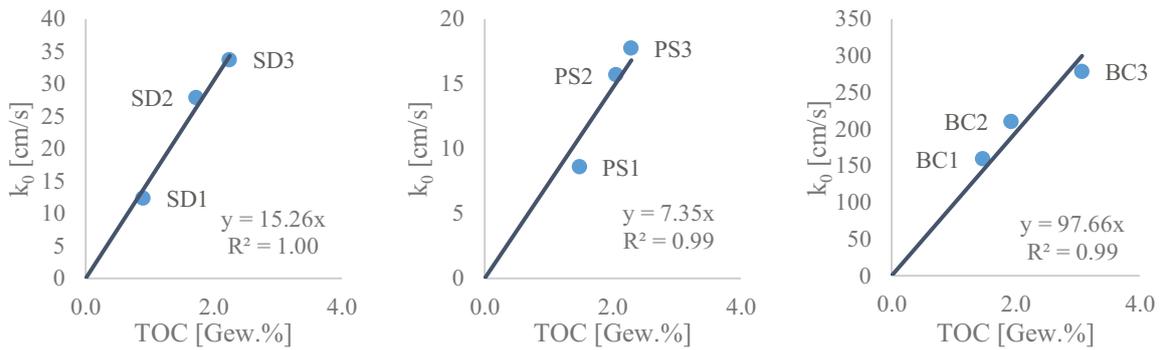


Abbildung 5.11: Zusammenhänge zwischen den TOC-Gehalten und den präexponentiellen Faktoren  $k_0$  für die Probenserien SD1-SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3.

In Formel (32) ist die allgemeine Formel für den linearen Zusammenhang zwischen dem Stoßfaktor und dem organischen Kohlenstoffgehalt dargestellt. Hierbei gibt  $a$  die Steigung an; eine Variable für den Achsenabschnitt wird nicht benötigt, da dieser aus dem weiter oben genannten Grund null ist.

$$k_0 = a \cdot TOC \quad (32)$$

In Tabelle 5.6 sind die, für die jeweilige Probenserien, ermittelten Werte für  $a$  und die zugehörigen Korrelationskoeffizienten  $R^2$  zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Parameter für die linearen Zusammenhänge zwischen  $k_0$  und TOC innerhalb der Probenserien (SD1-SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3) nach Formel (32).

Probenserie	$a$	$R^2$
SD1 – SD3	15,3	1,00
PS1 – PS3	7,35	0,99
BC1 – BC3	0,04	0,99

## 6 Fazit und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurden elf verschiedene Ziegelproben mit variierenden Porosierungsstoffen und Porosierungsmittelmengen hinsichtlich der chemischen Reaktionskinetik und dem diffusiven Stofftransport bei der Reaktion zwischen organischem Kohlenstoff in der Ziegelmatrix und Sauerstoff bei Temperaturen von 350 – 600 °C untersucht. Hierbei konnte aufbauend auf der Arbeit von Wesenauer et al. [28] gezeigt werden, dass das Unreacted Shrinking Core Model bei Ziegelproben mit verschiedensten Mengen an Porosierungsstoff (Sägespäne, Papierfangstoff oder Braunkohle) zur Modellierung der Verbrennung des organischen Kohlenstoffs innerhalb der Ziegelmatrix verwendet werden kann.

Die Temperaturabhängigkeit der mittels Unreacted Shrinking Core Model ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten und chemischen Reaktionskonstanten konnte durch einen Arrhenius-Zusammenhang dargestellt werden. Hierbei wurden bei den Probenserien mit gleichem Porosierungsstoff in unterschiedlicher Dosierung (SD1-SD3, PS1-PS3 und BC1-BC3) gemittelte Aktivierungsenergien verwendet und nur die präexponentiellen Faktoren variiert.

Der präexponentielle Faktor  $D_0$  beim effektiven Diffusionskoeffizienten könnte mit den in dieser Arbeit ermittelten Versuchsergebnissen zumindest bei Papierfangstoff und Sägespänen linear von der Porosität der Ziegelproben, welche durch eine höhere Dosierung an Porosierungsstoff steigt, abhängen. Bei den Proben mit Braunkohle als Porosierungsmittel konnte dieser Zusammenhang nicht nachgewiesen werden, wobei hierbei auch bei den Versuchen die geringste Wiederholungspräzision gegeben ist. Vermutlich variieren die Ergebnisse bei Braunkohle stärker, da dieser Porosierungsstoff im Vergleich zu Papierfangstoff und Sägespänen am meisten durch die Probenherstellung verändert wird und somit unterschiedlich große Braunkohlepartikel in die Ziegelproben integriert werden.

Für den präexponentiellen Faktor  $k_0$  bei der Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionskonstante konnte für alle drei Probenserien mit variierender Porosierungsmittelmenge ein linearer Zusammenhang - mit einem Korrelationskoeffizienten  $\geq 99\%$  - mit dem organischen Kohlenstoffgehalt der Proben gezeigt werden.

Durch diese linearen Zusammenhänge kann künftig bei der Herstellung von Ziegeln mit neuen Dosierungsmengen von einem der drei Porosierungsstoffe (Sägespäne, Papierfangstoff, Braunkohle) die chemische Reaktionskonstante und der effektive Diffusionskoeffizient für die Verbrennungsreaktion beim Ziegelbrand bestimmt werden.

Hierzu müssen lediglich der organische Kohlenstoffgehalt und die Porosität des neuen Ziegels ermittelt werden. Diese schnell durchzuführende Vorausberechnung kinetischer Parameter könnte die momentanen Grenzen der Porosierungsstoffdosierung neu definieren, denn diese Grenzen orientieren sich in der Praxis nicht nur an den sich ergebenden thermischen und mechanischen Parametern der Ziegel, sondern auch die Beherrschbarkeit des Ziegelbrandes ist entscheidend. [1] [5] Durch genaue Kenntnis der Kinetik der Verbrennungsreaktion beim Ziegelbrand könnte die Beherrschbarkeit des Ziegelbrands besser abgeschätzt und somit die Grenzen für die Porosierungsstoffdosierung stärker ausgereizt werden.

Die gefundenen Zusammenhänge gelten für Ziegeln mit den untersuchten Porosierungsstoffen (Sägespäne, Papierfangstoff, Braunkohle) innerhalb der in dieser Arbeit abgedeckten Porositäts- (SD: 41,1 – 46,1 %; PS: 45,7 – 46,3 %; BC: 40,0 – 44,5 %) und organischen Kohlenstoffgehaltsgrenzen (SD und PS: 0 – 2,3 Gew.%; BC: 0 – 3,1 Gew.%) bei Temperaturen von 350 bis 600 °C und bei einer Sauerstoffkonzentration von 5 bis 27 Vol.%. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass in zukünftigen Arbeiten mehr Proben untersucht werden müssen, um zu erkennen, ob die gefundenen linearen Zusammenhänge wirklich gelten oder ob es nur zufällig mit den jeweils drei ermittelten Datenpunkten so aussieht; dies könnte vor allem bei den Zusammenhängen zwischen Porosität und Diffusionskoeffizient der Fall sein.

Bei der Messung neuer Proben sollte das Messsystem, welches in dieser Arbeit angewendet wurde, überdacht werden, da die eingesetzte CO<sub>2</sub>-Messzelle (Messbereich: 0 – 5000 ppm) nach jedem Versuch neukalibriert werden musste und sich hierbei die Kalibrationswerte teilweise deutlich änderten. Dies ist für ein NDIR-Messgerät nicht optimal und wurde bei der Auswertung berücksichtigt, aber in weiterer Folge sollte ein höherwertiges Messgerät für den unteren ppm-Bereich eingesetzt werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] C. Bories, M.-E. Borredon, E. Vedrenne und G. Vilarem, „Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: a review“ (eng), *Journal of environmental management*, Jg. 143, S. 186–196, 2014, doi: 10.1016/j.jenvman.2014.05.006.
- [2] H. Salmang, H. Scholze und R. Telle, *Keramik (German Edition)*. Dordrecht: Springer, 2007.
- [3] J. L. Moro, *Baukonstruktion - vom Prinzip zum Detail*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019.
- [4] T. Buchner, T. Kiefer, L. Zelaya-Lainez, W. Gaggl, T. Konegger und J. Füssl, „A multitechnique, quantitative characterization of the pore space of fired bricks made of five clayey raw materials used in European brick industry“, *Applied Clay Science*, Jg. 200, S. 105884, 2021, doi: 10.1016/j.clay.2020.105884.
- [5] B. Walter und M. Tesar, „Porosierungsmittel in der österreichischen Ziegelindustrie: Herkunft und Einsatz“, Wien, Report / Umweltbundesamt, 2009.
- [6] A. A. Kadir und N. A. Sarani, „An Overview of Wastes Recycling in Fired Clay Bricks“, *International Journal of Integrated Engineering*, Vol. 4 No. 2, S. 53–69, 2012.
- [7] C. Vieira und S. N. Monteiro, „Incorporation of solid wastes in red ceramics: an updated review“, *Matéria (Rio J.)*, Jg. 14, Nr. 3, S. 881–905, 2009, doi: 10.1590/S1517-70762009000300002.
- [8] T. Kuokkanen, H. Nurmesniemi, R. Pöykiö, K. Kujala, J. Kaakinen und M. Kuokkanen, „Chemical and leaching properties of paper mill sludge“, *Chemical Speciation & Bioavailability*, Jg. 20, Nr. 2, S. 111–122, 2008, doi: 10.3184/095422908X324480.
- [9] D. Hülsenberg, *Keramik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [10] O. Lueger, *Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften*. Stuttgart, Leipzig: Deutsche Verlags-Anstalt, 1910. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.zeno.org/Lueger-1904/L/Lueger-1904+Bd.+08>
- [11] Alfons Oebbeke, *Veredelung fürs Ziegeldach von A·K·A: blaugedämpft-bunt*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.baulinks.de/webplugin/2007/0110.php4> (Zugriff am: 25. Januar 2021).

- [12] W. E. Petrascheck, *Lagerstättenlehre: Ein kurzes Lehrbuch von den Bodenschätzen in der Erde*, 2. Aufl. Wien: Springer Wien, 2013.
- [13] M. Okrusch und S. Matthes, *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, 8. Aufl. Berlin: Springer, 2009.
- [14] Wolfgang Gaggl, „Die Verwendung von Ton in der Ziegelindustrie – Das Unternehmen Wienerberger“, 2009. [Online]. Verfügbar unter: [https://opac.geologie.ac.at/wwwopacx/wwwopac.ashx?command=getcontent&server=images&value=BR0080\\_049\\_A.pdf](https://opac.geologie.ac.at/wwwopacx/wwwopac.ashx?command=getcontent&server=images&value=BR0080_049_A.pdf). Zugriff am: 19. März 2021.
- [15] I. Demir, „Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks“ (eng), *Waste management (New York, N.Y.)*, Jg. 28, Nr. 3, S. 622–627, 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.03.019.
- [16] Lebensraum Ziegel, *Mauerziegel – Herstellung von Ziegeln*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.lebensraum-ziegel.de/ziegellexikon/mauerziegel/herstellung-von-ziegeln.html> (Zugriff am: 22. April 2020).
- [17] O. Akinshipe und G. Kornelius, „Chemical and Thermodynamic Processes in Clay Brick Firing Technologies and Associated Atmospheric Emissions Metrics-A Review“, *J Pollut Eff Cont*, Jg. 05, Nr. 02, 2017, doi: 10.4176/2375-4397.1000190.
- [18] S. Kumar und S. Maithel, „Introduction to Brick Kilns & Specific Energy Consumption Protocol for Brick Kilns“, New Delhi, India, 2016.
- [19] Bundesverband der Deutschen Ziegelindustrie e. V., *Produkte: Ziegelherstellung*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.ziegel.de/produkte> (Zugriff am: 27. Januar 2021).
- [20] M. Dondi, M. Marsigli und B. Fabbri, „Recycling of industrial and urban wastes in brick production - A review“, *Tile & Brick International*, Jg. 13, Nr. 3, 1997.
- [21] P. M. Nigay, R. Sani, T. Cutard und A. Nzihou, „Modeling of the thermal and mechanical properties of clay ceramics incorporating organic additives“, *Materials Science and Engineering: A*, Jg. 708, S. 375–382, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.09.131.
- [22] N. Phonphuak, „The use of sawdust waste on physical properties and thermal conductivity of fired clay brick production“, *GEOMATE*, Jg. 18, Nr. 69, 2020, doi: 10.21660/2020.69.5706.

- [23] A. Di Gianfrancesco, „The fossil fuel power plants technology“ in *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, Elsevier, 2017, S. 1–49, doi: 10.1016/B978-0-08-100552-1.00001-4.
- [24] P. Grammelis, N. Margaritis und E. Karampinis, „Solid fuel types for energy generation“ in *Fuel Flexible Energy Generation*, Elsevier, 2016, S. 29–58, doi: 10.1016/B978-1-78242-378-2.00002-X.
- [25] J. Jung und H. Kim, „Removal Phenomenon of Black Core in Clay Brick Containing High Carbon Content“, *Journal of the Korean Ceramic Society*, Jg. 43, Nr. 5, S. 315–319, 2006, doi: 10.4191/kcers.2006.43.5.315.
- [26] RÖMPP-Redaktion, *Brennstoffe*. [Online]. Verfügbar unter: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-02560> (Zugriff am: 2. Februar 2021).
- [27] F. Joos, *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen ; mit 65 Tabellen*. Berlin: Springer, 2006. [Online]. Verfügbar unter: [http://deposit.dnb.de/cgi-bin/dokserv?id=2803723&prov=M&dok\\_var=1&dok\\_ext=htm](http://deposit.dnb.de/cgi-bin/dokserv?id=2803723&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm)
- [28] F. Wesenauer, C. Jordan, M. Pichler, A. Frei, M. Azam, S. Setoodeh Jahromy, M. Harasek und F. Winter, „An Unreacted Shrinking Core Model Serves for Predicting Combustion Rates of Organic Additives in Clay Bricks“, *Energy Fuels*, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03075.
- [29] R. C. Flagan und J. H. Seinfeld, *Fundamentals of air pollution engineering*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1988.
- [30] K. Strauß, *Kraftwerkstechnik: Zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*, 5. Aufl. Berlin: Springer, 2006.
- [31] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [32] T. Schmiermund, *Das Chemiewissen für die Feuerwehr*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019.
- [33] A. Williams, M. Pourkashanian und J. M. Jones, „The combustion of coal and some other solid fuels“, *Proceedings of the Combustion Institute*, Jg. 28, Nr. 2, S. 2141–2162, 2000, doi: 10.1016/S0082-0784(00)80624-4.
- [34] J. Riaza, R. Khatami, Y. A. Levendis, L. Álvarez, M. V. Gil, C. Pevida, F. Rubiera und J. J. Pis, „Combustion of single biomass particles in air and in oxy-fuel conditions“,

- Biomass and Bioenergy*, Jg. 64, S. 162–174, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.03.018.
- [35] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Aufl. Wiesbaden: Teubner, 2010.
- [36] L. Fedunik-Hofman, A. Bayon und S. W. Donne, „Kinetics of Solid-Gas Reactions and Their Application to Carbonate Looping Systems“, *Energies*, Jg. 12, Nr. 15, S. 1–35, 2019, doi: 10.3390/en12152981.
- [37] S. Vyazovkin und C. A. Wight, „Kinetics in solids“ (eng), *Annual review of physical chemistry*, Jg. 48, S. 125–149, 1997, doi: 10.1146/annurev.physchem.48.1.125.
- [38] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu und N. Sbirrazzuoli, „ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data“, *Thermochimica Acta*, Jg. 520, 1-2, S. 1–19, 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [39] S. Vyazovkin, „Model-free kinetics“, *J Therm Anal Calorim*, Jg. 83, Nr. 1, S. 45–51, 2006, doi: 10.1007/s10973-005-7044-6.
- [40] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, 3. Aufl. Hoboken, NJ: Wiley, 1999.
- [41] S. Yagi und D. Kunii, „Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds“, *Symposium (International) on Combustion*, Jg. 5, Nr. 1, S. 231–244, 1955, doi: 10.1016/S0082-0784(55)80033-1.
- [42] M. R. Talaghat und E. Zangoeei, „Conversion and Residence Time Calculation for Gas-solid Solid Reactions of the Cylindrical-shaped Particles with Constant Size Using the Shrinking Core Model“, *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, Jg. 51, Nr. 1, S. 9–19, 2017, doi: 10.22059/JCHPE.2017.62160.
- [43] J. Moon und V. Sahajwalla, „Derivation of Shrinking Core Model for Finite Cylinder“, *ISIJ International*, Jg. 41, Nr. 1, S. 1–9, 2001, doi: 10.2355/isijinternational.41.1.
- [44] H. W. Kang, W. S. Chung, T. Murayama und Y. Ono, „Gas-Solid Reaction Model for Non-spherical Iron Oxide“, *ISIJ International*, Jg. 38, Nr. 4, S. 324–331, 1998, doi: 10.2355/isijinternational.38.324.
- [45] P. Atkins und J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8. Aufl. New York: W.H. Freeman and Co, 2005.
- [46] A. Fick, „Ueber Diffusion“, *Ann. Phys. Chem.*, Jg. 170, Nr. 1, S. 59–86, 1855, doi: 10.1002/andp.18551700105.

- [47] C. D. Shackelford und S. M. Moore, „Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: Diffusion coefficients, porosities, and complicating issues“, *Engineering Geology*, Jg. 152, Nr. 1, S. 133–147, 2013, doi: 10.1016/j.enggeo.2012.10.014.
- [48] R. T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*. Burlington: Elsevier Science, 1987.
- [49] S. Peng, Q. Hu und S. Hamamoto, „Diffusivity of rocks: Gas diffusion measurements and correlation to porosity and pore size distribution“, *Water Resour. Res.*, Jg. 48, Nr. 2, 2012, doi: 10.1029/2011WR011098.
- [50] H. Ahn und S. Choi, „A comparison of the shrinking core model and the grain model for the iron ore pellet indurator simulation“, *Computers & Chemical Engineering*, Jg. 97, S. 13–26, 2017, doi: 10.1016/j.compchemeng.2016.11.005.
- [51] E. Abbasi, A. Hassanzadeh und J. Abbasian, „Regenerable MgO-based sorbent for high temperature CO<sub>2</sub> removal from syngas: 2. Two-zone variable diffusivity shrinking core model with expanding product layer“, *Fuel*, Jg. 105, S. 128–134, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.06.005.
- [52] C. Saha und S. Bhattacharya, „Determination and Comparison of CuO Reduction/Oxidation Kinetics in CLC Experiments with CO/Air by the Shrinking Core Model and Its Characterization“, *Energy & Fuels*, Jg. 28, Nr. 5, S. 3495–3510, 2014, doi: 10.1021/ef500306e.
- [53] S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, B. Hashemi und Z. A. Nemati, „Oxidation Mechanism of C in MgO–C Refractory Bricks“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 89, Nr. 4, S. 1308–1316, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00863.x.
- [54] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing und K. K. Unger, „Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)“, *Pure and Applied Chemistry*, Jg. 66, Nr. 8, S. 1739–1758, 1994, doi: 10.1351/pac199466081739.
- [55] Bundesverband Geothermie e.V., *Lexikon der Geothermie - Porengrößenverteilung*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.geothermie.de/bibliothek/lexikon-der-geothermie/p/porengrößenverteilung.html> (Zugriff am: 11. Februar 2021).
- [56] *Prüfung fester Brennstoffe: Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen*, 51720:2001-03, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, Mrz. 2001.

- [57] E.-U. Schlünder, *Einführung in die Wärmeübertragung: Für Maschinenbauer, Verfahrenstechniker, Chemie-Ingenieure, Chemiker, Physiker ab 4. Semester*, 7. Aufl. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1991.
- [58] *Thermoelemente: Teil 1: Thermospannungen und Grenzabweichungen*, 60584-1:2014-07, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, Jul. 2014.
- [59] Bürkert Fluid Control Systems, *Produktübersicht Mass Flow Controller für Gase*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.buerkert.de/de/content/download/7476/229590/version/23/file/DE-Produktuebersicht> (Zugriff am: 12. November 2020).
- [60] Endress+Hauser AG, *Thermische Massedurchflussmessung: Direkte Massemessung von industriellen Gasen, Druckluft und wasserähnlichen Medien*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.endress.com/de/messgeraete-fuer-die-prozesstechnik/durchflussmessung-produktuebersicht/Thermische-Massedurchflussmessung> (Zugriff am: 12. November 2020).
- [61] Das Portal der Prozessanalytik PAT - Technologie und Prozesskontrolle, *Technologiebuch Gasanalytik - Applikationen "Sauerstoffspurenmessung mit dem elektrochemischen Sensor in technischen Reingasen"*. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.analyticjournal.de/anwendungsbereiche\\_gase/pat\\_elektrochem.htm](https://www.analyticjournal.de/anwendungsbereiche_gase/pat_elektrochem.htm) (Zugriff am: 23. November 2020).
- [62] Senseair - part of AsahiKASEI, *Senseair K30 Spezifikationen*. [Online]. Verfügbar unter: <https://senseair.com/products/flexibility-counts/k30/> (Zugriff am: 26. November 2020).
- [63] I. Naydenova, O. Sandov, F. Wesenauer, T. Laminger und F. Winter, „Pollutants formation during single particle combustion of biomass under fluidized bed conditions: An experimental study“, *Fuel*, Jg. 278, S. 117958, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117958.
- [64] *Bodenbeschaffenheit: Bestimmung des Carbonatgehaltes - Volumetrisches Verfahren*, 10693:2014-06, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, Jun. 2014.
- [65] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, *Eintrag zu Kohlenstoffdioxid in der GESTIS-Stoffdatenbank*. [Online]. Verfügbar unter: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/001120.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001120.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0) (Zugriff am: 24. November 2020).

- [66] N. Cobîrzan, G. Thalmaier, A.-A. Balog, H. Constantinescu, I. Timiș und M. Streza, „Thermophysical properties of fired clay bricks with waste ceramics and paper pulp as pore-forming agent“, *J Therm Anal Calorim*, Jg. 134, Nr. 1, S. 843–851, 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7092-3.
- [67] G. Thalmaier, N. Cobîrzan, A. A. Balog, H. Constantinescu, M. Streza, M. Nasui und B. V. Neamtu, „Influence of sawdust particle size on fired clay brick properties“, *Mater. construcc.*, Jg. 70, Nr. 338, S. 215, 2020, doi: 10.3989/mc.2020.04219.
- [68] *Bewertung der Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie und Gasadsorption: Teil 1: Quecksilberporosimetrie*, 15901-1:2019-03, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, Mrz. 2019.
- [69] N. Welsch, J. Schwab und C. C. Liebmann, *Materie: Erde, Wasser, Luft und Feuer*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [70] H. Kariem, C. Hellmich, T. Kiefer, A. Jäger und J. Füssl, „Micro-CT-based identification of double porosity in fired clay ceramics“, *Journal of Materials Science*, Jg. 53, Nr. 13, S. 9411–9428, 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2281-9.
- [71] K. Le Manquais, C. Snape, I. McRobbie, J. Barker und V. Pellegrini, „Comparison of the Combustion Reactivity of TGA and Drop Tube Furnace Chars from a Bituminous Coal“, *Energy & Fuels*, Jg. 23, Nr. 9, S. 4269–4277, 2009, doi: 10.1021/ef900205d.
- [72] D. Heyden, „Nitrierung von Aluminium mit gepulsten Ionenstrahlen“. Dissertation, Heidelberg University Library, 2001.

## Anhang A

Tabelle A-1: Versuchsdaten zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehalts der Proben.

Probe	Versuchstag	Einwaage / g	Start / ml	Ende / ml	CO <sub>2</sub> / ml	CaCO <sub>3</sub> / g	w <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> / %
PCL	16.06.2020	1,0160	13,6	52,6	39	0,1755	17,3
PCL	17.06.2020	1,0077	13,4	50,8	37,4	0,1683	16,7
PCL	09.09.2020	0,9982	16,0	56,0	40	0,18	18,0
BC1	08.09.2020	1,0036	16,0	53,2	37,2	0,1674	16,7
BC1	08.09.2020	1,0069	16,2	54,6	38,4	0,1728	17,2
BC1	08.09.2020	0,9991	16,0	54,0	38	0,171	17,1
BC2	18.06.2020	1,0099	13,4	50,4	37	0,1665	16,5
BC2	18.06.2020	1,0135	14,0	51,8	37,8	0,1701	16,8
BC2	09.09.2020	1,0066	16,2	55,0	38,8	0,1746	17,3
BC3	08.09.2020	1,0103	16,0	54,6	38,6	0,1737	17,2
BC3	08.09.2020	1,0055	16,0	54,0	38	0,171	17,0
BC3	09.09.2020	1,0083	16,0	52,8	36,8	0,1656	16,4
PS1	18.06.2020	1,0160	13,4	56,2	42,8	0,1926	19,0
PS1	18.06.2020	1,0075	13,4	56,6	43,2	0,1944	19,3
PS1	09.09.2020	1,0418	16,0	61,6	45,6	0,2052	19,7
PS2	08.06.2020	1,0280	15,6	58,8	43,2	0,1944	18,9
PS2	16.06.2020	1,0335	13,0	57,4	44,4	0,1998	19,3
PS2	09.09.2020	0,9988	16,0	61,4	45,4	0,2043	20,5
PS2	10.09.2020	1,0108	16,0	63,6	47,6	0,2142	21,2
PS2	10.09.2020	1,0094	16,0	62,6	46,6	0,2097	20,8
PS3	31.08.2020	1,0245	16,2	67,0	50,8	0,2286	22,3
PS3	31.08.2020	0,9955	17,0	65,6	48,6	0,2187	22,0
PS3	09.09.2020	1,0200	16,2	66,0	49,8	0,2241	22,0
SD1	07.09.2020	1,0136	16,6	53,8	37,2	0,1674	16,5
SD1	07.09.2020	1,0066	16,0	56,0	40	0,18	17,9
SD1	07.09.2020	1,0017	16,0	53,6	37,6	0,1692	16,9
SD2	16.06.2020	1,0277	13,2	51,4	38,2	0,1719	16,7
SD2	16.06.2020	1,0215	13,2	50,6	37,4	0,1683	16,5
SD2	09.09.2020	1,0128	16,0	54,4	38,4	0,1728	17,1
SD3	07.09.2020	1,0284	16,2	54,4	38,2	0,1719	16,7
SD3	07.09.2020	1,0047	15,8	54,0	38,2	0,1719	17,1
SD3	08.09.2020	0,9996	16,0	54,2	38,2	0,1719	17,2
MIX	18.06.2020	1,0057	14,0	54,8	40,8	0,1836	18,3
MIX	18.06.2020	1,0141	14,0	55,0	41	0,1845	18,2
MIX	09.09.2020	0,9604	16,6	55,4	38,8	0,1746	18,2

Tabelle A-2: Versuchsdaten zur Bestimmung der Porositäten der Proben.

Probe	$m_{\text{vor}} / \text{g}$	$m_{\text{nach}} / \text{g}$	$h / \text{mm}$	$d / \text{mm}$	$V / \text{mm}^3$	$\rho / \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	Massenverlust / %	Porosität / %
PCL	8,134	7,267	46,5	10,8	4260	1,71	10,7	38,8
PCL	8,136	7,274	46,5	10,8	4260	1,71	10,6	38,7
SD1	8,915	7,966	53,0	10,8	4855	1,64	10,6	41,1
SD1	8,930	7,977	53,0	10,8	4855	1,64	10,7	41,0
SD2	16,216	14,021	100,0	10,8	9161	1,53	13,5	43,1
SD2	16,074	13,898	99,0	10,8	9069	1,53	13,5	43,0
SD3	8,211	7,213	52,5	10,8	4809	1,50	12,2	46,2
SD3	8,718	7,658	55,5	10,8	5084	1,51	12,2	45,9
PS1	7,917	6,936	50,0	10,8	4580	1,51	12,4	45,6
PS1	7,976	7,000	50,5	10,8	4626	1,51	12,2	45,7
PS2	8,016	6,948	50,5	10,8	4626	1,50	13,3	46,1
PS2	7,845	6,792	49,0	10,8	4489	1,51	13,4	45,7
PS3	8,215	7,224	53,0	10,8	4855	1,49	12,1	46,6
PS3	8,373	7,366	53,5	10,8	4901	1,50	12,0	46,0
BC1	9,004	7,998	52,0	10,8	4764	1,68	11,2	39,7
BC1	8,859	7,860	51,5	10,8	4718	1,67	11,3	40,2
BC2	17,215	15,006	103	10,8	9436	1,59	12,8	40,9
BC2	17,309	15,094	104	10,8	9527	1,58	12,8	41,1
BC3	8,524	7,388	52,0	10,8	4764	1,55	13,3	44,3
BC3	8,616	7,471	53,0	10,8	4855	1,54	13,3	44,8
MIX	8,087	7,059	52,0	10,8	4764	1,48	12,7	46,8
MIX	7,867	6,850	50,5	10,8	4626	1,48	12,9	46,8

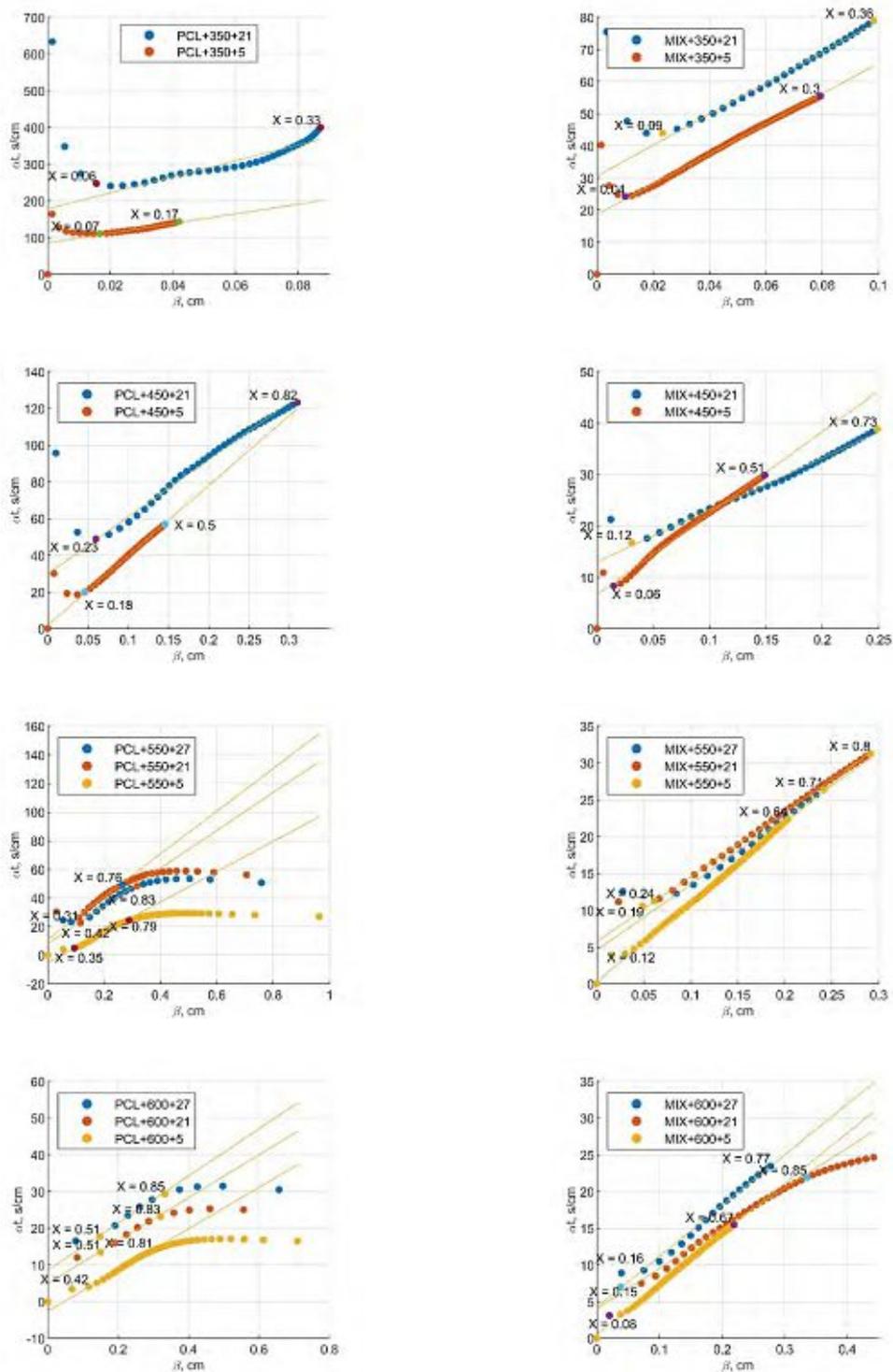


Abbildung A-1: *Mixed-regime*-Diagramme ( $a_t$  gegen  $\beta$ , siehe Formel (12)) von PCL- (li.) und MIX- (re.) Proben im Temperaturbereich von 350 – 600 °C und bei einer Sauerstoffkonzentration von 5 - 27 Vol.%.  
 Legendenerklärung: Probenkürzel + Temperatur / °C + Sauerstoffkonzentration / Vol.%



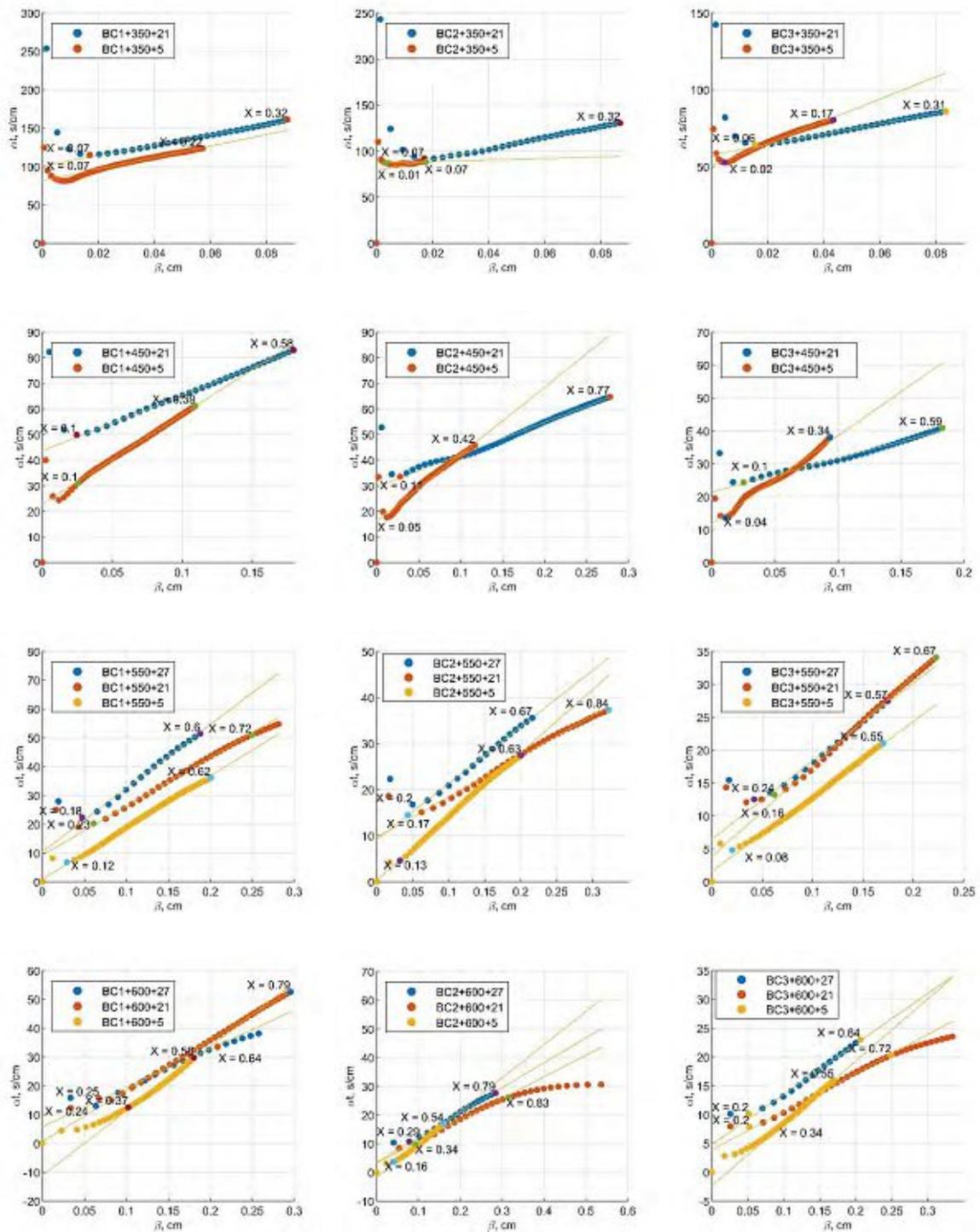


Abbildung A-3: Mixed-regime-Diagramme ( $\alpha t$  gegen  $\beta$ , siehe Formel (12)) von BC1-BC3-Proben (v.l.n.r.) im Temperaturbereich von 350 – 600 °C und bei einer Sauerstoffkonzentration von 5 - 27 Vol.%.

Legendenerklärung: Probenkürzel + Temperatur / °C + Sauerstoffkonzentration / Vol.%

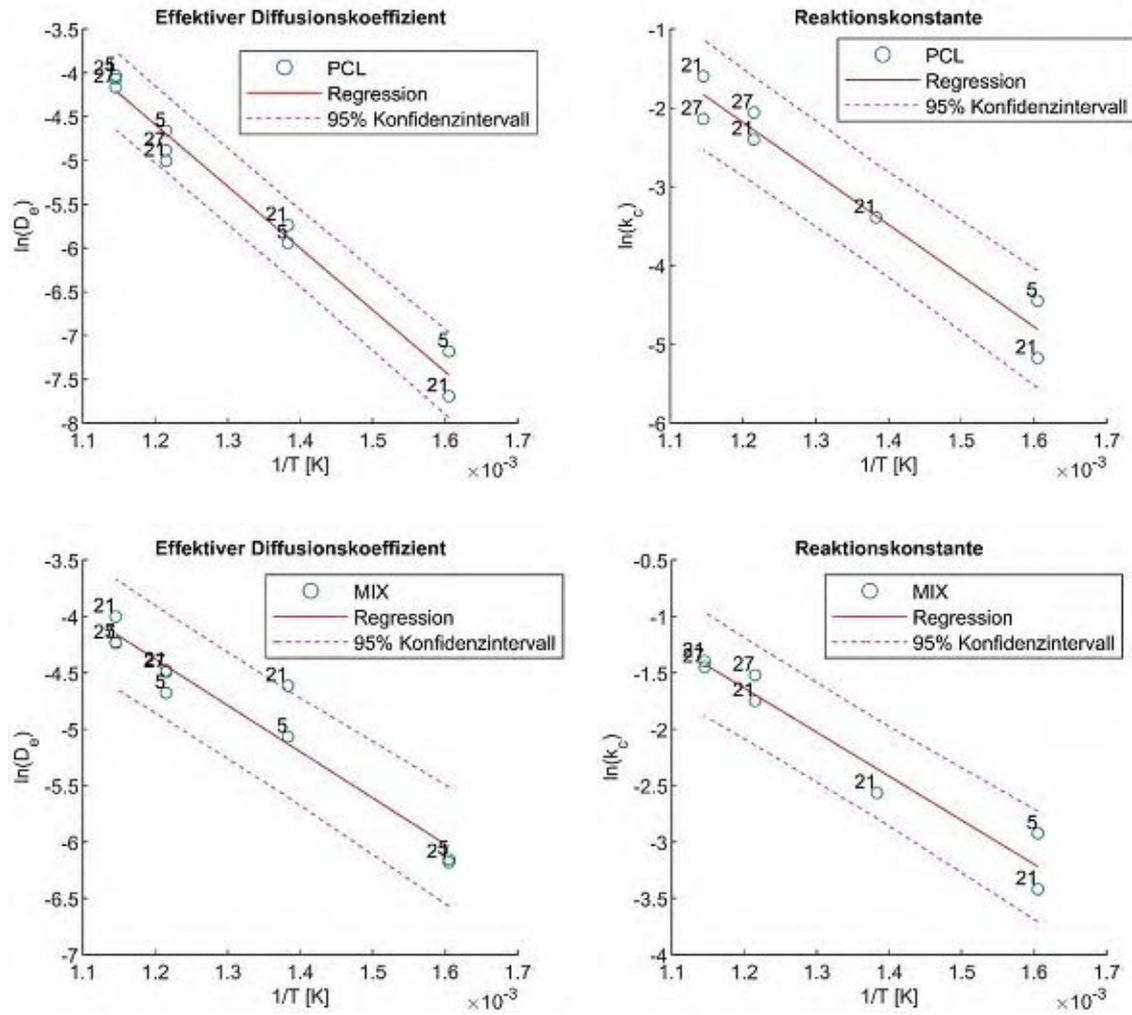


Abbildung A-4: Arrhenius-Plots zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit (350 – 600 °C) des Diffusionskoeffizienten (li.) nach Formel (16) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) nach Formel (13) bei PCL (oben) und MIX (unten).

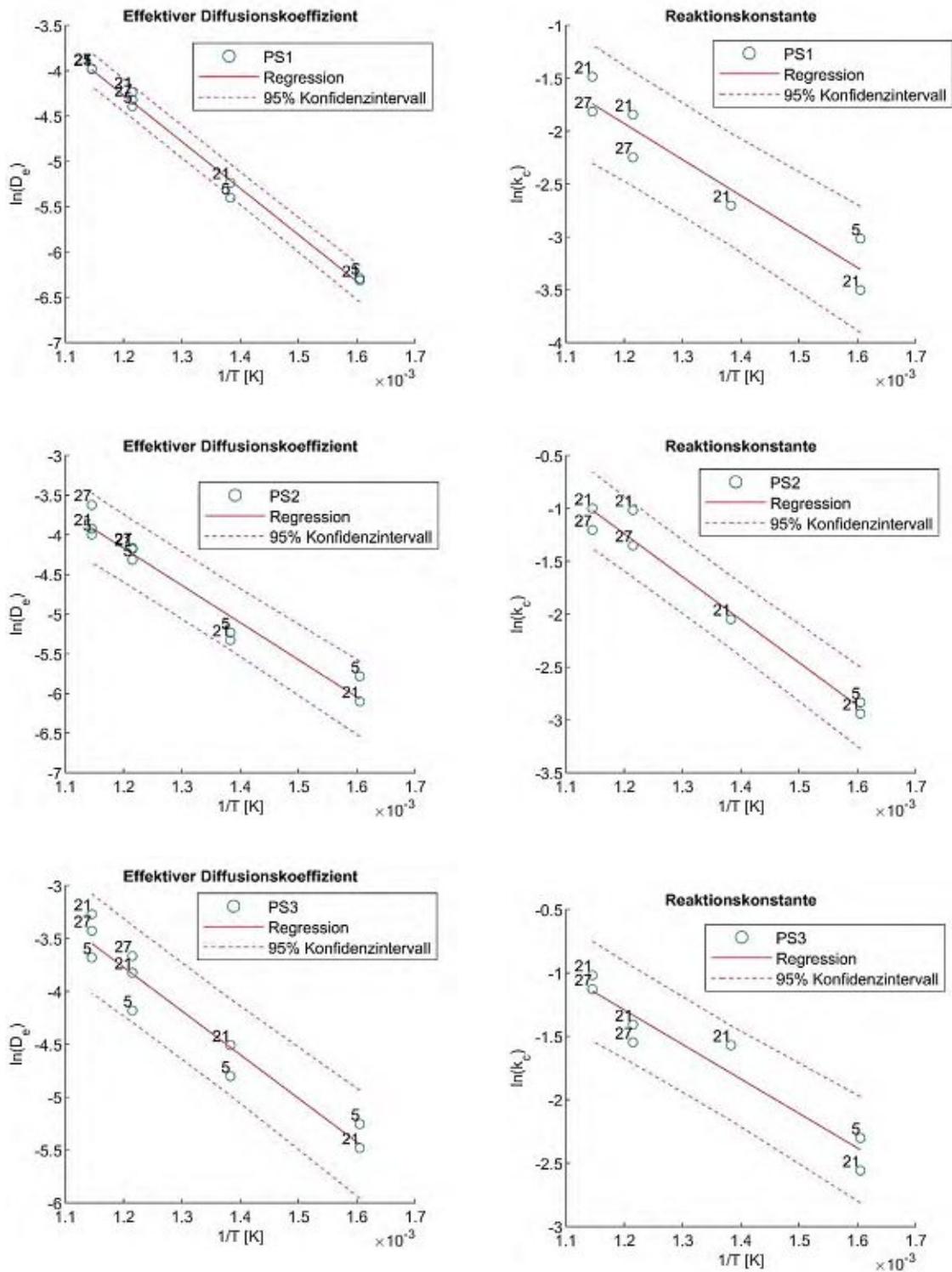


Abbildung A-5: Arrhenius-Plots zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit (350 – 600 °C) des Diffusionskoeffizienten (li.) nach Formel (16) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) nach Formel (13) bei PS1-PS3.

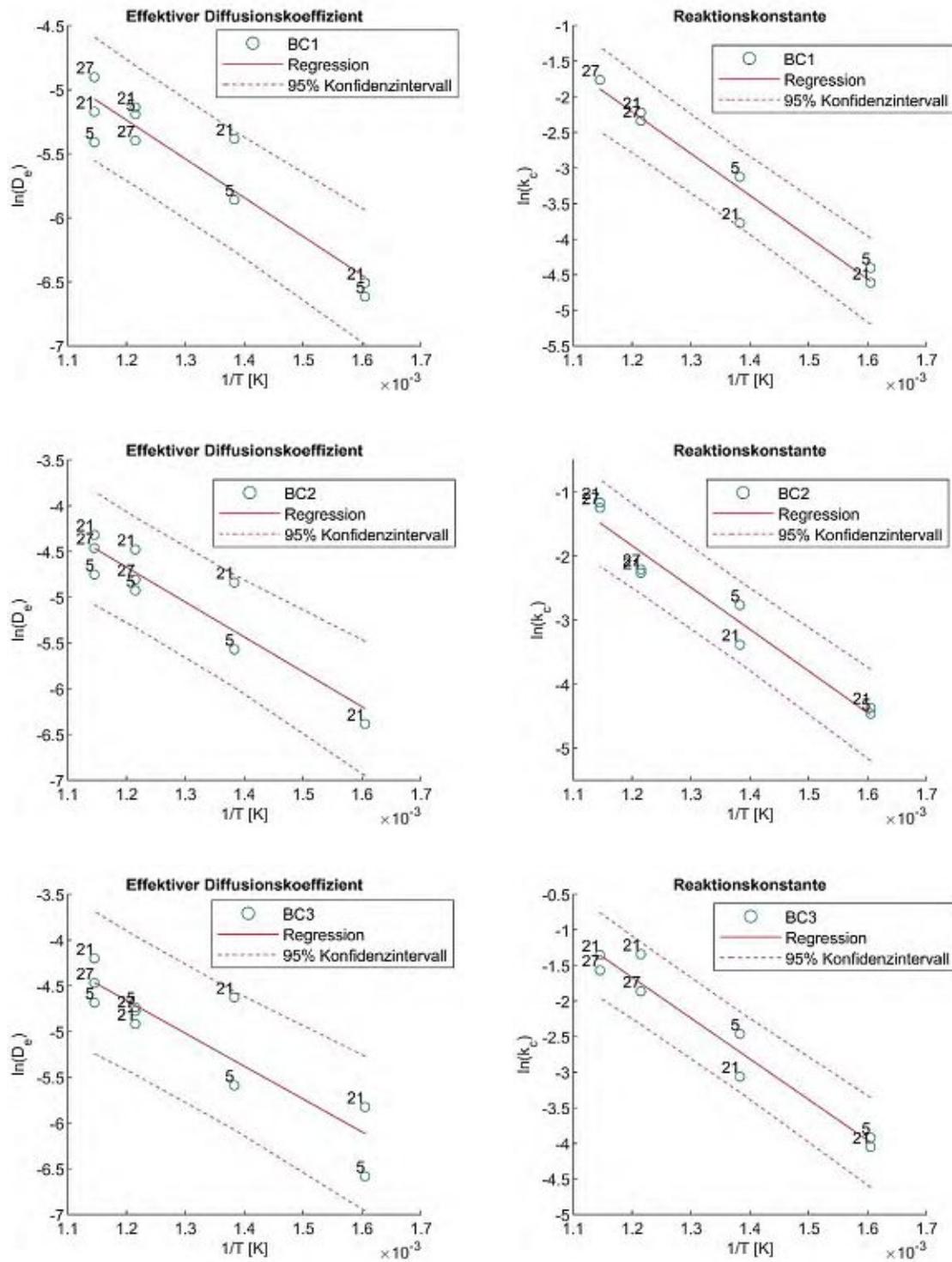


Abbildung A-6: Arrhenius-Plots zur Bestimmung der Arrhenius-Parameter zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit (350 – 600 °C) des Diffusionskoeffizienten (li.) nach Formel (16) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) nach Formel (13) bei BC1-BC3.

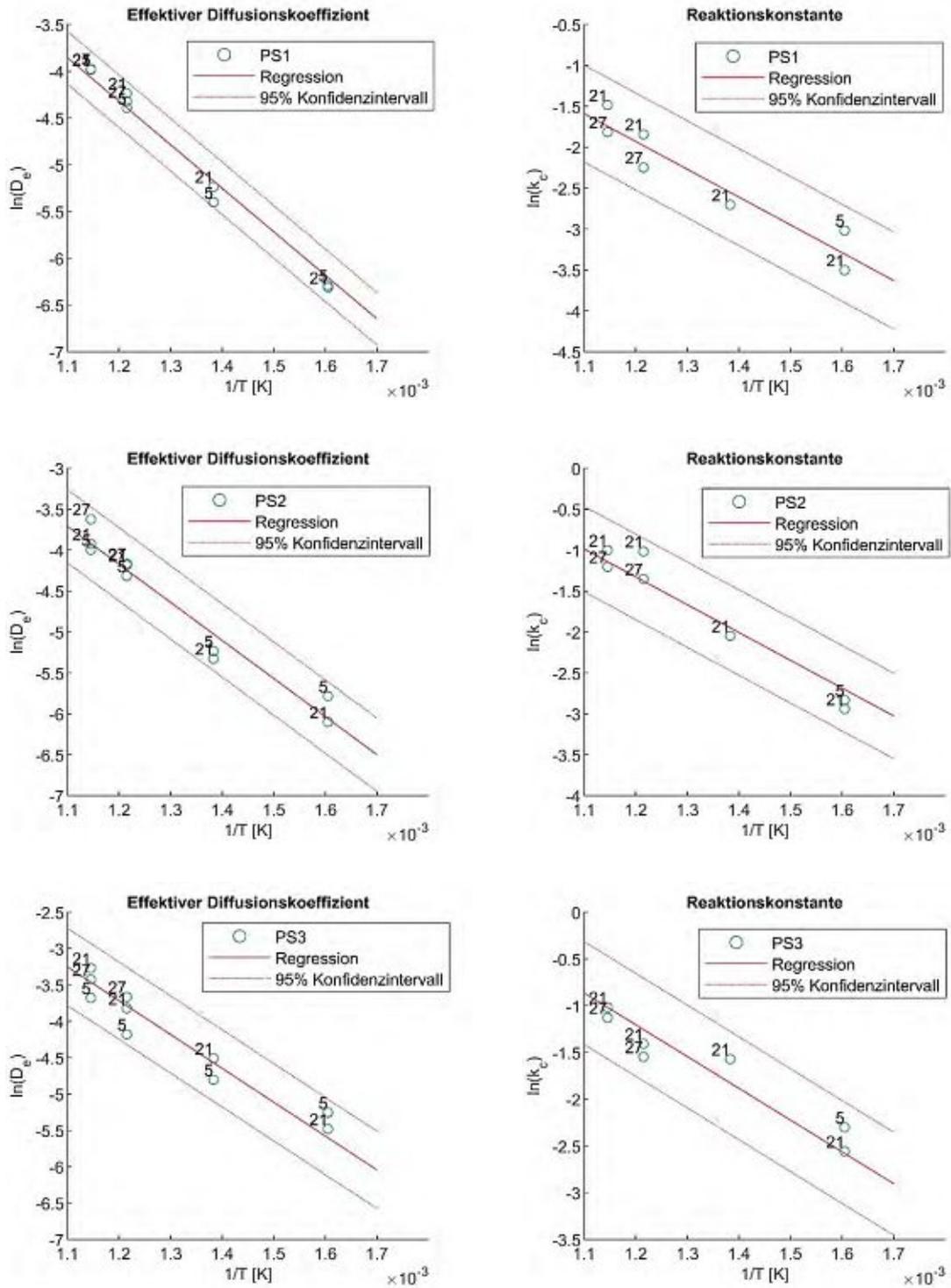


Abbildung A-7: Arrhenius-Plots mit gemittelten Werten für  $E_{A,diff}$  und  $E_A$  (aus Tabelle 5.3) zur Bestimmung der präexponentiellen Faktoren des Diffusionskoeffizienten (li.) (siehe Formel (16)) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) (siehe Formel (13)) bei PS1-PS3.

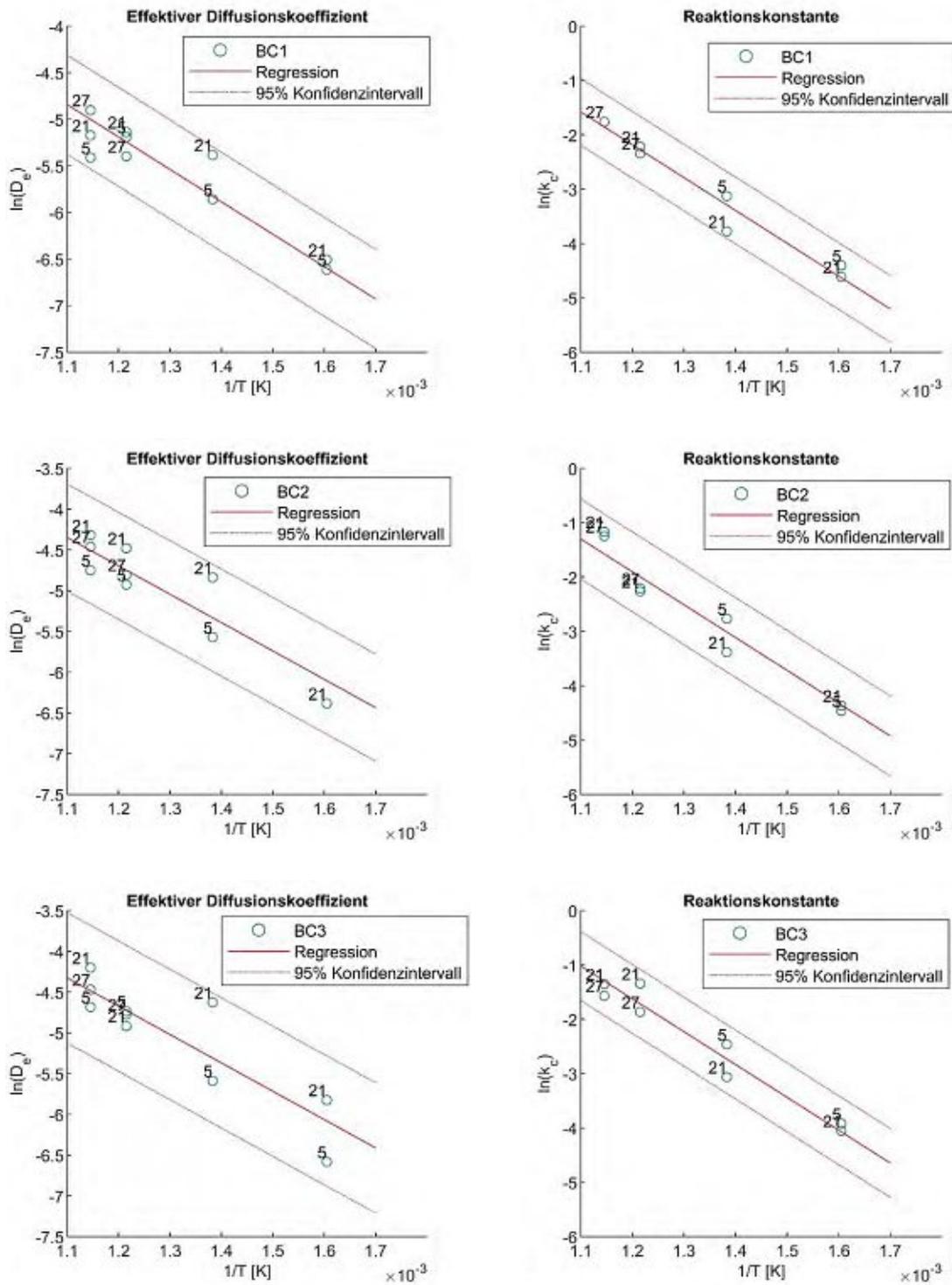


Abbildung A-8: Arrhenius-Plots mit gemittelten Werten für  $E_{A,diff}$  und  $E_A$  (aus Tabelle 5.3) zur Bestimmung der präexponentiellen Faktoren des Diffusionskoeffizienten (li.) (siehe Formel (16)) und der chemischen Reaktionskonstante (re.) (siehe Formel (13)) bei BC1-BC3.

## Anhang B

energy&amp;fuels

This is an open access article published under a Creative Commons Attribution (CC-BY) License, which permits unrestricted use, distribution and reproduction in any medium, provided the author and source are cited.



pubs.acs.org/EF

Article

## An Unreacted Shrinking Core Model Serves for Predicting Combustion Rates of Organic Additives in Clay Bricks

Florian Wesenauer,\* Christian Jordan, Mario Pichler, Aron Frei, Mudassar Azam, Saman Setoodeh Jahromy, Michael Harasek, and Franz Winter

Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03075>

Read Online

ACCESS |

Metrics &amp; More

Article Recommendations

**ABSTRACT:** The present study investigates the suitability and restrictions of the unreacted shrinking core model to describe the combustion of a fixed organic substance in a clay matrix, as found in the firing process of clay bricks. The model was applied to the experimental data of isothermal measurements and validated by the model prediction of nonisothermal experiments, which were examined by combustion of mixed clay containing several organic additives in a fluidized bed combustor. Besides reactivity measurements, the shrinking core proceeding was also indicated by apparent separated phases within partially reacted clay specimens. The reaction site moves from the surface toward the inner site dividing a reacting solid into two distinct zones with different organic carbon concentrations, which was confirmed by separated analyses. Mass transfer and reactivity parameters of the model were found to be both exponentially related to temperature (Arrhenius law). The apparent chemical activation energies were determined to be 39.8–59.3 kJ/mol and, therefore, relatively small compared to literature data derived from the experimental procedure with low heating rates, but similar to values of experimental data associated with fast warming rates similar to the present investigation. The determined chemical pre-exponential factors seemed to reflect the specific surface of the organic substance incorporated in the clay matrix. The porosity of the clay samples was investigated by means of mercury intrusion porosimetry and found to be dependent on the amount of added organic substance. The porosity of the pure clay sample was 36.4%, while moderately higher values were found for mixed samples (41.0–44.2%). The effective diffusion coefficients appeared to be directly related to the portion of the total porosity generated by the organic additives. The diffusion coefficients found were around 0.002–0.02 cm<sup>2</sup>/s for a temperature range of 350–650 °C, which is in the same order of magnitude as reported in comparable studies. The presented model provides an important item for the simulation of the firing process of ceramic goods in oxidizing atmospheres and explains mass transfer mechanisms evolving inside ceramic material blended with organic substances under heat exposure.

### INTRODUCTION

Various combustible solids serve as pore formers for both energy supply to the firing process and leaving pores in the clay matrix after combustion. Understanding the reaction proceeding of such a thermochemical process is of major interest for process control, prediction, and optimization. In the light of vastly growing demands of construction materials,<sup>1</sup> but the urgent crisis of climate warming due to anthropogenic emissions of greenhouse gases, today's brick manufacture is required to reduce energy demand and production costs. To improve performance, the process has been frequently modeled by simulating mass and energy balance.<sup>2–6</sup> However, the conversion of brick material components has been rarely taken into account, although it can substantially contribute to the total energy budget and composition of the gas atmosphere inside firing kilns. In the present study (pres.), a reaction model is proposed that may provide the missing link between the overall mass and energy balance and the intrinsic reactions of burning goods highly enriched with organic compounds.

The interplay of diffusive and kinetic limitations in gas–solid oxidation reactions has been extensively discussed in the literature. Especially, diffusion in the porous structure of coal particles during combustion is the subject of modeling mass

transfer and chemical kinetics.<sup>7–13</sup> Great developments of the last decades in computational capabilities would allow the use of much more complex models compared to the unreacted shrinking core model (SCM) first proposed by Yagi and Kunii.<sup>13</sup> Nevertheless, the SCM is still widely used in chemical engineering science due to its simple mathematical formulation and explicit expression of an overall reaction rate. According to the SCM, a reacting porous or nonporous solid reacts with the surrounding gas phase while inside the solid, two phases are established, an unreacted core and a porous product layer. Assuming that the reaction is totally governed by (counter-) diffusion through the product layer toward the reaction site or inversely (the gaseous reactant respectively the gaseous products), the reaction site is a sharp boundary between the two solid phases. However, in many practical applications, both

Received: September 14, 2020

Revised: November 2, 2020

ACS Publications

© XXXX American Chemical Society

A

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03075>  
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX–XXX

Downloaded via 212.95.6.60 on December 4, 2020 at 12:15:13 (UTC).  
See <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> for options on how to legitimately share published articles.

mass transfer by diffusion and chemical reactivity at the reaction site influence overall reaction rates (mixed control).

The SCM has been utilized by many researchers for various applications such as reduction of iron oxides,<sup>14,15</sup> oxidation reactions,<sup>10,16,17</sup> dissociation of methane hydrate in porous media,<sup>18</sup> CO<sub>2</sub> removal and capture,<sup>19,20</sup> or calcination.<sup>21</sup> Sadrnezhad et al.<sup>16</sup> investigated the oxidation mechanism of carbon in refractory bricks composed of magnesia, graphite, and phenolic resin by means of the SCM. Ahn and Choi<sup>17</sup> studied the application of the SCM to coke combustion in iron ore pellets by comparing it against the grain model introduced by Szekeley et al.<sup>22,23</sup> In the description of the grain model compared to the SCM, a porous matrix contains dispersed solid particles (the grains) reacting with the gaseous reactant once the diffusion site passes. The reaction at the grains with a growing ash or product layer around, exhibiting a particular diffusion resistance, is commonly explained again with the SCM. In fact, the shrinking core model can be seen as a specialized form of the grain model, assuming infinite grain size.<sup>17</sup> Melchiorri and Canu mentioned that the SCM is frequently misused by oversimplifying the actual physics while arguing that it can still explain reactions taking place in nonporous media or if the reaction is fast compared to the diffusion of the gaseous reactant, i.e., diffusive or mixed control. Furthermore, model deviations can arise if equilibrium reactions take place, enabling gaseous reaction products to react again within the solid product layer, or if multiple reaction steps are required for the total reaction.<sup>24</sup> Ahn and Choi concluded that the preference of the shrinking core model is not necessary in terms of numerical usability, as the more rigorous grain model would not substantially increase the computational load.<sup>17</sup> Nevertheless, in the present subject of various different organic substances used for pore forming of which each may exhibit different size distributions, reactivity, ash formation, and so forth, the SCM seems the more general approach. In fired clay bricks, porosity can reach substantial values,<sup>25,26</sup> while due to the wide particle size distribution of clays,<sup>27</sup> the pore structure of the solid matrix is fine (e.g., compared to sintered materials) and, consequently, effective diffusion coefficients can be expected to be low. This leads to a situation where diffusion is the limiting reaction step, which favors the application of the SCM. It is usually concluded that oxidation is an irreversible one-step reaction, reducing the complexity of mass transfer by assuming equimolar counter-diffusion. We will show that, within the examined ranges of experimental conditions, the SCM can provide a concrete explanation of the oxidation reaction for organic substances in a clay matrix.

It is well established for thermogravimetric analyses (TGA) to use isothermal and nonisothermal modes as two different techniques for assessing reactivity data.<sup>7</sup> These two methods were also examined in the present work performing experiments on a stationary fluidized bed combustor (FBC). In a set of experiments, we investigated the combustion rates of organic compounds in clay at different temperatures and oxygen concentrations and applied the SCM to the experimental data. In a second step, we used the same experimental set-up with nonisothermal and nonisobaric (in terms of oxygen partial pressure) conditions to validate the already obtained model parameters.

For the derivation of the SCM for cylindrical forms, a basic concept was taken from the valuable work of Moon et al.<sup>14</sup> and applied to the experimental data to evaluate the model parameters: effective diffusion coefficient  $D_e$  (mass transfer)

and reaction rate constant  $k_c$  (chemical kinetics). The temperature dependency of the parameters was described by means of the Arrhenius equation. Furthermore, the explicit formulation of the model was used for predicting the validation data, showing suitability for the investigated reaction process.

## REACTION MODEL

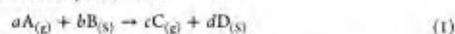
The overall reaction proceeding between a reacting solid particle and the surrounding gas phase can be described as follows: 1 - diffusive transport of gaseous reactants through the gas film at the particle surface; 2 - diffusion of gaseous reactants through ash or the product layer surrounding the unreacted core; 3 - reaction of gas and solid at the reaction site; 4 - diffusion of gaseous reaction products from the reaction site to the particle surface; and 5 - diffusion of gaseous products from the particle surface to the surrounding bulk flow.<sup>28</sup> In the present work, only steps 2 and 3 were considered. Considering the pore volume of the disperse solid phase as a gas bulk, oxygen diffuses through a mixture of nitrogen and carbon dioxide, as the gas phase initially filled with air might be highly enriched or even completely filled with the major reaction product carbon dioxide. The diffusion coefficient in a binary mixture of CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> at room temperature is similar to that of N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> with values of 0.159 and 0.202 cm<sup>2</sup>/s, respectively, as can be seen from Table 1. The overview also

**Table 1.** Binary Mixture Diffusion Coefficients (cm<sup>2</sup>/s) for  $p = 101.325 \text{ kPa}$ <sup>28</sup>

binary mixture	293.15 K	473.15 K	673.15 K
CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	0.159	0.380	0.710
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	0.202	0.462	0.849

reveals that the difference between diffusion coefficients is even smaller at higher temperatures. Counter-diffusion of gaseous reaction product CO<sub>2</sub> was therefore not considered (neglect of step 4). Consequently, the diffusion process is only defined by the assumption concerning the O<sub>2</sub> concentrations equal to zero at the reaction site in the particle and equal to bulk phase concentration at the particle surface. The latter is justified by the use of a stationary fluidized bed in the experimental set-up to eliminate the effect of the gas film on the overall mass transport resistance (neglect of steps 1 and 5).

Generally, the following generic chemical equation is described by the SCM



with  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and  $d$  as the stoichiometric coefficients and A, B, C, and D as the reactants and products of the reaction, respectively. In the present case, solid carbon and gaseous oxygen serve as reactants forming carbon dioxide (by neglecting solid ash as the reaction product)



Unlike for continuous models,<sup>24</sup> according to the SCM, the position of the reaction site is determined by a geometrical relationship with the reaction extent  $X \in [0,1]$  of the solid reactant B in the particle (here for cylinder shape)<sup>28</sup>

$$X_B = \left( \frac{R - r_{\text{core}}}{R} \right)^2 \quad (3)$$

where  $r_{\text{core}}$  is the radius of the shrinking core and  $R$  is the outer radius of the reacting specimen. The combination of the flat

plate and infinite cylinder solutions to form a finite cylinder is briefly described by Moon et al.<sup>14</sup> After simplifications discussed above, two simultaneous resistances within the overall reaction proceeding are identified: the product layer diffusion and the limited chemical reactivity. The combination is conducted in the form of a serial connection

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{r_{diff}} + \frac{1}{r_{chem}} \quad (4)$$

The reaction rate is further given by<sup>14</sup>

$$-\frac{dN_B}{dt} = \frac{c_{A_g} - c_{A_g}^{eq}}{\frac{1}{bk_c A_{core}} + \left(\frac{r}{2\pi b D_e}\right)} \quad (5)$$

where  $dN_B/dt$  is the molar flow rate of reactant B, carbon herein, and  $c_{A_g}$  and  $c_{A_g}^{eq}$  are the concentrations of the gaseous reactant ( $O_2$ ) in the bulk gas flow and the equilibrium concentration at the reaction site in the particle, respectively. The left term of the denominator accounts for the limited chemical reactivity, where  $b$  is the stoichiometric coefficient of the reaction (equal to one for  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ),  $k_c$  is the reaction rate constant, and  $A_{core}$  is the surface area of the moving boundary between the product layer and the unreacted core. The right term represents diffusion resistance of the product layer, whereas  $D_e$  is the effective diffusion coefficient for gaseous reactant A. Note, for the present form of the equation, the chemical reaction order is equal to 1. This can be verified by assuming the second term in the denominator to be neglected (kinetic regime), then the whole expression at the right side of the equation becomes  $bA_{core}k_c \Delta c_{A_g}$ . Expression  $-g(r)$  describes the concentration profile of reactant A from the particle surface toward the surface of the unreacted core with radius  $r_{core}$ . The fundamental assumption for diffusive mass transfer within SCM is Fick's first law of diffusion, that is

$$\vec{j} \propto D_e \nabla c \quad (6)$$

meaning that the given driving forces  $\nabla c \approx c_{i, \infty}/(R - r)$  implicate proportional mass flows  $\vec{j} \approx dx/dt$  with a certain proportionality factor, i.e., the effective diffusion coefficient. Consequently, different bulk concentrations of the gaseous reactant should yield equal diffusion coefficients, while the reaction proceeding would differ.

The equilibrium concentration of reactant A at the reaction site  $c_{A_g}^{eq}$  is usually assumed to be zero in the literature; therefore, the same assumption is accepted here. The mass flow of B can be expressed in terms of radius

$$\frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B A_{core}}{b} \frac{dr}{dt} \quad (7)$$

Rearranging of eq 5 together with the expression above yields

$$-\left(\frac{1}{bk_c A_{core}} - \frac{g(r)}{2\pi b D_e}\right) A_{core} \frac{dr}{dt} = \frac{bc_{A_g}}{\rho_B} \quad (8)$$

Substitution of  $A_{core}$  for  $2\pi(r^2 + r)$  and integration of eq 8 gives

$$\frac{1}{k_c}(R - r) + \frac{1}{D_e} \frac{h(r)}{R - r} = \frac{bc_{A_g}}{\rho_B} t \quad (9)$$

In eq 9,  $h(r)$  is the integrated form of  $g(r)$ . The expression is rearranged for linear regression of the experimental data yielding model parameters  $k_c$  and  $D_e$

$$\alpha t = \frac{1}{D_e} \beta + \frac{1}{k_c} \\ \alpha = \frac{bc_{A_g}}{\rho_B(R - r)}, \beta = \frac{h(r)}{R - r} \quad (10)$$

As  $r$  is known from the geometrical relation to conversion (eq 3), the relationship expressed in eq 10 is known at any time  $t$ , and  $k_c$  and  $D_e$  can be drawn from a mixed-regime plot of  $\alpha t$  vs  $\beta$ . Intercept gives the inverse of  $k_c$ , while the slope of curves provides the inverse of  $D_e$ . For constant parameters, the SCM is fulfilled if plots from eq 10 exhibit linear shapes.

Assuming constant  $c_{A_g}$  and  $T$ , deviation from linear shape could occur if (i)  $\rho_B$ ,  $D_e$ , or  $k_c$  changed with time or if (ii) the SCM does not correctly describe the real reaction proceeding. Additionally, if the reaction does not proceed according to the model, it could also alter the initial values of  $\rho_B$  (the density of carbon) and  $D_e$ . If the shrinking core proceeding is fulfilled, however,  $\rho_B$  in the unreacted core (with  $\rho_B = 0$  in the product layer) and  $D_e$  in the fully reacted product layer are assumed to remain stable and the reaction zone is a sharp boundary between the two parts of the particle. On the contrary, in the concept of a homogenous model, representing the opposite situation compared to the SCM, the reaction occurs throughout the particle uniformly, which means that  $\rho_B$  decreases continuously. At the same time, porosity could change, which might affect diffusivity. Many practical reaction proceedings may act in between these two extreme forms, i.e., the shrinking core concept and the continuous model.<sup>17</sup> Finally, the assumption of initial homogenous  $\rho_B$  (and  $D_e$ ) over the sample body could fail. This seems plausible for particulate solid fuels mixed with clays, which would favor the application of the grain model, as previously mentioned. Of course, this model is only applicable if the size of the reactant particles is known and uniform. Both requirements are not provided in the present task.

Temperature dependency of the chemical reaction rate constant  $k_c$  is assumed to fulfill the Arrhenius law

$$k_c(T) = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (11)$$

where  $k_0$  is the frequency factor,  $E_a$  is the chemical activation energy,  $R$  is the universal gas constant, and  $T$  is the absolute temperature. The effective diffusion coefficient  $D_e$  in porous media is frequently modeled by considering molecular and Knudsen diffusion, implicitly accounting for temperature dependency. In simplified models, porosity, tortuosity factor, and a shape or constructivity factor are taken into account.<sup>12,16,17,19,25,30</sup> However, as a result,  $D_e$  exhibited highly progressive temperature dependency, also reported by other authors.<sup>16,31,32</sup> Therefore, the Arrhenius law was applied as well to the effective diffusion coefficient

$$D_e(T) = D_0 e^{-E_{a,diff}/RT} \quad (12)$$

where  $D_0$  is the pre-exponential factor and  $E_{a,diff}$  is the diffusive activation energy.

## MATERIALS AND METHODS

**Sample Composition and Preparation.** The samples used in the present study were provided by an industry partner and consisted out of a fine-grained, calcium-rich clay (16 wt %) blended with several organic substances. The investigated additives (sometimes also referred to as pore-forming agents) were paper sludge, a side product from the pulp and paper industry, sawdust, and bituminous brown coal. Proximate

**Table 2.** Proximate and Ultimate Analysis of Investigated Raw Materials

	clay	paper sludge	sawdust	brown coal
proximate analysis (dry basis) (mass %)				
volatiles	n.a.	n.a.	85.2	46.7
ash	n.a.	68.3	0.34	8.22
fixed carbon <sup>a</sup>	n.a.	n.a.	14.5	45.1
free water	19.5	40.2	52.5	27.9
ultimate analysis (mass %)				
C	0.53	22.7	50.2	66.8
H	n.a.	1.96	5.93	4.98
N	n.a.	0.23	<0.05	0.97
S	0.59	0.027	0.005	1.04
O <sup>b</sup>	n.a.	75.1	43.8	26.2

<sup>a</sup>By difference.

and ultimate analysis on a dry basis of clay and fuels are shown in Table 2.

Table 3 shows the resulting carbon density of the samples. Total carbon (TC) was obtained by the complete combustion of specimens in

**Table 3.** Organic and Inorganic Carbon Densities of Mixed Samples<sup>a</sup>

sample	TC (wt %)	TIC (wt %)	TOC <sup>a</sup> (wt %)	TOC from clay (wt %)	TOC from additive <sup>b</sup> (wt %)
pure clay	2.65	2.04	0.61	0.61	0.00
clay/paper sludge	4.36	2.29	2.07	0.50	1.57
clay/sawdust	3.72	1.99	1.73	0.53	1.20
clay/coal	3.86	2.00	1.86	0.54	1.32

<sup>a</sup>By difference. <sup>b</sup>TC, total carbon; TIC, total inorganic carbon; and TOC, total organic carbon.

the FBC at 850 °C (full conversion of organic and inorganic carbon) and carbon mass balance of the offgas, while total inorganic carbon (TIC) was examined by analyzing samples ground to powder by acid hydrolysis according to DIN ISO 1069. Total organic carbon (TOC) was found by the difference between TC and TIC and was composed of two sources: organic matter originating from clay and the organic additive. In the case of paper sludge, containing a total amount of 44 wt % carbonates, also the additive contributes to TIC.

The production of the sample specimens followed common steps similar to the industrial scale. Clay, in a sufficient amount to obtain a homogenous phase, was extracted from soil and kneaded. For each of the samples, a mixture of clay and a single additive was kneaded until homogeneity was achieved. After this, the sample specimens were formed in a screw extruder with a nozzle of a diameter of 12 mm. The obtained cylindrical specimens with a diameter of 12 mm and a length of 50 ± 3 mm were dried at 60 °C for about 24 h. This resulted in the loss of free water from samples, causing a reduction in diameter (~0.2 mm). The samples were further dried at 105 °C for about 5 h until a constant weight was obtained. The time of drying was limited to avoid substantial calcination, which may occur at low temperatures with long residence time. To measure only the carbon fixed within the clay body (in contrary to volatile compounds), the samples were treated with a devolatilization procedure after drying. Devolatilization was performed with capped crucibles analogously to DIN 51720:2001-03 for volatile content analysis. The samples were heated in a muffle oven at 350 °C for 30 min. The capped crucible allowed releasing weaker bound organic volatile content, while no oxygen would reach the sample. By this procedure, about 70–80% of the initial organic carbon was fixed on the specimens, which was determined again by the complete combustion of samples in the FBC at 850 °C. Table 4 shows the

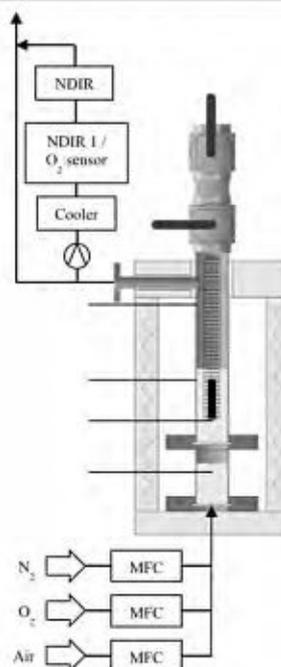
**Table 4.** Total Carbon (TC) Concentration of Raw Compared with Prepared Samples; Relative TOC Loss<sup>a</sup>

sample	TC raw (wt %)	TC prepared (wt %)	TOC prepared (wt %)	relative loss of TOC by sample preparation (%)
pure clay	2.77	2.65	0.61	16
clay/paper sludge	5.16	4.36	2.07	28
clay/sawdust	4.46	3.72	1.73	30
clay/coal	4.35	3.86	1.86	21

<sup>a</sup>TC, total carbon and TOC, total organic carbon.

detailed results. After drying and devolatilization, samples were kept in a desiccator. The described preparation procedure is similar to that performed by Sadmezhad et al., who investigated that magnesia samples blended with organic substances.<sup>16</sup> Also, other authors used torrefaction or devolatilization procedures at different temperatures for the preparation of solid fuels.<sup>17,18</sup>

**Reactivity Measurements.** A stationary fluidized bed combustor (FBC) with a bed of silica sand was used for the experimental investigations, as shown in Figure 1. The furnace consisted of a 36 mm diameter and a heated length of 300 mm stainless steel tube. The flow rate of gases (i.e., N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and air) could be regulated from the bottom of the tubular reactor by mass flow controllers (MFC, Bronkhorst, Birkert). MFCs were calibrated by a volumetric gas flow device (Bios, Definer 220). The reactor consisted of two main bubbling bed sections, separated by a glass frit. A controlled gas flow rate was allowed to pass through the preheating zone and the main reaction zone, containing

**Figure 1.** Experimental set-up of reactivity and total carbon measurements with the reaction and preheating zone, heating element, insulation, sample gate, and analytical equipment.

D

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03075>  
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX–XXX

beds of sand particles with a size range of 0.4–0.8 mm, ensuring fluidization at all measuring conditions. The temperature inside the tube, in the reaction zone, was stabilized by a surrounding tubular electric heating element. To ensure precise temperature measurements, the thermocouple controlling the heating element was positioned with the minimum possible distance from the specimen (see Figure 1). On the top of the tube, a sample gate designed of two ball valves enabled injection without any dilution of the gas phase inside. A simple cage of stainless steel mesh was utilized to keep the specimen in axial and radial positions and for the safe removal of residual converted specimens after the reactivity measurements. The geometry of the cage with a mesh size of about 10 mm assured a negligible impact on the sample environment and minor flow pressure drops. The effluent gas was cooled to a temperature of 5 °C prior to gas analysis. Two different types of gas analyzers were used simultaneously: (a) a universal gas nondispersive infrared analyzer (URAS26; CO<sub>2</sub>, 0–20 vol %; CO, 0–10 000 ppm) with an electrochemical sensor (GS Yuasa, model KE-25, 0–25 vol %) for O<sub>2</sub> excess and in line (b) a second infrared CO<sub>2</sub> cell (model SE-0018 K30, 0–5000 ppm) with a range well adapted to the performed investigations. The former device was calibrated automatically by integrated cuvettes, while for the latter, two-point calibration was performed regularly using N<sub>2</sub> and ambient air with an assumed CO<sub>2</sub> concentration of 410 ppm. The whole set-up (MFC, heating elements, thermocouples, analyzers) was controlled by a 12-bit programmable logic controller (B&R, System X20).

Two different experimental approaches were applied in the present study. Isothermal and isobaric (in terms of O<sub>2</sub> partial pressure) measurements were conducted in a medium temperature range from 300 to 650 °C under O<sub>2</sub> concentrations from 5 to 27 vol %. Effects of mass and heat transfer and of chemical reactions should be decoupled to gain insight into the actual reaction mechanisms taking place in the combustion of substances like coals or similar substances.<sup>7</sup> Therefore, O<sub>2</sub> concentrations have been varied, considering the range of mass transfer and kinetic limitations from the widely diffusive regime (for low O<sub>2</sub> concentrations) to the chemical control regime (high concentrations). However, it is worth noting that even for a very high concentration of O<sub>2</sub> of 27 vol %, diffusion was still important for the overall reaction rate (mixed control). According to eq 10, the experimental data of the kinetic parameters  $k_i$  and  $D_i$  were obtained. Second, the parameterized model should be evaluated by non-isothermal and nonisobaric measurements, with applied temperature ramps from 200 to 900 °C with a heating rate of 100 K/h and continuously varied O<sub>2</sub> concentration evaluating the full range of the model.

The temperature of the sample body during the experimental run was assumed to be equal to the bulk temperature. Measurements of temperatures with applied thermocouples in the specimens' cores confirmed this assumption, as shown in Figure 2. With the exception of the heating-up phase, which took about 200 s to reach a temperature

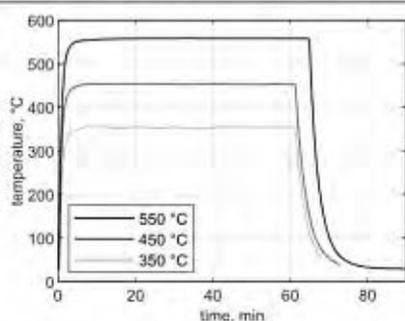


Figure 2. Core temperatures of specimens during isothermal experiments.

difference lower than 10 K between the sample core and the bulk phase, core temperatures were equal to the set temperature for the whole duration of the experiments.

**Sample Characterization.** Samples were further characterized by different techniques, including TGA, optical microscopy, and mercury intrusion porosimetry. For TGA analyses (Netzsch STA 449 C), samples were ground to powder and dried. About 10 mg of substance were analyzed, performing temperature ramps with a heating rate of 90 K/h from room temperature to 1050 °C. Different atmospheres respective to CO<sub>2</sub> were applied to show possible influence on decarbonization. To examine the core and shell structure of partially converted samples, an optical microscope (Keyence VHX-6000 digital microscope) was used with a cross-sectional view. Investigation of the influence of porosity on diffusivity in combusted specimens was conducted by mercury intrusion porosimetry (Thermo Fisher Scientific, model Pascal) in the range of 0.01–150  $\mu\text{m}$ .

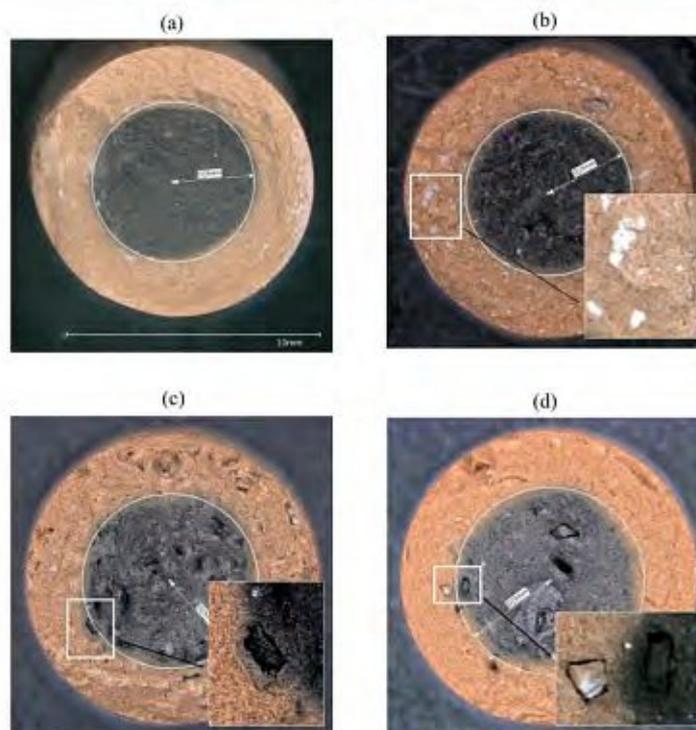
## RESULTS AND DISCUSSION

**Indication of the Core–Shell Structure of Specimens' Cross-Sections.** Analyses of the visible cores confirmed the existence of a core–shell structure inside individual specimens. Similar observations have been reported in the literature.<sup>16</sup> In Figure 3, the cross-sections of specimens partially burnt at 650 °C are presented. The pictures show an inner dark core surrounded by a red-colored ring, typically for clay bricks. It can be concluded that the inner core represents the unreacted phase of the cross-section, whereas the outer shell is a layer of fully reacted product.

Furthermore, different textures of the samples in Figure 3a–d are visible. Figure 3a shows the pure clay sample, therefore the most homogeneous one. In contrast, Figure 3b–d allows identifying inhomogeneity arising from the individual additives. Figure 3b showing clay/paper sludge reveals scattered white substances all over the cross-section, probably from the calcium-rich paper sludge ash. In the inset of Figure 3c (clay/sawdust), a fuel particle is shown situated close to the reaction front. According to the SCM, in that position and overall reaction progress associated with the snap-shot of the cross-section, the particle achieves exposure to an oxidative atmosphere and gets combusted. Figure 3d shows the clay/coal sample. In the inset, two particles close to each other, but at different reaction stages, can be identified. In dark color, it appears an unreacted particle situated at the inner side of the reaction front, whereas the other lying outside in the product shell is covered by an ash layer or completely combusted.

**Mixed-Regime Plots of Experimental Data.** Due to the overall composition of the samples out of natural clays and organic substances containing carbonates, calcination was expected to occur over the whole investigated temperature range. This phenomenon limits the detectability of oxidation proceeding, as the concentration signal could always be superposed by CO<sub>2</sub> from an inorganic source. However, it is unlikely that this effect disturbs the CO<sub>2</sub> signal to a substantial extent at lower temperatures up to about 550 °C, particularly if the elevated CO<sub>2</sub> partial pressure inside the clay matrix is considered, as calcination may occur only where the CO<sub>2</sub> concentration is smaller than the temperature-dependent equilibrium concentration for the individual carbonate.

Figure 4 presents mixed-regime plots according to the described method (eq 10) of exemplary experimental data (clay/sawdust) of isothermal reactivity measurements. The reaction proceeds from the left to the right side of the plots. Each point in the plots describes the state of the reaction at a certain moment, while a period of 100 s two points adjacent to each



**Figure 3.** Representation of unreacted shrinking cores after 1 h at 650 °C and O<sub>2</sub> concentration of 10 vol %; (a) pure clay, (b) clay/paper sludge, (c) clay/sawdust, and (d) clay/coal.

other. In the beginning, some boundary effects can be observed. This might arise from a limited amount of emitting volatile organic compounds not sufficiently removed by the sample preparation. The nonisothermal state of the sample body should not play a major role, which was shown by the core temperatures in Figure 2, revealing fast warming of specimens. After this starting phase, relatively high linearity was achieved. The second experiment at 450 °C and 21 vol % O<sub>2</sub> shows a decreasing trend from a certain (relatively high) extent of reaction, indicated by the rise of the plot at the end. This could have to do with the nonideal composition of the specimens with respect to homogeneity, which becomes more relevant with the shrinking of the unreacted core.

For temperatures as high as 550 °C and beyond, as the extent of reaction reaches higher values than about 0.75 (depending on the temperature), plots leave the previous linear proceeding representing shrinking core behavior. The influence of beginning decarbonization with declining slopes of the curves can be observed if the reaction extent is already high and CO<sub>2</sub> release from combustion declines. With lower CO<sub>2</sub> partial pressures, the equilibrium of decarbonization of metal oxides ( $\text{MeCO}_3 \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{CO}_2$ ) favors the existence of oxides compared to carbonates at the same temperature. Figure 5 shows two TGA curves of the clay/paper sludge sample with and without applied CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere. The

curves reveal that complete conversion is shifted toward a higher temperature with the presence of CO<sub>2</sub> in the gas phase.

Investigations with the same intention were performed by means of acid hydrolysis with specimens of several reactivity experiments in the FBC. The carbonate conversions in these samples were found to be lower than 10% for temperatures up to 600 °C, according to Figure 6, with a trend to higher conversions at higher temperatures. Furthermore, the core and shell of partially converted specimens were separated, ground, pressed in a pellet form, and again combusted at 850 °C in the laboratory combustor to examine the individual remaining TOC concentrations. Generally, TOC in cores was found to be higher than in the shell material. However, at a temperature of 350 °C, the difference was comparatively small. TOC concentrations were 77.1 and 61.8% for the core and shell, respectively, indicating that at 350 °C, the reaction was mainly governed by chemical rather than diffusive control. For higher temperatures, the difference was substantially larger, which confirms the general accordance to the SCM.

According to these observations, the temperature range was limited up to 600 °C for the derivation of kinetic data to minimize deviations from possible decarbonization. Additionally, only the most linear part of the curve was used to derive model parameters, with overall conversion (*X*) ranges indicated in Figure 4. As previously mentioned, the slope of the curves

F

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03075>  
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX–XXX

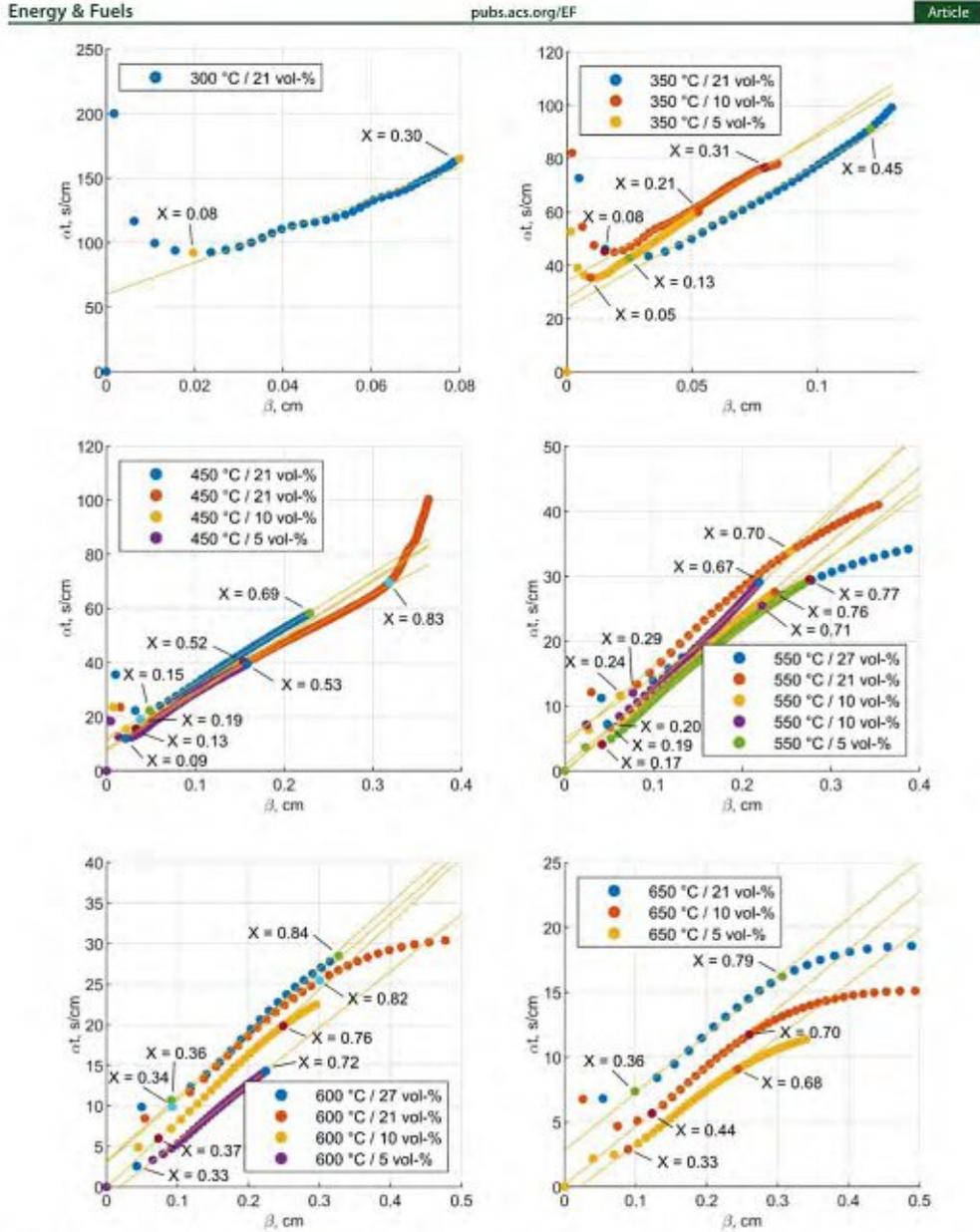


Figure 4. Mixed-regime plots according to eq 10 of clay/sawdust sample, for  $T = 350\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $\text{O}_2$  concentration of 5–27 vol %.

provides the inverse of  $D_{\text{O}_2}$  whereas  $k_{\text{c}}$  is derived from the inverse of intercepts. For the whole temperature range, the slope of plots can be clearly determined, indicating the influence of diffusion for overall reactivity, while the chemical reactivity was also a

relevant factor (mixed regime) in most of the experiments. However,  $\text{O}_2$  bulk concentrations showed a considerable influence on the reaction regime. If  $\text{O}_2$  concentration was relatively low at temperatures of 550  $^{\circ}\text{C}$  and beyond, intercepts

G

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03075>  
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX–XXX

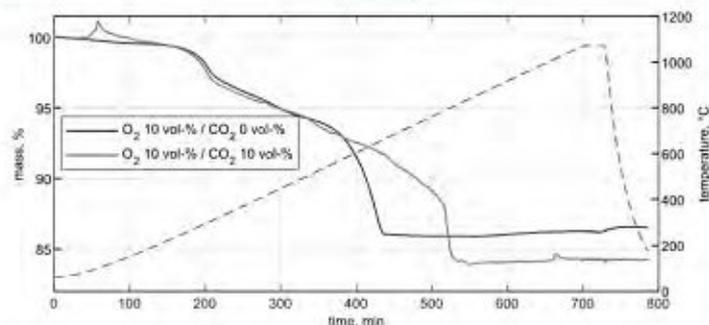


Figure 5. Thermogravimetric analyses of clay/paper sludge samples at 10 vol %  $O_2$  concentration and additionally at 10 vol %  $CO_2$  concentration.

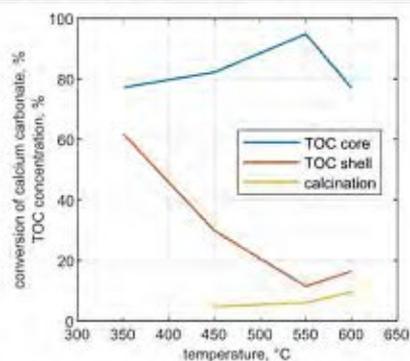


Figure 6. Conversions of calcium carbonate and remaining TOC concentrations in clay/sawdust specimens' cores and shells.

of the plots were negligible or even negative, indicating a widely diffusive regime. Therefore, experimental data for temperatures higher than 450 °C and  $O_2$  bulk concentrations from 5 to 10 vol % have been excluded for the derivation of the temperature dependency of  $k_c$ .

**Mass Transfer and Chemical Kinetic Parameters.** Figure 7 exhibits Arrhenius plots of  $D_e$  and  $k_c$  for all examined materials in the temperature range from 350 to 600 °C, the Arrhenius regression lines, and the subsequent 95% confidence intervals. Table 5 reveals the corresponding values for pre-exponential factors and activation energies.

For the mixed samples, both clay's own organic fraction and additive might contribute to the total mass transfer and reactivity. According to personal communication of the industry partner, the investigated clay has an age of about 6 million years, which is in the range of (younger) brown coal. However, the results for the reaction rate constants reflect the different sources of organic substance in the samples. While the nature of the clay's own organic content can be assumed to be similar to the investigated bituminous coal as both sources are of fossil provenience, which was also confirmed by the low TOC loss of sample preparation (Table 4), paper sludge is expected to behave similarly to raw biomass, i.e., sawdust.

Figure 8 depicts the effective diffusion coefficients and reaction rate constants over the investigated temperature range

according to the model parameters listed in Table 5. It appears that measurements yielded similar diffusion coefficients for all four sample mixtures but revealed greater differences in the chemical kinetics.

Table 6 gives a comparison of chemical activation energy to literature data from various experimental methods, temperature ranges, etc. It turns out that the results for kinetic parameters are highly dependent on the employed experimental (and analytical) method.<sup>7,15</sup> While TGA generally yields comparably high values for the chemical activation energy beyond 100 kJ/mol for e.g., wood combustion, values found for fluidized bed combustion (FBC) and also drop tube furnace (DTF) investigations tend to be substantially smaller, with values for the activation energy typically below 100 kJ/mol. It has been concluded in the literature that different operating variables, such as particularly the heating rate and temperature, have a great influence on the morphology of organic substances.<sup>7,11</sup> Generally, low heating rates, like usually performed by thermogravimetry, can result in dense structures of coaly substances, while high heating rates as in FBC or DTF yield porous structures with great internal surface areas and subsequently higher apparent reactivity.<sup>7</sup>

According to the definition of the reaction rate in eq 5, the pre-exponential factor  $k_0$  is defined with reference to the surface  $A_{\text{core}}$  of the unreacted core. However, the availability of surface active sites has been reported to be a crucial factor for the determination of combustion rates. For two substances with equivalent intrinsic reactivity but different morphologies, the apparent reaction rates would differ if diffusion takes part in the overall reaction proceeding.<sup>7</sup> Therefore, as it was shown before that mixed regime proceeding applies (Figure 4), the apparent chemical pre-exponential factor should reflect the specific surface of the incorporated organic substance on which the reaction proceeds during the combustion. The results for the pre-exponential factor seem to confirm this assumption. The organic substance of pure clay can be assumed to be finely dispersed within the clay matrix, and consequently, the highest value for  $k_0$  was obtained. The lowest value was found for clay/sawdust, while clay/paper sludge and clay/coal exhibited values in between. Paper sludge has a rather homogeneous fibrous structure originating from cellulose, which is the primary constituent of paper sludge. The diameter of the incorporated cellulose fibers was estimated by optical microscopy and found to be around 10–20  $\mu\text{m}$ . Consequently, the specific surface of paper sludge incorporated in the clay matrix is expected to be

H

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03975>  
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX–XXX

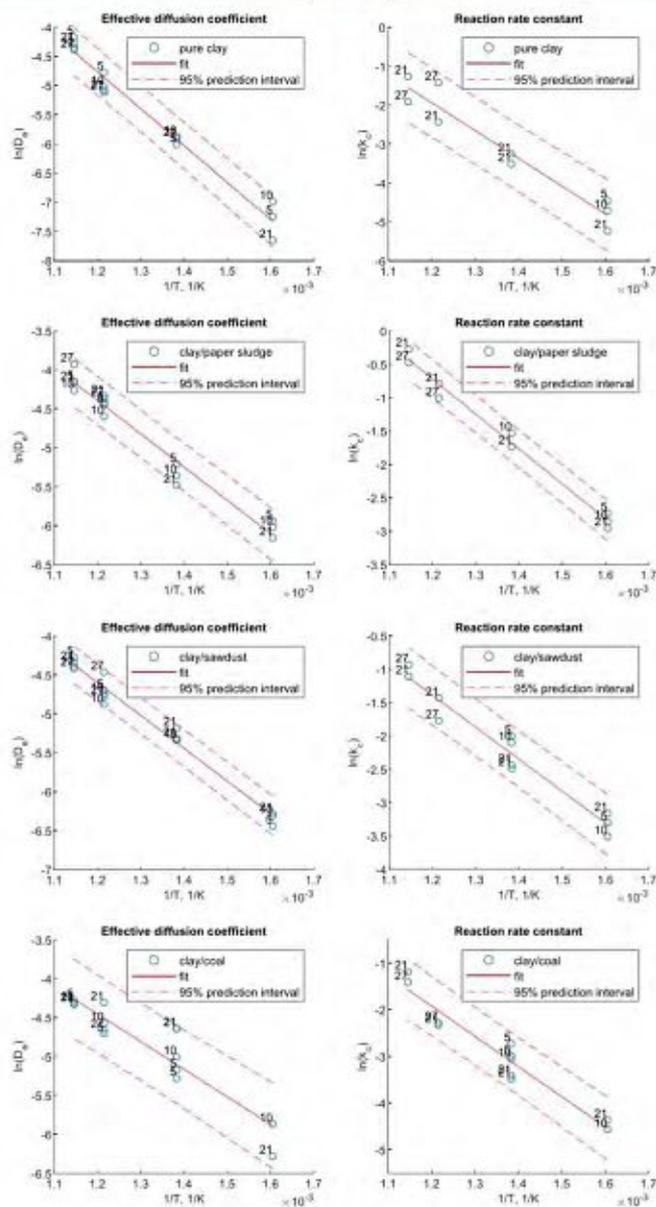


Figure 7. Arrhenius plots to derive  $D_e$  and  $k_r$  of the four investigated materials.

larger than that of sawdust, which is reflected by the 4 times higher pre-exponential factor, but almost equal activation energy of paper sludge compared to sawdust. The clay/coal sample reveals a pre-exponential factor similar to that of clay/paper

sludge, suggesting that the mixing procedure generates a similar dispersion of the organic substance within the clay matrix. Only sawdust seems to withstand the great shearing forces of the kneading process, resulting in the smaller specific surface of the

**Table 5. Results of Arrhenius Fits for Effective Diffusion Coefficients and Reaction Rate Constants for the Temperature Range 350–600 °C**

sample	$D_0$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$E_{\text{app}}$ ( $\text{kJ/mol}$ )	$R^2$	$k_0$ ( $\text{cm/s}$ )	$E_r$ ( $\text{kJ/mol}$ )	$R^2$
pure clay	16.8	52.6	0.97	750	59.3	0.93
clay/paper sludge	2.06	35.5	0.96	259	43.5	0.99
clay/sawdust	1.58	35.0	0.98	77.9	39.8	0.95
clay/coal	0.82	29.5	0.85	343	53.8	0.93

incorporated material and, consequently, leading to a comparably small pre-exponential factor.

Effective diffusion coefficients  $D_e$  at 400 °C have been determined around  $0.004 \text{ cm}^2/\text{s}$  and about  $0.002 \text{ cm}^2/\text{s}$  for the mixed samples and the pure clay, respectively, as was shown in Figure 8. Comparing these values with those for molecular diffusivity, we find  $0.710$  and  $0.849 \text{ cm}^2/\text{s}$  for  $\text{O}_2$  in  $\text{CO}_2$  and in  $\text{N}_2$ , respectively (Table 1). It turns out that the apparent values are about 2–3 orders of magnitude smaller than for binary gas diffusion. Diffusivity measurements on fired clay bricks are rarely reported in the literature. Peng et al. found a value of  $0.0144 \text{ cm}^2/\text{s}$  for fired bricks, performing experiments with a diffusion chamber method at room temperature.<sup>31</sup> The results of exponentially rising diffusivities with temperature reveal a conflict with the theory of pore diffusion. As discussed earlier, it is widely accepted that in porous media, two major mechanisms for pore diffusion are relevant: molecular diffusion and Knudsen diffusion. While molecular diffusion is known to show exponential temperature dependency, this does not apply to Knudsen diffusion, which exhibits declining trends with temperature (see e.g., Yang<sup>39</sup>). However, similar values compared to the present study for effective diffusion coefficients with progressively increasing temperature dependency have been reported for the firing of  $\text{MgO}$  refractory bricks ( $0.003$ – $0.162 \text{ cm}^2/\text{s}$  at  $600$ – $800 \text{ °C}$ ) and for the reduction of iron ore pellets ( $0.042$ – $0.068 \text{ cm}^2/\text{s}$  at  $700$ – $900 \text{ °C}$ ), both by applying the SCM and conducting parameters from mixed-regime plots.<sup>16,31</sup>

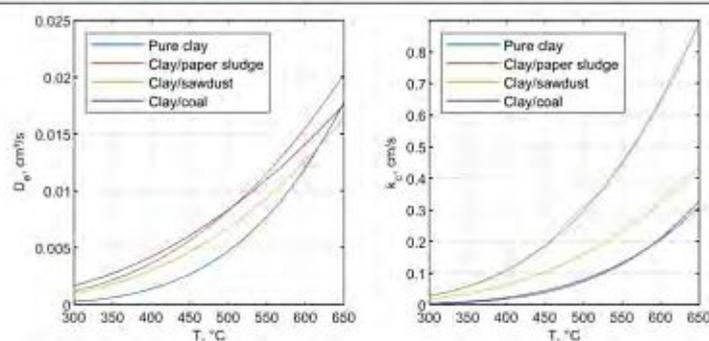
The porosity of the individual specimens was examined by mercury intrusion porosimetry, including pore diameters smaller than  $150 \mu\text{m}$ , as presented in Table 7. Bigger pores are beyond the measurement range; hence, the remaining part of pores was calculated by relating the apparent densities from

weighing specimens with reference to the density of the pure clay, a method described elsewhere.<sup>20</sup> Calculated total porosities are also indicated in Table 7. The difference in total and measured mercury porosity can be related to the space occupied by bigger pores. The difference between the mixed and pure clays gives an estimation of the porosity originating from the individual added organic substances, which is highest for paper sludge and slightly lower for sawdust and coal.

The results for mercury intrusion porosimetry and total porosity agree well with a former report of Kariem et al., who also investigated pore structures of clay samples with organic additives.<sup>26</sup> Rörig-Dalgaard et al.<sup>25</sup> reported an open porosity of clay bricks of about 33% (water saturation), which is in accordance with the porosity of the pure clay in Table 7.

An overview shows that the total porosity of the mixed samples is generally higher than that of the pure clay. The effective diffusion coefficients behave similarly: the higher the pore volume fraction of pores larger than  $150 \mu\text{m}$ , the higher is the general trend of the  $D_e$  curve, as shown in Figure 8. Although these larger pores take up a smaller fraction of volume compared to the smaller size fraction, probably they promote the diffusion to a much greater extent.

**Evaluation of Model Parameters.** By nonisothermal experiments, the model proposed for the combustion of organic substance fixed in a clay matrix should be evaluated. Figure 9 shows the conditions and trends of the reaction rate and extent of an exemplary nonisothermal experiment in the FBC. The selected experiment shows the clay/paper sludge sample with the increase in temperature within 7 h from  $200$  to  $900 \text{ °C}$  and  $\text{O}_2$  concentration increasing from 5 to 10 vol %. Full conversion of organic substance was accomplished within about 4 h. Two different experiments have been conducted for each sample mixture (except for pure clay), only differing in the  $\text{O}_2$  concentration adjusted continuously from 5 to 10 vol % and 10 to 21 vol %, respectively. These experiments were performed with raw dried sample specimens without examining preparation in the muffle furnace for volatile removal. Thus, the experiments should behave as close to real brick firing processes as possible. In such a process, the kiln charge is exposed to an increasing temperature (frequently referred to as the firing or kiln curve), while the oxygen concentration in the heat-up phase might be comparably low, as modern brick kilns are commonly run in the counter-current mode (gas mass flow/burning good) and volatile compounds are released by thermal degradation rather



**Figure 8.** Effective diffusion coefficients and reaction rate constants for all samples over the examined temperature range.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03975>  
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX–XXX

Table 6. Comparison of the Present Chemical Activation Energies with Literature Data

substance	temp. range (°C)	method	heating rate	$E_a$ (kJ/mol)	ref.
beer lees	500–900, isothermal	FBC	$\geq$	11.8	36
beech wood (char comb.)	700–950, isothermal	FBC	$\geq$	16.6	8
cellulose	300–360	TGA	4–20 K/min	21.2	37
clay/paper sludge, clay/sawdust	350–600, isothermal	FBC	$\geq$	39.8–43.5	pres.
lignin	450–600	TGA	4–20 K/min	69.5	37
torrefied pine shells	900–1100	DTF	$\geq$	21.3–86.3	33
wood	20–650	TGA	2–10 K/min	114.6	2
beech	20–600	TGA	5–40 K/min	106–226	38
raw wood	20–700	TGA	10–40 K/min	152.6–232.2	34
bituminous coal (char comb.)	700–950, isothermal	FBC	$\geq$	18.5	8
high volatile bituminous coal	950–1450	DTF	$\geq$	52.5	9
brquette	260–550	TGA	4–20 K/min	42.8–55.5	37
pure clay, clay/coal	350–600, isothermal	FBC	$\geq$	53.8–59.3	pres.
pyrolyzed bituminous coal	525, isothermal	TGA	$\geq$	50–100	7
beech char	180–580	TGA	5–15 K/min	114.5–218.5	11
torrefied wood	20–700	TGA	10–40 K/min	111.0–182.8	34

Table 7. Porosity of Clay Mixture Specimens

method	pure clay (%)	clay/paper sludge (%)	clay/sawdust (%)	clay/coal (%)
porosity <150 $\mu\text{m}^2$	36.4	39.0	40.6	37.4
total porosity <sup>a</sup>	36.4	44.2	43.1	41.0
porosity >150 $\mu\text{m}^2$	0.0	5.2	2.5	3.6
porosity originating from additive <sup>b</sup>	0.0	7.8	6.7	4.6

<sup>a</sup>By mercury porosimetry. <sup>b</sup>By apparent density of pure clay and mixed specimens. <sup>c</sup>By difference.

than by oxidation. As previously mentioned, the application of the SCM was intended to be applied only to the fixed carbon fraction. In the real firing process, of course, volatile compounds will be released in the heat-up phase, and the same could be observed at the beginning of the present nonisothermal experiments. In Figure 9b, the reaction rate and extent are plotted over time, with the proceedings of temperature and  $\text{O}_2$  in Figure 9a. For clay/paper sludge and clay/coal samples, the

reaction rate exhibits a progressive rise up to a peak, from which the rate declines slowly until the extent of reaction reaches a value close to 1. At a temperature of around 600 °C, an increase of the apparent reaction rate indicates the beginning of calcination, as previously discussed. When the reaction rate based on  $\text{CO}_2$  in offgas reaches the peak, the extent of reaction (eq 3) is equal to 0.2 or 0.25, indicated by the two black lines in the plot (to some extent, the point of the maximum reaction rate varied from a sample mixture to another). It was assumed that this extent of reaction accounts for the amount of organic substance, which is released in a volatile form, and consequently, it is not covered by the SCM. It was further assumed that from the point when the reaction rate peaks, the reaction continues in SCM behavior. Therefore, the evaluation of the SCM by means of nonisothermal experiments in Figure 10 applies to the assumed starting point. The position of the reaction site is assumed to start moving toward the inner sample body from that starting point and reaching the center with a reaction extent

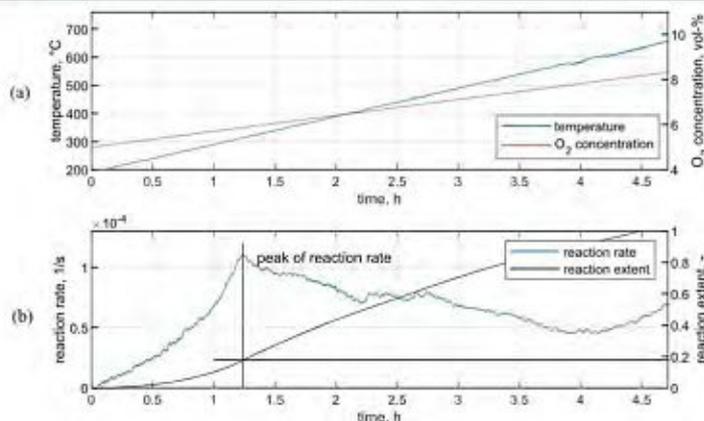
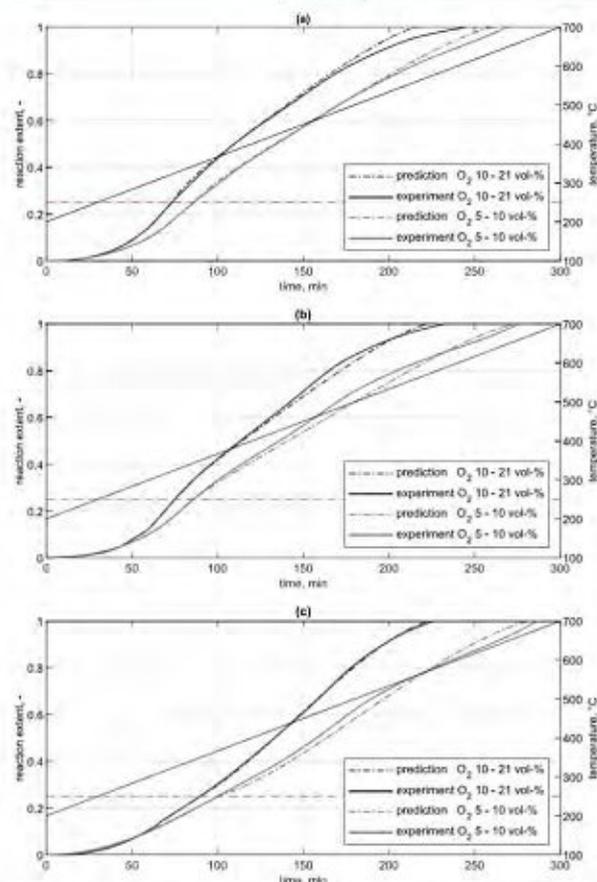


Figure 9. Nonisothermal FBC experiment of the clay/paper sludge sample,  $T_{\text{start}} = 200$  °C, rate = 100 K/h,  $\epsilon_{\text{O}_2, \text{in}} = 5$  vol %, rate = 5/7 vol %/h, full reaction extent of organic carbon accomplished after 4 h ( $\sim 600$  °C).

K

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03975>  
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX–XXX



**Figure 10.** Evaluation of the SCM by comparing the experimental data and predicted curves according to eq 5; (a) clay/paper sludge, (b) clay/sawdust, and (c) clay/coal. Model application is restricted to the sectors beyond the dashed red lines.

equal to 1. The empirically determined fraction for the volatile phase was 0.25 for all samples.

Figure 10 presents the nonisothermal measurements, which were conducted in the FBC, compared with the results of the prediction. The simulations were run according to the proposed reaction model with the parameters given in Table 5. As mentioned before, simulation applies only for the reaction extent in the range of 0.25–1, indicated by the dashed red lines in the plots. The results show good agreement, in some cases excellent accordance with experiments. The deviation between experiment and prediction was determined to be within a 10% error range for all samples over the whole covered reaction phase. Particularly, the results of the simulation clearly show to correct prediction of the influence of the two model conditions, temperature and  $O_2$  bulk concentration.

## CONCLUSIONS

A comprehensive investigation of organic matter reacting in dense clay matrices achieved the following main results:

- The unreacted shrinking core model was shown to fit the actual proceeding of organic additives in clay bricks under firing conditions. The similarity to the firing process was observed and proved by validation measurements.
- As could be shown, the combustion reaction in the range of the investigated conditions proceeds under diffusive control or diffusive/kinetic - mixed control (dependent on the conditions), i.e., mass transfer by diffusion plays a major role for the overall combustion rates in porous clays and cannot be neglected.
- It was observed that in a certain temperature range around 500–650 °C, the beginning of the decarbonization process can be suppressed by the combustion and starts at the time when  $CO_2$  emergence from combustion

L

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03975>  
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX–XXX

declines. This phenomenon was also replicated by thermogravimetric analysis (TGA) of organic-blended clays under different atmospheres respective to CO<sub>2</sub> concentration.

- It was beyond the scope of this work to thoroughly investigate the relationship between the pore systems of the clay matrix to diffusivity. Nevertheless, it was able to show that effective diffusion coefficients are dependent on the portion of total porosity, which is related to the organic additives.

From a broader perspective, the experimental approach of deriving parameters of diffusivity and chemical reactivity by one and the same measurement could be questioned. Validation experiments showed the applicability of the proposed model, while the global reaction is assumed to be simple, although the real reaction proceeding can be expected to be more complex. The power of the proposed model results from the similarity of the conditions under which model parameters are conducted compared to the application the model is created for (in terms of the analytical method compared to the prediction model, not in terms of experimental conditions). As previously discussed, structural parameters like porosity, pore size distribution, etc., might undergo changes through the thermal process or may be a function of temperature. All of these effects are implicitly covered by the model parameters as obtained by the measurements, implying advantages and drawbacks at the same time.

Finally, for experimental purposes, it seems favorable to overcome the comparably complex shape of cylinders compared to, say, simple flat plates to eliminate possible errors only arising from an unnecessarily complex mathematical descriptions. Further investigations have to be tasked to gain deeper insight into the actual relationship between porosity and diffusivity of clay substances. This could help in deriving a complete, robust, and viable model helping simulate burning goods incorporating organic substances in the field of ceramic and other industries.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

**Florian Wesenauer** – Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering, Vienna University of Technology (TU Wien), Wien 1060, Austria; [orcid.org/0000-0001-8299-1028](https://orcid.org/0000-0001-8299-1028); Email: [florian.wesenauer@tuwien.ac.at](mailto:florian.wesenauer@tuwien.ac.at)

##### Authors

**Christian Jordan** – Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering, Vienna University of Technology (TU Wien), Wien 1060, Austria

**Mario Pichler** – Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering, Vienna University of Technology (TU Wien), Wien 1060, Austria

**Aron Frei** – Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering, Vienna University of Technology (TU Wien), Wien 1060, Austria

**Mudassar Azam** – Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering, Vienna University of Technology (TU Wien), Wien 1060, Austria

**Saman Setoodeh Jahromy** – Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering, Vienna University of Technology (TU Wien), Wien 1060, Austria; [orcid.org/0000-0003-4395-4181](https://orcid.org/0000-0003-4395-4181)

**Michael Harasek** – Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering, Vienna University of Technology (TU Wien), Wien 1060, Austria

**Franz Winter** – Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering, Vienna University of Technology (TU Wien), Wien 1060, Austria; [orcid.org/0000-0001-9854-3836](https://orcid.org/0000-0001-9854-3836)

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03075>

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge TU Wien Bibliothek for financial support through its Open Access Funding Program and Austrian Research Promotion Agency (FFG) for funding of project #865020. We are also thankful to our industry partner for providing sample material and necessary support.

#### ■ SYMBOLS

$b$  = stoichiometric coefficient

$c_{Ag}$  = concentration of gaseous reactant A (oxygen), mol/cm<sup>3</sup>

$D_0$  = diffusive pre-exponential factor, cm<sup>2</sup>/s

$D_e$  = effective diffusion coefficient, cm<sup>2</sup>/s

$E_a$  = activation energy, kJ/mol

$E_{a,eff}$  = diffusive activation energy, kJ/mol

$k_0$  = frequency factor, cm/s

$k_c$  = chemical reaction rate constant, cm/s

$l$  = length of specimen, cm

$N_B$  = molar amount of reactant B (carbon), mol

$R$  = outer radius of specimen, cm

$r$  = radius, cm

$\rho_B$  = density of reactant B (carbon), mol/cm<sup>3</sup>

$X_B$  = reaction extent of reactant B

#### ■ ABBREVIATIONS

SCM = unreacted shrinking core model

FBC = fluidized bed combustor

DTF = drop tube furnace

TGA = thermogravimetric analysis

TC = total carbon

TIC = total inorganic carbon

TOC = total organic carbon

#### ■ REFERENCES

- Abergel, T.; Dean, B.; Dulac, J. *International Energy Agency (IEA) for the UN Global Alliance for Buildings and Construction (GABC), Global Status Report*; IEA, 2017.
- Chang, N. B.; Lin, K. S.; Sun, Y. P.; Wang, H. P. An Engineering Assessment of the Burning of the Combustible Fraction of Construction and Demolition Wastes in a Redundant Brick Kiln. *Environ. Technol.* **2001**, *22*, 1405–1418.
- Oba, R.; Possamai, T. S.; Nicolau, V. P. Thermal analysis of a tunnel kiln used to produce roof tiles. *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *63*, 59–65.
- Soussi, N.; Kriaa, W.; Mhiri, H.; Bournot, P. Reduction of the energy consumption of a tunnel kiln by optimization of the recovered air mass flow from the cooling zone to the firing zone. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *124*, 1382–1391.
- Ercetin, U.; Doner, N. Study of the heat transfer of a large-scale tunnel furnace based on numerical modeling. *J. Therm. Sci. Eng. Appl.* **2018**, *10*, No. 031002.

M

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03075>  
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX–XXX

- (6) Kaya, S.; Mançuhan, E.; Küçükada, K. Modelling and optimization of the firing zone of a tunnel kiln to predict the optimal feed locations and mass fluxes of the fuel and secondary air. *Appl. Energy* **2009**, *86*, 325–332.
- (7) Le Manquais, K.; Snape, C.; McRobbie, I.; Barker, J.; Pellegrini, V. Comparison of the Combustion Reactivity of TGA and Drop Tube Furnace Chars from a Bituminous Coal. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 4269–4277.
- (8) Winter, F.; Prah, M. E.; Hofbauer, H. Temperatures in a fuel particle burning in a fluidized bed: The effect of drying, devolatilization, and char combustion. *Combust. Flame* **1997**, *108*, 302–314.
- (9) Hobbs, M. L.; Radulovic, P. T.; Smoot, L. D. Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE J.* **1992**, *38*, 681–702.
- (10) Sadbhukhan, A. K.; Gupta, P.; Saha, R. K. Modelling of combustion characteristics of high ash coal char particles at high pressure: Shrinking reactive core model. *Fuel* **2010**, *89*, 162–169.
- (11) Branca, C.; Di Blasi, C. Global Kinetics of Wood Char Devolatilization and Combustion. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 1609–1615.
- (12) Valix, M. G.; Trimm, D. L.; Smith, I. W.; Harris, D. J. Mass transfer effects in coal combustion. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*, 1607–1617.
- (13) Yagi, S.; Kunii, D. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. *Symp. (Int.) Combust.* **1955**, *5*, 231–244.
- (14) Moon, J.; Sahajwalla, V. Derivation of Shrinking Core Model for Finite Cylinder. *ISIJ Int.* **2001**, *41*, 1–9.
- (15) Kang, H. W.; Chung, W. S. Review of applicability of unreacted core model based on Ishida–Wen model. *Ironmaking Steelmaking* **2004**, *31*, 117–124.
- (16) Sadrezaad, S. K.; Mahshid, S.; Hashemi, B.; Nemati, Z. A. Oxidation Mechanism of C in MgO–C Refractory Bricks. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 1308–1316.
- (17) Ahn, H.; Choi, S. A comparison of the shrinking core model and the grain model for the iron ore pellet indurator simulation. *Comput. Chem. Eng.* **2017**, *97*, 13–26.
- (18) Li, X.-S.; Zhang, Y. Study on Dissociation Behaviors of Methane Hydrate in Porous Media Based on Experiments and Fractional Dimension Shrinking-Core Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 8263–8271.
- (19) Abbasi, E.; Hassanzadeh, A.; Abbasian, J. Regenerable MgO-based sorbent for high temperature CO<sub>2</sub> removal from syngas: 2. Two-zone variable diffusivity shrinking core model with expanding product layer. *Fuel* **2013**, *105*, 128–134.
- (20) Blamey, J.; Zhao, M.; Manovic, V.; Anthony, E. J.; Dugwell, D. R.; Fennell, P. S. A shrinking core model for steam hydration of CaO-based sorbents cycled for CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Eng. J.* **2016**, *291*, 298–305.
- (21) Amiri, A.; Ingram, G. D.; Maynard, N. E.; Livk, I.; Bekker, A. V. An Unreacted Shrinking Core Model for Calcination and Similar Solid-to-Gas Reactions. *Chem. Eng. Commun.* **2015**, *202*, 1161–1175.
- (22) Szekeley, J.; Evans, J. W. A structural model for gas–solid reactions with a moving boundary. *Chem. Eng. Sci.* **1970**, *25*, 1091–1107.
- (23) Szekeley, J.; Evans, J. W. A structural model for gas–solid reactions with a moving boundary-II: The effect of grain size, porosity and temperature on the reaction of porous pellets. *Chem. Eng. Sci.* **1971**, *26*, 1901–1913.
- (24) Melchiori, T.; Canu, P. Improving the Quantitative Description of Reacting Porous Solids: Critical Analysis of the Shrinking Core Model by Comparison to the Generalized Grain Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 8980–8995.
- (25) Rörig-Dalgaard, I.; Ottosen, L. M.; Hansen, K. K. Diffusion and electromigration in clay bricks influenced by differences in the pore system resulting from firing. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *27*, 390–397.
- (26) Karim, H.; Hellmich, C.; Kiefer, T.; Jäger, A.; Füssl, J. Micro-CT-based identification of double porosity in fired clay ceramics. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 9411–9428.
- (27) Sutcu, M.; Akkart, S. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 2625–2631.
- (28) Levenspiel, O. Chemical reaction engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 4140–4143.
- (29) Marrero, T. R.; Mason, E. A. Gaseous Diffusion Coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, *1*, 3–118.
- (30) Peng, S.; Hu, Q.; Hamamoto, S. Diffusivity of rocks: Gas diffusion measurements and correlation to porosity and pore size distribution. *Water Resour. Res.* **2012**, *48*, No. W02507.
- (31) Kang, H. W.; Chung, W. S.; Murayama, T. Effect of Iron Ore Size on Kinetics of Gaseous Reduction. *ISIJ Int.* **1998**, *38*, 109–115.
- (32) Saha, C.; Bhattacharya, S. Determination and Comparison of CuO Reduction/Oxidation Kinetics in CLC Experiments with CO/Air by the Shrinking Core Model and Its Characterization. *Energy Fuels* **2014**, *28*, 3495–3510.
- (33) Costa, F. F.; Wang, G.; Costa, M. Combustion kinetics and particle fragmentation of raw and torrefied pine shells and olive stones in a drop tube furnace. *Proc. Combust. Inst.* **2015**, *35*, 3591–3599.
- (34) Magdziarz, A.; Wilk, M.; Straka, R. Combustion process of torrefied wood biomass. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *127*, 1339–1349.
- (35) Yu, J.; Zeng, X.; Zhang, J.; Zhong, M.; Zhang, G.; Wang, Y.; Xu, G. Isothermal differential characteristics of gas–solid reaction in micro-fluidized bed reactor. *Fuel* **2013**, *103*, 29–36.
- (36) Yu, J.; Yao, C.; Zeng, X.; Geng, S.; Dong, L.; Wang, Y.; Gao, S.; Xu, G. Biomass pyrolysis in a micro-fluidized bed reactor: Characterization and kinetics. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 839–847.
- (37) Alvarez, A.; Pizarro, C.; Garcia, R.; Bueno, J. L.; Lavin, A. G. Determination of kinetic parameters for biomass combustion. *Bioresour. Technol.* **2016**, *216*, 36–43.
- (38) Branca, C.; Di Blasi, C. Global intrinsic kinetics of wood oxidation. *Fuel* **2004**, *83*, 81–87.
- (39) Yang, R. T. Rate Processes in Adsorbents. In *Gas Separation by Adsorption Processes*; Yang, R. T., Ed.; Butterworth-Heinemann, 1987; Chapter 4, pp 101–139.