



DISSERTATION

# **Experimentelle und theoretische Modellbildung heterogener Reaktionen am Beispiel des Tonziegelbrands**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der technischen Wissenschaften, eingereicht an der TU Wien,  
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften, von

**Florian WESENAUER**

Matrikelnummer: 1126368

unter der Leitung von

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

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, E166

Wien, April 2022

Begutachtet von:

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Tobias Pröll

Universität für Bodenkultur Wien

Institut für Verfahrens- und Energietechnik

Peter-Jordan-Straße 82, 1190 Wien

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Werner

Technische Universität Wien

Institut für Energietechnik und Thermodynamik

Getreidemarkt 9, 1060 Wien



Diese Arbeit wurde von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) im Rahmen des Forschungsprojekts *Toretech* (# 865020) unterstützt.

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung dieser Arbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

### *Eidesstattliche Erklärung*

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

---

*Stadt und Datum*

---

*Unterschrift*



# Danksagung

Die vorliegende Forschungsarbeit wäre nicht möglich gewesen ohne das Zutun und die Hilfestellung von vielen Menschen. Zunächst möchte ich mich bei meinen Projektkollegen des FFG-Projekts „Toretech“ herzlich bedanken, mit denen ich über vier Jahre hinweg ein überaus fruchtbares und wertvolles Teamwork mit angeregten Diskussionen und enger Zusammenarbeit erleben durfte. Dies sind insbesondere mein Doktoratskollege Mario Pichler sowie Christian Jordan an der TU Wien, die Kollegen Stefan Puskas und Wolfgang Gaggl mit Mitarbeitern von Wienerberger AG sowie Bernhard Streibl vom Ingenieurbüro DrS<sup>3</sup>. Ohne die enge Zusammenarbeit mit unserem Industriepartner in Person der oben genannten Mitarbeiter wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Natürlich möchte ich mich auch sehr herzlich bei unseren wissenschaftlichen Leitern Michael Harasek und Franz Winter bedanken, die uns immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind. Mein besonderer Dank gilt insbesondere meinem Betreuer Franz Winter, Leiter der Forschungsgruppe Chemische Reaktionstechnik und Verbrennung des Instituts für Verfahrenstechnik an der TU Wien. Er hat mir ermöglicht, die Schwerpunkte meiner Arbeit sehr frei und ergebnisoffen zu wählen und hat mich auch bei langen Durststrecken immer unterstützt und bestärkt. Mit seiner langjährigen wissenschaftlichen Erfahrung und den vielen Denkanstößen hat er maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Desgleichen möchte ich mich auch bei allen MitarbeiterInnen, Bachelorstudenten und Diplomanden der Forschungsgruppe für das kollegiale Umfeld, die anregenden Diskussionen und die aktive Mitarbeit im Rahmen dieser Dissertation bedanken. Weiterhin möchte ich meinen lieben Freund und Studienkollegen Michael Hammerschmidt in meinen Dank einschließen, der diese Arbeit korrektur gelesen hat. Am Institut haben Hildegard Reiterer, Marcus Hrbek und noch viele weitere Menschen für perfekte Arbeitsbedingungen gesorgt, wofür ich mich ganz herzlich bedanken möchte!

Seit Beginn meines Studiums begleitet mich meine nunmehrige Frau Sabrina Wesenauer bereits auf meinem Weg. Ihr möchte ich meinen größten Dank und meinen Respekt für die unermüdliche Unterstützung aussprechen, die sie mir in manchen auch schwierigen Stunden zuteilwerden ließ. Meine Eltern möchte ich ebenso wie meine Geschwister einschließen in meinen Dank, die mich immer wieder bestärkt haben und mir das Zutrauen geschenkt haben, die nun hinter mir liegende Aufgabe zu meistern.



*Für Valentin*

*Für Sabrina*



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	IV
Nomenklatur.....	V
Publikationsliste .....	VII
Zusammenfassung.....	VIII
Abstract .....	IX
1 Einleitung .....	1
1.1 Zielsetzung .....	1
1.2 Inhalt der Arbeit .....	2
2 Motivation .....	5
2.1 Industrielle Produktion und Klimaerwärmung .....	5
2.2 Energie-Analyse eines Ziegelproduktionsprozesses .....	7
2.3 Diskussion möglicher Energieeffizienzsteigerungen .....	13
2.4 CO <sub>2</sub> -Fußabdruck des Referenzprozesses.....	15
3 Theoretische Grundlagen .....	19
3.1 Charakterisierung natürlicher Tone.....	19
3.2 Charakterisierung von Festbrennstoffen.....	20
3.3 Das chemische Gleichgewicht.....	24
3.4 Integriertes Reaktionsmodell heterogener Reaktionen.....	25
3.5 Chemische Reaktionskinetik heterogener Reaktionen .....	27
3.6 Fitting-Methoden für Kinetik-Modelle.....	33
3.7 <i>Nonparametric kinetics</i> - Methode .....	36
3.8 Das Unreacted Shrinking Core Model .....	37
3.9 Diffusion in porösen Körpern.....	38
3.10 Die Wärmeleitungsgleichung .....	38
3.11 Finite-Differenzen-Methode.....	41
3.12 Dimensionslose Kennzahlen bei Gas-Feststoff-Reaktionen.....	44
4 Experimentelle Methoden .....	47

4.1	Wirbelschicht-Laborreaktor .....	47
4.2	Diffusions- und Permeabilitätsmessungen .....	49
4.3	Bestimmung des Kohlenstoffgehalts .....	51
5	Diskussion der Ergebnisse.....	53
5.1	Anwendung der NPK-Methode.....	53
5.2	Anwendung des <i>unreacted shrinking core model</i> .....	56
5.3	Experimentelle Bestimmung der Diffusivität.....	58
5.4	Thermogravimetrische Untersuchungen .....	60
5.5	Anwendungen des integrierten Reaktionsmodells .....	61
5.6	Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung .....	64
5.7	Vergleich der effektiven Diffusionskoeffizienten .....	67
6	Conclusio.....	69
7	Ausblick .....	71
	Schlussworte.....	73
	Literaturverzeichnis.....	75
	Anhang .....	79
I	Ableitung der Finite-Differenzen-Gleichungen .....	79
II	Software-Implementierung der Finite-Differenzen-Methode .....	83
III	Publikationen.....	83

# Abkürzungsverzeichnis

C	Kohlenstoff
CCS	Carbon capture and storage
FID	Flammenionisationsdetektor
GHG	Greenhouse gases
GWP	Global warming potential
ICTAC	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
IEA	International Energy Agency
LOI	Loss on Ignition
NDIR	Nicht-disperses Infrarot
NPK	Nonparametric kinetics
RNV	Rauchgas-Nachverbrennung
TC	Total carbon
THG	Treibhausgase
TIC	Total inorganic carbon
TO	Tunnelofen
TOC	Total organic carbon
UBA	Umweltbundesamt
USCM	Unreacted shrinking core model
WB	Wienerberger AG
WS	Wirbelschicht
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence

# Nomenklatur

Symbole			
$a$	Graham Koeffizient	$p$	Druck, Pa
	Temperaturleitfähigkeit, m <sup>2</sup> /s	$r$	Radius, m
$c$	Konzentration, mol/m <sup>3</sup>	$R$	Allg. Gaskonstante, 8,314 J/mol/K
$c_p$	Spezifische Wärme, J/kg/K	$t$	Zeit, s
$D$	Diffusionskoeffizient, m <sup>2</sup> /s	$t^*$	Charakteristische Zeit, s
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie, J/mol	$T$	Temperatur, K
$E_a$	Aktivierungsenergie, J/mol	$u$	Gasgeschwindigkeit, m/s
$k$	Geschwindigkeitskonstante, 1/s	$w$	Massenbruch
$k_0$	Präexponentieller Faktor, 1/s	$x, L_0$	Länge, m
$K$	Permeabilität, m <sup>2</sup>	$y$	Molenbruch
$M$	Molmasse, kg/mol		
$N$	Molenstrom, mol/m <sup>2</sup> /s		
Griechische Buchstaben			
$\beta$	Wärmeübergangskoeff., W/m <sup>2</sup> /K	$\rho$	Dichte, kg/m <sup>3</sup>
	Stoffübergangskoeff., m/s	$\sigma$	Produktionsterm, mol/m <sup>3</sup> /s, Stefan-Boltzmann-Konstante, 5,67 · 10 <sup>-8</sup> W/m <sup>2</sup> /K <sup>4</sup>
$\varepsilon$	Porosität, Emissivität	$\tau$	Tortuosität
$\zeta$	Anteil karbonatisierter Metalloxide	$\varphi$	Wärmeleitfähigkeit, W/m/K
$\eta$	Wirkungsgrad	$\psi$	Diffusionscharakteristik
$\mu$	Viskosität, kg/m/s		
$\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient		
Indices			
$e$	effektiv	$x$	Länge
$g$	Gas	$app$	effektiv ( <i>apparent</i> )
$i, j, k$	Gasspezies	$conv$	konvektiv
$m$	Stoffübergang	$diff$	diffusiv
$p$	Partikel, Pore	$intr$	intrinsisch
$s, k_s$	Feste Spezies	$org$	organisch
$S$	Feste Phase	$tot$	total
$T$	Temperatur		
Hochgestellte Indices			
$0$	initial	$m$	molekular
$K$	Knudsen-Diffusion	$equ$	Gleichgewicht
Dimensionlose Zahlen			
$Nu = \beta_T \cdot L / \varphi_g$	Nußelt-Zahl	$Bi_m = L_0 \cdot \beta_m / D_e$	Biot-Zahl Wärmeübergang
$Re = u \cdot L \cdot \rho_g / \mu_g$	Reynolds-Zahl	$FO_m = D_e \cdot t^* / L_0^2$	Fourier-Zahl Stoffübergang
$Pr = \mu_g \cdot c_{p,g} / \varphi_g$	Prandtl-Zahl	$FO_T = a_s \cdot t^* / L_0^2$	Fourier-Zahl Wärmeübergang
$Sh = \beta_m \cdot L / D_e$	Sherwood-Zahl	$\lambda$	Dimensionslose Länge
$Sc = \mu_g / \rho_g / D_e$	Schmidt-Zahl	$\theta$	Dimensionslose Temperatur
$Da_{II}$	Damköhler-Zahl 2. Ordnung	$\tau$	Dimensionslose Zeit
$Bi_T = L_0 \cdot \beta_T / a_s$	Biot-Zahl Stoffübergang	$\tilde{c}$	Dimensionslose Konzentration



# Publikationsliste

## Peer-Review Artikel

Wesenauer F, Jordan C, Pichler M, Frei A, Azam M, Setoodeh Jahromy S, et al. An Unreacted Shrinking Core Model Serves for Predicting Combustion Rates of Organic Additives in Clay Bricks. *Energy & Fuels*. 2020;34(12):16679-92. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03075

Wesenauer F, Jordan C, Azam M, Harasek M, Winter F. Considerations on Temperature Dependent Effective Diffusion and Permeability of Natural Clays. *Materials*. 2021;14(17). DOI: 10.3390/ma14174942

Wesenauer F, Pichler M, Jordan C, Harasek M, Winter F. Numerical and experimental study of heterogeneous reactions involving carbonaceous compounds in clay brick firing. *Construction & Building Materials*. 2022.

## Konferenz-Beiträge

Wesenauer F, Jordan C, Birkelbach F, Pichler M, Harasek M, Winter F. Pore-forming additives in brick production and their behaviour in the burning process - first results of an ongoing investigation. Minisymposium Verfahrenstechnik, Leoben, April 29-30, 2019.

Wesenauer F, Frei A, Jordan C, Pichler M, Harasek M, Winter F. A three-stage reaction model for the conversion of organic and inorganic carbon in clay brick firing. European Combustion Meeting, online, April 14-15, 2021; The Combustion Institute.

## Software-Implementierung einer Finite-Differenzen-Methode

Wesenauer F, Pichler M, Winter F. 1D Numerical Reaction Model for Gas-solid Reactions. V1.2 ed: Zenodo; 2021. DOI: 10.5281/zenodo.5930079

# Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit den Kohlenstoff-assoziierten heterogenen Reaktionen, die beim thermochemischen Prozess des Tonziegelbrands auftreten. Dieser Prozess wird in seinen Urformen seit tausenden Jahren von Menschen genutzt. Nach wie vor werden die günstigen Eigenschaften des gebrannten Tons als Werkstoff in der Konstruktion von Gebäuden eingesetzt. Dennoch wird das Produktionsverfahren von Tonziegeln wie generell jene von Baustoffen aufgrund des hohen Energiebedarfs und Treibhausgas-Ausstoßes zunehmend hinterfragt. In einer exemplarischen Prozessanalyse werden in der vorliegenden Arbeit zunächst die grundlegenden Merkmale des Tonziegel-Produktionsprozesses untersucht. Um die Wärme- und Stoffaustauschphänomene in der Tonphase eines Ziegels während dem Brennprozess besser zu verstehen, wurden im Zuge dieser Forschungsarbeit vielfältige Untersuchungen auf praktischer und theoretischer Ebene durchgeführt. In der Vergangenheit war keine theoretische Beschreibung des Brennvorgangs bekannt, der neben dem Ausbrand von organischer Substanz vor allem die Kalzination der im Rohton vorhandenen Karbonate und andere Umwandlungsprozesse umfasst. In der vorliegenden Arbeit werden die Oxidations- und Kalzinationsvorgänge im Ziegel während dem Brennvorgang nach Kenntnisstand des Autors erstmalig theoretisch fundiert beschrieben. Es wurde ein integriertes Reaktionsmodell für den Ziegelbrand entwickelt, welches die Beschreibung der Reaktionskinetik mittels etablierter kinetischer Reaktionsmodelle und die Implementierung eines detaillierten Mehrkomponenten-Diffusionsmodells umfasst. Dieses System von Differentialgleichungen wurde mittels Finite-Differenzen-Methode gelöst und in dimensionslose Form gebracht. Damit wurde eine allgemeine Form einer Massen- und Energiebilanz für den Ziegel gefunden, die auch auf andere Reaktionen im Kontext der Ziegelproduktion (z.B. Trocknung) oder auf ähnliche heterogene Reaktionen angewendet werden kann. Für den Ziegelbrand wurde gezeigt, dass der diffusive Stofftransport der Reaktanden  $O_2$  und  $CO_2$  in der Tonmatrix für den Ausbrand- und Konversionsfortschritt maßgeblich ist. Das hier vorgelegte Reaktionsmodell des Brennvorganges trägt zu einem besseren Prozessverständnis bei und stellt ein Prädiktionsinstrument für veränderliche Prozessbedingungen dar. Im Hinblick auf diskutierte Prozessänderungen zur Reduktion des spezifischen Energiebedarfs, bzw. zur Senkung der Treibhausgas-Emissionen, können damit mögliche Auswirkungen auf den Produktionsprozess beurteilt werden.

# Abstract

The present doctoral thesis investigates the carbon-related heterogeneous reactions, which occur in the thermo-chemical process of clay brick firing. This technique has been used of humans in its ancient forms since thousands of years. Today, the favourable properties of fired clay as a construction and building material are still utilized. However, the production process of clay bricks is – as that of all construction materials – more and more questioned due to its substantial energy demand and greenhouse gas emissions. First, an exemplary process analysis is presented in this work, which investigates the basic characteristics of the clay brick production. Various theoretical and practical investigations have been undertaken in the framework of this thesis, in order to gain knowledge on the actual mass and heat transfer phenomena occurring in the brick during the firing process. In the past, no theoretical description of the conversion process at firing conditions was available. The firing comprises – beside other reactions – the combustion of organic substances in the brick and the calcination of carbonates originating from the natural clay. To the knowledge of the author, in the context of brick firing these phenomena have been theoretically described the first time in the present work. An integrated reaction model has been developed, including the description of the reaction kinetics according to well-established kinetic models and the implementation of a comprehensive multi-component diffusion model. This system of differential equations has been solved using a finite differences method and made dimensionless. By means of the model, a generalized form of mass and energy balances of the brick has been established, which could be used also for other reactions in clay brick firing (e.g. drying) or similar heterogeneous reactions. The application of the model showed the main processes in clay brick firing to be governed by diffusive mass transport of  $O_2$  and  $CO_2$  within the dense phase of the brick. The present reaction model provides better understanding of the firing process and serves as a prediction tool to investigate varying firing conditions. Process modifications helping to improve energy and greenhouse gas balances can be simulated by the established model, in order to assess possible effects on the production process.





# 1 Einleitung

## 1.1 Zielsetzung

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen des Forschungsprojekts *Toretech* (FFG #865020), das in den Jahren 2018 – 2021 in Zusammenarbeit der Projektpartner *TU Wien*, *Wienerberger AG* (WB) und dem Ingenieurbüro *DrS<sup>3</sup>* durchgeführt wurde. Das Projekt verfolgte das übergeordnete Ziel, den thermochemischen Prozess der Tonziegelproduktion zu analysieren und Maßnahmen zur Steigerung der Energieeffizienz zu untersuchen. Viele der diskutierten Maßnahmen hätten geänderte Reaktionsbedingungen im Brennprozess zur Folge, was auch Änderungen im Abbrandverhalten des Brenngutes (der Ziegel) und der Konversionszeiten nach sich ziehen würde. Das Ziel der hier vorgelegten Arbeit war es daher, eine mathematische Beschreibung von Reaktionskinetik und Wärme- und Stofftransportphänomenen der thermochemischen Konversion von Kohlenstoff-haltigen Bestandteilen eines Tonziegels während des Brennvorganges zu geben. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Reaktionsmodell dient als ein wichtiger Baustein zur validen prädiktiven Analyse der Auswirkungen von technologischen Änderungen auf den Brennprozess.

Im Zuge der gegenständlichen Arbeit ergaben sich parallel zur oben formulierten Aufgabe zwei Forschungsfragen, die im Laufe der Untersuchungen beantwortet wurden:

- 1) Wie ist das Reaktionsverhalten von organischen Substanzen, die in einer als inert angenommenen porösen Matrix eingebunden sind?
- 2) Welchen Einfluss hat die Diffusivität der porösen Phase auf das Reaktionsgeschehen und kann ein Diffusionskoeffizient quantifiziert werden?

Die erste Frage ergab sich aus der Verwendung von (größtenteils) organischen Substanzen in der Tonziegelproduktion als Porenformer. Diese Stoffe werden der Rohmischung aus Ton und Zuschlagsstoffen beigegeben und dienen einerseits der Erhöhung der Porosität beim ausgebrannten Produkt und andererseits der Energieeinbringung in den Prozess. Im Zuge der hier vorliegenden Arbeit konnte das Abbrandverhalten fester Brennstoffe in diesem speziellen Fall gezeigt werden. Die zweite Frage nach der Diffusivität poröser Materialien resultierte aus dem vorrangig Transport-limitierten Reaktionsgeschehen beim Ziegelbrand und der erforderlichen Quantifizierung von effektiven Diffusionskoeffizienten bei mangelnder Datenlage in diesem Bereich. Die Ergebnisse mehrerer experimenteller Ansätze konnten hierzu zufriedenstellende Antworten geben.

## 1.2 Inhalt der Arbeit

Die gegenständliche Dissertation ist als kumulative Arbeit aus mehreren begutachteten wissenschaftlichen Artikeln aufgebaut. In der vorliegenden Rahmenschrift werden die theoretischen und praktischen Hintergründe und die wichtigsten Ergebnisse der publizierten Artikel und Konferenzbeiträge dargestellt. In Kapitel 2 wird zunächst die globale Situation des Energiebedarfs und CO<sub>2</sub>-Ausstoßes der Baustoffindustrie sowie eine Analyse eines Tonziegel-Produktionsprozesses präsentiert. Kapitel 3 befasst sich mit den theoretischen Hintergründen der in den wissenschaftlichen Artikeln publizierten Inhalte. In Kapitel 4 werden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und eingesetzten experimentellen Methoden dargestellt. Im Anschluss, Kapitel 5, erfolgt die Darstellung der wichtigsten wissenschaftlichen Erkenntnisse. In Conclusio und Ausblick werden diese Erkenntnisse noch einmal zusammengefasst und auf den industriellen Ziegelbrennprozess übertragen.

Im Verlauf des Forschungsprojekts wurden zunächst einige experimentelle Versuche zur Untersuchung des Reaktionsgeschehens im Ziegel während des Brennvorganges durchgeführt. Der Projektpartner stellte Tonproben zur Verfügung, die nach den getroffenen Vorgaben produziert wurden. Mittels experimenteller Modellbildung (*nonparametric kinetics*, NPK-Methode (1)) wurde ein erstes einfaches Reaktionsmodell erstellt und ein Konferenzbeitrag dazu gestaltet (2). Es stellten sich jedoch bald die Grenzen dieses Ansatzes heraus. Veränderliche Wärme- und Stofftransportbedingungen können bei der NPK-Methode nicht oder nur rudimentär berücksichtigt werden. Genau diese Bedingungen sind für die Konversionszeiten von Tonziegeln aber entscheidend, da es sich dabei um einen vorrangig Transportlimitierten Prozess handelt. Es zeichnete sich bald das von dort an verfolgte Grundkonzept ab, wonach der Ziegel als reaktiver poröser Körper betrachtet wird, der mit der umgebenden Strömung im Wärme- und Stoffaustausch steht. In einem nächsten Schritt wurde ein mechanistisches Partikelmodell (*unreacted shrinking core model*) eingeführt. Dieses Modell wurde auf den Gegenstand der Untersuchungen angewendet und die unbekanntenen Kinetik- und Stofftransportparameter (insbesondere deren Temperaturabhängigkeit) mittels Modellfitting-Methode ermittelt. Ende 2020 wurde zu diesem Ansatz im Rahmen der Dissertation ein Artikel veröffentlicht (3). Allerdings wurde auch hier bald die eingeschränkte Anwendbarkeit des Modells evident. Die wesentlichen Probleme bestanden einerseits darin, dass Überlagerungen mehrerer simultan ablaufender Reaktionen Probleme in den experimentellen Daten verursachten, und andererseits in der Beschränkung des Modells auf Diffusions-limitierte Reaktionsregime. Weitere Fragen wurden durch die Ergebnisse der Modellfits aufgeworfen. Die Diffusivität des porösen Körpers stellte sich als jene Größe heraus, die den Reaktionsverlauf am maßgeblichsten beeinflusst. Der Ansatz des *unreacted shrinking core model* lieferte effektive Diffusionskoeffizienten für die Porendiffusion, diese waren allerdings im Widerspruch zu vielen Literaturangaben oder besser –annahmen, da auf diesem Gebiet nur sehr wenige experimentelle Daten in der Literatur zur Verfügung stehen. Diese zwei Bedingungen – einerseits idealisierter Modellansatz und andererseits mangelnde Verifizierbarkeit – nährten Zweifel an der Allgemeingültigkeit des

verfolgten Ansatzes. Es wurde im Folgenden daher ein Reaktionsmodell auf einer fundierten theoretischen Basis entwickelt und die entsprechenden Modellparameter experimentell ermittelt. Im Zuge dessen wurde eine Trennung der beiden Effekte Reaktionskinetik und Stofftransport realisiert. Kinetische Daten wurden aus thermogravimetrischen Analysen gewonnen. Effektive Diffusionskoeffizienten wurden mittels einer eigens entwickelten Diffusionskammer experimentell ermittelt und ein Porenmodell (*mean transport-pore model*) angewendet, um Temperatur- und Spezies-unabhängige Transportparameter zu erhalten (4). Diese Kinetik- und Stofftransportparameter flossen in ein neues Reaktionsmodell ein, welches eine integrierte Darstellung des Reaktionsgeschehens im porösen Körper ermöglicht. Das Modell beruht auf der Aufstellung der Stoff- und Wärmebilanzen für den porösen Körper und der Anwendung von etablierten Ansätzen für Reaktionskinetik und Porendiffusion. Mittels Validierungsversuchen konnte die Anwendbarkeit des Modells gezeigt werden. Durch die allgemeine Formulierung des Modells ist es relativ einfach möglich, Erweiterungen, z.B. für die Beschreibung der Ziegel Trocknung, zu implementieren. Es können mit wenig Aufwand neue gasförmige oder feste Spezies eingeführt werden, wenn dies zur Beschreibung von Reaktionsmechanismen erforderlich ist. Das Modell würde sich auch für andere heterogene Reaktionen eignen, bei denen ein poröser Feststoff mit einer umgebenden Gasphase im Austausch steht. Der Lösungsalgorithmus, welcher in der kommerziellen Programmierumgebung *Matlab* implementiert wurde, wurde unter einer Creative-Commons-Lizenz zugänglich gemacht (5).

Die Arbeit ist in deutscher Sprache geschrieben. Wo es notwendig oder sinnvoll erschien, wurden analoge englische Fachtermini in Klammer und kursiv eingeführt und in der Folge auch im Fließtext verwendet. Für die drei wichtigsten Publikationen, auf denen die vorliegende Arbeit beruht, wurden in der Folge die Bezeichnungen „Artikel 1, 2, 3“ gewählt. Die Artikel sind in der Druckversion im Anhang zu finden.



## 2 Motivation

### 2.1 Industrielle Produktion und Klimaerwärmung

In Wesenauer *et al.* (2022) (i.d.F. „Artikel 3“) wurde die Problematik des Klimaschutzes im Kontext der industriellen Produktion folgendermaßen beschrieben:

„In 2021, prevention of uncontrolled emission of greenhouse gases (GHG), which will cause devastating climatic conditions, is urgent.“

Es ist keine Übertreibung festzustellen, dass die Menschheit mit der globalen Klimaerwärmung vor einer fast beispiellosen Bedrohungslage steht, die sich mit großer Sicherheit auch nicht innerhalb kurzer Zeit auflösen wird. In den Status Reports des *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) wird der aktuelle Stand des Wissens zur Entwicklung der klimatischen Veränderungen regelmäßig zusammengefasst (6). Die wesentlichen Erkenntnisse der wissenschaftlichen Untersuchung können als allgemein bekannt vorausgesetzt werden. Eine Erhöhung der globalen Durchschnittstemperatur führt zu tiefgreifenden und schnellen Veränderungen in praktisch allen Bereichen der Biosphäre (6), mit weitreichenden Konsequenzen für die menschliche Zivilisation. Im Jahr 2022 herrscht weitgehender wissenschaftlicher und politischer Konsens darüber, dass der Ausstoß von Treibhausgasen wie CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> maßgeblich für die Erwärmung des Weltklimas verantwortlich ist. Daher werden zunehmend politische Weichenstellungen getroffen, die auf eine möglichst vollständige Dekarbonisierung des Energiesystems abzielen. Ebenso wichtig erscheint die genaue Analyse der industriellen Produktionssysteme, die in vielen Fällen hauptsächlich oder zur Gänze auf der Verwendung von fossilen Primärenergieträgern beruht. Auch wenn oder gerade weil sich in vielen Fällen „natürliche“ Effizienzgrenzen herausbilden (*benchmarks*), ist es erforderlich, traditionelle Industriezweige, die jedoch nach wie vor einen Gutteil des Primärenergiebedarfs der modernen Volkswirtschaften darstellen, mittels technologischer Neuerungen auf den Stand der Technik zu bringen und somit den Primärenergiebedarf zu minimieren. Durch politische Eingriffe, insbesondere den Emissionshandel bzw. CO<sub>2</sub>-Abgaben, werden energieintensive Industriezweige in naher Zukunft dazu aufgefordert sein, ihre Produktionsabläufe grundlegend zu überdenken. Dies ist eine Entwicklung, die fraglos bereits begonnen, ihr tatsächlich notwendiges Ausmaß aber bei weitem noch nicht erreicht hat.

Treibhausgas-Emissionen (THG-Emissionen) sind ein problematisches Nebenprodukt der industriellen Produktion. Emissionen entstehen insbesondere durch Gewinnung, Transport und Verbrennung von fossilen (und auch vielen nicht-fossilen) Energieträgern. Erstes Ziel sollte daher sein, den spezifischen Energiebedarf eines gegebenen Prozesses zu minimieren. Bei vielen industriellen Prozessen treten auch sogenannte Prozessemissionen auf, welche durch den Herstellungsprozess bedingt sind (z.B. Kalzination in der Baustoffindustrie). Gleichzeitig stellt die Deckung des verbleibenden

Primärenergiebedarfs ohne Kohlenstoff-basierte Energieträger das langfristige Ziel der Dekarbonisierung des Industriesystems dar. In manchen Fällen, die jedoch einen substantiellen Anteil am Primärenergiebedarf der Weltwirtschaft darstellen, erscheint eine Dekarbonisierung noch in weiter Ferne, etwa bei der Stahl- oder Zementerzeugung. In solchen Fällen könnte eine Kohlenstoff-Sequestrierung (*carbon capture and storage*, CCS) vorläufig der einzig realistische Weg der Vermeidung von THG-Emissionen sein.

Abbildung 1 zeigt die Zahlen der Internationalen Energieagentur für die Anteile verschiedener Sektoren der globalen Industrie am Endenergieverbrauch bzw. an den weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen (7). Die Baustoffindustrie (*construction industry*) ist demnach für 6 % des globalen Endenergiebedarfs bzw. für 11 % der Energie-assoziierten (*energy-related*) CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Energiebereitstellung verantwortlich. Die Prozessemissionen verursacht durch Kalzinationsprozesse, bei der Zementklinkerproduktion wie etwa auch beim Ziegelbrand, sind hier offenbar mit eingerechnet (8) und belaufen sich auf etwa 60 % der gesamten CO<sub>2</sub>-Emissionen (9). Wie noch gezeigt werden wird, ist dieses Verhältnis (Emissionen aus Energiebereitstellung vs. Prozessemissionen) bei der Tonziegelproduktion sehr ähnlich. Die Zementindustrie kann daher auch für die Ziegelindustrie als Referenz herangezogen werden.

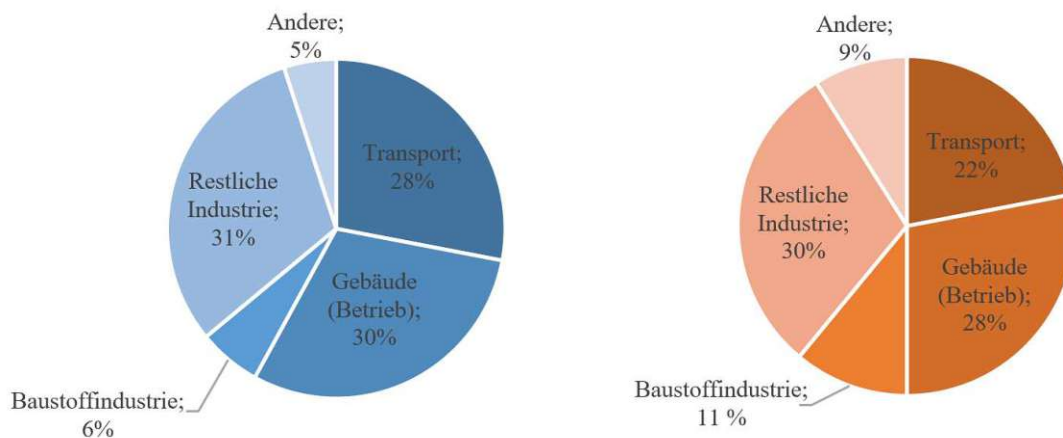


Abbildung 1: links: Aufteilung des weltweiten Energiebedarfs nach Sektoren; rechts: Aufteilung der Energie-assoziierten CO<sub>2</sub>-Emissionen (7).

Im Folgenden wird die Problematik der CO<sub>2</sub>-Emissionen im speziellen Fall der Tonziegelproduktion am Beispiel eines realen Erzeugungsprozesses dargestellt und eine Motivation für die im Rahmen des Forschungsprojekts durchgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen entwickelt. Die vergleichsweise einfach gehaltene Prozessanalyse zeigt relativ klar auf, in welchen Bereichen Energieeffizienzsteigerungen möglich erscheinen.

## 2.2 Energie-Analyse eines Ziegelproduktionsprozesses

### 2.2.1 Der Brennprozess

Die Herstellung von Tonziegeln beruht auf vordergründig einfachen Rohmaterialien, die in die Tonmischung eingebracht werden. Der Ziegelherstellungsprozess erfolgt im Groben in drei Schritten: der Formgebung, der Trocknung und dem Ziegelbrand. Bei näherer Betrachtung handelt es sich bei der Überführung des sogenannten Grünlings in ein gebranntes Produkt um einen komplexen Prozess, bei dem eine Vielzahl an gasförmigen, flüssigen und festen Komponenten miteinander in Wechselwirkung stehen:

- Mischung des Rohtons, bestehend aus Tonmineralen, Karbonaten, Quarz, Tonorganik, etc., mit Wasser und anderen Zugaben, vor allem mit sogenannten Porosierungsstoffen; Homogenisierung durch mechanische Verfahren und Formgebung durch Extrusion und Schneiden
- Trocknung des Rohziegels bei etwa 60 - 90 °C, Entfernung eines Großteils des physikalisch gebundenen Wassers; aufgrund der großen Wassermenge (etwa 1/3 der gebrannten Produktmasse) ähnlich hoher Energieaufwand wie beim Brennprozess und Durchführung in eigenem Trocknungsaggregat
- zweiter Trocknungsschritt in der Aufwärmzone des Brennofens (nur mehr geringe Mengen der ursprünglichen Wasserbeladung)
- Verbrennung der Tonorganik und der zugegebenen organischen Porenformer
- Umwandlung (Dehydratation) der Tonminerale (endothermer Prozess); Abgabe des in den Schichtsilikaten eingelagerten Wassers
- Umwandlung bzw. Freisetzung sonstiger Tonbestandteile, z.B. Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie Eisenoxidation (farbgebend)
- Kalzinierung der Karbonatbestandteile des Tons in Oxide und CO<sub>2</sub>; beträchtlicher Anteil der CO<sub>2</sub>-Emissionen (~ 55 %) des Gesamtprozesses

Im Zuge der Projektarbeiten wurden insbesondere die Porosierungsstoffe Papierfangstoff, Holz-Sägespäne und Braunkohle untersucht, wobei die Verwendung von Braunkohle mit Stand 2022 vor dem Auslaufen steht oder bereits aus dem Produktionsprozess eliminiert wurde. Abbildung 2 zeigt beispielhaft den Verlauf von Ziegel- und Gasphasentemperatur über die Länge eines Tunnelofens (TO), in welchem Ziegel im industriellen Maßstab gebrannt werden. Tunnelöfen stellen den Stand der Technik im Bereich der Grobkeramik-Produktion dar. Charakteristisch für solche Brennprozesse ist der kontinuierliche Temperaturanstieg des Brennguts (Schubrichtung hier von rechts nach links). Brenngut und Gasphase sind dabei im Gegenstrom. In der Vorwärmzone werden die Ziegel von der entgegenströmenden Ofenatmosphäre und den oben und seitlich angeordneten Gasbrennern erwärmt. In der Brennzone erreichen sie die Garbrandtemperatur von etwa 900 °C (bei Hintermauerziegeln, höhere Temperaturen bei Klinkern), welche für einige Zeit gehalten wird. Die Ziegelstapel werden dabei in



Schüben quasi-kontinuierlich durch den Ofen transportiert. Am Ende des Ofens geben sie die Wärme an den Kühlluftstrom ab, welcher für den Betrieb des Trockenaggregats verwendet wird.

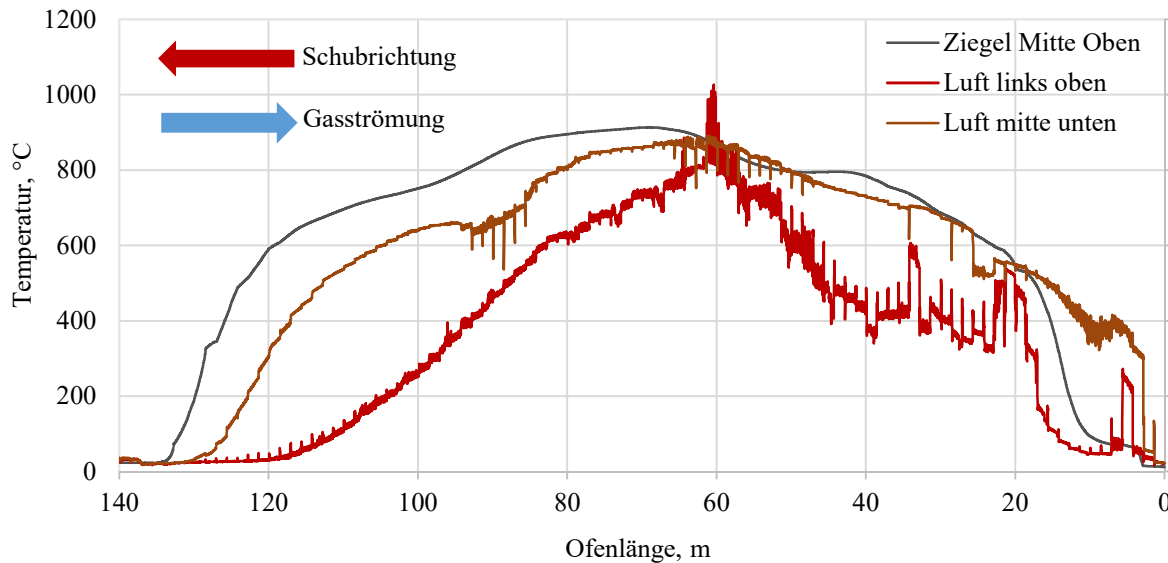


Abbildung 2: Temperaturverläufe von Ofenluft und Ziegeln in einem Tunnelofen-Brennprozess, zur Verfügung gestellt vom Industriepartner.

### 2.2.2 Chemische Umwandlungsenergien

Der Brennprozess wie auch der Trocknungsvorgang sind sehr energieintensive Vorgänge, allerdings sind, abgesehen von den chemischen Umwandlungsprozessen im Brennprodukt, viele Energieströme (Rauchgas- und Ausfuhrverluste) zumindest theoretisch rückgewinnbar (10). Zu den endothermen Umwandlungsprozessen zählen insbesondere die Entwässerung der Tonminerale (Dehydratation der Schichtsilikate) und die Kalzinierung der anteiligen Karbonate. Der Energiebedarf für Entwässerung und Kalzination ist von der Zusammensetzung des Rohtons abhängig. Der Wasserbedarf für eine hinreichende Plastizität variiert ebenso mit der Komposition der Rohtonmischung, folglich kann auch der Trocknungsaufwand variieren.

Ein während des Projekts als Referenz herangezogener Produktionsstandort des Industriepartners ist ein typisches Beispiel einer heutigen Ziegelproduktion. Der Primärenergiebedarf wird einerseits durch Erdgas, andererseits durch die Porosierungsstoffe dargestellt. Etwa 10 % des Primärenergiebedarfs entfallen auf elektrischen Strom (Rohstoffaufbereitung, Gebläse, etc.). Tunnelofen und Trockenaggregat sind miteinander verschränkt, da die Kühlluft aus dem Ofen zum Betrieb des Trockners verwendet wird. Eine Auswertung von vier Betriebstagen ergab einen spezifischen Energiebedarf von 2,2 – 3,5 MJ/kg gebrannter Trockenmasse (vgl. Tabelle 1). Der relativ große Schwankungsbereich ergab sich vor allem aus der unterschiedlichen Auslastung, die sich im Bereich 50 – 100 % bewegte, was insgesamt auf ein relativ schlechtes Teillastverhalten des Prozesses hindeutet. Auslastungsschwankungen kommen dabei häufig durch Ziegelformat-Wechsel zustande. Der gewichtete Durchschnitt des spezifischen Energiebedarfs betrug etwa 2,7 MJ/kg oder 757 kWh/t. Die Kalkulation stimmt damit relativ genau mit

Daten der *Brick Development Association*<sup>1</sup> überein, die für die Ziegelproduktion in Großbritannien für die Jahre 2011 – 2016 einen durchschnittlichen spezifischen Energiebedarf von 725 – 765 kWh/t angibt (11). Dieser Wertebereich kann demnach als Benchmark für die Ziegelindustrie herangezogen werden.

Tabelle 1 zeigt eine Aufstellung des täglichen Energiebedarfs und der Tagesproduktion des Referenzwerks. Die Aufteilung des elektrischen Energiebedarfs auf Trocknung und Brennprozess wurde dabei mit 50:50 abgeschätzt. Es zeigt sich, dass der Brennprozess mit etwa 70 % des Gesamtenergiebedarfs den erwartbar größten Anteil ausmacht, während der tatsächliche Energiebedarf bei der Trocknung durch die Rückführung des Kühlluftstromes aus dem Brennprozess höher ist, als der Anteil am Primärenergiebedarf von etwa 30 % anzeigt.

Tabelle 1: Spezifischer Primärenergiebedarf der einzelnen Prozessschritte bei unterschiedlicher Auslastung.

Produktionstag	Trocknung, MJ/t	Brennprozess, MJ/t	gesamt, MJ/t
1	1 197	2 340	3 537
2	919	2 343	3 262
3	499	1 676	2 176
4	787	1 745	2 533
(Gewichteter) Durchschnitt	790	1 935	2 725

Tabelle 2 zeigt die chemische Zusammensetzung des während der Untersuchungen verwendeten natürlichen Tons des Referenzwerks. Der Glühverlust (*loss on ignition*, LOI) setzt sich wie der chemische Energiebedarf im Wesentlichen aus der Entwässerung der Tonminerale und der Kalzinierung der Karbonate zusammen, die restlichen Fraktionen und deren Beiträge sind vernachlässigbar.

Tabelle 2: XRF-Analyse der chemischen Zusammensetzung des Tons des Referenzwerks, in m-%; entnommen aus (4).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	LOI	TIC <sup>1</sup>	TOC
53.1	16.0	0.8	6.3	5.0	3.8	2.9	0.7	0.79	11.2	14.4	0.49

<sup>1</sup> TIC als CaCO<sub>3</sub>

Aus der Analyse des anorganischen C-Gehalts (*total inorganic carbon*, TIC) ergibt sich, dass nicht der gesamte Metalloxid-Gehalt des Rohtons karbonatisiert ist. Diese Beobachtung findet sich auch in den Daten von Ferrer *et al.* (2015) wieder (10). Die Autoren präsentierten mineralogische Analysen von rohen und gebrannten Tonen, auf Basis derer der Anteil der karbonatisierten Metalloxide an der Gesamtfraktion für fünf analysierte Tone  $\zeta_{carb} = 0,70 \pm 0,09$  betrug. Beim Referenzton aus Tabelle 2 beträgt der Anteil der karbonatisierten Metalloxide  $\zeta_{carb}$ :

<sup>1</sup> Die Brick Development Association ist ein Zusammenschluss von in Großbritannien produzierenden Unternehmen.

$$\zeta_{carb} = \frac{LOI_{calc}}{LOI_{calc,max}} = \frac{TIC \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{TIC}}}{M_{CO_2} \cdot \left( \frac{w_{CaO}}{M_{CaO}} + \frac{w_{MgO}}{M_{MgO}} \right)} = 0,78 \quad Gl. 1$$

Für die Kalzinierung von  $CaCO_3$  und  $MgCO_3$  geben Ferrer *et al.* 1796 bzw. 1646 kJ/kg (180 bzw. 138 kJ/mol) für die Reaktionsenthalpie an. Bei den in Tabelle 2 gelisteten Massenanteilen für CaO und MgO und dem ermittelten Anteil von im Rohzustand karbonatisierten Metalloxiden ergibt sich die Reaktionsenthalpie für die Kalzinierung wie folgt:

$$\begin{aligned} \Delta H_{calc} &= \zeta_{carb} \cdot \left( w_{CaO} \cdot \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CaO}} \cdot \Delta H_{CaCO_3} + w_{MgO} \cdot \frac{M_{MgCO_3}}{M_{MgO}} \cdot \Delta H_{MgCO_3} \right) \\ &= 267 \text{ kJ/kg}_{tr} \end{aligned} \quad Gl. 2$$

Der Glühverlust zufolge der Tonmineral-Dehydratation wurde hier durch Differenzbildung aus gesamtem LOI, dem Anteil aus der Kalzination und der Verbrennung der Tonorganik gebildet:

$$LOI_{dehyd} \approx LOI - LOI_{calc} - LOI_{org} \quad Gl. 3$$

Es ergeben sich relative Anteile am Gesamt-LOI von etwa 57 % für die Kalzination, 39 % für die Entwässerung und der Rest von 4 % für die Tonorganik. Ferrer *et al.* (2015) untersuchten die Reaktionswärmen von verschiedenen Tonmischungen zur Herstellung von keramischen Produkten mittels experimenteller und analytischer Methoden (10). Auf Grundlage der präsentierten Zahlen wurde die Reaktionsenthalpie der Tonentwässerung des Referenztons mit 250 kJ/kg Trockenmasse abgeschätzt. Abbildung 3 zeigt eine Einordnung in die Literaturwerte.

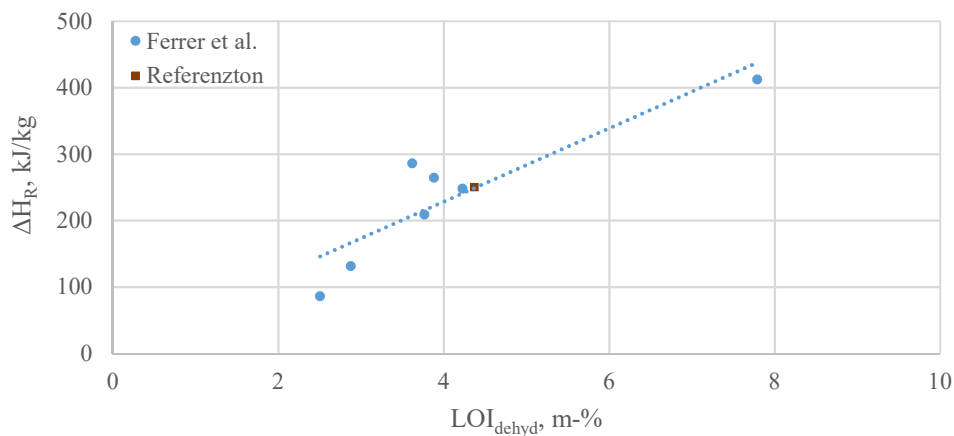


Abbildung 3: Reaktionsenthalpie über  $LOI_{dehyd}$  zufolge Dehydratisierung der Tonminerale.

In Summe ergeben sich für Kalzinierung und Dehydratation von Rohnton plus Zugaben (anorganischer Anteil der Porosierungsstoffe) eine Reaktionsenthalpie von etwa 623 kJ/kg auf Basis der gebrannten Trockenmasse. Dies ist die chemische Umwandlungsenergie, die prozessbedingt aufgewendet werden muss.

### 2.2.3 Energieinhalt der Abgasströme

Bei einer Messung des Abgasstromes des Tunnelofens wurde ein Massenstrom von etwa 40000 kg/h bei einer Temperatur von 236 °C ermittelt. Die Konzentrationen der relevanten Komponenten und die spezifischen Enthalpien sind in Tabelle 3 gelistet. Dabei wurde das Konzept der konventionellen Enthalpie verwendet (12). Die Enthalpie jeder Spezies ist dabei unter Berücksichtigung der Standardbildungsenthalpie auf eine bestimmte Temperatur (für gewöhnlich 298 K) bezogen. Um den Enthalpiestrom bezogen auf Umgebungstemperatur von durchschnittlich 8 °C zu ermitteln<sup>2</sup>, wurde die konventionelle Enthalpie auch für diese Temperatur berechnet und die Differenz gebildet. Diese beträgt in Summe 9611 MJ/h, was einer spezifischen Energie von 496 kJ/kg gebrannter Trockenmasse entspricht.

Tabelle 3: Enthalpie des Abgasstromes des Brennaggregats (Tunnelofen).

	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
Volumsanteile, v/v	0,13	0,08	0,06	0,74
Massenanteile, w/w	0,14	0,11	0,04	0,71
$Q$ , kg/h	5 693	4 572	1 441	28 492
$H_{konv}$ bei 509 K, MJ/h	1133	-39973	-18759	6286
$H_{konv}$ bei 281 K, MJ/h	-89	-40 942	-19 385	-508
$H$ , MJ/h	1222	970	625	6794
			Summe, MJ/h	9611

Die Abgasverluste des Trockners ergeben sich analog aus Messungen des Abgasstranges, wobei eine relative Feuchte von 66 %rH bei einer Temperatur von 42 °C ermittelt wurde. Über den abgeführten Gasvolumenstrom wurden der Massen- und Enthalpiestrom bestimmt. Die Wassermenge von etwa 7000 kg/h stimmt dabei gut mit Produktionsdaten überein, die die Berechnung des Masseverlusts des Trockengutes durch den Trocknungsschritt zulassen. Damit sind Zusammensetzung und Massenstrom der Trocknerabluft validiert, eine Voraussetzung für die korrekte Bestimmung des entsprechenden Enthalpiestroms.

Tabelle 4: Enthalpie des Abgasstroms des Trockneraggregats.

	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
Volumsanteile, v/v	0.20	0.05	0.75
Massenanteile, w/w	0.23	0.03	0.74
$Q$ , kg/h	44 805	6 837	147 017
$H_{konv}$ bei 315 K, MJ/h	694	-91 554	2 576
$H_{konv}$ bei 281 K, MJ/h	-704	-91 987	-2 621
$H$ , MJ/h	1 399	433	5 197
		Summe, MJ/h	7 029

<sup>2</sup> <https://de.statista.com/themen/4735/wetter-in-oesterreich/#dossierKeyfigures>; abgerufen am 23.11.2021

## 2.2.4 Energiehaushalt eines Ziegelproduktionsprozesses

Das Verhältnis von thermochemisch erforderlicher Reaktionsenthalpie zum Primärenergiebedarf des Gesamtprozesses ergibt einen (chemischen) Prozesswirkungsgrad:

$$\eta_{chem} = \frac{E_{chem}}{E_{ges}} = \frac{623 \text{ kJ/kg}}{2725 \text{ kJ/kg}} = 0,23 \quad \text{Gl. 4}$$

Real wird die latente Wärme im Rauchgas bzw. in der Abluft des Trockners aus technischen bzw. ökonomischen Gründen nicht rückgewonnen. Diese macht allerdings einen erheblichen Teil des Gesamtenergiebedarfs aus. Bezogen auf die gebrannte Trockenmasse, beläuft sich die Feuchtebelastung beim Referenzprozess auf etwa 35 m-%. Dies ergibt eine latente Wärmemenge von 0,88 MJ/kg, mithin etwa ein Drittel des Gesamtenergiebedarfs (bei vollständiger Auslastung sogar 40 % des Gesamtenergiebedarfs).

Abbildung 4 zeigt ein Sankey-Diagramm des beschriebenen Referenzprozesses. Der Primärenergiebedarf setzt sich aus Erdgas, der sogenannten eingeziegelten Energie in Form der Porosierungsmittel und der Tonorganik und der eingesetzten elektrischen Energie zusammen. Die eingeziegelte Energie ergibt sich aus den Massenanteilen von Porosierungsmitteln und Tonorganik und den aus Brennstoff-Analysen bekannten unteren Heizwerten. Erdgasmenge und elektrische Energiemenge sind aus Zählerablesungen bekannt. Die sensible Wärme des Trocknungsprozesses betrifft die Enthalpie des Abgasstroms, jedoch ohne latente Wärme, die hier als eigener Enthalpiestrom ausgewiesen ist.

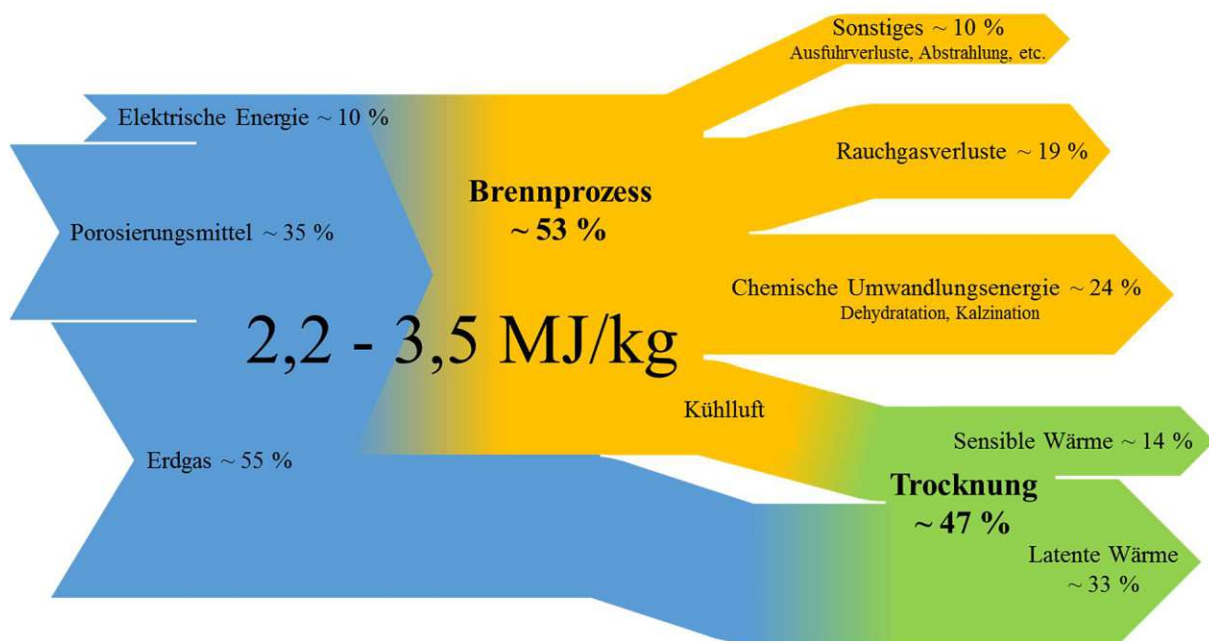


Abbildung 4: Sankey-Diagramm des Referenzprozesses. Brennprozess und Trocknung belaufen sich auf 53 % bzw. 47 % des Energieeinsatzes.

Die in Abbildung 4 präsentierten Zahlen bzw. Anteile am Energiefluss weisen eine gewisse Unsicherheit auf. Die genaue Menge an eingezeigelter Energie ist mit relativ großer Unsicherheit behaftet, weil die Porosierungsstoffe als Volumsanteile zudosiert werden und über Schüttdichten und spezifische Wassergehalte auf die Massenanteile bezogen auf Trockenmasse umgerechnet werden muss. Die Reaktionsenthalpie bezüglich des Karbonatgehalts ist relativ genau bekannt, während die Tonentwässerung durch die Abschätzung nach Ferrer *et al.* eine etwas größere Unsicherheit aufweist. Die Rauchgas- bzw. Trocknerabluft-Verluste sind durch Vorliegen der Zusammensetzungen und Temperaturen relativ genau bekannt. Es bleibt ein Anteil von etwa 10 % an sonstigen Verlusten, die aus Abstrahlung der Außenhülle des Ofens und durch sogenannte Ausfuhrverluste zusammengesetzt sind.

### 2.2.5 Diskussion möglicher Energieeffizienzsteigerungen

Wie bereits gezeigt wurde, bilden sich bei industriellen Prozessen Werte für den spezifischen Energiebedarf heraus, die über ganze Branchen hinweg nicht besonders stark schwanken und als Benchmarks herangezogen werden können. In der Performance eines Prozesses über diese Benchmarks hinauszukommen, stellt in der Regel eine große Herausforderung dar.

Es ist in der Prozessanalyse zunächst von großer Bedeutung zu verstehen, wie viel Wärme im Prozess laufend im Spiel ist. Diese umfasst beim vorliegenden Prozess die Reaktionsenthalpien der einzelnen Komponenten des Brennguts, die Verdampfungsenthalpien, die Rauchgas- und sonstigen Verluste. Die Rauchgasverluste sind eng gekoppelt an den Luftmassenstrom, in der Branche wird dieser auch mit dem Massenstromverhältnis von Gas und Brenngut („Luft/Ziegel-Verhältnis“) beschrieben. Wie in allen Verbrennungsprozessen ergibt sich ein Zielkonflikt zwischen der Luftmenge zur Bereitstellung des für die Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs und der Verdünnung der Gasatmosphäre durch den Luft-Stickstoff. Im Ziegel-Brennofen spielt auch die Erdgas-Feuchte eine signifikante Rolle, die bei der Verbrennung von Erdgas entsteht und über das Rauchgas abgeführt wird. Beim Ziegel-Brennofen ist in vielen Fällen eine Rauchgas-Nachverbrennung (RNV) nachgeschaltet, da durch die ungünstigen Betriebsverhältnisse bei der Tunnelofen-Einfahrt (niedrige Temperaturen) hohe Luftschadstoff-Werte zu erwarten sind. Insofern könnte aber die Toleranz für Schadstoff-Entstehung im Tunnelofen im Vergleich deutlich vergrößert werden, da Schadstoffe in der RNV eliminiert werden. Folglich könnte der Luftmassenstrom und damit der O<sub>2</sub>-Gehalt möglicherweise verkleinert werden, unter Inkaufnahme einer weniger vollständigen Verbrennung und einer höheren Schadstoffbelastung des Rauchgases vor RNV. Wie in den Untersuchungen zur chemischen Reaktionskinetik im Rahmen der vorliegenden Arbeit sowie den Arbeiten zum Wärmetransport zwischen Ofenatmosphäre und Brenngut von Pichler *et al.* (2021) gezeigt wurde (13, 14), steht die Gasgeschwindigkeit in enger Wechselwirkung mit Aufheizung und Konversion des Brenngutes. Bei einer möglichen Reduktion des Luftmassenstromes zur Verminderung der Rauchgasverluste müssen diese Implikationen berücksichtigt werden, um eine sichere Produktion zu gewährleisten.

Eine Möglichkeit der Bereitstellung der erforderlichen Sauerstoff-Menge bei reduziertem Massenstrom stellt die sogenannte *Oxyfuel-Combustion* dar. Dabei wird die Gasphase mit reinem Sauerstoff angereichert, um die Rauchgasverluste zu vermindern, bzw. ein CO<sub>2</sub>-reiches Abgas zu erhalten, das im Idealfall in Abscheidungsprozessen aus dem Kohlenstoff-Kreislauf abgeführt werden kann (CCS) (15). Bisher findet die Technologie in der Praxis allerdings noch keine breite Anwendung. Es erscheint aber denkbar, dass eine Dosierung von reinem Sauerstoff auch in bestehende Brennöfen mit begrenztem technischem Aufwand realisierbar wäre. Bei einer Rauchgas-Rezirkulation wird ein Teil des Rauchgases in den Prozess zurückgeführt, um Schadstoffe zu eliminieren und die enthaltene Wärme zu nutzen. Prinzipiell könnte dies auch beim Brennofen in Betracht gezogen werden. Eine Rauchgas-Rezirkulation würde jedoch eine Absenkung des O<sub>2</sub>-Gehalts in der Ofenatmosphäre bedeuten, was analog zur möglichen Absenkung des Luftmassenstroms im Hinblick auf die Konversionszeiten des Brenngutes zu diskutieren ist.

Die relativ hohe Temperatur des Rauchgases nach RNV von über 200 °C und beträchtlichem Feuchteanteil würden rein thermodynamisch eine Wärmerückgewinnung zulassen. Bei einer Absenkung der Temperatur auf 120 °C könnten etwa 50 % der im Rauchgas enthaltenen Enthalpie rückgewonnen werden. Bei einer angenommenen Ausnutzung dieses Wärmestroms von 50 % (Wärmerückführung) könnten so 5 % des Primärenergiebedarfs des Prozesses eingespart werden.

Etwa ein Viertel des Gesamtenergiebedarfs wird für die chemischen Umwandlungen aufgewendet. Die Umwandlungsenergie wird durch die Zusammensetzung der Rohtonmischung bestimmt. Je höher der Anteil der Tonminerale, desto höher ist der Energiebedarf der Ton-Entwässerung (Dehydratation). Gleiches gilt für den Karbonatgehalt der Tonmischung, der sich beim hier diskutierten Referenz-Prozess aus dem Karbonatgehalt des Rohtons und jenem des als Additiv eingesetzten Papierfangstoffs zusammensetzt. Insbesondere die Karbonate spielen beim Tonziegelbrand – anders als bei der Zementklinkerproduktion – keine substanzielle Rolle als Bindemittel (Klebstellen einmal ausgenommen). In Bezug auf die spezifischen THG-Emissionen wäre daher die Nutzung kalkarmer Tonlagerstätten oder die prozessbedingte Unterdrückung der Kalzination durch starke Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Brennaggregat anzustreben.

Wie aus dem Sankey-Diagramm auch abgeleitet werden kann, stellt die Trockner-Abluft einen großen Enthalpiestrom dar, da diese einen hohen Feuchtegehalt aufweist. Allerdings ist diese Wärme auf einem sehr niedrigen Temperatur-Niveau, was eine Nutzung erschwert. Vielversprechend erscheint die Nutzung der latenten Wärme durch Kondensation der Abluft-Feuchte und Hebung des Enthalpiestromes auf ein höheres Temperatur-Niveau durch einen Wärmepumpenprozess. Der getrocknete, erwärmte Luftstrom könnte wieder in den Trockner zurückgeführt werden.

Die Abstrahlverluste könnten durch eine bessere Isolierung der Ofenhülle reduziert werden. Die Ausfuhrverluste betreffen insbesondere die Ofenwägen, auf denen das Brenngut gestapelt ist und im Trockner bzw. im TO transportiert wird. Diese weisen bei den heutigen Öfen eine sehr hohe Eigenmasse

auf. Durch Reduktion der Eigenmasse der Transportwägen bzw. durch ein anderes Transportkonzept könnten diese Verluste reduziert werden.

### 2.3 CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des Referenzprozesses

In Abbildung 5 ist die Zusammensetzung der THG-Emissionen des Referenzprozesses in Form eines Sankey-Diagramms dargestellt. Die THG-Emissionen setzen sich aus der Energiebereitstellung und den Prozessemissionen zusammen. Die spezifischen Emissionsfaktoren der einzelnen Energieträger wurden vom österreichischen Umweltbundesamt (UBA) übernommen, im Fall der Braunkohle vom deutschen Umweltbundesamt. Die Emissionsfaktoren berücksichtigen die direkten und indirekten THG-Emissionen entsprechend ihres Treibhausgaspotentials (d.h. ihrer CO<sub>2</sub>-äquivalenten Wirkung). Die direkten Emissionen fallen dabei bei der Verbrennung von Brennstoffen an, die indirekten Emissionen bei der Gewinnung der Energieträger (also Förderung, Transport, etc.). Die jeweils verwendeten Emissionsfaktoren sind in Tabelle 5 gelistet.

Tabelle 5: THG-Emissionsfaktoren der im Referenzprozess eingesetzten Energieträger.

Erdgas	2.74	kg/Nm <sup>3</sup>	<sup>3</sup>
Elektrischer Strom (Stromaufbringung Österreich)	0.26	kg/kWh	<sup>3</sup>
Holz	0.090	kg/kg	<sup>3</sup>
Braunkohle (Durchschnitt deutscher Lagerstätten)	109	t/TJ	(16)



Abbildung 5: CO<sub>2</sub>-Quellen und –Prozessaufwendungen. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Gesamtprozesses entfallen zu etwa 45 % auf die Energiebereitstellung und 55 % auf die prozessbedingten Emissionen durch Kalzination des in der Tonmischung vorhandenen Kalks.

<sup>3</sup> Quelle: Österreichisches Umweltbundesamt / <https://secure.umweltbundesamt.at/co2mon/co2mon.html>; abgerufen am 02.02.2022.



Unter Berücksichtigung der in Tabelle 5 dargestellten Emissionsfaktoren beträgt der Beitrag der Energie-assoziierten Emissionen zur gesamten THG-Bilanz etwa 45 %, jener der Prozessemissionen 55 %, was dem Verhältnis bei der Zementherstellung ziemlich nahekommt (vgl. z.B. Leeson *et al.* (2017) (9)). In die Prozessemissionen sind hier auch der anorganische Teil der Porosierungsstoffe (Papierfangstoff) und die indirekten Emissionen der Energiebereitstellung eingerechnet, die rein für den Kalzinationsprozess aufzuwenden sind (etwa 12 % des Gesamtenergiebedarfs). Insgesamt ergibt sich für den Referenzprozess ein THG-Ausstoß und damit ein Emissionsfaktor von etwa 0,31 – 0,41  $\text{kg}_{\text{CO}_2, \text{äqu.}} / \text{kg}_{\text{gebr.}}$ . Diese Zahl lässt sich mit der eines Betonwerkstoffes vergleichen. Ein gängiges Produkt des Projektpartners Wienerberger (Format Porotherm 25-38<sup>4</sup>) weist eine mittlere Dichte von etwa 800  $\text{kg}/\text{m}^3$  auf. Demnach kann der  $\text{CO}_2$ -Fußabdruck eines aus Tonziegeln konstruierten Volumens (bei Vernachlässigung von Klebstoffen, Verputz, etc.) angegeben werden:

$$\text{Emissionsfaktor Tonziegel} = 0,35 \frac{\text{kg}_{\text{CO}_2, \text{äqu.}}}{\text{kg}} * 800 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 280 \frac{\text{kg}_{\text{CO}_2, \text{äqu.}}}{\text{m}^3}$$

Zement weist nach Miller *et al.* (2018) einen mittleren Emissionsfaktor von etwa 0,86  $\text{kg}_{\text{CO}_2, \text{äqu.}} / \text{kg}$  auf (8). Bei einem durchschnittlichen Zementgehalt in Beton von 300  $\text{kg}/\text{m}^3$  ergibt sich (ebenso unter Vernachlässigung anderer Beiträge, Bewehrung, etc.) ein volumenspezifischer  $\text{CO}_2$ -Fußabdruck von:

$$\text{Emissionsfaktor Beton} = 0,86 \frac{\text{kg}_{\text{CO}_2, \text{äqu.}}}{\text{kg}} * 300 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 258 \frac{\text{kg}_{\text{CO}_2, \text{äqu.}}}{\text{m}^3}$$

Damit sind die volumenspezifischen Emissionsfaktoren von Tonziegeln und Beton in einem ähnlichen Größenordnungsbereich. Die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten, Wärmekapazitäten (die beim Tonziegel beträchtlich anders liegen als bei Beton) und Tragfähigkeiten bleiben hier vorläufig unberücksichtigt. Tonziegel und Beton erfüllen auch nicht unbedingt dieselben Funktionen in der Baukonstruktion. Der Vergleich illustriert aber die sehr ähnlichen Voraussetzungen von Zementwerkstoffen und Tonziegeln unter dem Blickpunkt der THG-Intensität. In Artikel 3 wurden einige Literaturstellen präsentiert, die in komparativen Life Cycle Assessments zu vergleichbaren Ergebnissen gelangten.

Die Bilanzierung von Biomasse in  $\text{CO}_2$ -Bilanzen wirft indessen Fragen auf. Im gegenständlichen Fall erfüllt die Biomasse im Ziegelproduktionsprozess als Porenbildner eine wichtige Funktion zur Erhöhung der Produktqualität (Festigkeit und Dämmvermögen). Unabhängig davon, hat es sich in den letzten Jahrzehnten zu einer Konvention entwickelt, die THG-Emissionen von Biomasseverbrennung als „neutral“ anzusehen, die direkten Emissionen also mit der (in der Zukunft liegenden) Einbindung der implizierten Wiederaufforstung gegenzurechnen und insgesamt als gleich Null anzusehen (wie auch beim vom UBA bereitgestellten Emissionsfaktor). Die direkten spezifischen Emissionen der Biomasseverbrennung sind allerdings nicht Null, sondern in derselben Größenordnung wie jene von

<sup>4</sup> <https://www.wienerberger.at/produkte/wand/produktkatalog/porotherm-25-38-plan.html>; abgerufen am 02.02.2022.

Braunkohle (17). Es stellt sich die Frage, wie dieser Zusammenhang – direkte Emissionen versus Neutralisierung durch Wiederaufforstung – zu bewerten ist. Köhl *et al.* (2017) zeigten in einer Untersuchung des Kohlenstoff-Akkumulationsvermögens von tropischen Baumarten über die Lebenszeit, dass die Kohlenstoff-Fixierung aus der Luft in die Baummasse der untersuchten Baumarten nicht linear, sondern stark ansteigend mit dem Baumalter verlief (18). Johnson *et al.* (2009) wiederum beschrieben näherungsweise lineares Wachstumsverhalten für Baumarten mittlerer Breiten (Osten der USA), während sich die Wachstumsperioden teils über mehrere 100 Jahre erstreckten (19). Dementsprechend kann eine Wiederaufforstung temporäre Emissionen aus Verbrennungsprozessen nur über einen längeren Zeitraum hinweg kompensieren. Cherubini *et al.* (2011) haben hier einen wichtigen Diskussionsbeitrag geleistet, indem sie für Biomasse-Verbrennung ein eigenes THG-Potential (*global warming potential*, GWP) formulierten (20). Die Autoren schlagen auf Basis einer Modellierung für die Bewertung von primärer Biomasse-Verbrennung ein GWP zwischen 0 und 1 vor, abhängig von der Reproduktionszeit der Biomasse. Bemerkenswert ist bei dieser Studie, dass die im Allgemeinen unterstellte Wiederaufforstung als Modellvoraussetzung berücksichtigt wurde. Das THG-Potential ergibt sich daraus, dass sich das emittierte CO<sub>2</sub> zumindest innerhalb der Reproduktionszeit in der Atmosphäre befindet und dort seine THG-Wirkung entfalten kann. Es ist hier nicht der Raum, um diese Frage umfassender zu untersuchen. Studien, bei denen andere Voraussetzungen getroffen werden, kommen möglicherweise zu anderen Ergebnissen. Insbesondere sind Emissionsfaktoren auch für andere Energieträger unterbewertet, z.B. der Einfluss von Leckagen beim Transport von Erdgas (21). Die Problematik an sich ist allerdings schon länger bekannt und spielt insbesondere bei der Erstellung von Life Cycle Assessments biogener Systeme eine Rolle (20).



## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Charakterisierung natürlicher Tone

In Wesenauer *et al.* (2021) (i.d.F. „Artikel 2“) wurde eine Charakterisierung natürlicher Tone präsentiert (4). Nach Guggenheim und Martin bedeutet „der Terminus ‘Ton’ ein natürlich vorkommendes Material bestehend aus hauptsächlich feinkörnigen Mineralien, das bei ausreichendem Wassergehalt im Allgemeinen formbar ist und durch Trocknen oder Brennen aushärtet“<sup>5</sup> ((22), S. 10). Es ist dabei zu unterscheiden zwischen ‚Ton‘ im Allgemeinen und ‚Tonmineralien‘ im Speziellen. Unter ‚Tonmineralien‘ versteht man vor allem Schichtsilikate, dies sind zusammenhängende Schichten aus SiO<sub>4</sub>-Tetraedern. ‚Ton‘ hingegen meint das ganze natürlich vorkommende Haufwerk, welches neben Tonmineralien auch andere Bestandteile, z.B. Karbonate, Quarz, Organik, enthalten kann. In Tabelle 2 wurde bereits die Zusammensetzung eines typischen natürlichen Tones präsentiert. Entgegen der Definition von Guggenheim und Martin können Tone aber auch synthetisch hergestellte Stoffe umfassen.

Die Schichtsilikate bestimmen einige wesentliche Eigenschaften natürlicher Tone. Die Si-Atome der Schichtsilikate sind an einigen Stellen durch andere Atome ersetzt (Si<sup>4+</sup> ersetzt durch Al<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> ersetzt durch Mg<sup>2+</sup> oder Fe<sup>2+</sup>, etc.) (23). Die Substitution bedingt zum Ladungsausgleich die Einlagerung von Kationen, was eine moderate Feldladung hervorruft (24). Weiters können Schichtsilikate eine signifikante Menge Wasser einlagern. Bei der Dehydratation geben die Silikate bei Temperaturen von etwa 400 – 600 °C das Wasser ab. Natürliche Tone speichern freies Wasser aber auch in den Poren zwischen den Tonpartikeln. Diese werden in einer Größenordnung von unter 2 µm, manchmal auch unter 4 µm, also im kolloidalen Bereich, eingeordnet. Abbildung 6 zeigt Poren- und Partikelgrößenverteilungen eines natürlichen, extrudierten Tons (vgl. Tabelle 2). Porengrößenverteilungen mehrerer Tonproben unterschiedlichen Zustands sind dargestellt. „Clay foundation“ bezeichnet eine bei 600 °C gebrannte Probe ohne Zugabe von Porenbildnern. Die Probe „sample A“ stellt einen Ton gemischt mit organischer Substanz (Sägespänen) bei Ausbrandtemperaturen von 600 °C und 900 °C dar. Mittels Hg-Porosimetrie wurden Modalwerte für den Porendurchmesser im Bereich von 0,6 – 1 µm bestimmt. Die Partikelgrößen, bestimmt durch Laserbeugungs-Partikelanalyse, decken einen größeren Bereich bis etwa 100 µm ab. Aus den Plots ist der Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Porenraum gut zu erkennen. Die größten Häufigkeiten der Porengrößen treten im selben Bereich wie die kleinsten Tonpartikeln auf, was gut mit der Anschauung übereinstimmt, dass als rund angenommene Partikeln auch bei dichtester Packung Porenweiten derselben Größenordnung bedingen. Natürliche Tone weisen nach Ausbrand (meist schon nach Trocknung) daher auch ohne der sogenannten „Porosierung“, also der Zugabe von Porenformern, Porositäten von 30 – 40 vol-% auf (25).

<sup>5</sup> Eigene Übersetzung

Abbildung 7 zeigt im Vergleich dazu scheibenförmige Ziegelproben nach Trocknung bzw. Ausbrand bei unterschiedlichen Temperaturen. Auch mit freiem Auge ist die Zunahme der Hohlstellen in der festen Phase durch Ausbrand der Porosierungsstoffe zu erkennen, die in der getrockneten Probe (links) noch unverbrannt vorliegen.

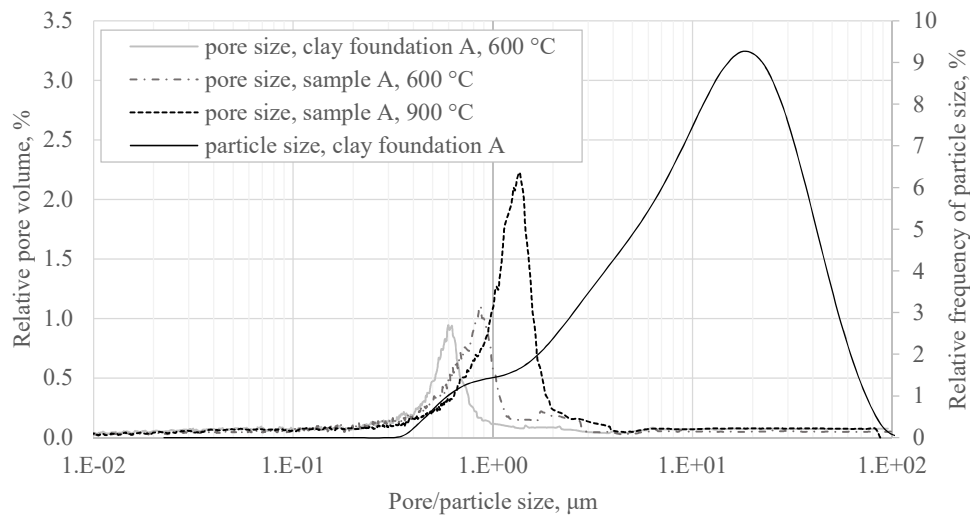


Abbildung 6: Porengrößenverteilung verschiedener Tonproben und Partikelgrößenverteilung der Tonbasis, entnommen aus (4).

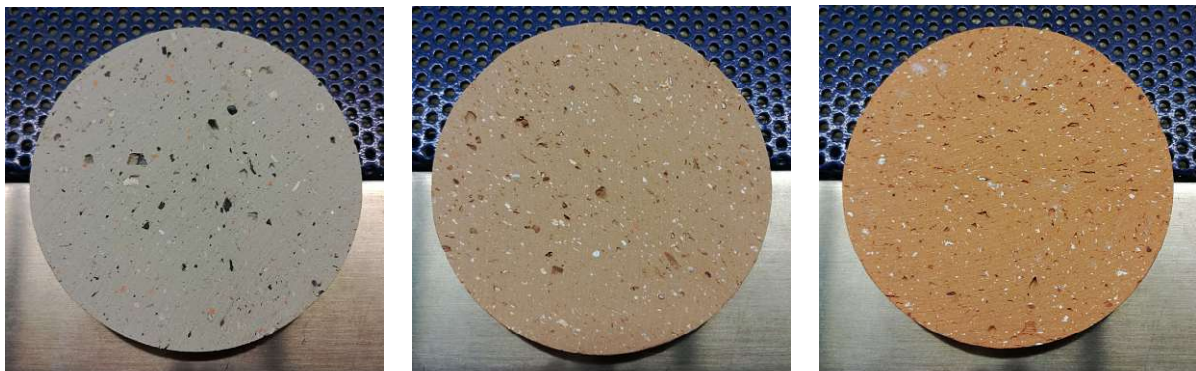


Abbildung 7: Schliffe von Ziegelproben verschiedener Ausbrandgrade (Ø 88 mm); links: getrocknet, Mitte: gebrannt bei 600 °C, rechts: gebrannt bei 900 °C.

### 3.2 Charakterisierung von Festbrennstoffen

Von Festbrennstoffen spricht man, wenn der Aggregatzustand des Stoffes bei Raumtemperatur fest ist, also etwa Kohlen, Biomassen, aber auch Abfallfraktionen, etc. Diese Brennstoffe werden auf verschiedene Art charakterisiert. Bei der Brennstoffanalyse („proximate analysis“) werden die Anteile von flüchtigen und fixierten Anteilen sowie Asche- und Wassergehalt nach standardisierten Methoden bestimmt<sup>6</sup>. Allerdings liefern diese Analysen lediglich Zusammensetzungen, die für typische

<sup>6</sup> Wassergehalt: DIN 51718; Aschegehalt: DIN 51719 bzw. DIN ESO 18122 (biogene Brennstoffe); Flüchtigengehalt: DIN 51720 bzw. DIN ESO 18123 (biogene Brennstoffe); fixierter C durch Differenzbildung.

Entgasungs- und Oxidationsvorgänge bei relativ hohen Temperaturen und  $O_2$ -Partialdrücken relevant sind. Bei trockenem Holz beträgt der Anteil der flüchtigen Bestandteile etwa 85 %, der Anteil des fixierten Kohlenstoffs (C) etwa 15 %. Diese Zusammensetzung kann für andere Festbrennstoffe (Kohlen, Kunststoffe, etc.) erheblich abweichen, vgl. Tabelle 6. Bei mildereren Bedingungen kann die Produktzusammensetzung, z.B. bei einer Biomasse-Vergasung, ebenso signifikant anders aussehen. Abbildung 8 zeigt die Produktzusammensetzung bei der Pyrolyse von Biomasse in Abhängigkeit der Temperatur, links eine Grafik entnommen aus (26) und rechts im Vergleich dazu eigene Messwerte von C-Fixierungen, die durch Ausgasungsversuche von Festbrennstoffen in gekapselten Tiegeln im Muffelofen (analog zu DIN ESO 18123) durchgeführt wurden. Es zeigte sich, dass die C-Fixierung bzw. die Masse-Fixierung bei niedrigen Temperaturen sehr groß war, jedoch mit steigender Temperatur stark abnahm.

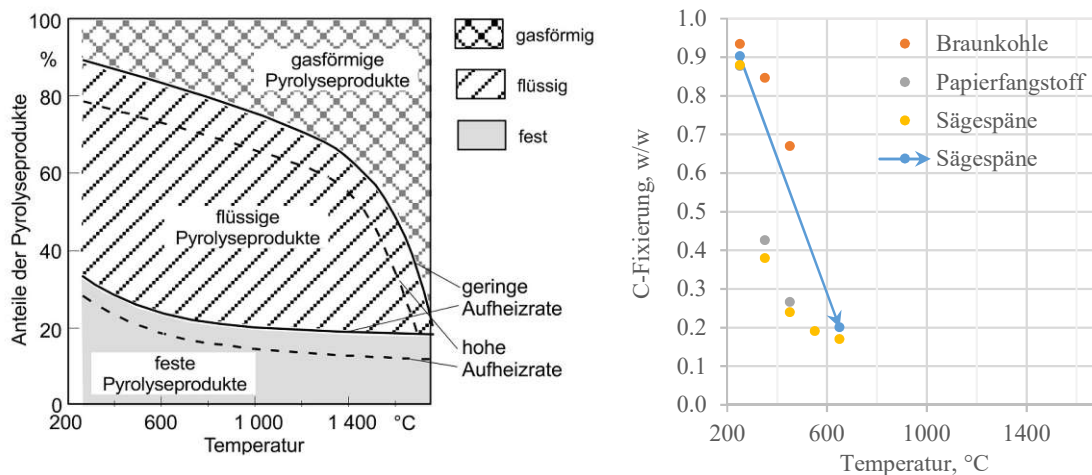


Abbildung 8: a) Phasen der thermischen Umwandlung von Biomasse, entnommen aus (26), S. 388; b) Fixierung verschiedener Festbrennstoffe bei Ausgasungsversuchen analog zu DIN ESO 18123 (Flüchtigenbestimmung).

Die Elementar-Analyse („ultimate analysis“) umfasst die Elemente C, H, N, S (O mittels Differenzbildung), die für die Verbrennungsrechnung erforderlich sind. Oft wird auch der Cl-Gehalt bestimmt, da dieser für die Korrosionsanfälligkeit des Rauchgases und für die Emission von HCl und halogenierten Kohlenwasserstoffen (PCDD/F) relevant ist (26). Tabelle 6 zeigt Analysen von einigen untersuchten Brennstoff-Proben.

Tabelle 6: Brennstoff- und Elementaranalyse einiger untersuchter Festbrennstoff-Proben, entnommen aus (3).

	Ton	Papierfangstoff	Holz	Braunkohle
<b>Brennstoffanalyse</b>				
Flüchtige, m-%	n.a.	n.a.	85,17	46,69
Asche, m-%	n.a.	68,30	0,34	8,22
Fixierter C (by diff.), m-%	n.a.	n.a.	14,49	45,09
Wassergehalt, m-%	19,53	40,20	52,48	27,87
<b>Elementaranalyse</b>				
C, m-%	0,53	22,7	50,23	66,78
H, m-%	n.a.	1,96	5,93	4,98
N, m-%	n.a.	0,23	<0,05	0,97
S, m-%	0,59	0,027	0,005	1,041
O, m-%	n.a.	75,08	43,84	26,23

Unter thermischer Einwirkung werden feste Brennstoffe in unterschiedliche gasförmige, flüssige und feste Bestandteile zerlegt. Man unterscheidet dabei zwischen Pyrolyse, welche im engeren Sinn unter Sauerstoffabschluss stattfindet, Vergasung, die bei unterstöchiometrischen Verhältnissen geschieht, und der Verbrennung bei Luftüberschuss. Der Begriff Pyrolyse wird allerdings häufig auch bei undefinierter thermischer Zersetzung mit variierendem O<sub>2</sub>-Angebot verwendet. Je nach Bedingungen, und hier sind insbesondere die Temperatur und der O<sub>2</sub>-Partialdruck, aber auch die Heizraten und/oder Reaktortypen gemeint, können die sekundären Reaktionsprodukte einer thermochemischen Umwandlung von festen, organischen Stoffen unterschiedlich aussehen. Im Groben unterscheiden sich feste Brennstoffe in ihrer Zusammensetzung bzw. in ihren Reaktionsprodukten von flüchtigen, also unter den gegebenen Bedingungen gasförmigen, Bestandteilen und dem fixierten Kohlenstoff oder Koks („fixed carbon“). Abbildung 9 zeigt qualitativ die Fraktionierung eines (biogenen) Festbrennstoffs unter Temperatureinwirkung. Im ersten Schritt trennt sich durch Verdampfung die Brennstofffeuchte ab. Wenn die Temperatur über ~ 200 – 250 °C steigt, wird der trockene Brennstoff in verschiedene Primärfractionen zerlegt, darunter Reaktionswasser, Teere, stabile gasförmige Komponenten (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, etc.), welche bei entsprechendem O<sub>2</sub>-Angebot in der Gasphase weiteroxidiert werden, und fixierter Kohlenstoff. In der sekundären Pyrolyse werden die Teere weiter aufgespalten. Es können abhängig von den Bedingungen unterschiedliche Sekundärreaktionen auftreten, darunter Reforming- oder Crack-Reaktionen, Vergasung und Oxidation, Wassergas-Shift-Reaktion (27). Die wichtigsten Pyrolyse-, Vergasungs- und Verbrennungsreaktionen umfassen pyrolytische Abspaltungsreaktionen von Molekülgruppen vom festen Brennstoff, die heterogenen Reaktionen der festen Phase mit gasförmigen Spezies und die sekundären Reaktionen in der Gasphase. Die relevanten Spezies sind dabei insbesondere C<sub>(s)</sub>, CO<sub>(g)</sub>, CO<sub>2(g)</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>, H<sub>2(g)</sub>, O<sub>2(g)</sub>, CH<sub>4(g)</sub>.

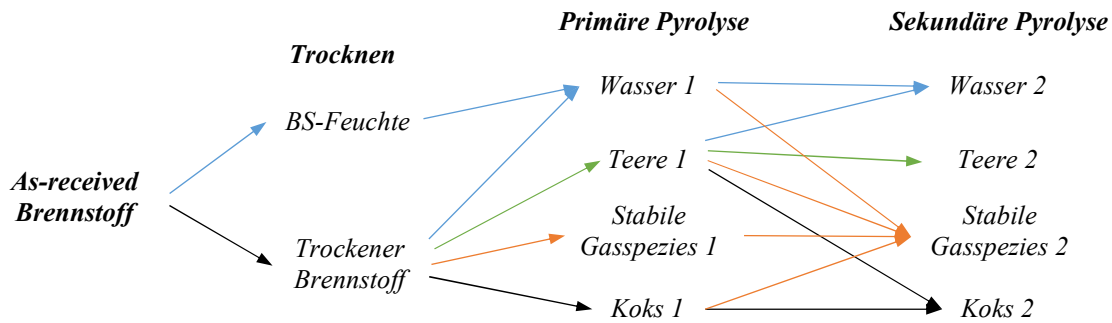


Abbildung 9: Qualitativer Verlauf einer Festbrennstoff-Pyrolyse, adaptiert von (27).

In Abbildung 10 ist der Verlauf der thermochemischen Konversion einer Biomasse-Probe mit Luft unter nicht-isothermen Bedingungen in einem Wirbelschicht-Reaktor (WS-Reaktor, Abschnitt 4.1, S. 47) dargestellt. Die nominelle Heizrate betrug 600 K/h. Der zeitliche Verlauf der Reaktion wird durch die C-haltigen Komponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und unvollständig oxidierte Anteile (zusammengefasst in TOC) charakterisiert. Die relativen Anteile der drei Fraktionen an der Kohlenstoff-Bilanz über die Zeit bzw. über den Temperaturanstieg sind im Diagramm-Hintergrund dargestellt. In einem relativ niedrigen Temperaturbereich von 200 °C bis ca. 350 °C kommt es zu einer starken Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen, was sich in einem großen Anteil von TOC an der C-Bilanz abzeichnet.

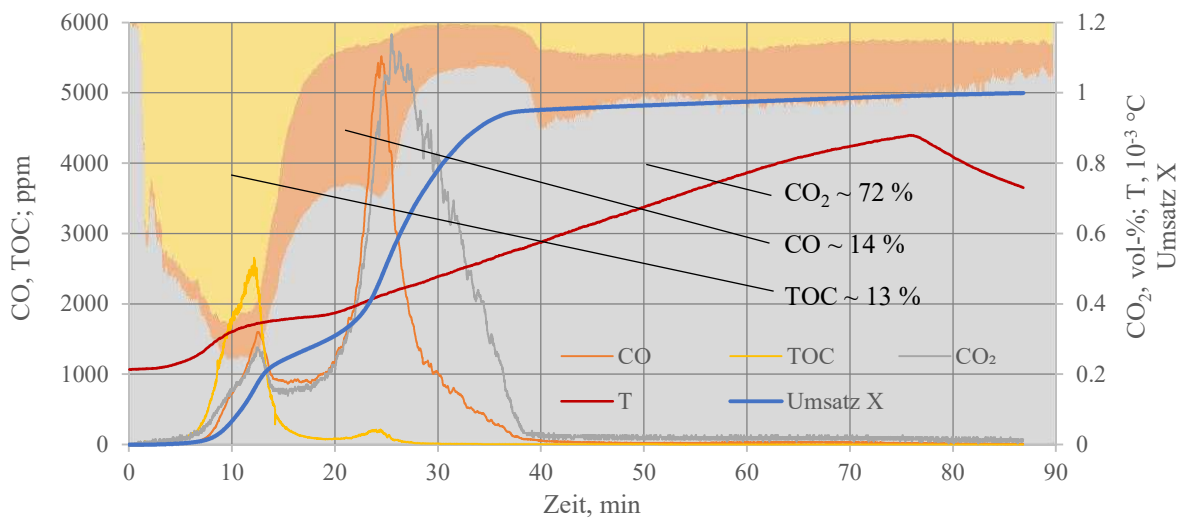


Abbildung 10: Reaktionsprodukte  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und unvollständig oxidierte Komponenten (TOC) der thermochemischen Konversion einer Biomasseprobe im WS-Reaktor unter nicht-isothermen Bedingungen bei 21 kPa  $\text{O}_2$ . Im Diagramm-Hintergrund sind die relativen Anteile der Reaktionsprodukte im zeitlichen Verlauf gezeigt. Die Gesamt-Anteile betragen 72 % für  $\text{CO}_2$ , 14 % für  $\text{CO}$  und 13 % für  $\text{TOC}$ .

Bei ungünstigen Bedingungen, d.h. bei niedriger Temperatur und/oder niedrigem  $\text{O}_2$ -Angebot, werden Festbrennstoffe bei thermischer Behandlung nicht vollständig oxidiert. Teiloxidierte Bestandteile verbleiben im Abgas und können bei Emission an die Umgebung zu Umweltbeeinträchtigungen führen. Sie unterliegen daher in der Regel behördlich vorgeschriebenen Grenzwerten. Im Fall der Ziegelproduktion ist eine Rauchgas-Nachverbrennung (RNV) erforderlich, um diese Grenzwerte



einzuhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde für die Modellierung des Verbrennungsvorganges von organischen Substanzen hingegen von einem sehr vereinfachten Reaktionsmodell ausgegangen, das eine stöchiometrische Oxidation des in der Tonmatrix befindlichen organischen Kohlenstoffs annimmt ( $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ ). Wie sich zeigte, war diese Annahme hinreichend, um die wesentlichen Merkmale des Reaktionsvorgangs beschreiben zu können.

### 3.3 Das chemische Gleichgewicht

Scholz und Kahlert (2018) definieren das chemische Gleichgewicht folgendermaßen ((28), S. 3):

„Ein chemisches Gleichgewicht zwischen den Ausgangs- und Endstoffen einer chemischen Reaktion in einem geschlossenen System bei konstanten Systemparametern (Volumen  $v$ , Temperatur  $T$ , Druck  $p$ ) ist einerseits makroskopisch durch völlige Konstanz der Konzentrationen der beteiligten Stoffe gekennzeichnet. Mikroskopisch (d. h. hier auf atomarer und molekularer Ebene) werden die Hin- und Rückreaktionen jedoch mit konstanter und gleicher Geschwindigkeit ablaufen (dynamisches Gleichgewicht), seien diese auch noch so langsam.“

Ein chemisches Gleichgewicht stellt sich also zwischen Reaktanden unter den gegebenen Systemvariablen Volumen, Temperatur und Druck in einem abgeschlossenen System ein (kein Stoff- und Wärmeaustausch über die Systemgrenze hinweg). Dies deutet bereits an, dass das chemische Gleichgewicht für verschiedene Reaktionen unterschiedliche Bedeutung hat. Eine heterogene Reaktion in einem offenen System etwa, bei denen ein gasförmiges Produkt rasch abgeführt wird und es zu einer räumlichen Trennung der Reaktanden kommt, strebt einem Gleichgewicht zu, welches jedoch nie erreicht wird. Bei praktischen Anwendungen, d.h. chemischen Reaktoren, Brennkammern, etc., besteht chemisch betrachtet die Aufgabe häufig gerade darin, durch Zufuhr von Edukten oder Abfuhr von Produkten oder durch die Wahl der Prozessbedingungen die Reaktion immer „vom Gleichgewicht weg“ zu bewegen.

Die Thermodynamik chemischer Gleichgewichte wird mittels der molaren Freien Enthalpie  $G$  beschrieben. Die molare Freie Enthalpie  $G$  („Gibbs'sche Energie“) als Zustandsgröße eines thermodynamischen Systems ist wie folgt definiert:

$$G = U + pV - TS \quad \text{Gl. 5}$$

mit  $U$ , der inneren Energie und  $S$ , der Entropie.  $pV$  stellt die Volumenarbeit dar. Von „freier“ Enthalpie wird gesprochen, da die Enthalpie  $H = U + pV$  um den Entropieterm  $TS$  reduziert ist, also um jenen Betrag, der durch die Zunahme der Entropie gebunden ist. Für eine chemische Reaktion kann die *Änderung* der Freien Enthalpie  $\Delta G$  angegeben werden (Gibbs-Helmholtz-Gleichung):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Gl. 6}$$

Eine Reaktion läuft so lange ab, bis sich die zwei Terme auf der rechten Seite von Gl. 6 die Waage halten, also  $\Delta G = 0$  ist. Die Richtung der Reaktion hängt dabei vom Wert von  $\Delta G$  ab. Betrachtet man eine Gleichgewichtsreaktion, etwa  $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$ , dann befinden sich auf der linken Seite die Edukte und auf der rechten Seite die Produkte. Gilt  $\Delta G < 0$ , so verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Produkte (und vice versa), die Gleichung läuft „von links nach rechts“ ab. Im Allgemeinen gilt ((28), S. 9):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod a_i^{\nu_i} \quad \text{Gl. 7}$$

d.h. der Zusammenhang zwischen der Änderung der Gibbs'schen Energie  $\Delta G$  und einer Standardgröße  $\Delta G^0$  (bei Standardbedingungen) ist gegeben durch einen additiven Term  $RT \ln \prod a_i^{\nu_i}$ , der die Aktivitäten  $a_i$  und stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  von Edukten und Produkten enthält. Im Gleichgewichtsfall ( $\Delta G = 0$ ) gilt  $\prod a_i^{\nu_i} = K$ , somit:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \rightarrow K = \exp \left[ -\frac{\Delta G^0}{RT} \right] \quad \text{Gl. 8}$$

Die Größe  $K$  wird die Gleichgewichtskonstante genannt. Abbildung 11 zeigt den Zusammenhang zwischen Änderung der Gibbs'schen Energie bei Hin- und Rückreaktion einer reversiblen Reaktion (Gleichgewichtsreaktion).

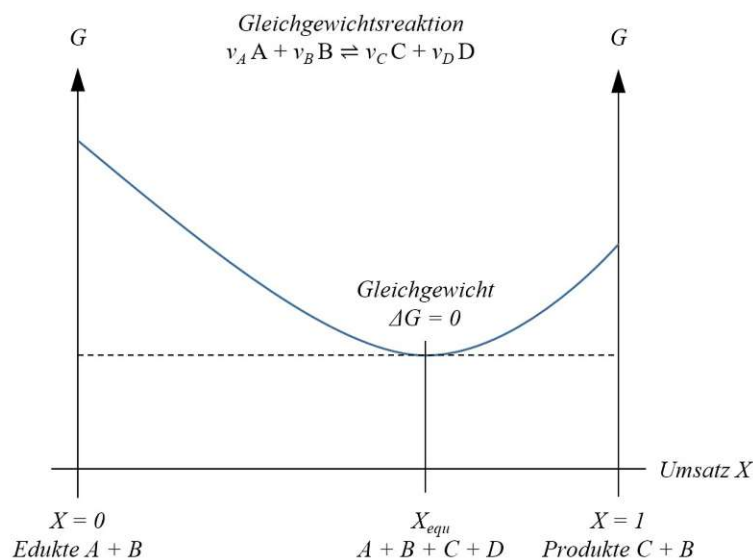


Abbildung 11: Darstellung der Änderung der Gibbs'schen Energie bei einer Gleichgewichtsreaktion.

### 3.4 Integriertes Reaktionsmodell heterogener Reaktionen

In der vorliegenden Arbeit konnten nur einige Teilaspekte des Brennprozesses behandelt werden, welche allerdings essentiell für Wärme- und Stofftransportphänomene während des Brennvorgangs sind. Darunter fallen die Verbrennung der Organik sowie der Karbonatzerfall. Der Fokus war zu Beginn

insbesondere auf das Abbrandverhalten der organischen Bestandteile des Rohziegels gerichtet. Im Laufe der Arbeit stellte sich heraus, dass die Kalzination der Karbonate in den experimentellen Arbeiten mitbeobachtet wurde und so auch nicht mehr vernachlässigt werden konnte. Die für Energiehaushalt und THG-Emissionen relevanten Teilreaktionen sind mit den beiden C-haltigen Bestandteilen abgedeckt, ausgenommen die Trocknung. Eine der wenigen Arbeiten, die sich mit transienten Trocknungsvorgängen beschäftigen, ist jene von Łapka *et al.* (2018), die die Trocknung von Tonziegeln theoretisch und experimentell beschrieben (29). Für die Kinetik der Wasserverdampfung zogen diese Autoren ein einfaches empirisches Gesetz heran, das im Wesentlichen auf der Differenz zwischen Partial- und Sättigungsdampfdruck beruht.

### 3.4.1 Modellebenen eines integrierten Reaktionsmodells

**Domäne 1.** Das Reaktionsgeschehen in einem reaktiven porösen Körper kann modellhaft in mehreren Modellebenen oder Domänen gedacht werden. Die unterste Ebene stellt die Beschreibung des Einflusses von Temperatur und Druck auf die Reaktion zwischen festen und gasförmigen Reaktanden dar. Wie auch im vorliegenden Fall, ist bei solchen Reaktionssystemen häufig nur ein Teil der festen Phase reaktiv, welcher in einer inerten Matrix verteilt ist. Abhängig von der Größe und/oder der Beschaffenheit der reaktiven Bereiche kann es daher notwendig sein, auch die Abhängigkeit der Reaktivität vom Umsatz bzw. von der verbleibenden Reaktanden-Konzentration zu beschreiben. Diese beiden Elemente – Temperatur- und Druckeinfluss sowie Umsatzabhängigkeit – werden häufig in einem Ausdruck zusammengefasst.

**Domäne 2.** Auf einer zweiten Ebene läuft der Wärme- und Stofftransport im porösen Körper in Abhängigkeit der herrschenden Temperatur- und Druckbedingungen sowie von anderen Stoffgrößen wie der Porosität ab. Die allgemeinste Beschreibung besteht in der Formulierung der lokalen partiellen und globalen Massenbilanzen bzw. der Energiebilanz. Allerdings liefert eine solche Beschreibung keine analytische mathematische Lösung für die lokale (und globale) Reaktionsrate, was eine Behandlung der resultierenden Differentialgleichungen mittels numerischer Methoden erforderlich macht. Deshalb wurden in der Vergangenheit verschiedene Partikelmodelle entwickelt, die ausgehend von gewissen mechanistischen Annahmen Lösungen für spezielle Problemstellungen liefern. Dazu gehört insbesondere das *unreacted shrinking core model* (USCM), das zuerst von Yagi und Kunii beschrieben wurde (30).

**Domäne 3.** Der poröse Körper steht im Wärme- und Stoffaustausch mit seiner Umgebung. In der vorliegenden Arbeit wurde das Bindeglied zur umgebenden Gasströmung (bzw. im Fall der experimentellen Arbeit zu einer Wirbelschicht) mit einfachen Korrelationen dimensionsloser Kennzahlen modelliert. Für den Strahlungsanteil der Wärmeübertragung wurden stark vereinfachende Annahmen getroffen. Den Wärmeübergang im Kontext der Ziegelproduktion haben zuletzt Pichler *et al.* (2021) umfassend untersucht (13).

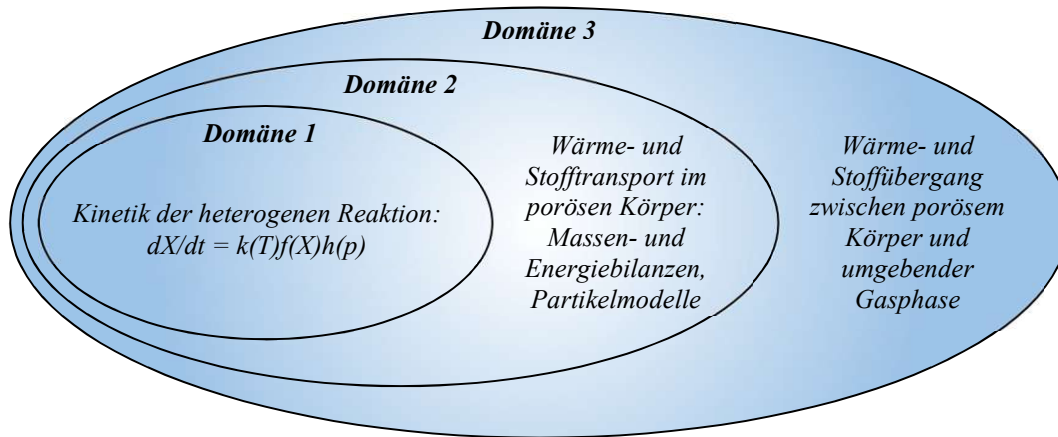


Abbildung 12: Unterteilung eines globalen Reaktionsmodells heterogener Reaktionen in Modelldomänen.

### 3.4.2 Massen- und Energiebilanz im porösen reaktiven Körper

Als verallgemeinerte Form eines integrierten Reaktionsmodells heterogener Reaktionen in einem porösen Körper wurde in Artikel 3 folgendes Gleichungssystem mit partieller und globaler Massenbilanzen sowie Energiebilanz angesetzt:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{e,i} \Delta c_i + RT \frac{K}{\mu_g} \nabla \cdot (c_i \nabla c_{tot}) + \sum_s v_{is} \sigma_s \quad \text{Gl. 9}$$

$$\varepsilon \frac{\partial c_{tot}}{\partial t} = \sum_i D_{e,i} \Delta c_i + RT \frac{K}{\mu_g} \nabla \cdot (c_{tot} \nabla c_{tot}) + \sum_i \sum_s v_{is} \sigma_s \quad \text{Gl. 10}$$

$$\rho_S c_{p,S} \frac{\partial T}{\partial t} = \varphi_S \Delta T + \sum_s \sigma_s \Delta_R h_s - q_{rad} \quad \text{Gl. 11}$$

Die Massenbilanzen werden dabei durch diffusiven und konvektiven Stofftransport und durch einen Produktionsterm beschrieben, Gl. 9 bzw. Gl. 10 stellen damit eine Form der Diffusions-Konvektions-Reaktions-Gleichung dar (31). Für die Energiebilanz, Gl. 11, wird die Wärmeleitungsgleichung verwendet. Die Produktionsterme  $\sigma_s$  für die festen Reaktanden, die im porösen Körper mit der Gasphase reagieren, werden durch etablierte Kinetikmodelle beschrieben. Der Konvektionsterm wurde mittels des Gesetzes von Darcy beschrieben, welches Proportionalität zwischen konvektivem Stofftransport und Druckgradient annimmt. Für die genauen Definitionen siehe Artikel 3 bzw. Abschnitt 3.12, S. 44.

## 3.5 Chemische Reaktionskinetik heterogener Reaktionen

Ein verallgemeinertes Modell für Feststoff- oder Gas-Feststoff-Reaktionen (*solid state reactions*) wird nach den Empfehlungen des ICTAC<sup>7</sup> Kinetics Committee (2011) folgendermaßen formuliert (32):

<sup>7</sup> International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry.

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(X)h(p) \quad \text{Gl. 12}$$

Nach Šimon (2005) ist damit ein einstufiger Reaktionsmechanismus determiniert (*single-step kinetics approximation*), der nur eine Annäherung an das tatsächliche Reaktionsgeschehen darstellt und die Trennbarkeit der Einflussgrößen  $T$ ,  $X$  (und  $p$ ) als Annahme vorwegnimmt (33). Die isotherme Reaktionsrate  $dX/dt$  ist demnach eine Funktion von drei wesentlichen Größen: der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$ , einem Reaktionsmodell  $f(X)$ , das den Einfluss des Umsatzes des festen Reaktanden berücksichtigt, und einer Druckfunktion  $h(p)$ , wobei der Druck den Absolutdruck oder den Partialdruck eines gasförmigen Reaktanden oder Produkts repräsentieren kann (32). Zwei chemische Reaktionen wurden in der vorliegenden Arbeit behandelt:



Gl. 13 kann als generische Form einer Oxidation von organischem Kohlenstoff aufgefasst werden, d.h. als irreversible heterogene Reaktion. Gl. 14 beschreibt die im Allgemeinen reversible Dekarbonatisierung von Metalloxiden (MeO) durch Abspaltung von  $CO_2$ , die auch als Kalzinierung oder Kalzination bezeichnet wird.

### 3.5.1 Druckabhängigkeit $h(p)$

Bei einer heterogenen Verbrennungsreaktion reagiert eine gasförmige mit einer festen Komponente, während bei Zerfallsreaktionen ein fester Reaktand in ein festes und ein gasförmiges Produkt umgewandelt wird:



Bei Oxidationen spielt daher der  $O_2$ -Partialdruck eine Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit, es wird in der Regel ein Potenzgesetz verwendet:

$$h(p) = p^n \quad \text{Gl. 17}$$

Bei der Kalzination von Karbonaten (vgl. Gl. 16) wird die Druckabhängigkeit über den Gleichgewichtsdruck  $p_{equ}$  des gasförmigen Produkts  $CO_2$  als Referenzpunkt definiert:

$$h(p) = \left(1 - \frac{p}{p_{equ}}\right)^n \quad \text{Gl. 18}$$

Alternativ geben Khinast *et al.* (1995) eine abklingende Exponentialfunktion zur Beschreibung der Gleichgewichtsdruckabhängigkeit an (34).

### 3.5.2 Reaktionsmodell $f(X)$

Der Terminus „Reaktionsmodell“ wird in der Reaktionskinetik für die Funktion  $f(X)$  in Gl. 12 verwendet (es wird mit demselben Begriff aber häufig auch der ganze Ausdruck in Gl. 12 gemeint). Diesem kommt bei Feststoff-Reaktionen eine besondere Bedeutung zu. Nach Khawam & Flanagan (2011) werden Modelle solcher Reaktionen anhand der Verläufe der isothermen Kurven (d.h.  $X$  über  $t$  bzw.  $dX/dt$  über  $X$ ) oder anhand mechanistischer Annahmen beurteilt (35). Abbildung 13 zeigt beispielhaft einige Messkurven von Reaktionsverläufen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden. Die Kurven stammen von isothermen Abbrandversuchen von zylinderförmigen Tonkörpern mit Anteilen sowohl von organischem wie anorganischem Kohlenstoff bei 550 °C und unterschiedlichen  $O_2$ -Partialdrücken. Die Messungen wurden dabei im WS-Reaktor (Abschnitt 4.1, S.47) durchgeführt und die Reaktionsraten über eine Kohlenstoffbilanz des Abgasstromes erhalten. Der Klassifizierung weiter oben zufolge sind in den Kurven in Abbildung 13 Einflüsse der Domänen 1 und 2 zu beobachten, d.h. sowohl kinetische als auch Stofftransportvorgänge in der inerten Matrix sollten für eine hinreichende Beschreibung berücksichtigt werden. Der Wärme- und Stofftransport zur die Tonprobe umgebenden Wirbelschicht (Domäne 3) kann als schnell und daher vernachlässigbar angesehen werden.

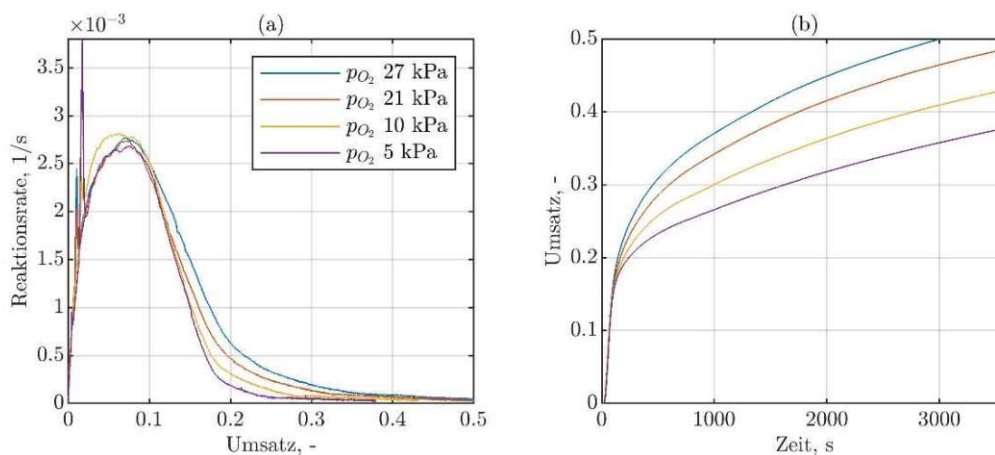


Abbildung 13: Reaktionsverläufe von isothermen Tonkörper-Messungen bei 550 °C gemessen im WS-Reaktor.

In der Literatur sind eine Reihe von Reaktionsmodellen etabliert, die Reaktionsraten anhand ihrer Entwicklung entlang der Feststoff-Konversion charakterisieren, Khawam & Flanagan (2011) geben eine gute Einführung dazu (35). Bei den Reaktionsmodellen wird qualitativ zwischen beschleunigenden, abfallenden, linearen oder auch glockenförmigen Verläufen unterschieden. Diese werden mit bestimmten mechanistischen Modellen in Verbindung gebracht: Nukleation oder Keimbildung und Wachstum, geometrische Form (*geometrical contraction / form*), Diffusionsmodelle oder Modelle mit variablen Parametern (*order-based*). Nukleation wird als ein von distinkten Punkten (*nucleation sites*)

ausgehendes Reaktionsgeschehen beschrieben, an denen die Aktivierungsenergie am niedrigsten ist (z.B. Fehlstellen in einem Kristallgitter). Die Nuklei wachsen und koalieren mit anderen oder sie verschwinden durch Rückreaktion wieder. Geometrical-contraction-Modelle ergeben sich aus der Modellvorstellung einer schnellen Reaktion an der Oberfläche von Partikeln, die durch die Reaktion schrumpfen. Dementsprechend ist die Reaktion zu Beginn am stärksten, wenn die größte Oberfläche zur Verfügung steht und fällt mit Fortschritt der Reaktion ab. Bei den Diffusionsmodellen wird von einer ähnlichen Annahme ausgegangen wie bei den Geometrical-Contraction-Modellen. Allerdings mit dem Unterschied, dass dabei eine Produktschicht auf den Reaktanden-Partikeln wächst, die den Stofftransport von gasförmigen Reaktanden und/oder Produkten behindern. Man spricht in dem Zusammenhang von kinetisch limitierten, Diffusions- oder gemischt-limitierten Prozessen.

Anhand von Reaktionsraten-Plots kann eine qualitative Einstufung des Reaktionsregimes erfolgen. Das Beispiel aus Abbildung 13 etwa lässt sich mit Einschränkungen relativ deutlich als diffusionsgesteuertes Reaktionsregime identifizieren (vgl. idealisierte Kurvenplots in (35)). Die Barriere für den Stofftransport besteht hier nicht direkt in einer Produktschicht, die sich auf reaktiven Partikeln bildet, sondern in der inerten Tonphase, die von einer mehr oder weniger distinkten Reaktionsfront durchlaufen wird. Abbildung 14 zeigt analog zu den Messkurven aus Abbildung 13 den Fortschritt einer Reaktionsfront im Querschnitt von teilkonvertierten Tonproben. Der Farbumschlag dürfte dabei von der Eisenoxidation stammen, die nach Abbau aller organischen Bestandteile in der Tonmatrix einsetzt und somit ein Indikator für den Fortschritt des Organik-Abbrands darstellt.

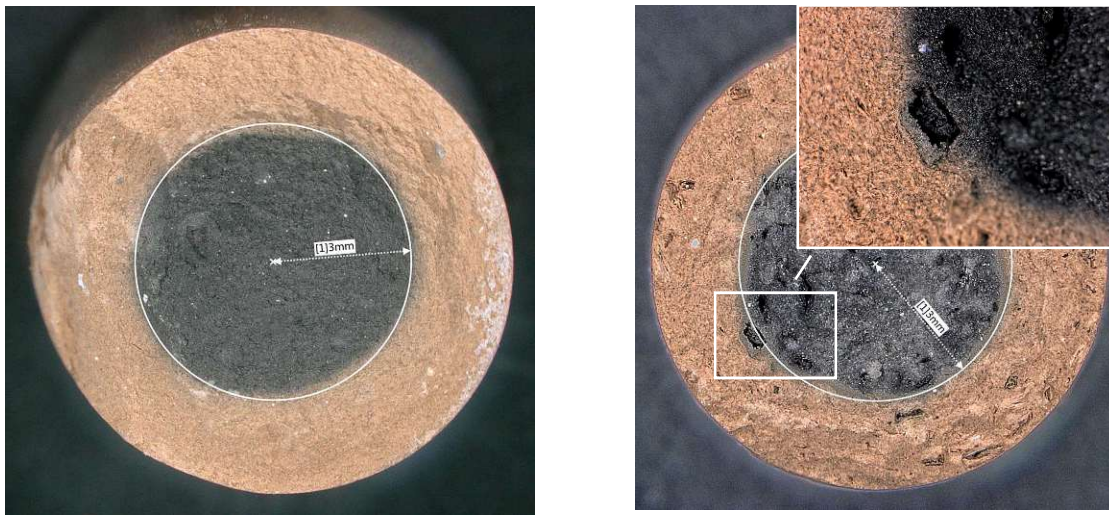


Abbildung 14: Querschnitte von teilkonvertierten Tonproben mit unterschiedlicher organischer Beimischung nach 1 h bei 650 °C und 10 kPa O<sub>2</sub>-Partialdruck im WS-Reaktor; links: reiner Ton, rechts: Beimischung von Sägespänen.

Das Beispiel in Abbildung 13 zeigt auch ein grundsätzliches Problem isothermer Messmethoden an: Der Beginn der Messung ist von einem schnellen Anstieg der Reaktionsrate gekennzeichnet, die mit der Aufheizung der Tonprobe durch Einwerfen in die Wirbelschicht verbunden ist. In dieser Aufheizphase findet ein mitunter signifikanter Teil der gesamten Konversion in einem unkontrollierten Zustand statt. Nach Empfehlungen des ICTAC Kinetics Committee (2014) sollte dieser Abschnitt nicht mehr als 5 –

10 % des gesamten Umsatzes ausmachen ( $0,05 < X < 0,1$ ) und von der Auswertung ausgenommen werden, wobei der in der Aufheizphase umgesetzte Anteil von der Startmasse abgezogen werden muss (36). Bei thermogravimetrischen Analysen kann dieses Problem in manchen Fällen umgangen werden, indem eine Aufheizung der Probe in inerter Atmosphäre erfolgt und erst nach Erreichen der Zieltemperatur auf ein reaktives Gasgemisch umgeschaltet wird. Dies ist aber nur möglich, wenn eine rein Temperatur-gesteuerte Veränderung der Probe ausgeschlossen werden kann, d.h. wenn sich die Probe während der Aufheizphase tatsächlich nicht verändert. Diese Voraussetzung ist in der Regel nicht gegeben (36).

Nicht-isotherme Verläufe sind schwieriger zu charakterisieren als isotherme, allerdings ist es aus den zuvor genannten Gründen einfacher, nicht-isotherme experimentelle Daten von hoher Qualität zu erhalten als bei isothermen Experimenten (35, 36). Abbildung 3 zeigt Kurvenverläufe von thermogravimetrischen, nicht-isothermen Messungen von Holzspänen mit einer Starttemperatur von 50 °C bei einer nominellen Heizrate von 3,2 K/min und unterschiedlichen  $O_2$ -Partialdrücken. Die Reaktionsraten in Abbildung 3a sind charakterisiert durch einen Peak bei einem Umsatz von etwa 40 % ( $\sim 300$  °C) und einem zweiten, flacher ansteigenden Kurvenverlauf, der ein Maximum kurz vor vollständiger Abschluss der Reaktion aufweist. Der erste Teil der Reaktion könnte nach Khawam & Flanagan (2011) näherungsweise als Nukleationsprozess oder mittels Reaktionsordnungs-Modell charakterisiert werden, der zweite, offenbar überlagerte Teil als diffusionsgesteuerter Prozess (35). Eine zweifelsfreie Zuordnung zu einem bestimmten Modell erscheint im vorliegenden Fall jedoch nicht möglich.

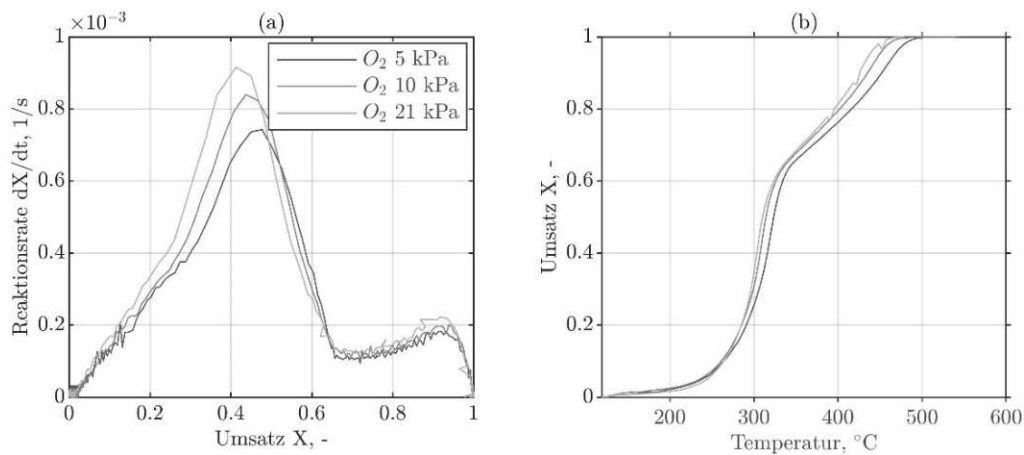


Abbildung 15: Reaktionsverläufe von nicht-isothermen Messungen einer Verbrennungsreaktion gemessen mittels thermogravimetrischer Analyse.

Durch geeignetes Versuchsdesign sollte bei thermogravimetrischen Untersuchungen der Stofftransport vernachlässigbar klein gehalten werden (36). Es gibt in der Literatur aber auch Beispiele, in denen dem Stofftransport von gasförmigen Reaktanden zwischen Bulk-Strömung und Reaktionsort eigens Rechnung getragen wird. García-Labiano *et al.* (2002) verwendeten dafür eine Korrelation



dimensionsloser Kenngrößen, um den äußeren Stofftransport bei einem Kalzinationsprozess zu beschreiben (37). Khinast *et al.* (1995) entwickelten eine Aufhängevorrichtung bestehend aus einer Drahtspirale und Glaswolle, in der Probenpartikeln appliziert wurden, um eine annähernd ideale Umströmung von kalzinierenden Kalkstein-Partikeln in einer TGA zu gewährleisten (34).

### 3.5.3 Temperaturabhängigkeit $k(T)$

Mit wenigen Ausnahmen wird die Temperaturabhängigkeit von chemischen Reaktionen in der Regel mit dem Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$k(T) = A_0 \exp(-E_a/RT) \quad \text{Gl. 19}$$

$A_0$  wird als prä-exponentieller Faktor bezeichnet,  $E_a$  als effektive Aktivierungsenergie (*apparent activation energy*).  $R$  stellt die Allgemeine Gaskonstante dar. Die Gleichung geht auf Annahmen zurück, die bereits im 19. Jahrhundert getroffen wurden; Flynn (1997) gibt einen Überblick über temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Wissenschaftler dieser Zeit. Die meisten davon beinhalten eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Form  $\exp(-A/T)$  oder auch  $\exp(CT)$ . Aber auch eine Temperaturabhängigkeit des prä-exponentiellen Faktors wird häufig angenommen. Beispielsweise wird folgende Gleichung angegeben (38):

$$k(T) = A_0 T^2 \exp(-E_a/RT) \quad \text{Gl. 20}$$

Es gibt auch Kritik an der meist unhinterfragten Annahme der Gültigkeit des Arrhenius-Gesetzes („*temperature dependency of the Arrhenius type*“) (38-40). Diese bezieht sich insbesondere auf die häufig beobachteten großen Bandbreiten an kinetischen Parametern, die in der Literatur für dieselben oder zumindest ähnliche Reaktionen angegeben werden<sup>8</sup>. In Wesenauer *et al.* (2020) (i.d.F. „Artikel 1“) wurde etwa dargestellt, dass sich die Aktivierungsenergien von Festbrennstoff-Analysen in der Literatur in einem großen Bereich bewegen (3). Selbst wenn nur die dort angeführten Referenzen für Biomasse herangezogen werden, die mittels nicht-isothermer thermogravimetrischer Analysen untersucht wurden, ergibt sich ein Bereich für die Aktivierungsenergie von 106 bis 232 kJ/mol, für bestimmte Fraktionen nochmals wesentlich unterschiedliche Werte (z.B. Zellulose 21,2 kJ/mol, Lignin 69,5 kJ/mol) (3). Dementsprechend erstrecken sich die zugehörigen prä-exponentiellen Faktoren oft über viele Größenordnungen, wofür es keine plausible mechanistische Erklärung gibt. Flynn (1997) weist weiters darauf hin, dass es keine theoretische Begründung dafür gibt, den prä-exponentiellen Faktor als temperatur-unabhängig anzunehmen (38). Selbiges gilt für die Aktivierungsenergie der vergleichsweise einfachen Globalreaktion der Kalzination von Kalkstein ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ), für die in der Literatur ein Wertebereich von  $\sim 130$  bis 200 kJ/mol angegeben wird (vgl. Artikel 3). Zum Teil werden dafür Erklärungen in der Mikrostruktur des Materials verortet (41). Lässt man eine denkbare katalytische

<sup>8</sup> Die Handhabung des Temperatur-Integrals  $\int \exp(-E_a/RT)$ , dessen Lösung vor der Verfügbarkeit numerischer Methoden ein Problem war, ist heute obsolet.

Wirkung von Verunreinigungen außer Acht, so müssten bei der Untersuchung desselben Materials und Beschreibung des Reaktionsgeschehens durch ein adäquates Modell auch dieselben kinetischen Koeffizienten gefunden werden. Ist dem nicht so, dann ist eine Approximation der Globalreaktion durch ein einstufiges Reaktionsmodell nicht zutreffend und die dahinterliegenden einzelnen Mechanismen des eigentlichen Reaktionsgeschehens sind nach Šimon (2005b) unzureichend verstanden (33). Der Autor sieht weiterhin einen Beleg dafür, dass das Arrhenius-Gesetz nicht immer zutrifft, in der Umsatzabhängigkeit von  $E_a$  in vielen Publikationen, wenn diese durch Isoconversional-Methoden bestimmt wurden. Nach der Definition einer einstufigen Reaktion in Gl. 12 müsste ja  $f(T)$  und damit  $E_a$  von  $g(X)$  bzw.  $X$  unabhängig sein. In der Literatur wird dieses Problem dadurch adressiert, dass die einzelnen Parameter des sogenannten kinetischen Triplets<sup>9</sup> als nicht beliebig austauschbar, sondern deren Verwendung nur im Zusammenspiel von gemeinsam analytisch erhaltenen Koeffizienten als gültig betrachtet werden. In der Praxis ist es selbstredend eine Frage des Aufwandes, der für die Beschreibung einer Reaktionskinetik als gerechtfertigt angesehen wird, ob eine einstufige Beschreibung als hinreichend betrachtet wird oder nicht (32), ferner eine Frage der experimentellen Möglichkeiten einer weiteren Unterscheidung von etwaigen Reaktionsstufen. Wie auch Šimon (2005b) anmerkt, ist es wichtig, nicht aus den Augen zu verlieren, welchen Zweck eine kinetische Modellierung überhaupt erfüllen soll (33). In Artikel 3 wurde darauf hingewiesen, dass angesichts der großen Sensitivität eines globalen Reaktionsmodells mit mehreren Modellebenen eine eigene kinetische Analyse der verwendeten Materialien unumgänglich ist, da verlässliche Literaturdaten in vielen Fällen nicht verfügbar sind. Dies gilt insbesondere bei komplexen und vielfältigen Stoffen wie z.B. biogenen Materialien.

### 3.6 Fitting-Methoden für Kinetik-Modelle

Die Gleichung für die chemische Reaktionsrate nach Gl. 12, unabhängig davon wie sie im konkreten Fall aufgebaut ist, enthält Parameter, die an experimentelle Daten angepasst werden können (33). Diese Anpassung geschieht durch Least-Squares-Fitting-Methoden, wodurch die „Best-Fit-Parameter“ bestimmt werden. Offensichtlich muss dafür das Reaktionsmodell  $g(X)$  (und auch  $f(T)$  bzw.  $h(p)$ !) möglichst dem tatsächlichen Reaktionsgeschehen entsprechen, um dabei „richtige“ Parameter zu erhalten. Es gibt dabei eine Vielzahl von mathematischen Methoden, das ICTAC Kinetics Committee (2011) gibt eine Übersicht darüber (32). Im Folgenden können nur einige der bekannten Methoden diskutiert werden. Es wird insbesondere auf die im Rahmen der Publikationen angewandten Formen eingegangen.

<sup>9</sup> Kinetisches Triplet: nach ICTAC Kinetics Committee  $A$ ,  $E_a$ , und  $f(X)$ , manchmal auch  $A$ ,  $E_a$ , und der Exponent in  $f(X)$ .

### 3.6.1 Isoconversional-Methoden

Die sogenannten Isoconversional-Methoden beruhen darauf, dass die Reaktionsrate bei konstantem Umsatz nach Definition in Gl. 12 nur von der Temperatur abhängig ist. Dies wird gezeigt, indem Gl. 12 (unter Vernachlässigung von  $h(p)$ ) logarithmiert und nach der (invertierten) Temperatur abgeleitet wird (nach (32)):

$$\left[ \frac{\partial \ln(dX/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_X = \left[ \frac{\partial \ln(k(T))}{\partial T^{-1}} \right]_X + \left[ \frac{\partial \ln(f(X))}{\partial T^{-1}} \right]_X \quad \text{Gl. 21}$$

Ist der Umsatz  $X$  konstant, dann ist der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung gleich 0 und es gilt:

$$\left[ \frac{\partial \ln(dX/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_X = - \frac{E_a}{R} \quad \text{Gl. 22}$$

Bei der Auswertung werden differentielle und integrale Methoden unterschieden, vgl. (32). In Artikel 3 wurde die differentielle Methode nach Friedman angewendet. Dafür wird Gl. 12 logarithmiert:

$$\ln(dX/dt)_{X,i} = \ln(f(X)h(p)A_0) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Gl. 23}$$

Analog zu einem klassischen Arrhenius-Plot werden kinetische Daten, bei denen die Heizrate variiert wurde, an der Stelle desselben Umsatzes (*Conversion*  $X$ ) ausgewertet, wobei auf der Abszisse die invertierte Temperatur und auf der Ordinate die logarithmierte Reaktionsrate aufgetragen werden. Zumindest drei Datenpunkte ermöglichen eine Regressionsgerade, deren Steigung  $-E_a/R$  entspricht.

Abbildung 16a zeigt beispielhaft die auf thermogravimetrischen Daten basierenden Reaktionsraten des Kalkumsatzes einer Tonprobe über dem Umsatz, in Abbildung 16b ist die Auswertung nach Gl. 23 abgebildet. Jeder Datenpunkt entspricht dabei einer Auswertung der Gleichung beim entsprechenden Umsatz. Die Werte für die Aktivierungsenergie nach der Isoconversional-Methode schwanken hier relativ stark, was auf das starke Messrauschen der TGA-Daten zurückzuführen ist. Der gleitende Durchschnitt über zehn Datenpunkte ergibt jedoch einen klaren Trend über den Umsatz.

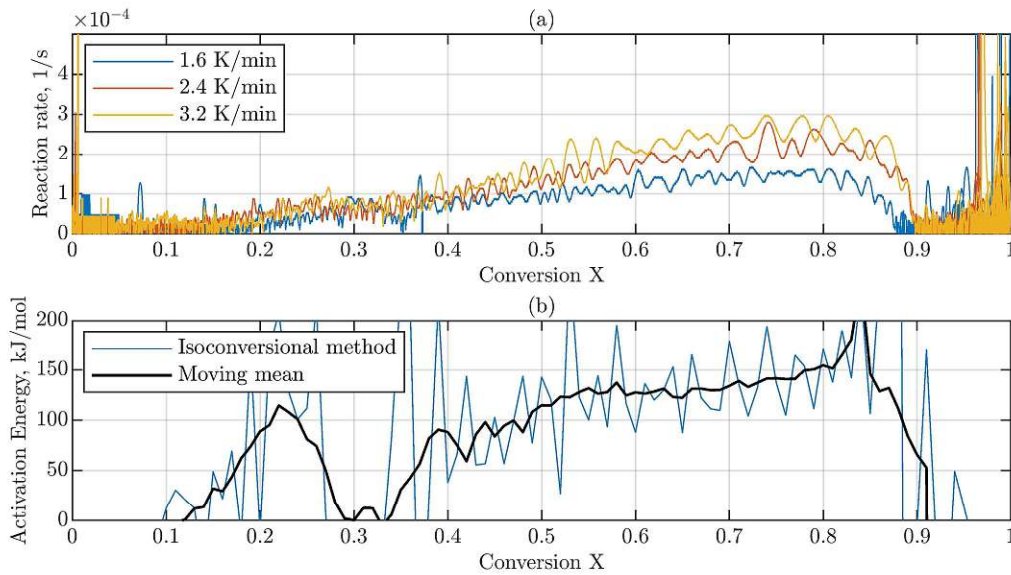


Abbildung 16: a) Reaktionsraten einer Kalzinationsreaktion über Umsatz bei unterschiedlichen Heizraten; b) effektive Aktivierungsenergien über den Umsatz nach der Isoconversional-Methode von Friedman mittels obigen Daten.

Bei der Interpretation der Auswertung in Abbildung 16 muss folgendes berücksichtigt werden. Bei einer einstufigen Reaktion, die der Modellgleichung Gl. 12 genügt, wird eine über den Umsatz konstante Aktivierungsenergie erwartet. Die Probe lag allerdings nicht als Reinstoff vor, sondern bestand aus mehreren Phasen, darunter Tonminerale, Karbonate und Tonorganik. Der Massenverlust, ausgedrückt im Glühverlust (*Loss on ignition*, LOI), kann im Wesentlichen diesen drei Fraktionen zugerechnet werden, vgl. Abschnitt 2.2.2, S. 8. Für den hier untersuchten Ton ergaben sich relative Anteile am Gesamt-LOI von jeweils 57 % (Kalzination), 39 % (Ton-Entwässerung) und 4 % (Tonorganik). Analog dazu können 57 % des Massen-Umsatzes auf die hier in Abbildung 16 untersuchte Kalzination zurückgeführt werden. Die Kalzination wird erst bei höheren Temperaturen als die Oxidation organischer Stoffe und die Ton-Entwässerung aktiviert, es darf angenommen werden, dass die Kalzination daher im zweiten Abschnitt des Umsatzverlaufs beobachtet wird. Innerhalb des Abschnitts von  $X \sim 0,4 - 0,85$  ist die Aktivierungsenergie als relativ klares Signal zu erkennen und wurde bei der Kalzination daher mit 125 kJ/mol abgeschätzt. Dies steht im Einklang mit Literaturdaten für Dolomit-artige Karbonate (hoher Mg-Anteil) (10, 37). Das Beispiel demonstriert damit die praktische Anwendbarkeit der Isoconversional-Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Die Methode von Kissinger kann als Ergänzung zu der breiten Analyse nach Friedman angesehen werden (32). Hierfür wird in Gl. 12 (wiederum ohne  $h(p)$ ) der Arrhenius-Ansatz eingesetzt und die zweite Ableitung nach der Zeit gleich 0 gesetzt. Durch Einführung der Heizrate  $\beta = dT/dt$  erhält man (Herleitung siehe (32)):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max,i}^2}\right) = \ln\left(-\frac{A_0 R}{E_a} \frac{df(X_{max})}{dX_{max}}\right) - \frac{E_a}{RT_{max,i}} \quad \text{Gl. 24}$$

Abbildung 17a zeigt die oben präsentierten thermogravimetrischen Daten über die Temperatur, in Abbildung 17b wird die Methode nach Kissinger angewendet. Die Steigung der Regressionsgerade liefert wiederum  $-E_a/R$ . Das Ergebnis für  $E_a(T_{max})$  ist 154 kJ/mol. Die Kissinger-Methode bildet lediglich die Aktivierungsenergie an der Stelle der höchsten Reaktionsrate ab, was – trotz begrenzter Qualität der Regression – durch Vergleich mit Abbildung 16 verifiziert werden kann.

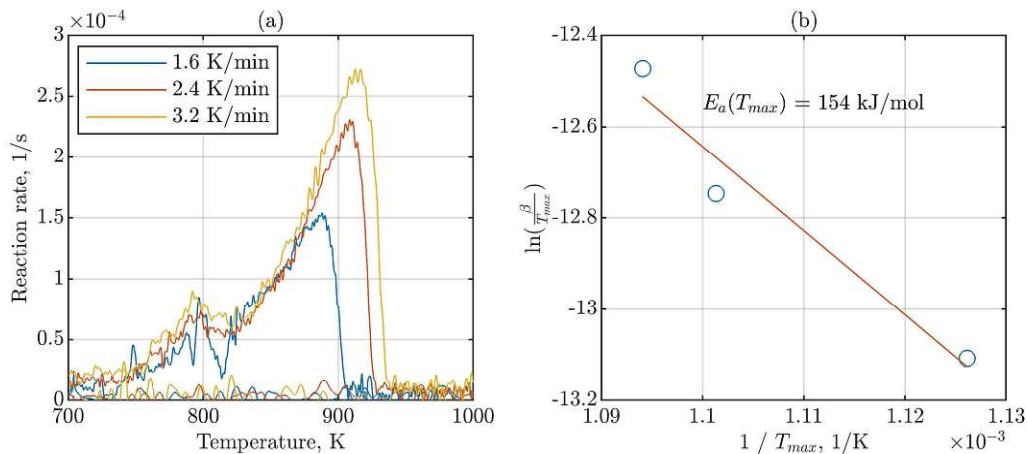


Abbildung 17: a) Thermogravimetrische Daten über Temperatur (gefiltert); b) x-y-Plot und lineare Regression nach Gl. 24.

### 3.6.2 Direkter Modell-Fit

Zur Anpassung von Reaktionsmodellen an kinetische Daten werden auch direkte Modell-Fits verwendet. Dafür werden für die einzelnen Funktionen für die Einflussgrößen  $T$ ,  $X$  und  $p$  Annahmen getroffen (etwa durch vorherige Analyse mittels Isoconversional-Methoden) und die Parameter der Modelle mittels nicht-linearen Least-Squares-Fits ermittelt (32):

$$\sum (y_{exp} - y_{calc})^2 \rightarrow \min \quad \text{Gl. 25}$$

$y_{exp}$  können dabei experimentelle Daten der Reaktionsraten oder anderer Daten (z.B. der Umsatzverläufe) darstellen.  $y_{calc}$  stellen die Modellwerte dar. Durch numerische Iteration wird die Fehlersumme minimiert und so die *Best-Fit*-Werte der Modellparameter ermittelt.

### 3.7 Nonparametric kinetics - Methode

Bei der sogenannten *Nonparametric Kinetics* Methode (NPK) handelt es sich um eine neuere Entwicklung in der experimentellen Modellbildung reaktionskinetischer Daten. Grundlage der Methode ist die *single-step kinetics approximation* nach Gl. 12, d.h. die Annahme, dass die Reaktion einem einzelnen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt folgt und dass die Einflussgrößen voneinander unabhängig sind (33). Dies bedeutet lineare Unabhängigkeit der Parameter-Funktionen und erlaubt eine mathematische Behandlung durch Vektorzerlegung (*decomposition*). Der große Vorteil von NPK

gegenüber Model-Fitting-Methoden besteht darin, dass zuvor keine Annahmen über die Gestalt der einzelnen Parameter-Funktionen getroffen werden müssen. Durch die Zerlegung wird der spezifische Einfluss auf die Reaktionsrate analysiert und erst mit dem Ergebnis die Modellbildung durchgeführt. Birkelbach *et al.* (2019) haben dazu einige mathematische Weiterentwicklungen präsentiert (1).

### 3.8 *Unreacted shrinking core model*

Beim *unreacted shrinking core model* (USCM) werden viele der in Abschnitt 3.5 diskutierten kinetischen Annahmen implizit angenommen und mit einer mechanistischen Modellvorstellung verknüpft. Abbildung 18 zeigt das Konversionsverhalten von reaktiven porösen Körpern in Abhängigkeit der physikalischen oder chemischen Limitierungen. Für streng Diffusions-limitierte Reaktionen bildet sich eine scharfe Reaktionsfront heraus (Abbildung 18 oben). Diese Situation wird im USCM beschrieben. Eine homogene Konversion wie in Abbildung 18 unten ist für rein kinetisch limitierte Reaktionen zu erwarten, d.h. wenn der intrinsische Stofftransport im Vergleich zur chemischen Reaktion sehr schnell verläuft. Dazwischen liegt die im praktischen Fall immer vorliegende Mischung der Effekte mit der Konsequenz von kontinuierlichen Konzentrationsprofilen (Abbildung 18 Mitte), die eine Behandlung mittels differentieller oder integraler Massen- und Energiebilanzen erforderlich macht.

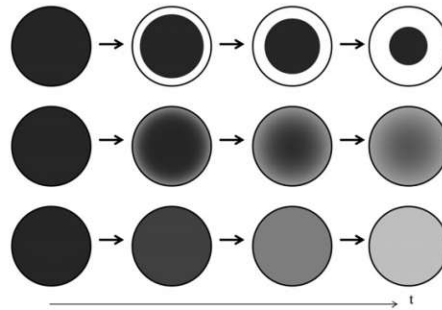


Abbildung 18: Fortschritt der Partikelkonversion eines reaktiven porösen Körpers für Diffusions-gesteuerte (oben), gemischt (Mitte) und kinetisch gesteuerte Reaktionsmechanismen; entnommen aus (42).

Die Annahme einer scharfen Reaktionsfront im USCM hat zur Folge, dass Umsatz und Lage der Reaktionsfront geometrisch gekoppelt sind (hier für kugelförmige Körper):

$$X = 1 - \left( \frac{r_{core}}{R_0} \right)^3 \quad \text{Gl. 26}$$

$R_0$  ist hier der äußere Radius des kugelförmigen Partikels, während  $r_{core}$  den Radius des unreaktierten Kerns (*unreacted shrinking core*) darstellt. Somit ist auch die Diffusionslänge bekannt, nämlich  $R_0 - r_{core}$ . Andererseits wird bei dem Modell auch eine endlich schnelle Reaktionskinetik berücksichtigt und die beiden Phänomene Stofftransport und chemische Reaktivität als serielle Widerstände aufgefasst.

Insofern sind die Modellannahmen nicht völlig konsistent, liefern aber dennoch brauchbare Ergebnisse, wenn das Reaktionsregime vorrangig Diffusions-limitierend ist (42).

### 3.9 Diffusion in porösen Körpern

Diffusion in porösen Körpern spielt eine Schlüsselrolle im Verständnis heterogener Reaktionen. Allerdings ist das theoretische und empirische Wissen darüber beschränkt, da Diffusivitäten von porösen Körpern in der Regel experimentell nicht einfach zugänglich sind. Häufig werden in der Literatur Annahmen über effektive Diffusionskoeffizienten getroffen und diese innerhalb von Reaktionsmodellen verwendet. Gasdiffusion wird in vielen Fällen anhand von binären Gemischen diskutiert, d.h. eine Komponente, die zumeist in geringer Konzentration vorliegt, diffundiert in einer anderen. Eine gängige Annahme für Porendiffusion betrifft die einfache Relation eines effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_e$  mit dem binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  in der Gasphase:

$$D_e = \psi D_{ij} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij} \quad \text{Gl. 27}$$

Die Charakteristik  $\psi$  beschreibt die Minderung des Diffusionsvermögens eines porösen Körpers gegenüber ungehinderter Gasphasen-Diffusion. Weiterhin wird angenommen, dass  $\psi$  eine Funktion der Porosität  $\varepsilon$  und eines Faktors  $\tau$  ist, welcher Tortuosität genannt wird. Dieser Faktor soll die Verlängerung des Diffusionsweges beschreiben, den ein Gasmolekül in einer porösen Schicht gegenüber Gasphasendiffusion zurücklegen muss. Der angenommene Wertebereich liegt unabhängig vom Material häufig im Bereich  $\tau \sim 1 - 3$  (34, 43-50). Daraus ergeben sich bei einer Porosität von  $\sim 20 - 50\%$  nach Definition in Gl. 55 Charakteristiken  $\psi$  in der Größenordnung von  $O(10^{-1})$ , d.h. effektive Diffusionskoeffizienten, die etwa eine Größenordnung kleiner sind als in der Gasphase. Die Ergebnisse für den effektiven Diffusionskoeffizienten einer Tonprobe aus der Artikel 1 riefen im Vergleich zu Literaturdaten daher gewisse Zweifel hervor. Einerseits wurden Werte gefunden, die im Einklang mit experimentellen Daten standen, bei denen dieselbe Methodik verwendet worden war. Andererseits betraf dies einen Wertebereich für die Diffusivität, der um mehrere Größenordnungen niedriger als bei der Gasphasendiffusion lag. Darüber hinaus schien der progressive Anstieg mit der Temperatur, welcher mittels Arrhenius-Ansatz modelliert wurde, der Theorie der Porendiffusion zu widersprechen (siehe dazu (3, 4)). Explizite Messung der Diffusivität konnte die tatsächliche Diffusionsgeschwindigkeit in Tonproben schließlich klären (Abschnitt 5.3, S. 58).

### 3.10 Die Wärmeleitungsgleichung

Die Wärmeleitungs- oder auch Diffusionsgleichung ist die Grundlage für die Beschreibung von instationären Wärme- und Konzentrationsfeldern in einem festen Medium. Der Transport von Wärme durch einen festen Körper (Wärmeleitung) kann mathematisch wie die Partikeldiffusion in einem

porösen Medium behandelt werden, man spricht auch von Wärmediffusion. In beiden Varianten wurde die Gleichung in der vorliegenden Arbeit zur Beschreibung von Stoff- und Wärmebilanzen für den unter Temperatureinwirkung stehenden Tonziegel angesetzt. Die Gleichungen waren dabei über die chemischen Produktionsterme miteinander verknüpft, die die Stoff- respektive Wärmequellterme in den Gleichungen darstellten. Die folgende Herleitung hält sich eng an Baehr & Stephan (2019) (51).

Die Wärmeleitungsgleichung beschreibt die zeitliche und räumliche Änderung des Temperaturfeldes in einem ruhenden Medium:

$$\vartheta = \vartheta(\mathbf{x}, t) \quad \text{Gl. 28}$$

Die Wärmeleitungsgleichung kann aus einer Energiebilanz für einen raumfesten Bereich hergeleitet werden. Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist die zeitliche Änderung des Energieinhalts eines Bilanzraums gegeben durch zu- und abfließende Energieströme  $\dot{Q}(t)$  und die im Bilanzraum stattfindende Energieumsetzung  $P(t)$  (Quelle oder Senke):

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}(t) + P(t) \quad \text{Gl. 29}$$

Im Allgemeinen ist die Verteilung der Wärme in einem Bilanzraum inhomogen, daher gilt für die zeitliche Änderung der inneren Energie  $dU/dt$  (hier für konstante Dichte  $\rho$ ):

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt} \int \rho u \, dV = \rho \int \frac{du}{dt} \, dV \quad \text{Gl. 30}$$

Das Verhältnis der Änderung von innerer Energie und Temperatur definiert die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes:

$$c(\vartheta) = \frac{du}{d\vartheta} \quad \text{Gl. 31}$$

Wird diese Definition in Gl. 30 eingesetzt, erhält man für die innere Energie:

$$\frac{dU}{dt} = \rho \int c(\vartheta) \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \, dV \quad \text{Gl. 32}$$

Konventionsgemäß zeigt der Normalenvektor aus dem Bilanzraum heraus (vgl. Abbildung 19), daher gilt für einen in den Bilanzraum gerichteten Wärmestrom  $d\dot{Q}$  über den Rand des Bilanzraumes:

$$d\dot{Q} = -\dot{q}n \, dA \quad \text{Gl. 33}$$



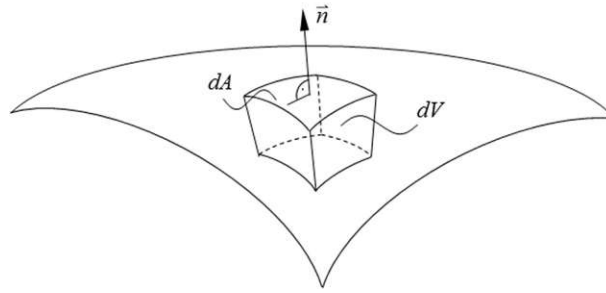


Abbildung 19: Differentielles Volumenelement  $dV$  mit Oberfläche  $dA$  und Normalenvektor  $\vec{n}$ .

Mit dem Gauß'schen Integralsatz erhält man für den Wärmestrom  $\dot{Q}$ :

$$\dot{Q} = - \oint \dot{\mathbf{q}} \mathbf{n} \, dA = - \int \operatorname{div} \dot{\mathbf{q}} \, dV \quad \text{Gl. 34}$$

mit  $\operatorname{div} \dot{\mathbf{q}}$ , der Divergenz des Wärmestroms  $\dot{\mathbf{q}}$ . Kommt es im Körperinneren zu irgendeiner Form von Energiefreisetzung, etwa durch elektrisch zugeführte Leistung (innerer Widerstand) oder freiwerdende chemische Energie, ändert dies die innere Energie des Körpers. Es lässt sich allgemein schreiben:

$$P = \int \dot{W}(\vartheta, \mathbf{x}, t) \, dV \quad \text{Gl. 35}$$

wobei  $\dot{W}$  die auf das Volumen bezogene Leistung oder Leistungsdichte ist. Durch Einsetzen von Gl. 29, Gl. 34 und Gl. 35 in Gl. 29 erhält man den Zusammenhang:

$$\rho \int c(\vartheta) \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \, dV = - \int \operatorname{div} \dot{\mathbf{q}} \, dV + \int \dot{W}(\vartheta, \mathbf{x}, t) \, dV \quad \text{Gl. 36}$$

In differentieller Schreibweise:

$$\rho c(\vartheta) \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = - \operatorname{div} \dot{\mathbf{q}} + \dot{W}(\vartheta, \mathbf{x}, t) \quad \text{Gl. 37}$$

An diesem Punkt wird das Fourier'sche Wärmeleitungsgesetz eingeführt:

$$\dot{\mathbf{q}} = -\varphi \operatorname{grad} \vartheta \rightarrow \quad \text{Gl. 38}$$

$$\rho c(\vartheta) \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \operatorname{div} (\varphi(\vartheta) \operatorname{grad} \vartheta) + \dot{W}(\vartheta, \mathbf{x}, t) \quad \text{Gl. 39}$$

Für temperaturunabhängige Wärmeleitfähigkeit  $\varphi$  folgt die übliche Formulierung der Wärmeleitungsgleichung:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \dot{W} \quad \text{Gl. 40}$$

mit der Temperaturleitfähigkeit  $a = \lambda / (c \cdot \rho)$ . Diese ist dem Diffusionskoeffizienten  $D$  in der Diffusionsgleichung analog und trägt dieselbe Einheit  $\text{m}^2/\text{s}$ . Ebenso analog zur Wärmeleitungsgleichung ist in der Diffusionsgleichung die Verwendung des Fick'schen Diffusionsgesetzes:

$$\mathbf{j}_s = -D \text{grad } c_s \quad \text{Gl. 41}$$

Der Diffusionsstrom  $\mathbf{j}_s$  ist dem Konzentrationsgradienten  $\text{grad } c_s$  proportional, mit dem Proportionalitätsfaktor  $D$ . Die Diffusionsgleichung lautet sodann (ohne Herleitung):

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2} + \sigma_s \quad \text{Gl. 42}$$

mit der molaren Konzentration  $c_s$  und dem Produktionsterm  $\sigma_s$  der diffundierenden Spezies  $s$ . Gl. 42 bzw. Gl. 40 stellen partielle Differentialgleichungen dar, die im Allgemeinen mit numerischen Methoden behandelt werden.

### 3.11 Finite-Differenzen-Methode

Die Finite-Differenzen-Methode wurde schon im 18. Jahrhundert von Euler zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen eingeführt ((52), S. 39). Nach Ferziger *et al.* (2020) stellt sie neben den Finite-Volumen- und Finite-Elemente-Methoden die gängigste Methode zur numerischen Lösung von Differentialgleichungssystemen dar. Da solche Systeme im Allgemeinen keine analytische mathematische Lösung besitzen, muss das Problem mittels Diskretisierung des definierten zeitlichen und räumlichen Bereichs (*numerical domain*) behandelt werden. Das Prinzip besteht im Wesentlichen in der Wahl von Anfangs- und Randbedingungen, die den zeitlichen und räumlichen Startpunkt der Berechnung definieren, und der Entwicklung einer mathematischen Lösung über den gesamten Bereich hinweg. Dafür wird der Bereich in ein Feld mit diskreten Gitterpunkten aufgeteilt. Für jeden Punkt des Gitters wird für jede Variable eine algebraische Gleichung aufgestellt, mit welcher der Zustand des Punktes (*grid point*) approximiert wird. Es muss also ein algebraisches Gleichungssystem mit der Gleichungszahl = Punktzahl x Variablenanzahl gelöst werden. Ist das Differentialgleichungssystem generell linear aufgebaut, kann es durch Matrizenoperationen gelöst werden. Ist das System nicht-linear, muss mit nicht-linearen Lösungsansätzen gearbeitet werden, was die Vorgabe von Startwerten voraussetzt und auf die Minimierung eines Restfehlers hinausläuft. Bei der Finite-Differenzen-Methode wird weiterhin zwischen expliziten und impliziten Verfahren unterschieden. Bei der expliziten Methode werden die Werte des neuen Zeitschritts mit den Werten des letzten Zeitschritts berechnet. Im Gegensatz dazu, wird bei der impliziten Methode die unbekannte Variable des aktuellen Zeitschritts implizit in der Gleichung ausgedrückt. Die implizite Methode hat den Vorteil, dass sie numerisch stabil ist und damit bei weitem größere Zeitschritte zulässt, auch wenn bei zu grober Diskretisierung große Schwankungen

auftreten können. Bei der expliziten Methode müssen Stabilitätskriterien für die Begrenzung des Zeitschritts berücksichtigt werden.

In vielen Fällen werden Stoffwerte, die eigentlich von den Variablen abhängig sind (z.B. temperaturabhängige Wärmekapazität) als bekannt vorausgesetzt und mit den Werten des vorherigen Iterationsschrittes berechnet. Ferziger *et al.* (2020) beschreiben dies folgendermaßen ((52), S. 41):

„The iterative schemes used to solve these equations treat  $\phi$  (die Variable, Anmerkung) as the only unknown; all other variables are fixed at their values determined on the previous iteration so regarding these as known is a reasonable approach.”

Bezieht man diese Aussage etwa auf Gl. 42 ( $\frac{\partial c_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2} + \sigma_s$ ), so werden der Diffusionskoeffizient  $D$  und der Produktionsterm  $\sigma_s$  im Differenzenverfahren als bekannt angenommen, die zu lösende Variable ist die Konzentration  $c_s$ . Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Form der Diffusionsgleichung auch ein vom Ort  $x$  unabhängiger Diffusionskoeffizient impliziert wird. In der Implementierung in Artikel 3 war dies nicht der Fall, da der Diffusionskoeffizient im Allgemeinen eine Funktion der Porosität und somit des Konversionsfortschritts eines porösen Körpers ist. Andererseits kann der Produktionsterm auch die Konzentration  $c_s$  und damit die Iterationsvariable beinhalten, was eine Berücksichtigung in der Iteration nahelegt.

Durch Diskretisierung wird der geometrische Bereich des Modells in Unterbereiche aufgeteilt, in dem alle Modellkoeffizienten und Variablen konstant sind. Der einfachste Fall ist dabei ein eindimensionales Problem, bei dem nur in einer Dimension eine geometrische Abhängigkeit der Modellvariablen besteht. In kartesischen Koordinaten ist dies etwa ein dünner Stab oder eine Saite, deren lokale Eigenschaften (z.B. Temperatur, Auslenkung) nur von einer Richtung abhängig sind. In Zylinder- oder Kugelkoordinatensystemen können Probleme auch eindimensional behandelt werden, wenn der Körper eine axiale (im Fall eines Zylinders) bzw. Winkel-Isotropien aufweist. Abbildung 20 zeigt die Diskretisierung eines Zylinders mit konstanter Schrittweite.

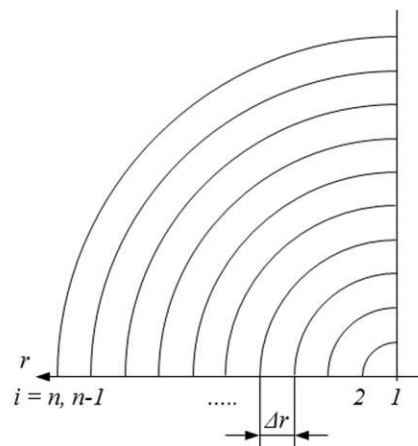


Abbildung 20: Radiale Diskretisierung eines Zylinders als eindimensionales Problem (axiale und Winkel-Isotropie).

Die zu behandelnde Differentialgleichung wird durch ein System von algebraischen Gleichungen angenähert, in denen die Modellvariablen an den Gitterpunkten approximiert werden. Dafür werden die Differentialoperatoren durch Differenzenquotienten ersetzt und somit die tatsächliche Ableitung der Funktion angenähert. Die Methode ist direkt abgeleitet von der Definition des Differenzenquotienten (52):

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{x_i} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\phi(x_i + \Delta x) - \phi(x_i)}{\Delta x} \quad \text{Gl. 43}$$

für eine Funktion  $\phi(x)$ . Abbildung 21 verdeutlicht das Prinzip. Es ist zu erkennen, dass der zentrale Differenzenquotient („Central“) unter Einbeziehung des vorherigen und folgenden Funktionswerts die beste Annäherung an die tatsächliche Ableitung darstellt.

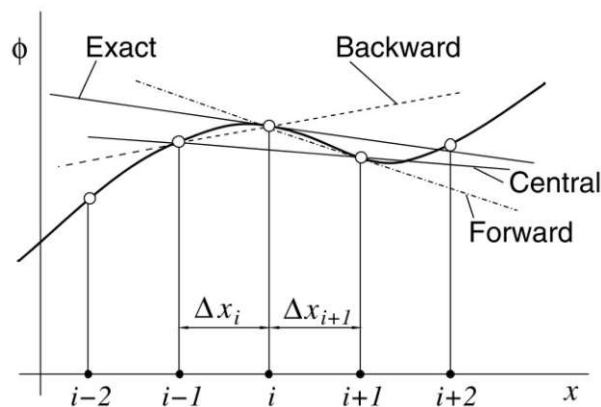


Abbildung 21: Rückwärts-, Vorwärts- und Zentrale Differenzenquotienten zur Approximation der tatsächlichen Ableitung der Funktion  $\phi$  an der Stelle  $i$ ; entnommen aus (52).

Beispielhaft wird Gl. 40 für die Ableitung der expliziten Differenzgleichung herangezogen (nach Baehr & Stephan (2019) (51)). Der Differentialoperator  $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$  wird mittels zentralem Differenzenquotient an der Stelle  $i$  zum Zeitpunkt  $k$  approximiert, wobei ein Diskretisierungsfehler von der Größenordnung  $O(\Delta x^2)$  auftritt:

$$\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}\right)_{i,k} = \frac{\vartheta_{i-1,k} - 2\vartheta_{i,k} + \vartheta_{i+1,k}}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad \text{Gl. 44}$$

Selbiges geschieht für die Zeitableitung  $\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$  mit Diskretisierungsfehler  $O(\Delta t)$ :

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t}\right)_{i,k} = \frac{\vartheta_{i,k+1} - \vartheta_{i,k}}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad \text{Gl. 45}$$

Gl. 44 und Gl. 45 werden in Gleichung Gl. 40 substituiert (unter Vernachlässigung der Diskretisierungsfehler):

$$\frac{\vartheta_{i,k+1} - \vartheta_{i,k}}{\Delta t} = a \frac{\vartheta_{i-1,k} - 2\vartheta_{i,k} + \vartheta_{i+1,k}}{\Delta x^2} + \dot{W} \quad \text{Gl. 46}$$

Sind die Variablen aus der  $k$ -ten Iteration bekannt und werden  $a$  und  $\dot{W}$  als bekannt angenommen (berechnet mithilfe der Variablen der letzten Iteration), dann kann die Temperatur  $\vartheta_{i,k+1}$  explizit ausgedrückt und damit berechnet werden.

In Artikel 3 wurde ein umfassendes Reaktionsmodell für die spezielle Anwendung des Ziegelbrands aufgestellt und mittels impliziter finiter Differenzen in die kommerzielle Software *Matlab* implementiert. Die Herleitung der dimensionslosen Differentialgleichungen und die Aufstellung der Differenzgleichungen sowie die Software-Implementierung in Code-Form sind im Anhang zu finden. Abbildung 22 zeigt das transiente Verhalten eines Tonzylinders, der bei verschiedenen Temperaturen in ein vorgeheiztes Quarzsand-Wirbelbett eingetaucht wird (WS-Reaktor, vgl. Abschnitt 4.1, S. 47). Zur Validierung des Modells wurden die Kerntemperaturen gemessen und mit den Modellrechnungen verglichen. In der Abbildung ist eine gute Übereinstimmung der Messwerte (Kurven) mit dem Modell (Flächen) zu erkennen. Die Entwicklung des berechneten Temperaturfelds ist auch von der Wahl einer geeigneten Korrelation für den Wärmeübergangskoeffizienten in der Wirbelschicht abhängig (vgl. Artikel 3). Die Messkurven könnten dazu dienen, diese Korrelation zu optimieren.

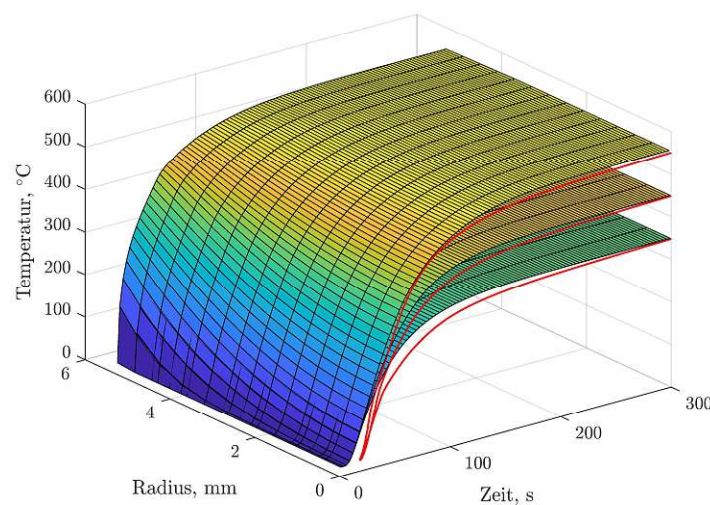


Abbildung 22: Temperaturfeld der Aufheizung eines in ein Quarzsand-Wirbelbett eingetauchten Tonzylinders ( $d \sim 11$  mm) bei drei verschiedenen Betttemperaturen: 350 °C, 450 °C, 550 °C. Flächen: Modellrechnungen; rote Linien: gemessene Kerntemperaturen.

### 3.12 Dimensionslose Kennzahlen bei Gas-Feststoff-Reaktionen

Durch geeignete Umstellungen in den Differentialgleichungen lassen sich transiente Probleme in eine dimensionslose Form überführen und dadurch skalunabhängig machen. In der Folge können die Probleme mittels dimensionsloser Kennzahlen charakterisiert werden. Bei heterogenen Reaktionen sind der Wärme- und Stofftransport im Inneren und Äußeren der festen Reaktanden entscheidend für den

Fortschritt der Reaktion. Die maßgeblichen Kennzahlen sind insbesondere die Biot-Zahlen, die den Wärme- und Stofftransport über die Phasengrenze hinweg charakterisieren, und Kennzahlen des chemischen Reaktionsverlaufs. Hier wird die Damköhler-Zahl zweiter Ordnung verwendet. Die Diffusionsgleichung (Gl. 42) nimmt durch Dimensionslosmachen die folgende Form an (entnommen aus Artikel 3):

$$\varepsilon \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial t} = Fo_m \left[ \Delta \tilde{c}_i + Pe_m \nabla \cdot \tilde{c}_i + Da_{II} \sum_s \tilde{c}_i \right] \quad Gl. 47$$

Die rechte Seite der Gleichung besteht aus drei Termen, wobei der erste und zweite jeweils für den diffusiven und konvektiven Stofftransport steht und der dritte den Produktionsterm darstellt. Die auftretende Fourier-Zahl  $Fo$  ist nach Baehr & Stephan (2019) „keine Kennzahl im üblichen Sinne, die für ein gegebenes Problem einen festen Wert annimmt, sondern eine dimensionslose Zeit-Variable, die nur für bestimmte Zeiten feste Werte hat.“ ((51), S. 133). Neben dieser tritt in obiger Gleichung die Damköhler-Zahl zweiter Ordnung  $Da_{II}$  auf. Wie man aus der Gleichung erkennt, charakterisiert die Kennzahl die chemische Produktion der Spezies  $i$  im Verhältnis zum diffusiven Transport. Die tatsächliche Definition dieser Zahl hängt dabei vom gewählten kinetischen Modell (*rate law*) ab ((53), S. 365), im vorliegenden Fall ist sie folgendermaßen:

$$Da_{II, is} = \frac{v_{is} \sigma_s L_0^2}{c_i D_{e,i}} = \frac{v_{is} c_s^0 k_s f(c_i) (1 - X_s)^{\alpha_s} L_0^2}{c_i D_{e,i}} \quad Gl. 48$$

Die  $Da_{II}$ -Zahl beinhaltet damit praktisch den gesamten Produktionsterm  $\sigma_i$  und determiniert mit  $\sigma_i = Da_{II} \tilde{c}_i$  die Abhängigkeit der chemischen Produktion von der Konzentration (vgl. Gl. 47). Zur Charakterisierung des Stofftransports wird hier auch die Péclet-Zahl eingeführt, die das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Stofftransport darstellt ((53), S. 370). Bei der Diffusions-Konvektions-Reaktions-Gleichung (Gl. 46) wird nach Codina (1998) zwischen konservativer und nicht-konservativer Form unterschieden, was die Behandlung des Geschwindigkeitsgradienten im Konvektionsterm betrifft (31), siehe hierzu auch Artikel 3. Hier wurde die nicht-konservative Form gewählt, um die Péclet-Zahl ausdrücken zu können:

$$Pe_m = c_{tot}^{bulk} RT \frac{K}{\mu_g D_{e,i}} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \lambda} \quad Gl. 49$$

Bei der numerischen Implementierung ist zu beachten, dass die nicht-konservative Behandlung, d.h. ein Vorziehen des Geschwindigkeitsterm vor den Differentialoperator (vgl. Gl. 9) eine Vereinfachung darstellt, die nicht unter allen Voraussetzungen gerechtfertigt ist. Bei der Implementierung in Artikel 3 wurde die konservative Form gewählt.

Péclet-Zahlen  $Pe < 1$  bedeuten einen vorrangig diffusiven Stofftransport, während Zahlen  $Pe \gg 1$  einen konvektiv dominierten Stofftransport anzeigen. Für die Damköhler-Zahl gilt analog: Ist  $Da < 1$ , so ist die Reaktion chemisch limitiert, bei  $Da \gg 1$  liegt eine Limitierung durch den diffusiven Stofftransport vor. Die Biot-Zahlen ergeben sich aus dem Dimensionslosmachen von Randbedingungen. Für  $Bi < 1$  gilt, dass der Wärme- bzw. Stoffübergang vom Phasenübergang zwischen fluider und fester Phase limitiert ist (kleine Übergangskoeffizienten bzw. große Wärmeleit- oder Diffusionskoeffizienten), für  $Bi \gg 1$  gilt der Übergang als mit der Leitfähigkeit der festen Phase limitiert.

$$Bi_{m,i} = \frac{L_0 \beta_{m,i}}{D_{e,i}}, \quad Bi_T = \frac{L_0 \beta_T}{\varphi_S} \quad \text{Gl. 50}$$

Wie bereits in den vorherigen Abschnitten dargelegt, ist bei Gas-Feststoff-Reaktionen die Diffusivität bzw. die damit im Zusammenhang stehende Porosität von großer Bedeutung. Der Porenraum eines porösen Stoffes lässt sich zunächst sehr einfach mit der Knudsenzahl  $Kn$  charakterisieren:

$$Kn = \frac{\lambda}{2\langle r \rangle} \quad \text{Gl. 51}$$

$\lambda$  ist dabei die mittlere freie Weglänge einer gegebenen Gasspezies, der Zusammenhang ist dabei direkt proportional zur Temperatur und indirekt proportional zum Quadrat des kinetischen Durchmessers des Gasmoleküls.  $\langle r \rangle$  stellt den Porenradius dar (siehe (4)). Porendiffusion beruht nach der Anschauung auf mehreren Mechanismen, darunter die (Poren-) Gasphasendiffusion und die Knudsendiffusion. Bei kleinen Weglängen oder großen Porenradien ( $Kn < 1$ ) ist die Gasphasendiffusion in den Poren dominant, bei umgekehrten Verhältnissen ( $Kn > 1$ ) wird die Knudsendiffusion, d.h. der Stoßaustausch mit den Porenwänden, zunehmend wichtiger, was den Gesamtprozess der Porendiffusion verlangsamt. Wie in Artikel 2 gezeigt wurde, gibt die Knudsenzahl allerdings nicht das Verhältnis von Porendiffusion zu *Bulk*-Diffusion an, da in den Poren auch die Gasphasendiffusion langsamer verläuft als in der *Bulk*-Gasphase. Die Zahl gibt lediglich Aufschluss über die Charakteristik der Porendiffusion, was insbesondere die Temperaturabhängigkeit betrifft, auch wenn ein großer Einfluss der Knudsendiffusion die Porendiffusion generell verlangsamt.

## 4 Experimentelle Methoden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vielfältige chemische und physikalische Analyse-Methoden eingesetzt. Einige davon, die hier nicht näher diskutiert werden, wurden in externen Laboren durchgeführt, darunter XRF-Analysen, chemische Elementaranalysen, Bestimmungen des Heizwerts von Festbrennstoffen, thermogravimetrische Analysen, Quecksilber-Pososimetrie und optische Partikelgrößenbestimmung. Zur Bestimmung der Reaktivität von Festkörpern unter thermischer Einwirkung wurde eine bewährte Methode weiterentwickelt (Wirbelschicht-Reaktor). Zur Bestimmung der Diffusivität von porösen Tonproben wurde eine Diffusionskammer nach dem Prinzip von Wicke-Kallenbach entwickelt und für Messungen eingesetzt. Die Analyse von Tonproben auf die Zusammensetzung des Kohlenstoff-Gehalts wurde ebenso mittels eigenen Methoden durchgeführt.

### 4.1 Wirbelschicht-Laborreaktor

Ein wesentlicher Teil der experimentellen Arbeiten wurde mit einem Wirbelschicht-Laborreaktor durchgeführt. Eine genaue Beschreibung davon wurde in Artikel 1 gegeben. Abbildung 23 zeigt den Aufbau des Reaktors für die Verbrennung von festen Proben in einer Quarzbett-Wirbelschicht mit einem Innendurchmesser von 36 mm. Mittels einer Kohlenstoffbilanz von Probe und Offgas wurden die Reaktionsraten berechnet. Neben nicht-dispersen Infrarot-Detektoren (NDIR) für  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  und elektrochemischer  $\text{O}_2$ -Messung wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) zur Bestimmung der Gehalte an Unverbranntem (TOC) eingesetzt.

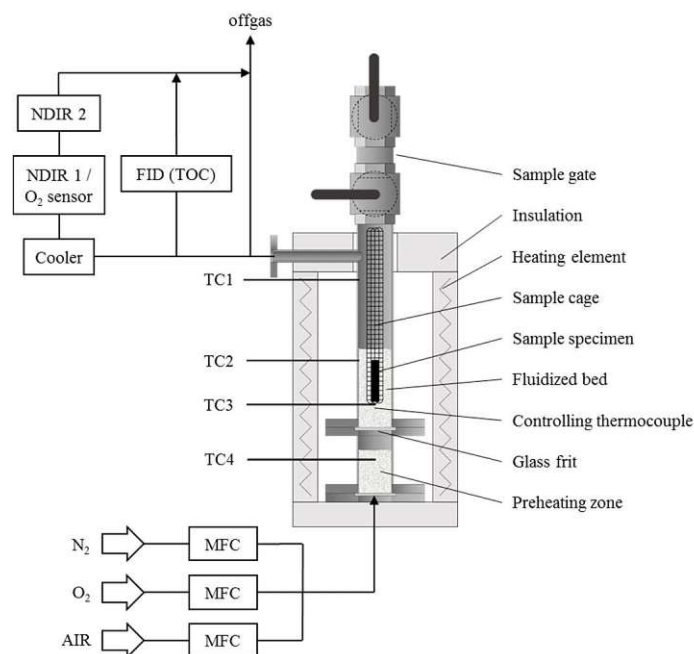


Abbildung 23: Wirbelschicht-Laborreaktor (Innendurchmesser 36 mm) mit Gasversorgung und Analytik für  $\text{CO}_2$ -,  $\text{CO}$ -,  $\text{O}_2$ - und TOC-Gehalte.



Der von unten angelegte Gasstrom dient bei dieser Art Reaktor sowohl zur Fluidisierung des Quarz-Wirbelbetts als auch – durch Justierung des  $O_2$ -Partialdrucks – als reaktiver Gasstrom. Die Gasanalyse erfolgt im Anschluss durch Entnahme eines Teilstroms aus dem Offgas-Strang. Der Rohrreaktor beruht auf einem bewährten Prinzip (54) und wurde für die vorliegende Arbeit erneuert. Mit der Apparatur waren sowohl isotherme als auch nicht-isotherme Versuchsläufe möglich, bei beliebig justierbarer Gasströmung. Die Temperatursteuerung für nicht-isotherme Versuche wurde manuell in die Anlagensteuerung implementiert. Die Stabilität des Reglers wurde durch einen PID-Block der Anlagen-Software bewerkstelligt, während der Regelbereich der Heizleistung automatisiert an die Temperatur angepasst wurde. Dadurch konnten stabile Heizraten im Bereich von 200 bis 900 °C realisiert werden. Abbildung 24 zeigt Temperaturverlauf und Heizleistung bei einem typischen nicht-isothermen Versuch. Wie erkennbar, steigt ab ca. 500 °C der Regelaufwand und die Stabilität des Reglers wird etwas schlechter. Dies könnte mit der einsetzenden endothermen Kalzination des Kalk-Anteils der Proben zu tun haben. Gegen Ende der Kalzinationsphase bei etwa 850 °C scheint die Regelung wieder stabiler zu werden. Abbildung 25 zeigt einige Bilder der Anlage während der Inbetriebnahme.

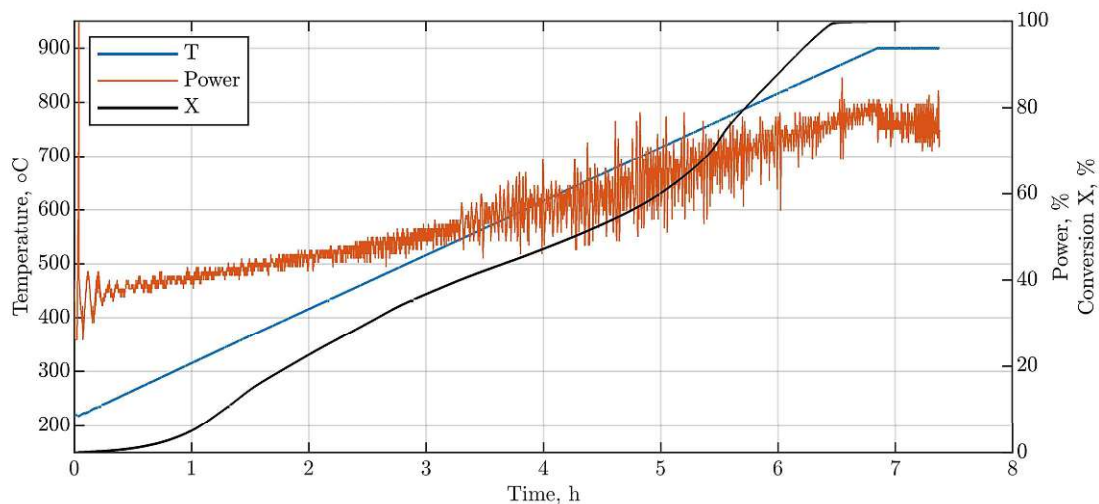


Abbildung 24: Verlauf von Ist-Temperatur, Heizleistung und Umsatz bei nicht-isothermen Versuchen (Heizrate von 100 K/h) am Wirbelschicht-Laborreaktor.

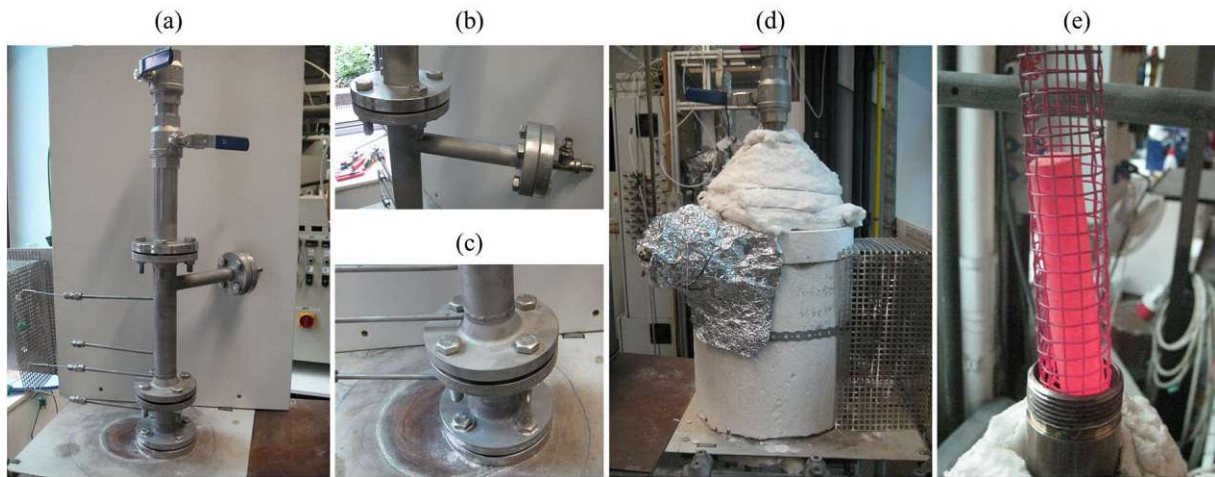


Abbildung 25: Wirbelschicht-Laborreaktor zur Reaktivitätsmessung von Verbrennungsvorgängen; a) Reaktor ohne Heizmanschetten/Isolierung, b + c) Konstruktionssdetails, d) installierte Heizmanschetten, e) glühende Probe bei Entnahme mit Probenkäfig.

## 4.2 Diffusions- und Permeabilitätsmessungen

In Abbildung 27 ist ein Querschnitt der für die gegenständlichen Diffusions- und Permeabilitätsmessungen entwickelten Apparatur zu sehen. Das Messprinzip besteht im Anlegen von unterschiedlichen Reingasen oder Gasmischungen an zwei Seiten einer Diffusionsprobe. Wenn der Differenzdruck zwischen den zwei Kammern der Apparatur gleich 0 ist (Permeation ausgeschlossen), ist die einzige Triebkraft für einen Gasstrom der Konzentrationsgradient. Damit kann ein Diffusionskoeffizient für die Probe bestimmt werden. Abbildung 26 zeigt einige Bilder der Diffusionskammer für die Vermessung von Proben mit einem Durchmesser von 88 mm. Diese war in einen Laborofen eingesetzt, um beliebige Temperaturprogramme verwenden zu können. Mit derselben Apparatur wurden durch Anlegen eines Differenzdrucks auch die Permeabilität von Tonproben bestimmt. Der genaue experimentelle Ablauf und die Ergebnisse wurden in der Artikel 2 veröffentlicht.

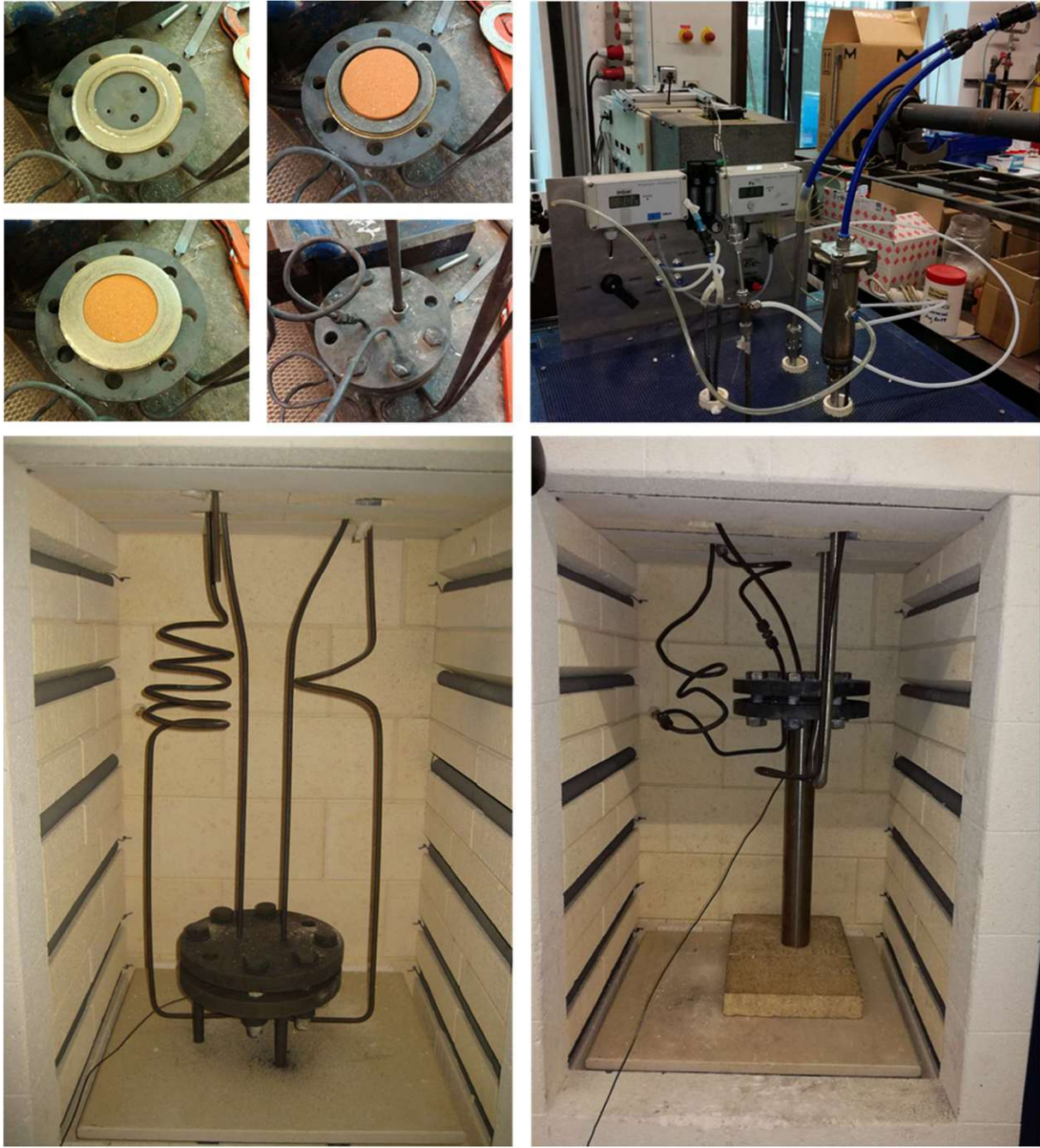


Abbildung 26: Diffusionskammer zur Messung der Diffusivität von scheibenförmigen (Ton-) Proben; links oben: Einspannen einer gebrannten Tonprobe; rechts oben: Gaszu- und ableitungen; links unten: in Laborofen eingebauter Prototyp; rechts unten: modifizierte Diffusionskammer.

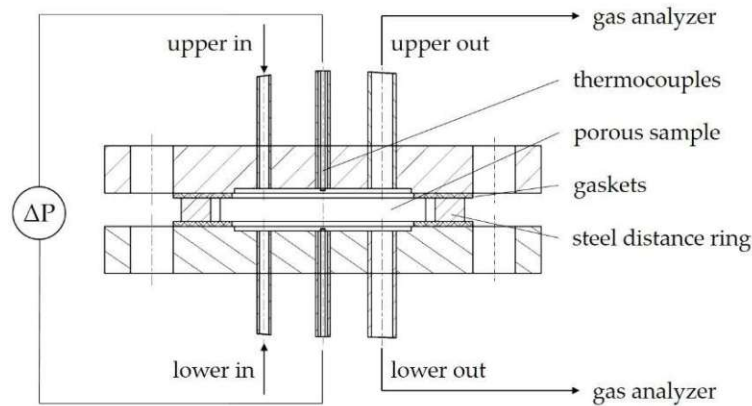


Abbildung 27: Querschnitt durch die Diffusionskammer zur Bestimmung der Diffusionsparameter von Tonproben (Durchmesser 88 mm), entnommen aus (4).

### 4.3 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts

In der vorliegenden Arbeit war es von großer Bedeutung, die als Mischung von natürlichen Tonen und Festbrennstoffen vorliegenden Proben hinsichtlich ihrer Kohlenstoff-Zusammensetzung zu analysieren. Der Gesamt-Kohlenstoff (*total carbon*, TC) setzt sich aus anorganischem (*total inorganic carbon*, TIC) und organischem Kohlenstoff (*total organic carbon*, TOC) zusammen:

$$TC = TIC + TOC \quad \text{Gl. 52}$$

Der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff wird in der chemischen Analytik durch Ansäuern einer Probe und Messung der freiwerdenden CO<sub>2</sub>-Gasmenge bestimmt, während der organische Kohlenstoffgehalt durch Verbrennung und wiederum Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Menge ermittelt wird ((55), S. 399). In der vorliegenden Arbeit wurde der organische Anteil des Gesamtkohlenstoffgehalts durch Differenzbildung (TOC = TC – TIC) bestimmt. TC wurde durch vollständigen Umsatz einer Probe (Oxidation von TOC und Dekarbonisierung von TIC) im Wirbelschicht-Laborreaktor und Integration des zeitlichen CO<sub>2</sub>-Konzentrationsverlaufs bestimmt (Peakfläche). TIC wurde durch ein Säure-Auflösungsverfahren nach DIN EN ISO 10693 ermittelt.



## 5 Diskussion der Ergebnisse

In Abschnitt 1 wurden zwei Forschungsfragen formuliert, die das Abbrandverhalten der Porosierungsstoffe sowie die Diffusivität der Tonmatrix betrafen. Mittels TGA wurde in den gegenständlichen Untersuchungen die Reaktionskinetik von organischen Substanzen untersucht. Neben dieser wurden auch Experimente mit festen Tonkörpern durchgeführt, die in einem Wirbelschicht-Laborreaktor reagierten und der Reaktionsfortschritt mittels des transienten C-Stroms des Reaktor-Abgases gemessen wurde. Durch Integration des C-Anteils im Abgas über die Zeit (Peakfläche) konnte mit diesem Messprinzip auch der Gesamt-C-Gehalt von Proben bestimmt werden. Die Festkörper-Versuche wurden einerseits mithilfe der NPK-Methode ausgewertet, mit welcher durch mathematische Operationen die Einflüsse einzelner zuvor definierter Parameter analysiert wurden (Konferenzbeitrag zum *Mini-Symposium Verfahrenstechnik* 2019). Zum Einsatz kam auch das *unreacted shrinking core model*, welches eine mechanistische Beschreibung von vorrangig diffusiv-limitierten Gas-Feststoff-Reaktionen (*particle model*) erlaubt (Artikel 1 und Konferenzbeitrag zum *European Combustion Meeting* 2021). Zur genaueren Bestimmung von Diffusionskoeffizienten wurde eine Messmethode unter Verwendung einer Diffusionskammer eingesetzt, die die Ergebnisse von vorangegangenen Datenauswertungen im Wesentlichen bestätigten (Artikel 2). Zusammen mit den TGA-Versuchen flossen diese Ergebnisse in ein integriertes Reaktionsmodell auf Basis der Massen- und Energiebilanz der porösen Phase des Ziegels ein, welches zur Simulation von praxisnahen Reaktionsbedingungen dient und mittels WS-Reaktor-Experimenten validiert wurde (Artikel 3).

### 5.1 Anwendung der NPK-Methode

Abbildung 28 präsentiert Messdaten von quasi-isothermen Abbrandversuchen, die mit porosierten Tonproben (organische Substanz: Sägespäne) im WS-Reaktor durchgeführt wurden. Die Kurven zeigen den Verlauf der C-Freisetzung als Maß für den Umsatz der organischen Substanz in der Tonmatrix. In Abbildung 29 und Abbildung 30 sind NPK-Auswertungen (Abschnitt 3.7, S. 36) nach dem Algorithmus aus Birkelbach *et al.* (2019) (1) zu sehen (dieser wurde in einer *Matlab*-Implementierung von den Autoren zur Verfügung gestellt). Hier zeigt sich eine Einschränkung der Methode, zumindest in der derzeitigen Entwicklungsstufe: Die Anwendung ist auf einstufige Reaktionen (*single-step*) beschränkt, es können methodisch keine simultanen Reaktionen dargestellt werden. Bei einer isothermen Oxidationsreaktion sind simultane Reaktionen (Entgasung und beginnender Koksabbrand) zu erwarten, was den Modellvoraussetzungen für die NPK-Methode widerspricht. Als erste Annäherung ist die Modellierung des Abbrands einer organischen Substanz mittels NPK aber durchaus interessant. Die Daten aus Abbildung 28 wurden in zwei Abschnitte eingeteilt. Der erste Abschnitt stellt die Freisetzung der flüchtigen organischen Bestandteile während der Aufheizphase der Tonprobe in der Wirbelschicht

dar (Abbildung 29). In Abbildung 30 ist die Auswertung des Abschnitts 200 – 3600 s dargestellt, welcher dem Koksabbrand entspricht. In den Plots sind von links nach rechts nacheinander die Einflüsse von Umsatzgrad, Temperatur und  $O_2$ -Partialdruck auf die Reaktionsrate dargestellt. Die Fehlerbalken reflektieren das Ausmaß der Unsicherheit in den Daten (95% - Konfidenzintervall, (1)). Die Abweichungen sind durchwegs klein im Vergleich zum Effekt der jeweiligen Variablen. Es kann also von einer guten Wiedergabe der tatsächlichen Trends innerhalb der experimentellen Daten und einer weitgehenden Erfüllung der *single-step approximation* in den jeweiligen Zeitabschnitten ausgegangen werden (1). Da es sich um isobare und isotherme Versuche handelte, ähneln die Reaktionsmodelle  $f(X)$  in beiden Fällen den entsprechenden Zeitabschnitten der Reaktionsraten in Abbildung 28. Am Ende der Entgasung und zu Beginn des Koksabbrands sind die Abweichungen, dargestellt durch die Fehlerbalken, etwas größer als für den Rest der jeweiligen Verläufe, was auf die Überlagerung der beiden Reaktionsmechanismen in diesem Bereich hindeutet. Auch die Verläufe der Temperaturabhängigkeit  $k(T)$  sind sehr ausgeprägt und zeigen einen progressiven Verlauf, was die Anwendung des Arrhenius-Ansatzes nahelegt (Kurven in den mittleren Plots). Bei der  $O_2$ -Abhängigkeit zeigt sich ein deutlicher Unterschied: Während bei der Flüchtigenfreisetzung praktisch kein signifikanter Einfluss des  $O_2$ -Partialdrucks auf das Reaktionsgeschehen zu erkennen ist, ist diese Abhängigkeit beim Koksabbrand stark und näherungsweise von erster Ordnung (Geraden in Plots rechts). Dies steht im Einklang mit dem herkömmlichen Verständnis der Festbrennstoff-Entgasung als einem weitgehend thermisch aktivierten und dem Koksabbrand als einem Diffusions-limitierten Prozess.

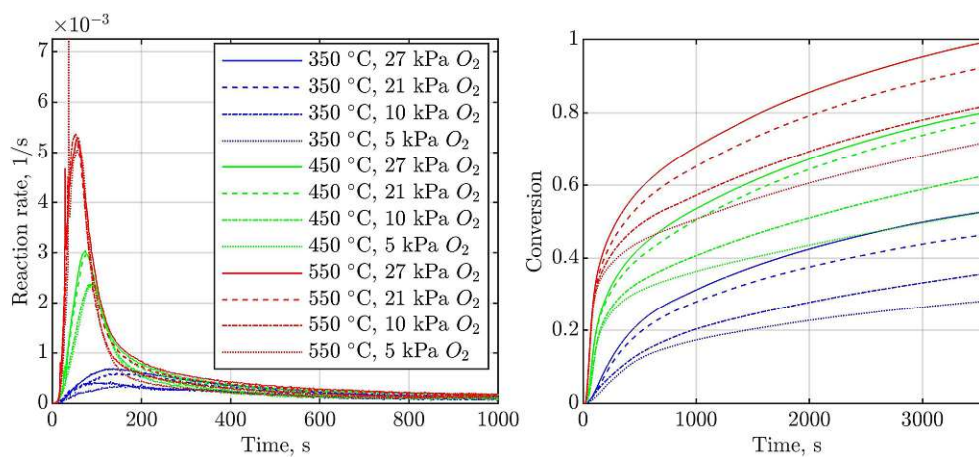


Abbildung 28: Quasi-isotherme Messdaten von Abbrandversuchen mit Tonproben (organische Substanz: Sägespäne) bei verschiedenen Nenntemperaturen und  $O_2$ -Partialdrücken; links: Reaktionsraten, rechts: Umsatzverläufe.

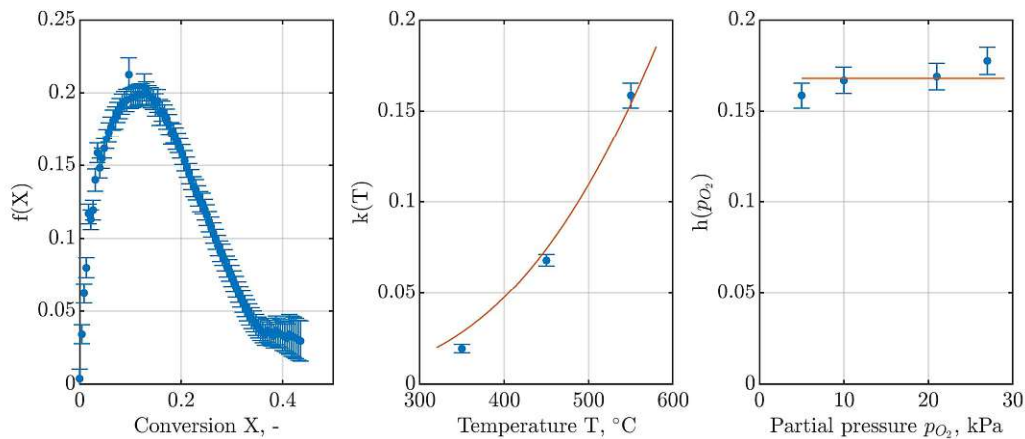


Abbildung 29: NPK-Auswertung der experimentellen Daten aus Abbildung 28, Zeitabschnitt 0 – 200 s (Entgasung); die Kurven im mittleren und rechten Diagramm zeigen Arrheniusansatz (Temperaturabhängigkeit) bzw. näherungsweise Partialdruck-unabhängige Reaktion (O<sub>2</sub>).

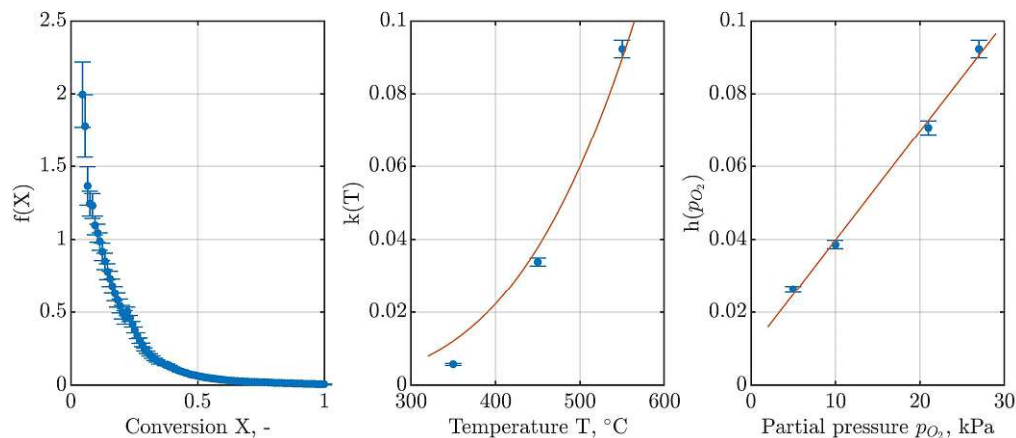


Abbildung 30: NPK-Auswertung der experimentellen Daten aus Abbildung 28, Zeitabschnitt 201 - 3600 s (Koksabbrand); die Kurven im mittleren und rechten Diagramm stellen Arrheniusansatz (Temperatur) bzw. Potenzgesetz mit  $n = 1$  (O<sub>2</sub>-Partialdruck) dar.

Die hier präsentierte Datenanalyse durch eine NPK-Methode lieferte wichtige erste Erkenntnisse über das Reaktionsgeschehen im Ziegel. Möglicherweise ließe sich der Ansatz auch noch auf weitere Modellparameter erweitern, etwa eine charakteristische Länge (Diffusions-Limitierung). Die NPK-Methode stellt neben den etablierten kinetischen Analyse-Methoden ein wichtiges Werkzeug in der Analyse insbesondere von Gas-Feststoff-Reaktionen dar (1). Vor allem wird es durch die Methode möglich, sehr große Datenmengen zu analysieren, die mit den üblichen Methoden (Abschnitt 3.6, S. 33) nicht mehr behandelt werden können. Dadurch würden – bezogen auf den Brennstoffbereich – auch Meta-Analysen verschiedener Brennstoffe bei unterschiedlichen Eigenschaften und Bedingungen (Flüchtigengehalt, Feuchte, etc.) möglich, was eine größere Unschärfe, jedoch möglicherweise eine höhere Robustheit kinetischer Analysen bedeuten würde.



## 5.2 Anwendung des *unreacted shrinking core model*

Das *unreacted shrinking core model* (USCM) (Abschnitt 3.8, S. 37) wurde in Artikel 1 und in einem Konferenzbeitrag ausführlich behandelt und auf das Problem der Ziegelkonversion angewandt. Als diffundierende Spezies wurde  $O_2$  definiert, um die Konversion von organischem Kohlenstoff mittels einstufiger Reaktionsgleichung nach Gl. 13 ( $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ ) zu beschreiben. Mittels isothermen Messdaten bei unterschiedlichen  $O_2$ -Partialdrücken, die durch Versuche auf dem WS-Reaktor gewonnen wurden, konnten sogenannte Mixed-Regime-Plots erstellt werden, welche durch geeignete Umstellung der Modellgleichung ähnlich einem Arrhenius-Plot erstellt werden. Eine Herleitung des mathematischen Prozederes bzw. des USCM finden sich in der Literatur einschließlich Artikel 1 (3, 42, 56). Resultate dieser Plots sind ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_e$  für  $O_2$  in der inerten Produktschicht und eine Geschwindigkeitskonstante  $k_c$ . Die spezielle Annahme in Artikel 1 war, dass analog zum 1. Fick'schen Gesetz (Gl. 41, S. 41) unterschiedliche  $O_2$ -Partialdrücke derselben Temperatur proportionale Reaktionsraten nach sich ziehen, mit *demselben* Proportionalitätsfaktor  $D_e$ . Die Ergebnisse der Mixed-Regime-Plots bestätigten diese Annahme im Wesentlichen, Abbildung 31 zeigt ein Beispiel für die eingesetzte organische Substanz, die bereits weiter oben diskutiert wurde (Holz-Sägespäne). Um das Reaktionsregime möglichst weit in den kinetischen Bereich zu verschieben, wurden neben Partialdrücken von 5 bis 21 kPa auch Versuche bei 27 kPa durchgeführt. Die Annahme proportionalen Stofftransports konnte dennoch bestätigt werden.

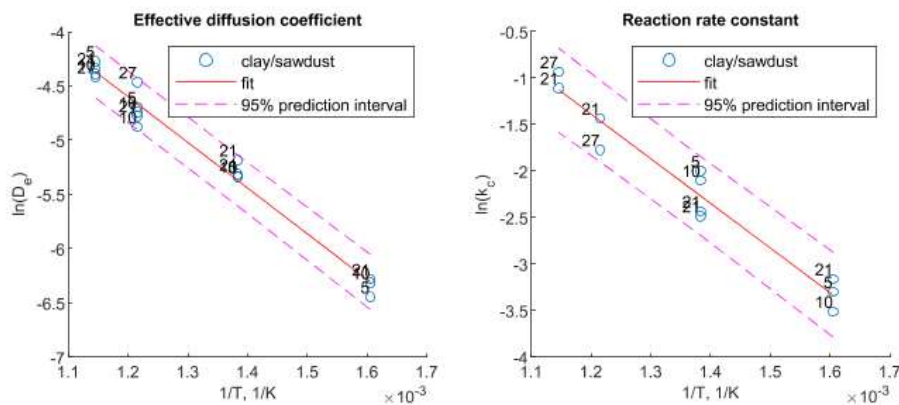


Abbildung 31: Mixed-Regime-Plots der eingesetzten organischen Substanz (Sägespäne) zur Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_e$  bzw. der chemischen Geschwindigkeitskonstante  $k_c$ , entnommen aus (3).

Aufgrund des annähernd linearen Verlaufs des Mixed-Regime-plots für den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_e$  wurde in Artikel 1 wie in anderen Publikationen angenommen, dass die Temperaturabhängigkeit exponentiell ist und damit mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden kann. Allerdings wurde auch darauf hingewiesen, dass dies im Widerspruch zur Theorie der Porendiffusion steht, welche bei dominanter Knudsen-Diffusion (also feinporiger Struktur) einen degressiven Verlauf des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur bedeuten würde. Dieser scheinbare

Widerspruch konnte erst durch nähere Untersuchung der tatsächlichen Diffusionseigenschaften des Tonmaterials in Artikel 2 (Abschnitt 5.3, S. 58) sowie durch Entwicklung eines durchgängigen globalen Reaktionsmodells in Artikel 3 (Abschnitt 5.7, S. 67) geklärt werden.

### 5.2.1 Experimenteller Nachweis eines Konzentrationsgradienten

Die Modellvoraussetzung für das USCM ist die Annahme eines Diffusions-limitierten Stofftransports mit der Konsequenz eines starken Konzentrationsgradienten innerhalb der Probe im Verlauf der Probenkonversion. In Abbildung 32 ist eine getrennte Analyse von Kern- und Außenschalenmaterial von teilgebrannten Proben nach der beschriebenen Methode der C-Gehaltsbestimmung (Abschnitt 4.3, S. 51) dargestellt. Diese Analyse aus Artikel 1 zeigte die starke Konzentrationsverteilung des organischen Kohlenstoffs und bestätigte damit die Modellannahme, wobei die Konzentrationsgradienten innerhalb der Proben mit der Abbrandtemperatur stieg. Dies deutete auf eine kontinuierliche Verschiebung des Reaktionsregimes von chemischer Limitierung bei niedrigen Temperaturen zu Stofftransportlimitierung bei hohen Temperaturen hin.

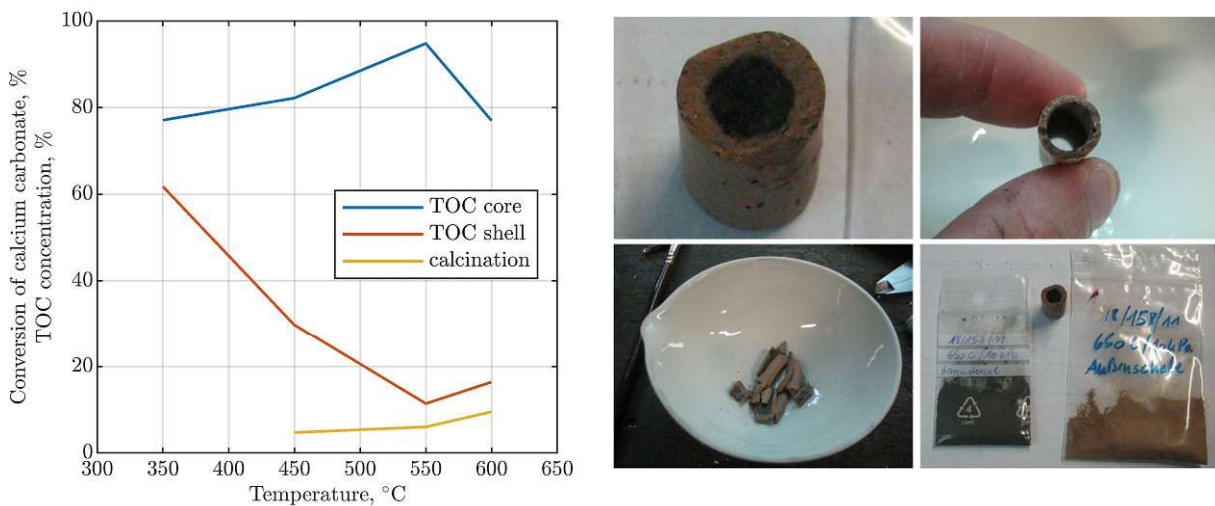


Abbildung 32: links: TOC-Bestimmung von teilgebrannten Proben durch mechanische Auftrennung von Kern- und Außenschalenmaterial; entnommen aus (3); rechts: Auftrennung der Probe durch Ausbohren.

### 5.2.2 Einfluss der spezifischen Oberfläche auf prä-exponentiellen Faktor

In einem Konferenzbeitrag wurde die USCM-Methode noch erweitert und der Einfluss der Menge an organischer Substanz in der Tonmatrix auf die Ergebnisse der kinetischen Parameter untersucht. Während die Ergebnisse für die Parameter des effektiven Diffusionskoeffizienten uneindeutig waren, konnte für die chemische Reaktivität (nach Arrhenius) eine klare Korrelation zwischen prä-exponentiellem Faktor und der Porosierungsmenge gezeigt werden. Gemäß der Definition des USCM entspricht der Fortschritt der Reaktionsfront pro Zeiteinheit innerhalb einer Diffusionsschicht der

Reaktionsrate (57). Damit ist die gemessene Reaktionsrate an die spezifische Oberfläche des festen Reaktanden in der porösen Schicht gekoppelt.

Abbildung 33 stellt eine Datenanalyse mittels Mixed-regime-Plot analog zu Abbildung 31 für unterschiedliche Porosierungsmengen dar (Menge an zugegebenen Porenformern). Dabei wurde angenommen, dass die Aktivierungsenergie unabhängig von der Porosierungsmenge war, was sich in Abbildung 33a in der Parallelität der Regressionsgeraden der unterschiedlichen Datensätze ausdrückt. Die resultierenden prä-exponentiellen Faktoren sind in Abbildung 33b über die Porosierungsmenge (*organic carbon*, *orgC*) aufgetragen. Der Zusammenhang ist näherungsweise linear, d.h. der prä-exponentielle Faktor  $k_0$  wurde als näherungsweise proportional zur Porosierungsmenge bzw. zur spezifischen Oberfläche des festen Reaktanden in der inerten Matrix gezeigt. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass die Oxidationsreaktion an den Brennstoff-Partikeln mit der spezifischen Oberfläche limitiert ist und diese in die Werte der effektiv gemessenen prä-exponentiellen Faktoren eingeht.

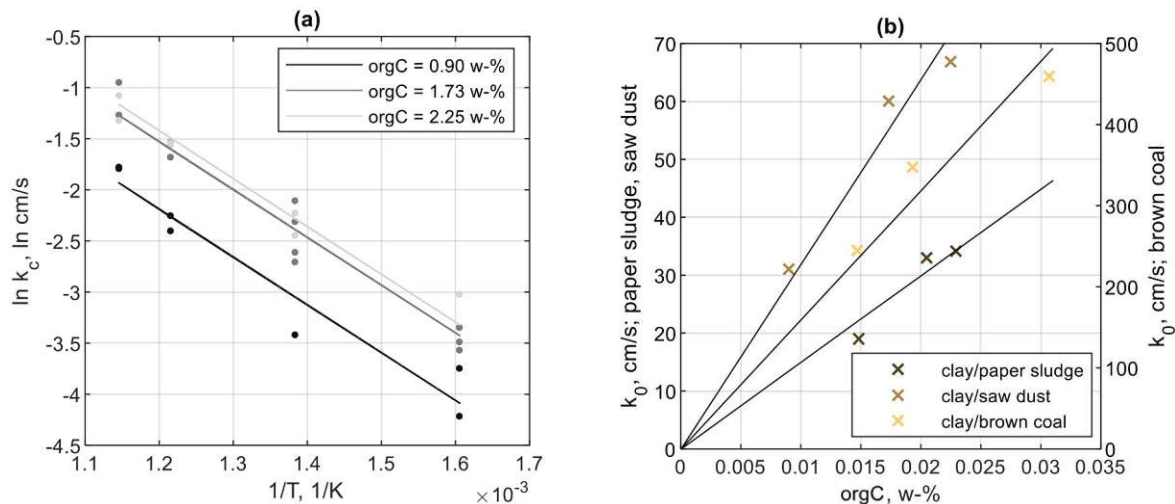


Abbildung 33: (a) Arrhenius-Plot der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{c, \text{char}}$  für die Koksfraktion der organischen Substanz für verschiedene Porosierungsmengen (*organic carbon*, *orgC*) am Beispiel Sägespäne (*saw dust*); (b) Plot von  $k_0$  vs. TOC aller untersuchten Probengruppen.

### 5.3 Experimentelle Bestimmung der Diffusivität

Wie bereits erläutert, spielt die Diffusion bei heterogenen Reaktionen in porösen reaktiven Körpern eine wichtige Rolle. Um solche Reaktionsmodelle adäquat zu parametrisieren, ist die Kenntnis von effektiven Diffusionskoeffizienten von großer Bedeutung. Es liegen dafür einige empirische Ansätze vor, wie aber auch bei der Bestimmung von chemischen Reaktivitätsparametern ist es sehr schwierig bis unmöglich, Diffusionskoeffizienten für ein gegebenes System theoretisch vorherzusagen. Mit der Anwendung des USCM wurde ein effektiver Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in der Tonmatrix gemeinsam mit der chemischen Reaktivität bestimmt. Da die Ergebnisse relativ weit von Werten abwichen, die durch empirische Modellansätze zu erwarten waren, wurde experimentell eine Trennung der Effekte vorgenommen. Diffusivitäten von Tonproben wurden über einen großen Temperaturbereich

hinweg nach dem Messprinzip von Wicke-Kallenbach bestimmt. Die Messdaten wurden schließlich mit dem *mean transport-pore model* gefittet und damit Temperatur- und Spezies-unabhängige Diffusivitäts- und Permeabilitätskoeffizienten  $\psi$  und  $K$  erhalten. Auffällig war dabei die präzise Wiedergabe des Gesetzes von Graham, wonach das Verhältnis der spezifischen molaren Diffusionsströme zweier Gasspezies umgekehrt proportional zur Wurzel des Molmassen-Verhältnisses ist ( $N_1/N_2 = (M_2/M_1)^{1/2}$ ). Dies drückt sich in Abbildung 34a für den Temperaturbereich bis etwa 450 °C in einem etwas kleineren Diffusionsstrom von CO<sub>2</sub> gegenüber O<sub>2</sub> aus. Ab 450 °C wurde ein starker Anstieg der CO<sub>2</sub>-Diffusion detektiert, welcher durchgehend im gesamten Datensatz und auch für zwei unterschiedliche Tonproben wiederholbar war. Dieser Effekt wurde in Artikel 2 in Zusammenhang mit einer Form von Oberflächendiffusion diskutiert, konnte jedoch nicht abschließend erklärt werden. In Abbildung 34b ist der Anstieg der Diffusivität durch Ausbrand der Tonproben, d.h. durch den Anstieg der Porosität, dargestellt. Für eine kalkreiche Probe („sample A“) war ein Anstieg etwa um das Dreifache zu beobachten, während bei einer kalkarmen Probe („sample B“) der Anstieg kleiner war. Dieser Unterschied ist mit der feinporigen Struktur zu erklären, welche durch die Kalzination des Kalkanteils in Probe A verbunden ist.

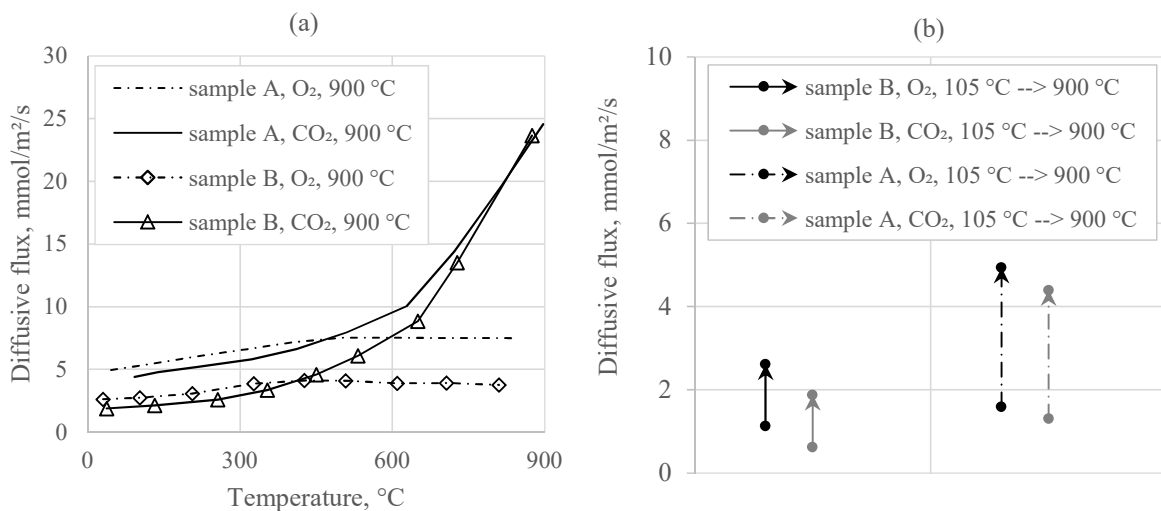


Abbildung 34: a) Vergleich der O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Diffusivität zweier verschiedener bei 900 °C ausgebrannter Tonproben über die Temperatur (Sample A entspricht dem Ton aus Tabelle 2 bzw. Abbildung 6; b) Vergleich der O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Diffusivität (20 °C) der rohen (getrockneten) Probe im Vergleich zur ausgebrannten Probe.

Die Ergebnisse der Diffusions- und Permeabilitätsmessungen wurden in Artikel 2 umfassend dargestellt und diskutiert. Porendiffusion wurde als von Gasphasen- und der Knudsendiffusion beeinflusst festgestellt. Mithilfe des *mean transport-pore model* war es möglich, die Messdaten über den gesamten Temperaturbereich hinweg in einem geschlossenen Modell darzustellen, welches auf die Gasphasen- und Knudsen-Diffusion zurückgeführt werden kann und somit eine Temperaturabhängigkeit des Modells herstellt, während die gewonnenen Parameter  $\psi$  und  $\langle r \rangle$  Spezies-unabhängig sind (s. Artikel

2). Nach dem *mean transport-pore model* gilt für den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{i,e}$  der Spezies  $i$ :

$$D_{i,e} = \left( \frac{1}{\psi \langle r \rangle K_i} + \frac{1 - \alpha_{ij} y_i}{\psi D_{ij}^m} \right)^{-1} = \left( \frac{1}{D_{i,e}^K} + \frac{1 - \alpha_{ij} y_i}{D_{ij,e}^m} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 53}$$

$D_{i,e}^K$  ist hierbei der effektive Knudsen-Diffusionskoeffizient der Spezies  $i$  und  $D_{ij,e}^m$  der effektive molekulare Diffusionskoeffizient des Gaspaars  $ij$ . In beide effektiven Koeffizienten geht die Charakteristik  $\psi$  ein; diese wurde für den Referenzton in einem Größenbereich von  $\psi = 0,012 - 0,056$  bestimmt (4). Damit liegen die effektiven Diffusionskoeffizienten um zumindest zwei Größenordnungen niedriger als die binäre Gasphasendiffusion. Der Faktor  $\alpha_{ij} = 1 - (M_i/M_j)^{1/2}$  steht für die nicht-äquimolare Gegenstrom-Diffusion in porösen Körpern nach dem Gesetz von Graham und  $y_i$  ist der Molenbruch von  $i$  (4). Da Gasphasen- und Knudsendiffusion eine moderate Temperaturabhängigkeit aufweisen, gilt dies auch für die Porendiffusion im Allgemeinen (mögliche Oberflächen-Diffusionseffekte, wie hier im Fall von  $\text{CO}_2$ , ausgenommen). Eine starke Komponente einer steigenden Diffusivität mit der Temperatur konnte jedoch mit der sich entwickelnden Porosität festgestellt werden. Proben mit höherer Porosität zeigten ein höheres Diffusionsvermögen. Während der Konversion eines Feststoffs mit Porositätserhöhung kommt es so zu einem starken Anstieg der Diffusivität, die jedoch nicht allein mit den Transporteigenschaften des Materials, sondern auch mit dem Transport-offenen Querschnittsanteil innerhalb des Materials zusammenhängt.

#### 5.4 Thermogravimetrische Untersuchungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der Oxidation der untersuchten organischen Substanz mittels direkter Modell-Fitting-Methode (Abschnitt 3.6.2, S. 36) unter Verwendung von TGA-Daten ermittelt. In Abbildung 35 ist das Ergebnis des Modellfits nach Gl. 54 zu sehen. Als Fitting-Daten wurden die Reaktionsraten herangezogen. Abbildung 35a zeigt experimentelle und Modell-Kurven, wobei die Übereinstimmung nicht besonders hoch erscheint. In Abbildung 35c sind die resultierenden experimentellen und berechneten Umsatzkurven zu sehen, die allerdings eine relativ gute Übereinstimmung zeigen. Das generisch gehaltene Modell mit zwei Reaktionsstufen wurde daher als hinreichend für die Implementierung in ein übergeordnetes Reaktionsmodell eingestuft.

$$\begin{aligned} \frac{dX_A}{dt} = & \zeta_{A1} \left( k_{0,A1} e^{-\frac{E_{a,A1}}{RT}} \left( \frac{c_{O_2}}{c_{tot}} \right)^{n_{A1}} (1 - X_{A1})^{\alpha_{A1}} \right) \\ & + (1 - \zeta_{A1}) \left( k_{0,A2} e^{-\frac{E_{a,A2}}{RT}} \left( \frac{c_{O_2}}{c_{tot}} \right)^{n_{A2}} (1 - X_{A2})^{\alpha_{A2}} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 54}$$

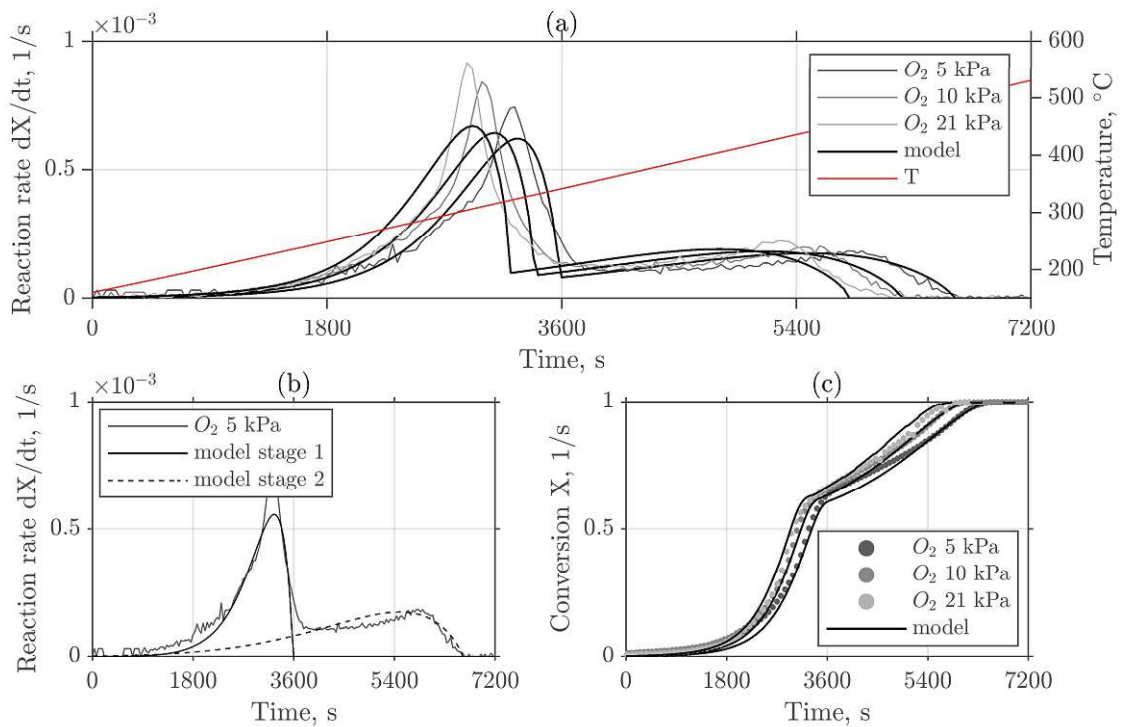


Abbildung 35: Modell-Fit von thermogravimetrischen Daten der Oxidation von organischer Substanz bei verschiedenen  $O_2$ -Partialdrücken. Es wurde ein zweistufiges Reaktionsmodell nach Gl. 54 angenommen: a) Experimentelle Daten (grau) mit Modellkurven (schwarz); b) Messdaten mit den zwei Modellstufen; c) experimentelle Daten und Modellkurven für die Umsatzverläufe.

## 5.5 Anwendungen des integrierten Reaktionsmodells

In Artikel 3 wurde das entwickelte integrierte Reaktionsmodell (Abschnitt 3.4.2, S.27) umfassend dargestellt. Der Vergleich von Simulationsläufen mit Validierungsdaten, die mittels Abbrandversuchen im WS-Reaktor gewonnen worden waren, konnte zeigen, dass das Modell nach leichten Anpassungen eine hohe Prädiktionsqualität aufwies. Eine Sensitivitätsanalyse zeigte die Auswirkungen von Parametervariationen auf die Modellergebnisse.

### 5.5.1 Dimensionslose Kennzahlen

Abbildung 36 zeigt Verläufe der in Abschnitt 3.12 (S. 44) beschriebenen Kennzahlen über die Temperatur für die Simulation eines Ziegelbrandes nach dem integrierten Reaktionsmodell. Die Péclet-Zahl zur Beurteilung des konvektiven gegenüber dem diffusiven Stofftransport ist für den Fall des Ziegelbrands offenbar relativ niedrig (Abbildung 36a) und in der Größenordnung von  $O(10^{-2})$ . Nur am Ende des Konversionsverlaufs, ab etwa 800 °C, erhöht sich  $Pe$  auf  $\sim 0,1$ , da es in diesem Temperaturbereich durch die Kalzination zu einer starken  $CO_2$ -Freisetzung kommt, welche den Anteil des konvektiven Stofftransports erhöht. In Abbildung 36b sind die Verläufe der Damköhler-Zahlen für die organischen Spezies A1 und A2 sowie für die Karbonate (Spezies B) aufgetragen, die die chemische

Reaktivität charakterisieren. Kurvenformen ergeben sich dabei aus der spezifischen Definition der Kennzahl, siehe hierzu Artikel 3. Jedenfalls werden für die Organik  $Da$ -Zahlen in den Größenordnungen  $O(10^2)$  bzw.  $O(10^1)$  erreicht, was eine Diffusions-Limitierung der Reaktion anzeigt. Bei der Kalzination war  $Da = O(1)$ , somit im gemischt-limitierten Bereich (Stofftransport vs. chemische Kinetik). Die Biot-Zahlen des Stoff- und Wärmetransports (Abbildung 36c) charakterisieren den Übergang zwischen der Gasströmung und dem Festkörper. Die  $Bi$ -Zahl des Wärmeübergangs war relativ klein ( $Bi_T = O(10^{-2})$ ), was eine Wärmeübergangslimitierung mit der Grenzschicht anzeigt und kleine Temperaturgradienten im Tonkörper impliziert. Für die Biot-Zahl des Stoffübergangs ( $Bi_m = O(10^1)$ ) verhielt es sich umgekehrt, da die Diffusion in der porösen Schicht im Vergleich zum Grenzschicht-Übergang sehr langsam war.

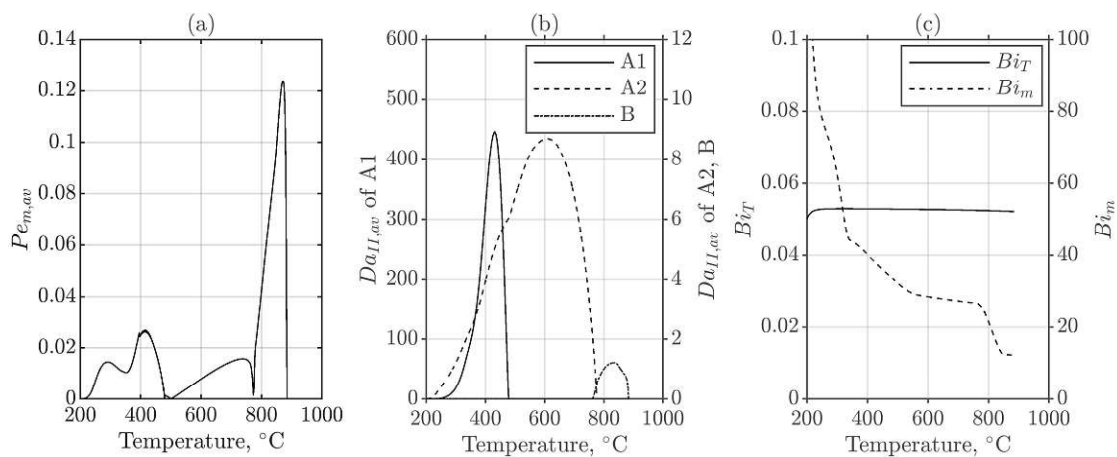


Abbildung 36: Peclét-, Damköhler- und Biot-Zahlen aus Simulationen des Ziegelbrands. a)  $Pe$ -Zahl über Temperatur; b)  $Da_{II,av}$ -Zahl; A1 und A2: Abbrand von organischen Bestandteilen (Holz-Sägespäne); B: Kalzination von Karbonaten. c)  $Bi_T$ : Biot-Zahl des Wärmeübergangs;  $Bi_m$ : Biot-Zahl des Stoffübergangs.

### 5.5.2 Parametervariationen: Anfangskonzentration und spezifische Oberfläche

In Abbildung 37 sind die Verläufe von Feststoff-Konzentrationen im porösen Tonkörper (organische Substanz in Ton) dargestellt, die nach dem integrierten Reaktionsmodell berechnet wurden. Die Kurvenscharen stellen die Konzentrationsverläufe über die Raumrichtung dar. Die drei Reihen von Kurvenplots zeigen Berechnungsläufe bei unterschiedlichen Konzentrationen: Oben mit einer gewählten Anfangskonzentration  $c_{0,A}$ , im Vergleich dazu in der Mitte mit  $0,33 \cdot c_{0,A}$  und unten mit  $0,1 \cdot c_{0,A}$ . Wie aus der Definition der Damköhler-Zahl in Gl. 48 (S. 45) hervorgeht, beeinflusst dieser Parameter wie viele andere den Reaktionsverlauf. Der Vergleich zeigt beispielhaft, wie der Einfluss verschiedener Parameter auf das Reaktionsverhalten analysiert werden kann. Im gegenständlichen Fall sind die Spezies A1 und A2 (bzw. zusammengefasst Spezies A) während dem Reaktionsverlauf umso stärker verteilt (steile Kurven), je höher die Anfangskonzentration war. Analog dazu können in Abbildung 38 die Konzentrationsgradienten im Querschnitt des festen Körpers über die Konversionszeit bzw. die Temperatur beobachtet werden. Das Reaktionsgeschehen in Abhängigkeit der

Anfangskonzentration bzw. der Damköhler-Zahl ist gut zu erkennen: Während bei der Anfangskonzentration  $c_{0,A}$  (hohe  $Da$ -Zahl) eine relativ starke Konzentrationstönung über den Querschnitt auftritt (Diffusions-Limitierung), ist diese bei kleineren Anfangskonzentrationen (kleinere  $Da$ -Zahlen) schwächer, bzw. liegt im Fall  $0,1 \cdot c_{0,A}$  praktisch homogene Verteilung über die gesamte Reaktionszeit hinweg vor (kinetische Limitierung).

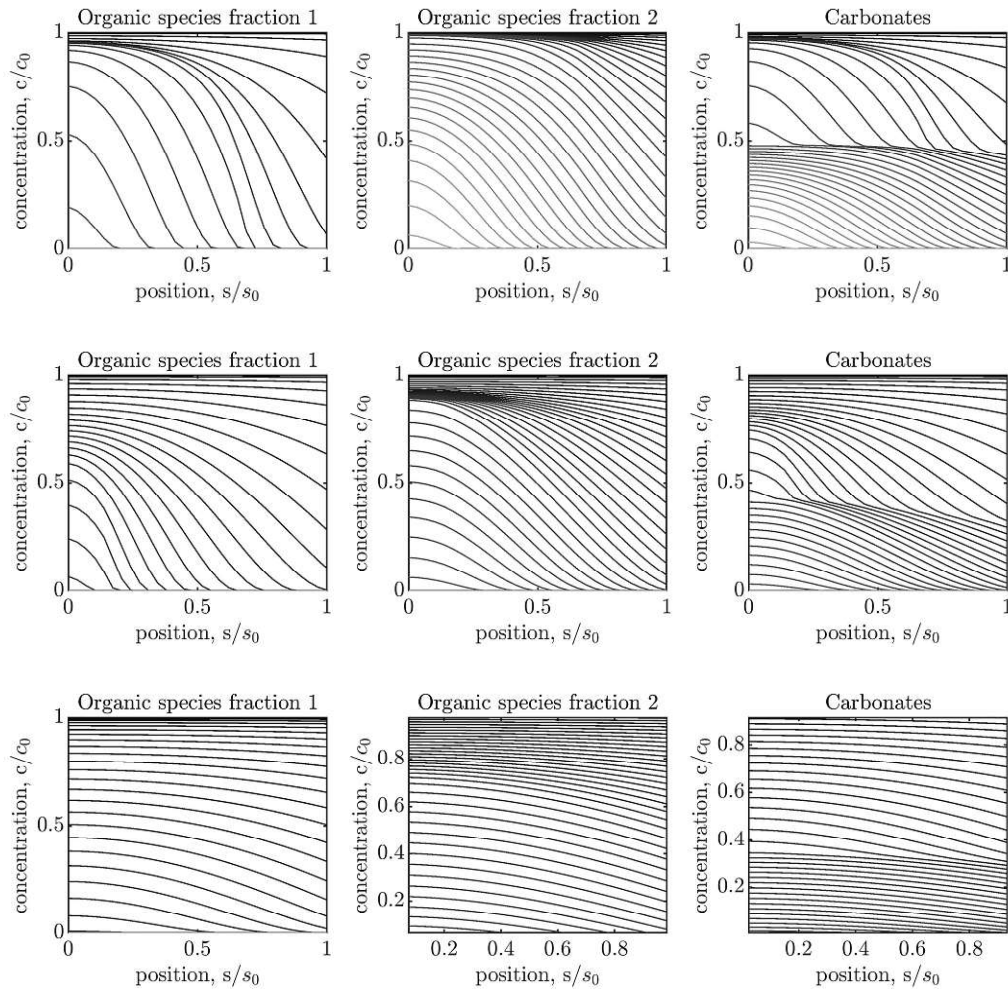


Abbildung 37: Konzentrationsverläufe der organischen Substanz über die Schichtdicke beim Abbrand einer Tonprobe in Abhängigkeit der Anfangskonzentration; oben:  $c_{0,A}$ ; Mitte:  $0,33 \cdot c_{0,A}$ ; unten:  $0,1 \cdot c_{0,A}$ .

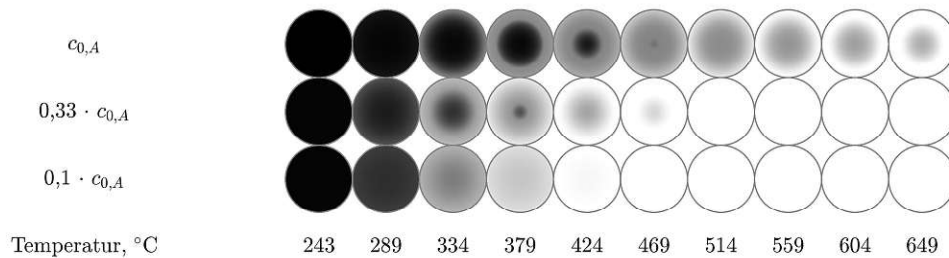


Abbildung 38: Entwicklung der Konzentrationsverläufe der organischen Substanz A über den Reaktionsfortschritt (bzw. Temperatur) bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen des festen Reaktanden.



Wie in Abschnitt 5.2.2 (S. 57) gezeigt wurde, kann der Einfluss der spezifischen Oberfläche der organischen Substanz auf die chemische Reaktivität als proportional mit dem prä-exponentiellen Faktor angenommen werden. Auf Grundlage dieser Annahme wurde eine Analyse des Reaktionsverlaufs in Abhängigkeit von einem Mahlgrad definiert, ausgehend von einer bekannten Körnung (*grains*) der organischen Substanz, zu sehen in Abbildung 39. Die Analyse zeigt, dass eine Mahlung der organischen Substanz vor Zugabe zur Rohmischung signifikanten Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. Eine Zerkleinerung der Brennstoff-Partikeln erzeugt eine höhere spezifische Oberfläche und damit eine größere makroskopische Reaktivität, wodurch sich der Reaktionsverlauf in niedrigere Temperaturbereiche verschiebt.

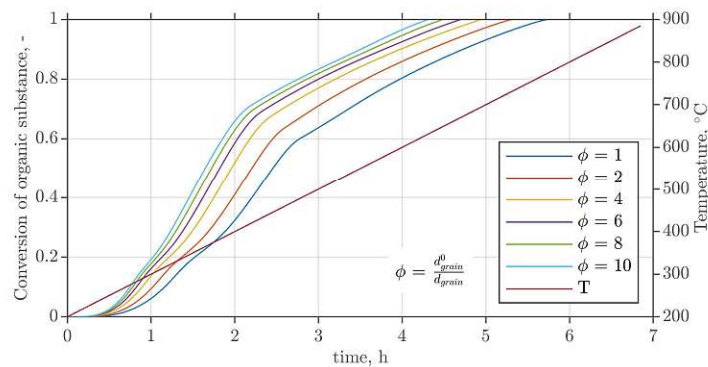


Abbildung 39: Einfluss der Partikelkörnung (*grains*) der organischen Substanz in der Tonmatrix auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Annahme: chemische Reaktivität proportional zur spezifischen Oberfläche).

Die beiden hier vorgestellten Beispiele demonstrieren, wie das integrierte Reaktionsmodell technologische Änderungen im Brennprozess abbilden kann. Eine Reihe weiterer Analysen mit unterschiedlichen Parametervariationen sind in Artikel 3 zu finden.

## 5.6 Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung

Kinetische Parameter wurden in der vorliegenden Arbeit mit verschiedenen Methoden bestimmt. Diese waren dabei hinsichtlich Auswertungsmethode, Temperatur-Profil und Probenaufbereitung sehr unterschiedlich. Tabelle 7 zeigt einen Vergleich der erhaltenen Parameter Aktivierungsenergie  $E_a$  (Temperaturabhängigkeit) und Reaktionsordnung  $n$  (Abhängigkeit  $O_2$ -Partialdruck). Für die zweite organische Fraktion (Koksabbrand) ist eine gute Übereinstimmung der effektiv gemessenen Aktivierungsenergien festzustellen. Für drei verschiedene Methoden ergibt sich ein Wertebereich von 39,0 – 45,9 kJ/mol. Wie in Artikel 1 gezeigt wurde, schwanken Literaturangaben für die Aktivierungsenergie von Festbrennstoffen oftmals in einem erheblich größeren Bereich. Beim USCM wurde eine Reaktionsordnung  $n = 1$  implizit angenommen, die NPK-Methode mit  $n = 1$  beruhte auf der Auswertung von Tonkörper-Abbrandversuchen. Aufgrund des vorrangig Diffusions-limitierten Reaktionsverlaufs ist anzunehmen, dass dabei die Reaktionsordnung vor allem von diesem limitierenden

Schritt, d.h. von der Diffusion mit einer Partialdruck-Abhängigkeit von der Ordnung 1 (Fick'sches Gesetz, Gl. 41, S. 41), determiniert war. Im Vergleich dazu weicht das Ergebnis des TGA-Fits mit  $n = 0,34$  stark davon ab. Allerdings konnten das integrierte Reaktionsmodell in Artikel 3 mit dieser Reaktionsordnung nicht zufriedenstellend validiert werden, weshalb die Reaktionsordnung mit  $n = 1$  festgelegt wurde. Möglicherweise wurde die Reaktionsordnung aus den TGA-Daten nicht korrekt abgeleitet. Der tatsächliche  $O_2$ -Partialdruck könnte bei den Versuchen aufgrund der Gegebenheiten bei thermogravimetrischen Analysen (Probe in einem Tiegel liegend) nicht mit dem nominellen Partialdruck übereingestimmt haben.

Unterschiede zeigen sich auch bei den Ergebnissen für die Entgasungsphase (flüchtige Bestandteile). Mit der NPK-Methode wurden für die Aktivierungsenergie ein vergleichsweise niedriger Wert von 36,0 kJ/mol gefunden, der nicht im Einklang mit den Ergebnissen der beiden Modell-Fits mit 82,1 kJ/mol (in Tonkörper) und 114 kJ/mol (pur mit TGA) steht. Aufgrund der Aufheizphase bei den quasi-isothermen Versuchen und damit einer undefinierten Temperatur im Probenkörper konnte die Temperaturabhängigkeit der Entgasungsphase bei den quasi-isothermen Versuchen nicht valide abgeleitet werden. Im Gegensatz dazu, steht die vom  $O_2$ -Partialdruck praktisch unabhängige Reaktion (vgl. Abbildung 29), d.h.  $n = 0$ , im Einklang mit der Vorstellung der Festbrennstoff-Entgasung als einem rein temperaturgesteuerten Prozess. Die davon abweichenden Reaktionsordnungen bei den vergleichsweise niedrigen Heizraten der nicht-isothermen Versuche zeigten wesentlich stärkere  $O_2$ -Partialdruck-Abhängigkeiten, mit  $n = 0,73$  für die Festkörper-Versuche und  $n = 0,48$  für TGA. Dies scheint zu belegen, dass die  $O_2$ -Abhängigkeit der Entgasungsphase stark vom Temperaturprofil abhängig ist, unter dem diese stattfindet. Bei hohen Aufheizraten, d.h. wenn eine Brennstoffprobe in einen vorgeheizten Brennraum eingebracht wird, ist die Entgasungsreaktion temperaturgesteuert. Bei kleinen Heizraten, wie beispielsweise beim Ziegelbrand in einem Tunnelofen, ist die  $O_2$ -Abhängigkeit nicht nur beim Koksabbbrand, sondern auch in der ersten Reaktionsphase signifikant.

Tabelle 7: Vergleich von Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung von Holz-Sägespänen nach unterschiedlichen Methoden.

Auswertungsmethode	Messprinzip	Temperaturprofil	Heizrate, K/h	Entgasung		Koksabbbrand	
				$E_a$ , kJ/mol	$n$	$E_a$ , kJ/mol	$n$
NPK (Konferenz 1)	in Tonkörper (WS-Reaktor)	quasi-isotherm	$\gg / 0$	36,0	0	42,4	1
USCM (Artikel 1)	in Tonkörper (WS-Reaktor)	quasi-isotherm	$\gg / 0$	-	-	39,8	1*
USCM erweitert (Konferenz 2)	in Tonkörper (WS-Reaktor)	quasi-isotherm	$\gg / 0$	-	-	39,0	1*
Modell-Fit (Konferenz 2)	in Tonkörper (WS-Reaktor)	nicht-isotherm	100	82,1	0,73	-	-
Modell-Fit (Artikel 3)	pur (TGA)	nicht-isotherm	200	114	0,48	45,9	0,34

\* implizite Annahme

In Artikel 3 konnte mittels des integrierten Reaktionsmodells gezeigt werden, dass bei Verwendung von Gl. 54 (S. 60) als kinetischem Sub-Modell Validierungsdaten von nicht-isothermen Abbrandversuchen nach Anpassung der Reaktionsordnungen ( $n_{A1}$  und  $n_{A2}$ ) relativ gut abgebildet werden. Dies mag naheliegend erscheinen, da die kinetischen Daten ebenso auf der nicht-isothermen Messmethode beruht. Abbildung 40 zeigt experimentelle Daten und Modellrechnungen nach Artikel 3 bzw. Abschnitt 3.4.2 (S. 27), wiederum beruhend auf dem kinetischen Modell aus Gl. 54. In diesem Fall handelt es sich bei den Messkurven um quasi-isotherme Versuche, d.h. die Aufheizraten waren durch Injektion der Probe in den vorgeheizten WS-Reaktor sehr hoch und die Temperatur der Probe nach Erreichen der Betttemperatur konstant. Die Aufheizung wurde in der Modellrechnung berücksichtigt. Die Modellprädiktion zeigt, dass das Modell auch in diesem Fall (neben den in Artikel 3 präsentierten Validierungen) insbesondere bei niedriger Temperatur (350 °C) relativ gute Ergebnisse liefert. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass die Kinetik der organischen Substanz im Modell im Wesentlichen richtig abgebildet wurde. Abbildung 40 illustriert auch deutlich die systematische Abweichung der Simulationen von den Messwerten bei höheren Temperaturen. Die Reaktionsphasen während der Aufheizung zeigen große Abweichungen, während jene nach der Durchwärmung der Probe (nach etwa 2 – 3 Minuten) vom Modell richtig wiedergegeben werden. Dies deutet darauf hin, dass bei den hohen Aufheizraten der quasi-isothermen Versuche eine starke thermische Zersetzung der organischen Substanz stattfand, die bei langsamer Aufheizung nicht zu beobachten war. Es lässt sich wiederum ableiten, dass bei niedrigen Aufheizraten die oxidative Zersetzung gegenüber der rein thermischen dominiert, während bei hohen Aufheizraten in Bezug auf die flüchtigen Bestandteile eine ebenso große  $O_2$ -Abhängigkeit der Reaktion wie beim Koksabbrand besteht.

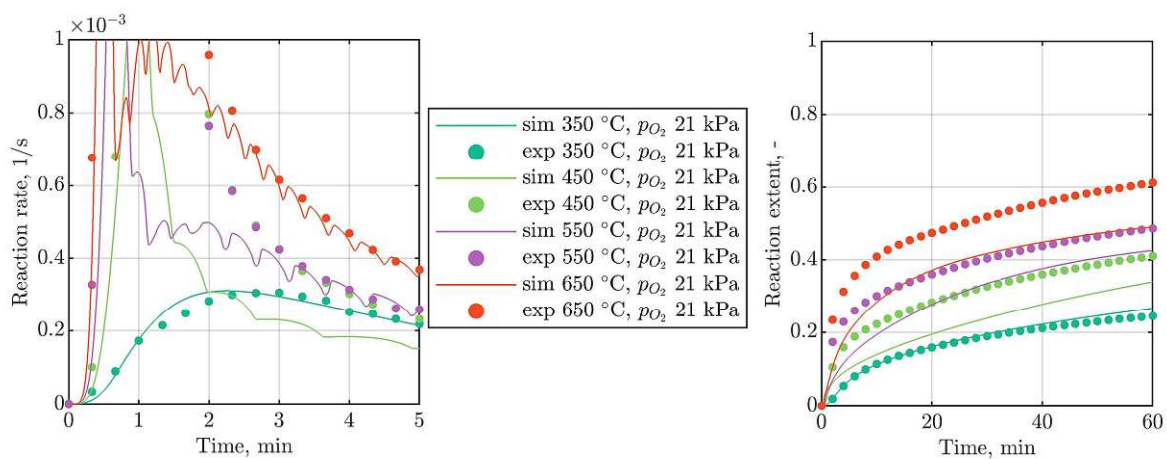


Abbildung 40: Vergleich von quasi-isothermen Abbrandversuchen mit Modellprädiktionen nach dem integrierten Reaktionsmodell.

## 5.7 Vergleich der effektiven Diffusionskoeffizienten

In Artikel 2 wurden die Grundlagen der Porendiffusion eingehend diskutiert und dargestellt. Zur Modellierung von experimentellen Diffusionsdaten wurde das sogenannte *mean transport-pore model* verwendet. Die Modellanwendung auf experimentelle Daten von Diffusionsversuchen mittels einer Diffusionskammer (vgl. Abschnitt 4.2, S. 49) lieferte sehr zufriedenstellende Ergebnisse und brachte Klarheit zur Temperatur- und Porositätsabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von Tonproben. In Artikel 3 wurde ein integriertes Reaktionsmodell für einen porösen Tonkörper aufgestellt und das Modell hinsichtlich der Diffusionskoeffizienten mit den Ergebnissen der experimentellen Modellbildung aus Artikel 2 parametrisiert. Um Validierungsdaten vollständig nachbilden zu können, musste der Diffusionskoeffizient mit dem Faktor 0,5 korrigiert werden.

Das Ergebnis der experimentellen Modellbildung aus Artikel 1 lautete (Arrhenius-Ansatz nach Datenfits mit dem *unreacted shrinking core model*, in  $\text{cm}^2/\text{s}$ ):

$$D_e = 1.58e^{-\frac{35000}{RT}} \quad \text{Gl. 55}$$

Abbildung 41 zeigt den Vergleich der Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl. 53 (S. 60) und Gl. 55 bzw. nach Einführung eines Korrekturfaktors in Artikel 3. Es zeigt sich, dass die beiden experimentellen Ansätze (Abbrandversuche mit *shrinking core model* und Diffusionskammer mit *mean transport-pore model*) immerhin zu Ergebnissen führten, die in derselben Größenordnung liegen und eine ähnliche (progressive) Temperaturabhängigkeit aufweisen. Es ist bemerkenswert, dass gerade die im globalen Reaktionsmodell von Artikel 3 notwendig gewordene Korrektur des Diffusionsmodells die beiden Modelle fast vollständig miteinander in Einklang bringt. Während sich die Ergebnisse der beiden Modelle nach Gl. 53 und Gl. 55 etwa um den Faktor 2 (bzw. 0,5) unterscheiden, ist nach der Korrektur eine fast vollständige Überdeckung der Verläufe gegeben (vgl. Abbildung 41). Es ist dabei wichtig zu betonen, dass die Korrektur nicht aufgrund dieses Vergleichs eingeführt wurde, sondern weil eine Validierung des globalen Reaktionsmodells in Artikel 3, welches das Diffusionsmodell nach Gl. 53 beinhaltet, dies notwendig machte.

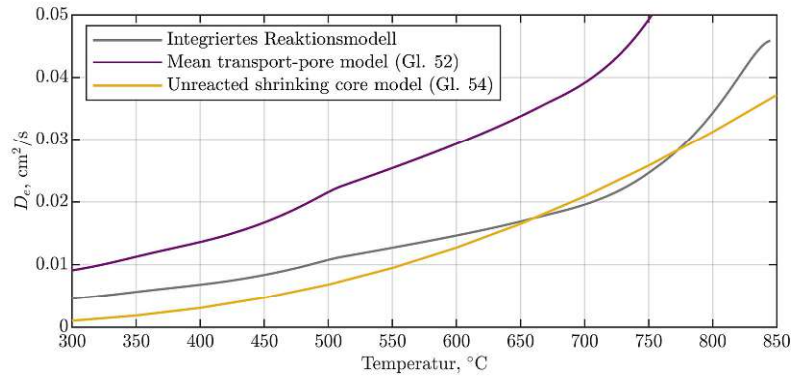


Abbildung 41: Vergleich effektiver Diffusionskoeffizienten verschiedener empirischer Ansätze.

Es erscheint damit gerechtfertigt anzunehmen, dass die Ergebnisse der beiden Ansätze zur Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten im Wesentlichen valide waren. Es bleibt offen, warum die Diffusion in der reagierenden Tonprobe (Abbrandversuche) offenbar etwas langsamer verlief als bei den Diffusionsversuchen. Möglicherweise tritt durch die Gegenstromdiffusion und –konvektion in der Tonmatrix von abbrennenden Tonproben eine gewisse Hemmung für den Stofftransport von außen nach innen auf. Generell lässt sich aber ableiten, dass (i) die scheinbare progressive Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten in erster Linie durch eine steigende Porosität während der Konversion von porösen Körpern bedingt wird und (ii) dass der diffusive Stofftransport in porösen Körpern mitunter mehrere Größenordnungen langsamer als in der Gasphase ist.

## 6 Conclusio

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden umfassende Untersuchungen zur chemischen Kinetik im Kontext der heterogenen Reaktion des Tonziegelbrands durchgeführt. Diese betrafen insbesondere das Reaktionsverhalten der Kohlenstoff-haltigen Bestandteile Organik und Karbonate. Die wissenschaftliche Arbeit erfolgte in zwei Stufen: einem stark empirisch geprägten Ansatz mit Anwendung der *nonparametric kinetics* – Methode und des *unreacted shrinking core model* und einem theoretisch fundierten, jedoch aufwändigeren Ansatz mit Lösung der relevanten Differentialgleichungen und Parametrisierung des Modells mittels eigens bestimmter Stoffgrößen. Die wichtigsten Lektionen aus dem ersten Arbeitsansatz betrafen zunächst eine kohärente Beschreibung der wichtigsten Stoffgrößen wie Konzentrationen, Dichte, Porosität. Diese wurden aus den Ansätzen der traditionellen Ziegeleitechnik in eine wissenschaftliche Form übertragen, um eine kohärente mathematische Behandlung zu ermöglichen. Der empirische Ansatz zeigte, dass es sich bei der thermischen Konversion von Tonziegeln um einen vorrangig Diffusions-limitierten Prozess handelt. Diese Conclusio aus der ersten Publikation konnte durch Anwendung der Fundamentallösung (Massen- und Energiebilanz in Form von Diffusions- und Wärmeleitungsgleichung) nochmals gezeigt werden. Aufseiten der chemischen Reaktionskinetik war zu beobachten, dass die Oxidation biogener organischer Substanz bei den stark verlangsamten Transportbedingungen im Ziegel stark vom Sauerstoffangebot abhängig ist. Die sonst von der Vergasung bzw. Verbrennung von holzartigen Stoffen bekannte vorrangig thermisch bedingte Entgasung (flüchtige Bestandteile) kommt daher nicht in derselben Form zum Tragen und wird einerseits durch die vergleichsweise niedrigen Heizraten, andererseits durch den langsamen Stofftransport, behindert. Die O<sub>2</sub>-Abhängigkeit der ersten organischen Fraktion, im Allgemeinen mit den flüchtigen Bestandteilen assoziiert, wurde ebenso als von der Ordnung  $\neq 0$  bestimmt wie die der zweiten Fraktion, die dem Koksabbrand entspricht. Weiterhin wurde im Rahmen der Dissertation die Diffusion in porösen Körpern untersucht und gezeigt, dass diese im Fall von Tonziegeln um mehrere Größenordnungen langsamer verläuft als in der Gasphase, was häufigen Annahmen in der Literatur widerspricht. Insbesondere wurden mit zwei verschiedenen Methoden annähernd gleiche Werte für temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten gefunden. Die hier präsentierten Erkenntnisse tragen zu einem besseren Verständnis des hochkomplexen Brennprozesses in der Ziegelproduktion bei und schaffen eine Grundlage für den Entwurf von verbesserten Produktionsabläufen, um den Energiebedarf signifikant zu senken.



## 7 Ausblick

In Artikel 3 wurden Analysen von realen Brennprozessen und Modellsimulationen bei unterschiedlichen Prozessbedingungen präsentiert. Aus den Resultaten dieser Arbeit lassen sich folgende Empfehlungen für den praktischen Ziegelbrand ableiten:

- Der Ziegelbrand sollte konzeptuell nicht als ein reiner thermischer oder Wärmeübergangsprozess, sondern stärker wie ein Verbrennungsprozess behandelt werden. Wie auch bei Verbrennungsprozessen sollte für eine homogene Prozessführung der Wärme- und Stoffübergang optimiert werden. Die häufig sehr dichte Setzung der Rohziegel zu Stapeln, welche durch den Brennofen transportiert werden, sind daher als problematisch anzusehen. Durch hinreichende Gasaustauschraten in der gesamten den einzelnen Ziegel umgebenden Gasphase (etwa analog des 3T-Kriteriums der Verbrennung *time-temperature-turbulence*; (26), S. 465) könnten Konversionszeiten verkürzt und Produktionsfehler vermieden werden. Eine gezieltere Regelung des O<sub>2</sub>-Bedarfs könnte zu einer Verminderung der Rauchgasverluste beitragen. Dies wäre nur in Verbindung mit größerer Gasphasendurchmischung technisch umsetzbar, da sonst die Bedingungen für eine vollständige Konversion des Ziegels nicht mehr gegeben wären. Das heißt, ein niedrigerer O<sub>2</sub>-Partialdruck müsste durch höhere Gasgeschwindigkeiten ausgeglichen werden.
- Durch die Ziegelkühlung fällt ein nicht reduzierbarer Enthalpiestrom an, der im Prozess bestmöglich eingesetzt werden sollte. Der Kühlluftstrom wird in heutigen Produktionslinien bei Temperaturen weit unter der Brenntemperatur aus dem Ofen entnommen und im Trockneraggregat zur Trocknung der Rohziegel verwendet. Durch die Entnahme der Kühlluft für den Trockner wird ein Prinzip der kaskadischen Wärmenutzung realisiert, welches die zur Verfügung stehende Wärme auf dem jeweiligen Temperaturniveau nutzt. Im Prinzip wird also die Brennzone umgangen und die erwärmte Kühlluft weiter hinten im Prozess wieder eingespeist. Der Einspeisepunkt könnte jedoch auch näher an die Brennzone herangerückt werden, also in die Vorwärmzone des Ofens. Voraussetzung dafür wäre eine höhere Entnahmetemperatur der Kühlluft durch verbesserten Wärmeübergang in der Kühlzone.
- In der Idealvorstellung stellt ein Tunnelofen einen Wärmetauscher dar, bei dem die Wärme der gebrannten Ziegel in der Kühlzone vollständig auf die Kühlluft übergeht und in einem Gegenstromprinzip diese weiter hinten im Ofen auf Brenntemperatur aufheizt. Es wird dabei angesetzt, dass Ziegel und Luft etwa dieselbe spezifische Wärmekapazität aufweisen ( $\sim 1 \text{ kJ/kg/K}$ ). Bei einem Ziegel-/Luft-Verhältnis (der Massenströme) von etwa 1 sollte somit eine quasi vollständige Rückgewinnung der Wärme stattfinden. In der Praxis stellen jedoch der Wärmeübergang, und, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, auch der Stoffübergang, limitierende Schritte dar. Gelingt es, durch bessere Durchmischung die Ziegelkonversionszeiten zu



verkürzen, dann könnte in einem bestehenden Tunnelofen der Massendurchsatz erhöht und damit möglicherweise der spezifische Energiebedarf verringert werden.

Eine Absenkung des Luft-Ziegel-Verhältnisses hätte folgende Konsequenzen: Ausgehend von einer Luftzahl  $\lambda \approx 2$  ( $\text{O}_2$ -Gehalt im Rauchgas etwa 10 vol-%) könnte die Luftmenge in Richtung  $\lambda = 1$  abgesenkt werden. Aus den Modellsimulationen ist bekannt, dass die Oxidation der Tonorganik insbesondere bei höheren Temperaturen vollständig Diffusions-limitiert ist. Als Faustregel kann angenommen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit daher näherungsweise proportional zur  $\text{O}_2$ -Konzentration in der umgebenden Gasphase ist. Daher hätte eine Absenkung der Luftmenge zwei wichtige Implikationen: (i) Der  $\text{O}_2$ -Gehalt der Ofenatmosphäre wird insbesondere im hinteren Ofenabschnitt deutlich abgesenkt, was zu ungünstigeren Reaktionsverhältnissen sowohl in der Entgasungs- als auch in der Koksabbrandphase führen würde. Größere Mengen unvollständig oxidiertes gasförmiger Reaktionsprodukte könnten in den Abgaskanal gelangen. Ein höherer Gehalt des Abgases an Unverbranntem hätte möglicherweise noch keine negativen Auswirkungen, da die höheren Kohlenwasserstoffe in der RNV verwertet und deren Primärenergiebedarf um denselben Betrag sinken würde. Sicherheitstechnische Aspekte können hier nicht diskutiert werden, sind aber möglicherweise ebenso relevant. (ii) Die reduzierte Gasmenge im Ofen führt zu einer im Mittel niedrigeren Luftgeschwindigkeit, was wiederum die Austauschraten der Gas-Feststoff-Grenzflächen und den Wärmeübergang beeinflussen könnte. Erhöhte Durchmischungsraten durch geeignete technische Einrichtungen, z.B. durch Impulsbrenner, könnten die nötige Gasbewegung im Ofen dennoch herstellen. Insbesondere in der Brennzone sollte ein ausreichendes  $\text{O}_2$ -Angebot vorhanden sein, um die Produktqualität zu gewährleisten (vollständiger Ausbrand, Farbumschlag). Dies könnte einen  $\text{O}_2$ -Mangel in der Aufwärmzone, hervorgerufen durch die Absenkung der Gesamtluftmenge, reduzieren.

# Schlussworte

Nach Ansicht des Autors ist der Keramikbrand als eines der wohl ältesten von Menschen praktizierten technischen Verfahren in sich so bedeutsam, dass dies eine gründliche wissenschaftliche Untersuchung rechtfertigt. Gleichzeitig spielt die praktische, technisch-ökonomische Anwendung eine maßgebliche Rolle in der heutigen Wissenschaftsarbeit. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass in traditionellen Industriebranchen durchaus die Chance auf Effizienzsteigerungen besteht, was Energiebedarf bzw. Emissionen betrifft, auch wenn hier gewisse Grenzen, insbesondere ökonomischer Natur, gesetzt sind. Es zeigte sich, wie stark industrielle Prozesse noch von Kohlenstoff-basierten Energieträgern abhängig sind. Große Anstrengungen werden erforderlich sein, diese Abhängigkeiten zu reduzieren und schlussendlich zu beenden. Von der Beantwortung der Frage, wie diese technischen Probleme gelöst werden können, wird es unter anderem abhängen, ob in diesem Jahrhundert und darüber hinaus eine positive wirtschaftliche und gesellschaftliche Entwicklung möglich sein wird.



# Literaturverzeichnis

1. Birkelbach F, Deutsch M, Flegkas S, Winter F, Werner A. NPK 2.0: Introducing tensor decompositions to the kinetic analysis of gas–solid reactions. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2019;0(0). DOI: 10.1002/kin.21251
2. Wesenauer F, Jordan C, Birkelbach F, Pichler M, Harasek M, Winter F. Pore-forming additives in brick production and their behaviour in the burning process - first results of an ongoing investigation. 2019. p. 56-9.
3. Wesenauer F, Jordan C, Pichler M, Frei A, Azam M, Setoodeh Jahromy S, et al. An Unreacted Shrinking Core Model Serves for Predicting Combustion Rates of Organic Additives in Clay Bricks. *Energy & Fuels*. 2020;34(12):16679-92. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03075
4. Wesenauer F, Jordan C, Azam M, Harasek M, Winter F. Considerations on Temperature Dependent Effective Diffusion and Permeability of Natural Clays. *Materials*. 2021;14(17). DOI: 10.3390/ma14174942
5. Wesenauer F, Pichler M, Winter F. 1D Numerical Reaction Model for Gas-solid Reactions. V1.2 ed: Zenodo; 2021.
6. Masson-Delmotte V, P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou. Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC; 2021.
7. Abergel T, Dean B, Dulac J. Global Status Report. International Energy Agency (IEA) for the UN Global Alliance for Buildings and Construction (GABC). 2017. DOI:
8. Miller SA, John VM, Pacca SA, Horvath A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. *Cement and Concrete Research*. 2018;114:115-24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.026>
9. Leeson D, Mac Dowell N, Shah N, Petit C, Fennell PS. A Techno-economic analysis and systematic review of carbon capture and storage (CCS) applied to the iron and steel, cement, oil refining and pulp and paper industries, as well as other high purity sources. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2017;61:71-84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.020>
10. Ferrer S, Mezquita A, Gomez-Tena MP, Machi C, Monfort E. Estimation of the heat of reaction in traditional ceramic compositions. *Applied Clay Science*. 2015;108:28-39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.019>
11. Association BD. Sustainability Report. 2017. DOI:
12. Baehr HD, Kabelac S. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2016. 1-38 p.
13. Pichler M, Haddadi B, Jordan C, Harasek M. Modeling the effective thermal conductivity of hollow bricks at high temperatures. *Construction and Building Materials*. 2021;309:125066. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125066>
14. Pichler M, Wesenauer F, Jordan C, Puskas S, Streibl B, Winter F, et al. Design and simulation of gas burner ejectors. *Carbon Resources Conversion*. 2021;4:28-35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.01.006>
15. Yadav S, Mondal SS. A review on the progress and prospects of oxy-fuel carbon capture and sequestration (CCS) technology. *Fuel*. 2022;308:122057. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122057>
16. Daten und Fakten zu Braun- und Steinkohlen. 2017. Report No.: 2363-829X.

17. Change IPoC. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. Volume 2, Energy. 2006. DOI:
18. Köhl M, Neupane PR, Lotfiomran N. The impact of tree age on biomass growth and carbon accumulation capacity: A retrospective analysis using tree ring data of three tropical tree species grown in natural forests of Suriname. *PLOS ONE*. 2017;12(8):e0181187. DOI: 10.1371/journal.pone.0181187
19. Johnson SE, Abrams MD. Age class, longevity and growth rate relationships: protracted growth increases in old trees in the eastern United States. *Tree Physiology*. 2009;29(11):1317-28. DOI: 10.1093/treephys/tpp068
20. Cherubini F, Peters GP, Berntsen T, Strømman AH, Hertwich E. CO<sub>2</sub> emissions from biomass combustion for bioenergy: atmospheric decay and contribution to global warming. *GCB Bioenergy*. 2011;3(5):413-26. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1757-1707.2011.01102.x>
21. Lauvaux T, Giron C, Mazzolini M, d'Aspremont A, Duren R, Cusworth D, et al. Global assessment of oil and gas methane ultra-emitters. *Science*. 2022;375(6580):557-61. DOI: 10.1126/science.abj4351
22. Guggenheim s, Martin RT. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees. *Clay Minerals*. 1995;30(3):257-9. DOI: 10.1180/claymin.1995.030.3.09
23. Abedi S, Abdouss M. A review of clay-supported Ziegler–Natta catalysts for production of polyolefin/clay nanocomposites through in situ polymerization. *Applied Catalysis A: General*. 2014;475:386-409. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.028>
24. Bergaya F, Lagaly G. Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: Bergaya F, Lagaly G, editors. *Developments in Clay Science*. 5: Elsevier; 2013. p. 1-19.
25. Dondi M, Principi P, Raimondo M, Zanarini G. Water vapour permeability of clay bricks. *Construction and Building Materials*. 2003;17(4):253-8. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(02\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00117-4)
26. Kaltschmitt M, Hartmann H, Hofbauer H, Thrän D. *Energie aus Biomasse*. Kaltschmitt M, Hartmann H, Hofbauer H, editors. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2009 2009//. 1-40 p.
27. Neves D, Thunman H, Matos A, Tarelho L, Gómez-Barea A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011;37(5):611-30. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.01.001>
28. Scholz F, Kahlert H. *Chemische Gleichgewichte in der Analytischen Chemie: Die Theorie der Säure-Base-, Komplexbildungs-, Fällungs-, Redox- und Verteilungsgleichgewichte*. Scholz F, Kahlert H, editors. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2020 2020//. 1-2 p.
29. Łapka P, Wasik M, Furmański P, Seredyński M, Cieślikiewicz Ł, Pietrak K, et al. Preliminary mathematical and numerical transient models of convective heating and drying of a brick. *MATEC Web Conf*. 2018;240:01022. DOI:
30. Yagi S, Kunii D. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. *Symposium (International) on Combustion*. 1955;5(1):231-44. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(55\)80033-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(55)80033-1)
31. Codina R. Comparison of some finite element methods for solving the diffusion-convection-reaction equation. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 1998;156(1):185-210. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-7825\(97\)00206-5](https://doi.org/10.1016/S0045-7825(97)00206-5)
32. Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*. 2011;520(1):1-19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
33. Šimon P. Considerations on the single-step kinetics approximation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005;82(3):651-7. DOI:

34. Khinast J, Krammer GF, Brunner C, Staudinger G. Decomposition of limestone: The influence of CO<sub>2</sub> and particle size on the reaction rate. *Chemical Engineering Science*. 1996;51(4):623-34. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00302-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00302-9)
35. Khawam A, Flanagan DR. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(35):17315-28. DOI: 10.1021/jp062746a
36. Vyazovkin S, Chrissafis K, Di Lorenzo ML, Koga N, Pijolat M, Roduit B, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica Acta*. 2014;590:1-23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>
37. García-Labiano F, Abad A, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO<sub>2</sub> concentrations. *Chemical Engineering Science*. 2002;57(13):2381-93. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00137-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00137-9)
38. Flynn JH. The 'Temperature Integral' — Its use and abuse. *Thermochimica Acta*. 1997;300(1):83-92. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00046-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00046-4)
39. Šimon P. Single-step kinetics approximation employing non-Arrhenius temperature functions. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2005;79(3):703-8. DOI:
40. Michèle P, Loïc F, Michel S. From the drawbacks of the Arrhenius- $f(\alpha)$  rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid-gas reactions. *Thermochimica Acta*. 2011;525(1):93-102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.07.026>
41. Soltan AMM, Serry MAK. Impact of limestone microstructure on calcination activation energy. *Advances in Applied Ceramics*. 2011;110(7):409-16. DOI: 10.1179/1743676111Y.0000000042
42. 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. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014;53(22):8980-95. DOI: 10.1021/ie403030g
43. Bose S, Das C. Preparation and characterization of low cost tubular ceramic support membranes using sawdust as a pore-former. *Materials Letters*. 2013;110:152-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.019>
44. Hou K, Fowles M, Hughes R. Effective Diffusivity Measurements on Porous Catalyst Pellets at Elevated Temperature and Pressure. *Chemical Engineering Research and Design*. 1999;77(1):55-61. DOI: <https://doi.org/10.1205/026387699525873>
45. Valix MG, Trimm DL, Smith IW, Harris DJ. Mass transfer effects in coal combustion. *Chemical Engineering Science*. 1992;47(7):1607-17. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)85009-Z](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85009-Z)
46. Ahn H, Choi S. A comparison of the shrinking core model and the grain model for the iron ore pellet indurator simulation. *Computers & Chemical Engineering*. 2017;97:13-26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.11.005>
47. Blamey J, Zhao M, Manovic V, Anthony EJ, Dugwell DR, Fennell PS. A shrinking core model for steam hydration of CaO-based sorbents cycled for CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal*. 2016;291:298-305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.086>
48. 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. *Applied Thermal Engineering*. 2017;124:1382-91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.111>
49. Shigeno Y, Sakakibara T, Omori Y. In Situ measurement of effective gas diffusivity through hematite pellets during stepwise reductions. *Metallurgical Transactions B*. 1990;21(4):677-87. DOI: 10.1007/BF02654246
50. Morin M, Pécate S, Masi E, Hémati M. Kinetic study and modelling of char combustion in TGA in isothermal conditions. *Fuel*. 2017;203:522-36. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.134>
51. Baehr HD, Stephan K. Wärme- und Stoffübertragung. Baehr HD, Stephan K, editors. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2019 2019//.

52. Ferziger JH, Perić M, Street RL. Computational Methods for Fluid Dynamics. Ferziger JH, Perić M, Street RL, editors. Cham: Springer International Publishing; 2020 2020//.
53. Woods DR. Rules of Thumb in Engineering Practice: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2007. 1-44 p.
54. Winter F, Wartha C, Hofbauer H. NO and N<sub>2</sub>O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat. *Bioresource Technology*. 1999;70(1):39-49. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00019-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00019-X)
55. Harris DC. Lehrbuch der Quantitativen Analyse. Harris DC, Werner G, Werner T, editors. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2014 2014//. 1-15 p.
56. Moon J, Sahajwalla V. Derivation of Shrinking Core Model for Finite Cylinder. *ISIJ International*. 2001;41(1):1-9. DOI: 10.2355/isijinternational.41.1
57. Wesenauer F, Frei A, Jordan C, Pichler M, Harasek M, Winter F, editors. A three-stage reaction model for the conversion of organic and inorganic carbon in clay brick firing. *European Combustion Meeting*; 2021; online: The Combustion Institute.

# Anhang

## I Ableitung der Finite-Differenzen-Gleichungen

### I.1 Zentrale Differenzen

Partielle Massenbilanzen

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \triangleq \frac{1}{x^m} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^m \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{1}{x_k^m} \frac{1}{\Delta x} \left[ x_{k+1/2}^m \frac{c_{k+1} - c_k}{\Delta x} - x_{k-1/2}^m \frac{c_k - c_{k-1}}{\Delta x} \right]$$

$$x_{k+1/2} = \frac{x_{k+1} + x_k}{2}, \quad x_{k-1/2} = \frac{x_k + x_{k-1}}{2}$$

$$\frac{1}{x^m} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^m \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{1}{x_k^m} \frac{1}{\Delta x^2} \left[ \left( \frac{x_{k+1} + x_k}{2} \right)^m (c_{k+1} - c_k) - \left( \frac{x_k + x_{k-1}}{2} \right)^m (c_k - c_{k-1}) \right]$$

$$\frac{1}{x^m} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^m \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{1}{x_k^m} \frac{1}{\Delta x^2} \left[ \left( x_k + \frac{\Delta x}{2} \right)^m (c_{k+1} - c_k) - \left( x_k - \frac{\Delta x}{2} \right)^m (c_k - c_{k-1}) \right]$$

Globale Massenbilanz

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left( c_i \frac{\partial c_{tot}}{\partial x} \right) &\triangleq \frac{1}{x^m} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^m c_i \frac{\partial c_{tot}}{\partial x} \right) \\ &= \frac{1}{x_k^m} \frac{1}{\Delta x} \left[ x_{k+1/2} c_{i,k+1/2} \left( \frac{c_{tot,k+1} - c_{tot,k}}{\Delta x} \right) - x_{k-1/2} c_{i,k-1/2} \left( \frac{c_{tot,k} - c_{tot,k-1}}{\Delta x} \right) \right] \end{aligned}$$

$$c_{k+1/2} = \frac{c_{k+1} + c_k}{2}, \quad c_{k-1/2} = \frac{c_k + c_{k-1}}{2}$$

$$\frac{1}{x^m} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^m c_{tot} \frac{\partial c_{tot}}{\partial x} \right) = \frac{1}{x_k^m} \frac{1}{\Delta x^2} \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{x_{k+1} + x_k}{2} \right)^m (c_{tot,k+1}^2 - c_{tot,k}^2) - \left( \frac{x_k + x_{k-1}}{2} \right)^m (c_{tot,k}^2 - c_{tot,k-1}^2) \right]$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{x^m} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^m c_i \frac{\partial c_{tot}}{\partial x} \right) &= \frac{1}{x_k^m} \frac{1}{\Delta x^2} \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{x_{k+1} + x_k}{2} \right)^m (c_{i,k+1} + c_{i,k}) (c_{tot,k+1} - c_{tot,k}) \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{x_k + x_{k-1}}{2} \right)^m (c_{i,k} + c_{i,k-1}) (c_{tot,k} - c_{tot,k-1}) \right] \end{aligned}$$

### I.2 Partielle Massenbilanzen

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{e,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left( c_i RT \frac{K}{\mu_g} \frac{\partial c_{tot}}{\partial x} \right) + \sum_s v_{is} c_s^0 k_s f \left( \frac{c_i}{c_{tot}} \right) (1 - X_s)^{\alpha_s}$$

$$\frac{c_i}{c_{tot}^{bulk}} = \tilde{c}_i, \quad \frac{t}{t^*} = \tau, \quad t^* = \frac{L_0^2}{D_{e,o_2}(\lambda = 0)} \rightarrow Fo \approx 1, \quad \frac{\Delta x}{L_0} = \Delta \lambda$$



## Transformation in dimensionslose Form

$$Fo_T = \frac{\varphi}{\rho_s c_{p,s}} \frac{t^*}{L_0^2} = \frac{a_s t^*}{L_0^2}, \quad Fo_{m,i} = \frac{D_{e,i} t^*}{L_0^2}$$

$$Da_{II, is} = \frac{v_{is} \sigma_s L_0^2}{c_i D_{e,i}} = \frac{v_{is} c_s^0 k_s \left(\frac{c_i}{c_{tot}}\right)^{n_s} (1 - X_s)^{\alpha_s} L_0^2}{c_i D_{e,i}}, \quad s = A1, A2$$

$$Da_{II, CO_2, B} = \frac{v_{is} \sigma_s L_0^2}{c_i D_{e, CO_2}} = \frac{v_{CO_2, B} c_B^0 k_s \left(1 - \frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2}^{equ}(T)}\right)^{n_B} (1 - X_B)^{\alpha_B} L_0^2}{c_i D_{e, CO_2}}$$

$$Bi_{m,i} = \frac{L_0 \beta_{m,i}}{D_{e,i}}, \quad Bi_T = \frac{L_0 \beta_T}{\varphi}$$

$$\delta_i = c_{tot}^{bulk} RT \frac{K}{\mu_g D_{e,i}}$$

$$\varepsilon \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tau} = Fo_{m,i} \left[ \frac{1}{\lambda^m} \Delta(\lambda^m \tilde{c}_i) + \delta_i \frac{1}{\lambda^m} \nabla \cdot (\lambda^m \tilde{c}_i \nabla \tilde{c}_{tot}) + \sum_s Da_{II, is} \tilde{c}_i \right]$$

## Implizite finite Differenzen

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\tilde{c}_{k,l+1}^i - \tilde{c}_{k,l}^i}{\Delta \tau} &= Fo_{m,i} \left( \frac{1}{\lambda_k^m} \frac{1}{\Delta \lambda^2} \left[ \left( \lambda_k + \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m (\tilde{c}_{k+1}^i - \tilde{c}_k^i) - \left( r_k - \frac{\Delta r}{2} \right)^m (\tilde{c}_k^i - \tilde{c}_{k-1}^i) \right] \right. \\ &\quad + \delta_i \frac{1}{\lambda_k^m} \frac{1}{\Delta \lambda^2} \frac{1}{2} \left[ \left( r_k + \frac{\Delta r}{2} \right)^m (\tilde{c}_{k+1}^i + \tilde{c}_k^i) (\tilde{c}_{k+1}^{tot} - \tilde{c}_k^{tot}) \right. \\ &\quad \left. \left. - \left( r_k - \frac{\Delta r}{2} \right)^m (\tilde{c}_k^i + \tilde{c}_{k-1}^i) (\tilde{c}_k^{tot} - \tilde{c}_{k-1}^{tot}) \right] + \sum_s Da_{II, is} \tilde{c}_k^i \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{k,l+1}^i &= \frac{\Delta \tau}{\varepsilon} Fo_{m,i} \left( \frac{1}{\lambda_k^m} \frac{1}{\Delta \lambda^2} \left[ \left( \lambda_k + \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m (\tilde{c}_{k+1}^i - \tilde{c}_k^i) - \left( \lambda_k - \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m (\tilde{c}_k^i - \tilde{c}_{k-1}^i) \right] \right. \\ &\quad + \delta_i \frac{1}{\lambda_k^m} \frac{1}{\Delta \lambda^2} \frac{1}{2} \left[ \left( \lambda_k + \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m (\tilde{c}_{k+1}^i + \tilde{c}_k^i) (\tilde{c}_{k+1}^{tot} - \tilde{c}_k^{tot}) \right. \\ &\quad \left. \left. - \left( \lambda_k - \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m (\tilde{c}_k^i + \tilde{c}_{k-1}^i) (\tilde{c}_k^{tot} - \tilde{c}_{k-1}^{tot}) \right] + \sum_s Da_{II, is} \tilde{c}_k^i \right) + \tilde{c}_{k,l}^i \end{aligned}$$

$$a = \frac{1}{\lambda_k^m} \frac{1}{\Delta \lambda^2} \left( \lambda_k + \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m$$

$$b = \frac{1}{\lambda_k^m} \frac{1}{\Delta \lambda^2} \left( \lambda_k - \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m$$

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{k,l+1}^i &= \frac{\Delta \tau}{\varepsilon} Fo_{m,i} \left[ a \left( (\tilde{c}_{k+1}^i - \tilde{c}_k^i) + \frac{\delta_i}{2} (\tilde{c}_{k+1}^i + \tilde{c}_k^i) (\tilde{c}_{k+1}^{tot} - \tilde{c}_k^{tot}) \right) \right. \\ &\quad \left. - b \left( (\tilde{c}_k^i - \tilde{c}_{k-1}^i) + \frac{\delta_i}{2} (\tilde{c}_k^i + \tilde{c}_{k-1}^i) (\tilde{c}_k^{tot} - \tilde{c}_{k-1}^{tot}) \right) + \sum_s Da_{II, is} \tilde{c}_k^i \right] + \tilde{c}_{k,l}^i \end{aligned}$$

Randbedingung links (Halbraum innen)

$$\left. \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \rightarrow \tilde{c}^i_{k-1,l} = \tilde{c}^i_{k,l}$$

Randbedingung rechts (Halbraum außen)

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} &= -\frac{L_0 \beta_{c^i}}{D_e^i} (\tilde{c}^i - \tilde{c}^i_{bulk}) = -Bi_i (\tilde{c}^i - \tilde{c}^i_{bulk}) \rightarrow \tilde{c}^i_{k+1,l+1} - \tilde{c}^i_{k,l+1} = -\Delta \lambda Bi_i (\tilde{c}^i_{k,l+1} - \tilde{c}^i_{bulk}) \rightarrow \\ &\rightarrow \tilde{c}^i_{k+1,l+1} = \tilde{c}^i_{k,l+1} (1 - \Delta \lambda Bi_i) + \Delta \lambda Bi_i \tilde{c}^i_{bulk} \end{aligned}$$

### I.3 Produktionsraten der festen Reaktanden

$$\sigma_s = \frac{\partial c_s}{\partial t} = c_s^0 k_s f(c_i) (1 - X_s)^{\alpha_s}$$

Dimensionslose Form

$$\begin{aligned} \frac{t^* \partial c_s}{c_s^0 \partial t} &= \frac{\partial X^j}{\partial \tau} = t^* k_s f(c_i) (1 - X_s)^{\alpha_s} = \tilde{\sigma}_s \\ \Delta \tilde{\sigma}_s &= \Delta \tau t^* k_j \tilde{c}_i^{n_j} (1 - X_s)^{\alpha_s} \end{aligned}$$

### I.4 Globale Massenbilanz

Transformation in dimensionslose Form

$$\varepsilon \frac{\partial c_{tot}}{\partial t} = \sum_i D_{e,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left( c_{tot} RT \frac{K}{\mu_g} \frac{\partial c_{tot}}{\partial x} \right) + \sum_i \sum_s v_{is} \sigma_s$$

Nach dem Gesetz von Graham gilt  $N_1/N_2 = -(M_2/M_1)^{1/2}$ , woraus für ein tertiäres Gemisch folgt:

$$\begin{aligned} N^{III} &= -N^I \sqrt{\frac{M^I}{M^{III}}} - N^{II} \sqrt{\frac{M^{II}}{M^{III}}} = D_e^I \frac{\partial c^I}{\partial x} \sqrt{\frac{M^I}{M^{III}}} + D_e^{II} \frac{\partial c^{II}}{\partial x} \sqrt{\frac{M^{II}}{M^{III}}} \\ - \sum N_{diff} &= - \left( -D_e^I \frac{\partial c^I}{\partial x} - D_e^{II} \frac{\partial c^{II}}{\partial x} + D_e^I \frac{\partial c^I}{\partial x} \sqrt{\frac{M^I}{M^{III}}} + D_e^{II} \frac{\partial c^{II}}{\partial x} \sqrt{\frac{M^{II}}{M^{III}}} \right) \\ &= D_e^I \frac{\partial c^I}{\partial x} \left( 1 - \sqrt{\frac{M^I}{M^{III}}} \right) + D_e^{II} \frac{\partial c^{II}}{\partial x} \left( 1 - \sqrt{\frac{M^{II}}{M^{III}}} \right) \\ a_M^I &= \left( 1 - \sqrt{\frac{M^I}{M^{III}}} \right) \\ a_M^{II} &= \left( 1 - \sqrt{\frac{M^{II}}{M^{III}}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\sum N_{diff} &= a_M^I D_e^I \frac{\partial c^I}{\partial x} + a_M^{II} D_e^{II} \frac{\partial c^{II}}{\partial x} \\
\varepsilon \frac{\partial c_{tot}}{\partial t} &= \sum_i D_{e,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left( c_{tot} RT \frac{K}{\mu_g} \frac{\partial c_{tot}}{\partial x} \right) + \sum_i \sum_s v_{is} \sigma_s \\
\frac{L_0^2}{t^* D_{e,O_2}} \varepsilon \frac{\partial \tilde{c}_{tot}}{\partial \tau} &= a_{O_2/N_2} \frac{\partial^2 \tilde{c}_i}{\partial x^2} + a_{O_2/N_2} \frac{D_{e,CO_2}}{D_{e,O_2}} \frac{\partial^2 \tilde{c}_i}{\partial x^2} + RT \frac{K}{\mu_g} \frac{c_{tot}^{bulk}}{D_{e,O_2}} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \tilde{c}_{tot} \frac{\partial \tilde{c}_{tot}}{\partial \tau} \right) + \frac{L_0^2}{D_{e,O_2} c_{tot}^{bulk}} \sum_i \sum_s v_{is} \frac{c_s^0}{t^*} \tilde{\sigma}_s \\
\varepsilon \frac{\partial \tilde{c}_{tot}}{\partial \tau} &= \sum_{i=O_2,CO_2} a_{i/N_2} F_{O_m,i} \frac{\partial^2 \tilde{c}_i}{\partial x^2} + F_{O_m,O_2} \delta_{O_2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \tilde{c}_{tot} \frac{\partial \tilde{c}_{tot}}{\partial \tau} \right) + F_{O_m,O_2} \sum_i \sum_s D a_{II,is} \tilde{c}_k^i
\end{aligned}$$

Implizite finite Differenzen

$$\begin{aligned}
\varepsilon \frac{\tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k,l+1} - \tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k,l}}{\Delta \tau} &= \sum_{i=O_2,CO_2} a_{i/N_2} F_{O_m,i} \frac{1}{\lambda_k^m} \frac{1}{\Delta \lambda^2} \left[ \left( \lambda_k + \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m (\tilde{c}_{k+1}^i - \tilde{c}_k^i) - \left( \lambda_k - \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m (\tilde{c}_k^i - \tilde{c}_{k-1}^i) \right] \\
&+ F_{O_m,O_2} \delta_{O_2} \frac{1}{\lambda_k^m} \frac{1}{\Delta \lambda^2} \frac{1}{2} \left[ \left( \lambda_k + \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m (\tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k+1}{}^2 - \tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k}{}^2) \right. \\
&\left. - \left( \lambda_k - \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m (\tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k}{}^2 - \tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k-1}{}^2) \right] + F_{O_m,O_2} \sum_i \sum_s D a_{II,is} \tilde{c}_k^i \\
\varepsilon \frac{\tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k,l+1} - \tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k,l}}{\Delta \tau} &= \frac{1}{\lambda_k^m} \frac{1}{\Delta \lambda^2} \left( \lambda_k + \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m \left[ \sum_{i=O_2,CO_2} a_{i/N_2} F_{O_m,i} (\tilde{c}_{k+1}^i - \tilde{c}_k^i) + F_{O_m,O_2} \frac{\delta_{O_2}}{2} (\tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k+1}{}^2 - \tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k}{}^2) \right] \\
&- \frac{1}{\lambda_k^m} \frac{1}{\Delta \lambda^2} \left( \lambda_k - \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m \left[ \sum_{i=O_2,CO_2} a_{i/N_2} F_{O_m,i} (\tilde{c}_k^i - \tilde{c}_{k-1}^i) + F_{O_m,O_2} \frac{\delta_{O_2}}{2} (\tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k}{}^2 - \tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k-1}{}^2) \right] \\
&+ F_{O_m,O_2} \sum_i \sum_s D a_{II,is} \tilde{c}_k^i \\
\tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k,l+1} &= \frac{\Delta \tau}{\varepsilon} a \left[ \sum_{i=O_2,CO_2} a_{i/N_2} F_{O_m,i} (\tilde{c}_{k+1}^i - \tilde{c}_k^i) + F_{O_m,O_2} \frac{\delta_{O_2}}{2} (\tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k+1}{}^2 - \tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k}{}^2) \right] \\
&- \frac{\Delta \tau}{\varepsilon} b \left[ \sum_{i=O_2,CO_2} a_{i/N_2} F_{O_m,i} (\tilde{c}_k^i - \tilde{c}_{k-1}^i) + F_{O_m,O_2} \frac{\delta_{O_2}}{2} (\tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k}{}^2 - \tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k-1}{}^2) \right] \\
&+ \frac{\Delta \tau}{\varepsilon} F_{O_m,O_2} \sum_i \sum_s D a_{II,is} \tilde{c}_k^i + \tilde{c}_{tot}^{tot}{}_{k,l}
\end{aligned}$$

Randbedingung links (Halbraum innen)

$$\left. \frac{\partial \tilde{c}_{tot}}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = 0 \rightarrow \tilde{c}_{tot,k-1,l} = \tilde{c}_{tot,k,l}$$

Randbedingung rechts (Halbraum außen)

$$\tilde{c}_{tot}(\lambda = L_0) = \tilde{c}_{tot}^{bulk} = 1 \rightarrow \tilde{c}^{tot}_{k+1,l+1} = \tilde{c}^{tot}_{k+1,l} = 1$$

## I.5 Wärmebilanz

Transformation in dimensionslose Form

$$\rho_S c_{p,S} \frac{\partial T}{\partial t} = \varphi_S \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \sum_S \sigma_S \Delta_R h_S - q_{rad}$$

$$\frac{L_0^2}{a_S t^*} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \lambda^2} + \frac{L_0^2}{a_S T_{bulk}} \frac{1}{\rho_S c_{p,S}} \sum_S \frac{c_S^0}{t^*} \tilde{\sigma}_S \Delta_R h_S - \frac{L_0^2}{a_S T_{bulk}} \frac{q_{rad}}{\rho_S c_{p,S}}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = Fo_T \frac{\partial^2 \theta}{\partial \lambda^2} + \frac{1}{T_{bulk}} \frac{1}{\rho_S c_{p,S}} \sum_S c_S^0 \tilde{\sigma}_S \Delta_R h_S - \frac{t^*}{T_{bulk}} \frac{q_{rad}}{\rho_S c_{p,S}}$$

Implizite finite Differenzen

$$\frac{\theta_{k,l+1} - \theta_{k,l}}{\Delta \tau} = Fo_T \frac{1}{\lambda_k^m} \frac{1}{\Delta \lambda^2} \left[ \left( \lambda_k + \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m (\theta_{k+1} - \theta_k) - \left( \lambda_k - \frac{\Delta \lambda}{2} \right)^m (\theta_k - \theta_{k-1}) \right]$$

$$+ \frac{1}{T_{bulk}} \frac{1}{\rho_S c_{p,S}} \sum_S c_S^0 \tilde{\sigma}_S \Delta_R h_S - \frac{t^*}{T_{bulk}} \frac{\varepsilon_{brick} \sigma_{rad} (T_S^4 - T_{bulk}^4)}{\Delta x \rho_S c_{p,S}}$$

$$\frac{c_S^0 \tilde{\sigma}_S \Delta_R h_S}{T_{bulk} \rho_S c_{p,S}} = prod_{T,S}$$

$$\theta_{k,l+1} = \Delta \tau Fo_T (a(\theta_{k+1} - \theta_k) - b(\theta_k - \theta_{k-1})) + \Delta \tau \sum_S prod_{T,S} - \Delta \tau t^* T_{bulk}^3 \frac{\varepsilon_{brick} \sigma_{rad}}{\Delta x \rho_S c_{p,S}} (\theta_{k+1}^4 - 1) + \theta_{k,l}$$

Randbedingung links (Halbraum innen)

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = 0 \rightarrow \theta_{k-1,l} = \theta_{k,l}$$

Randbedingung links (Halbraum innen)

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = -\frac{L_0 \beta_T}{\varphi_S} (\theta - \theta_{bulk}) \rightarrow \theta_{k+1,l+1} - \theta_{k,l+1} = -\Delta \lambda \frac{L_0 \beta_T}{\varphi_S} (\theta_{k,l+1} - \theta_{bulk}) = -\Delta \lambda Bi_T (\theta_{k,l+1} - 1) \rightarrow$$

$$\theta_{k+1,l+1} = \theta_{k,l+1} (1 - \Delta \lambda Bi_T) + \Delta \lambda Bi_T$$

```
clc; clear all; close all

tic
S = dbstack();
run = 1;

m = 0; % sphere: m = 2; cylinder: m = 1; slab: m = 0

M = 5; % time step parameter
N = 30; % space mesh

factor_D = 0.5; % correction factor for effective diffusion
coefficients

dt0 = 1;
dt_log = 60; % result logging interval

L0 = 0.005; % [m]
Tstart = 200 + 273; % [K]
Tend = 900 + 273; % [K]
rho0_app = 1770; % [kg/m³]
pO2start = 5000; % [Pa]
pO2end = 21000; % [Pa]
pCO2start = 10000; % [Pa]
pCO2end = 10000; % [Pa]
v = 1; % external gas velocity [m/s]

xmesh = linspace(0,L0,N+1)';
dx = L0 / (N+1);

x = linspace(dx,L0,N)';
LAMBDA = x / L0; % dimensionless
dLAM = dx / L0; % dimensionless

tol = 1e-6; % solver tolerance

%%%%% constants %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

R = 8.314; % [J/mol/K]
sigma = 5.67 * 1e-8; % [W/m²/K⁴]
em_brick = 0.9; % brick emissivity

T_ambient = 300; % [K]
pbulk = 100000; % [Pa]

rho_SD = 600; % [kg/m³]
rho_MgCO3 = 2960; % [kg/m³]
rho_CaCO3 = 2700; % [kg/m³]
rho_clay = 2700; % [kg/m³]

M_C = 0.012; % [kg/mol]
M_O2 = 0.032; % [kg/mol]
```

```

M_CaCO3 = 0.100; % [kg/mol]
M_MgCO3 = 0.084; % [kg/mol]
M_CO2 = 0.044; % [kg/mol]
M_N2 = 0.028; % [kg/mol]

aM_1 = 1 - (M_O2/M_N2) ^ (1/2);
aM_2 = 1 - (M_CO2/M_N2) ^ (1/2);

%%% time & temp %%%%%%%%%%%

rate_T = 100/3600; % [K/s]
tendramp = (Tend - Tstart) / rate_T;
tTconst = 3600;
tend = tendramp + tTconst;
rate_pO2 = (pO2end - pO2start) / tendramp; % [Pa/s]
rate_pCO2 = (pCO2end - pCO2start) / tendramp; % [Pa/s]

time = linspace(0,tend,tend);

%%% Parameters %%%%%%%%%%%

% stoichiometric coefficients
nue_O2_OX1 = -1;
nue_O2_OX2 = -1;
nue_CO2_OX1 = 1;
nue_CO2_OX2 = 1;
nue_CO2_Calc = 1;

dH_minerals = 250000; % [J/kg] reaction enthalpy of clay minerals
conversion
dH_OX = 448724; % [J/mol_C] 18809 J/g * 12 g/mol / 0.5 lower heating
value of combustible
dH_Calc = -178000; % [J/mol] reaction enthalpy of carbonates
conversion

r_m = 5e-7; % [m] mean pore diameter

w_C_SD = 0.5; % carbon content of organic substance sawdust

w_MgCO3_TIC = 3.8 / (3.8 + 5.0); % Mg / Ca ratio
w_CaCO3_TIC = 1 - w_MgCO3_TIC;

w_TOC = 0.0225;
w_TIC = 0.17;

w_SD = w_TOC / w_C_SD;
w_MgCO3 = w_TIC * w_MgCO3_TIC / M_CaCO3 * M_MgCO3;
w_CaCO3 = w_TIC * w_CaCO3_TIC;
w_clay = 1 - w_MgCO3 - w_CaCO3 - w_SD;

rho_app_clay = rho0_app * w_clay;
y_clay = rho_app_clay / rho_clay;

rho0_app_TOC = rho0_app * w_TOC; % [kg/m³]

```

```

rho0_app_TIC = rho0_app * w_TIC; % [kg/m³]

c0_A = rho0_app_TOC / M_C; % [mol/m³]
c0_B = rho0_app_TIC / M_CaCO3; % [mol/m³]

c0_MgCO3 = c0_B * w_MgCO3_TIC; % [mol/m³]
c0_CaCO3 = c0_B * w_CaCO3_TIC; % [mol/m³]

y0_solid = [[M_MgCO3 M_CaCO3 M_C] ./ [rho_MgCO3 rho_CaCO3 rho_SD] .*
  [c0_MgCO3 c0_CaCO3 c0_A] y_clay];

%%%% mass transfer and kinetic parameters %%%%%%%%%%%%%%

n1 = 1; %0.48;
n2 = 1; % 0.34;
a_B = 1;

alpha1 = 0.53;
alpha2 = 0.48;
alpha3 = 0.25;

zeta1 = 0.51;
zeta2 = 1 - zeta1;

c0_A1 = c0_A * zeta1; % [mol/m³]
c0_A2 = c0_A * zeta2; % [mol/m³]

K1 = 8.08E+7; % [1/s]
Ea1 = 114000; % [J/mol]

K2 = 3.98; % [1/s]
Ea2 = 45900; % [J/mol]

K3 = 1300;
Ea3 = 125000;

```

## time constants %%%%%%%%%%% %%%%%%%%%

```

t = 0;
ic = 0;
t_old = 0;
tcount = 0;
log_idx = 1;
int_msg = 100;
init = 1;
dt = dt0;

while t < tend

  T_bulk = min(Tstart + rate_T * t, Tend);
  c_bulk_1 = min(pO2start + rate_pO2 * t, pO2end) / R / T_bulk;

```

```

c_bulk_2 = min(pCO2start + rate_pCO2 * t, pCO2end) / R / T_bulk;
c_bulk_tot = pbulk / R / T_bulk; % [mol/m³]
C_bulk_1 = c_bulk_1 / c_bulk_tot;
C_bulk_2 = c_bulk_2 / c_bulk_tot;

if t == 0 %% Initialization %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    Sol = zeros(N,7);
    Sol(:,1) = 1; % IC concentration A1
    Sol(:,2) = 1; % IC concentration A2
    Sol(:,3) = 1; % IC concentration B
    Sol(:,4) = C_bulk_1; % IC concentration O2
    Sol(:,5) = C_bulk_2; % IC concentration CO2
    Sol(:,6) = 1; % IC concentration total
    Sol(:,7) = T_ambient / T_bulk; % IC temperature
    Sol_unites = Sol .* [c0_A1, c0_A2, c0_B, c_bulk_tot,
c_bulk_tot, c_bulk_tot, T_bulk];
else

    if init == 1
        init = init + 1;
    elseif init == 2
        init = 0;
    end

    T = Sol_unites(:,7);

    % equilibrium pressure of carbonate decomposition
    p0 = 4.137 * 1e12 * exp(- 20474 ./ T); % [Pa = kg/m/s²]
    C_equ = p0 ./ (R .* T) ./ c_bulk_tot; % dimensionless

    c_MgCO3 = c0_MgCO3 * (1 - X_calc);
    c_CaCO3 = c0_CaCO3 * (1 - X_calc);
    c_A = c0_A * (1 - X_ox);

    y_solid = [[M_MgCO3 M_CaCO3 M_C] ./ [rho_MgCO3 rho_CaCO3
rho_SD] .* [c_MgCO3 c_CaCO3 c_A] y_clay * ones(N,1)];

    % current porosity
    e = 1 - sum(y_solid,2);

    % current mean density
    rho_app = sum(y_solid .* [rho_MgCO3 rho_CaCO3 rho_SD
rho_clay],2);

    K = permeability(T); % [m²]

    mue = viscosity(T); % [kg/m/s]

    % diffusion characteristic
    d_eff = 0.8327 * e.^2 - 0.3103 * e + 0.0295; % psi

    % effective diffusion coefficients
    De_1 = De('O2',C_old_1,C_old_2,d_eff,r_m,T,'on') * factor_D; %
[m²/s]

```



```

De_2 = De('CO2',C_old_1,C_old_2,d_eff,r_m,T,'on') *
factor_D; % [m2/s]

L_char = 0.2; % characteristic length of heat and mass
transfer [m]

[beta_T,beta_c_O2,beta_c_CO2] =
Beta_fun_gas_flow(T_bulk,v,L_char); % ([W/m2/K, m/s, m/s])

phi = conductivity_solid(T); % [W/m/K] %

a_s = phi ./ cp_solid(T) ./ rho_app; % [m2/s]

dt = dx ^ 2 / a_s(end) * M;

t_star = L0 ^ 2 / De_1(1);

dTAU = dt / t_star; % dimensionless
TAU = t / t_star; % dimensionless

k1 = K1 * exp(- Ea1 / R ./ T); % [1/s]
k2 = K2 * exp(- Ea2 / R ./ T); % [1/s]
k3 = K3 * exp(- Ea3 / R ./ T); % [1/s]

c_old_1 = C_old_1 * c_bulk_tot;
c_old_2 = C_old_2 * c_bulk_tot;
T_old = TETA_old * T_bulk;

S1 = t_star * k1 .* C_old_1 .^ n1 .* (1 - X_ox1) .^ alpha1; %
dimensionless
S2 = t_star * k2 .* C_old_1 .^ n2 .* (1 - X_ox2) .^ alpha2; %
dimensionless
S3 = t_star * k3 .* max(zeros(N,1),(1 - C_old_2 ./ C_equ)) .^
a_B .* (1 - X_calc) .^ alpha3; % dimensionless

%%% Dimensionless Numbers %%%%%%%%%%%%%%%

Da11 = nue_O2_OX1 .* c0_A1 .* k1 .* c_old_1 .^ (n1 - 1) ./
c_bulk_tot .^ n1 .* (1 - X_ox1) .^ alpha1 * L0 ^ 2 ./ De_1; %
dimensionless gas 1 ft. solid reactant 1
Da12 = nue_O2_OX2 .* c0_A2 .* k2 .* c_old_1 .^ (n2 - 1) ./
c_bulk_tot .^ n2 .* (1 - X_ox2) .^ alpha2 * L0 ^ 2 ./ De_1; %
dimensionless gas 1 ft. solid reactant 2
Da21 = nue_CO2_OX1 .* c0_A1 ./ max(1e-6,c_old_2) .*
k1 .* C_old_1 .^ n1 .* (1 - X_ox1) .^ alpha1 * L0 ^ 2 ./ De_2; %
dimensionless gas 2 ft. solid reactant 1
Da22 = nue_CO2_OX2 .* c0_A2 ./ max(1e-6,c_old_2) .*
k2 .* C_old_1 .^ n2 .* (1 - X_ox2) .^ alpha2 * L0 ^ 2 ./ De_2; %
dimensionless gas 2 ft. solid reactant 2
Da23 = nue_CO2_Calc .* c0_B ./ max(1e-6,c_old_2) .* k3 .*
max(zeros(N,1),(1 - C_old_2 ./ C_equ)) .^ a_B .* (1 - X_calc) .^
alpha3 * L0 ^ 2 ./ De_2; % dimensionless gas 2 vs. solid reactant 3

Fo_T = a_s * t_star / L0 ^ 2; % dimensionless

```

```

Fo_m1 = De_1 * t_star / L0 ^ 2; % dimensionless
Fo_m2 = De_2 * t_star / L0 ^ 2; % dimensionless

delta_1 = c_bulk_tot .* R .* T_old .* K ./ mue ./ De_1; %
dimensionless
delta_2 = c_bulk_tot .* R .* T_old .* K ./ mue ./ De_2; %
dimensionless

W_1 = (c0_A1 * dH_OX - rho0_app * dH_minerals * zeta1) /
T_bulk ./ cp_solid(T) ./ rho_app;
W_2 = (c0_A2 * dH_OX - rho0_app * dH_minerals * (1 - zeta1)) /
T_bulk ./ cp_solid(T) ./ rho_app;
W_3 = c0_B * dH_Calc / T_bulk ./ cp_solid(T) ./ rho_app;

a = (1./LAMBDA) .^ m * (1/dLAM) ^ 2 .* (LAMBDA + dLAM / 2) .^
m; % dimensionless

b = (1./LAMBDA) .^ m * (1/dLAM) ^ 2 .* (LAMBDA - dLAM / 2) .^
m; % dimensionless

Bi_m1 = L0 * beta_c_O2 / De_1(end); % dimensionless
Bi_m2 = L0 * beta_c_CO2 / De_2(end); % dimensionless
Bi_T = L0 * beta_T / phi(end); % dimensionless

prod_T = W_1 .* S1 + W_2 .* S2 + W_3 .* S3; % dimensionful:
[J/s/m³]

rad = t_star * T_bulk ^ 3 * sigma * em_brick /
cp_solid(T(end)) / rho_app(end) / dx; % radiative term

Numeric = {N, dLAM, dTAU};

Kinetic = {e, Fo_T, Fo_m1, Fo_m2, delta_1, delta_2, a, b,
aM_1, aM_2, Bi_m1, Bi_m2, Bi_T};
Prod = {Da11, Da12, Da21, Da22, Da23, prod_T, rad};
Old = {C_old_1, C_old_2, C_old_tot, TETA_old};
Bulk = {C_bulk_1, C_bulk_2};

Sol(:,1) = max(zeros(N,1), Sol(:,1) - dTAU * S1);
Sol(:,2) = max(zeros(N,1), Sol(:,2) - dTAU * S2);
Sol(:,3) = max(zeros(N,1), min(ones(N,1), Sol(:,3) -
dTAU * S3)); % limiting concentration of reactant with initial
concentration;

%%%% SOLVER CALL %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

options = optimset ('Display', 'off', 'TolFun',
tol, 'MaxFunEvals', 20000);

REF_f = {Numeric, Kinetic, Prod, Old, Bulk};

f = @(y) Sys_fun(y, REF_f);

X0 = [C_old_1, C_old_2, C_old_tot, TETA_old];

```

---

```

        Res = fsolve(f,X0,options); % col 1 ... C_gas1, col 2 ...
C_gas2, col 3 ... C_tot, col 4 ... T

        Res(Res < 0) = 0;

        Sol(:,4:7) = Res;

        Sol_unites = Sol .* [c0_A1, c0_A2, c0_B, c_bulk_tot,
c_bulk_tot, c_bulk_tot, T_bulk];

    end

    C_old_1 = Sol(:,4);
    C_old_2 = Sol(:,5);
    C_old_tot = Sol(:,6);
    TETA_old = Sol(:,7);

    X_ox1 = 1 - Sol(:,1);
    X_ox2 = 1 - Sol(:,2);
    X_ox = X_ox1 * zeta1 + X_ox2 * zeta2;
    X_calc = 1 - Sol(:,3);

    t = t + dt;

    if sum(sum(Sol(:,1:3))) < 10^(-12)
        Save_end;
        Plot_result;
        Plot_concentrations;
        Plot_Dimless_Nrs;
        return
    end

    if init == 2
        Save;
        init = 0;
    elseif tcount > dt_log
        Save;
        tcount = 0;
    end

    tcount = tcount + dt;

    Disp_progress;

end

function F = Sys_fun(Y,REF)

```

---

```

[Numeric, Kinetic, Prod, Old, Bulk] = REF{:};
[Nr, dLAM, dTAU] = Numeric{:};
[e, Fo_T, Fo_m1, Fo_m2, delta_1, delta_2, a, b, aM_1, aM_2, Bi_m1,
  Bi_m2, Bi_T] = Kinetic{:};
[Da11, Da12, Da21, Da22, Da23, prod_T, rad] = Prod{:};
[C_old_1, C_old_2, C_old_tot, TETA_old] = Old{:};
[C_bulk_1, C_bulk_2] = Bulk{:};

F = zeros(Nr,4); % col 1 ... C_gas1, col 2 ... C_gas2, col 3 ...
  C_tot, col 4 ... T

for kr = 1:Nr

    BC_C1 = Y(Nr,1) * (1 - dLAM * Bi_m1) + dLAM * Bi_m1 * C_bulk_1;
    BC_C2 = Y(Nr,2) * (1 - dLAM * Bi_m2) + dLAM * Bi_m2 * C_bulk_2;
    BC_C_tot = 1;
    BC_TETA = Y(Nr,4) * (1 - dLAM * Bi_T) + dLAM * Bi_T;

    if kr == 1

        F(kr,1) = dTAU ./ e(kr) * Fo_m1(kr) * a(kr) * ((Y(kr+1,1) -
Y(kr,1)) + delta_1(kr) / 2 * (Y(kr+1,1) + Y(kr,1)) * (Y(kr+1,3) -
Y(kr,3))) + ...
            + dTAU ./ e(kr) * Fo_m1(kr) * C_old_1(kr) * (Da11(kr)
+ Da12(kr)) + C_old_1(kr) - Y(kr,1);

        F(kr,2) = dTAU ./ e(kr) * Fo_m2(kr) * a(kr) * ((Y(kr+1,2) -
Y(kr,2)) + delta_2(kr) / 2 * (Y(kr+1,2) + Y(kr,2)) * (Y(kr+1,3) -
Y(kr,3))) + ...
            + dTAU ./ e(kr) * Fo_m2(kr) * C_old_2(kr) * (Da21(kr)
+ Da22(kr) + Da23(kr)) + C_old_2(kr) - Y(kr,2);

        F(kr,3) = dTAU ./ e(kr) * a(kr) * (Fo_m1(kr) * aM_1 *
(Y(kr+1,1) - Y(kr,1)) + Fo_m2(kr) * aM_2 * (Y(kr+1,2) - Y(kr,2)) +
Fo_m1(kr) * delta_1(kr) / 2 * (Y(kr+1,3)^2 - Y(kr,3)^2)) + ...
            + dTAU ./ e(kr) * Fo_m1(kr) * (C_old_1(kr) * (Da11(kr)
+ Da12(kr)) + C_old_2(kr) * (Da21(kr) + Da22(kr) + Da23(kr))) +
C_old_tot(kr) - Y(kr,3);

        F(kr,4) = dTAU * a(kr) * Fo_T(kr) * (Y(kr+1,4) - Y(kr,4))
+ ...
            + dTAU * prod_T(kr) + TETA_old(kr) - Y(kr,4);

    elseif kr == Nr

        F(kr,1) = dTAU ./ e(kr) * Fo_m1(kr) * a(kr) * ((BC_C1
- Y(kr,1)) + delta_1(kr) / 2 * (BC_C1 + Y(kr,1)) * (BC_C_tot -
Y(kr,3))) + ...
            - dTAU ./ e(kr) * Fo_m1(kr) * b(kr) * ((Y(kr,1) -
Y(kr-1,1)) + delta_1(kr) / 2 * (Y(kr,1) + Y(kr-1,1)) * (Y(kr,3) -
Y(kr-1,3))) + ...
            + dTAU ./ e(kr) * Fo_m1(kr) * C_old_1(kr) * (Da11(kr)
+ Da12(kr)) + C_old_1(kr) - Y(kr,1);

```

---

$$\begin{aligned}
 F(kr,2) = & dTAU ./ e(kr) * Fo\_m2(kr) * a(kr) * ((BC\_C2 \\
 & - Y(kr,2)) + delta\_2(kr) / 2 * (BC\_C2 + Y(kr,2)) * (BC\_C\_tot - \\
 & Y(kr,3))) + \dots \\
 & - dTAU ./ e(kr) * Fo\_m2(kr) * b(kr) * ((Y(kr,2) - \\
 & Y(kr-1,2)) + delta\_2(kr) / 2 * (Y(kr,2) + Y(kr-1,2)) * (Y(kr,3) - \\
 & Y(kr-1,3))) + \dots \\
 & + dTAU ./ e(kr) * Fo\_m2(kr) * C\_old\_2(kr) * (Da21(kr) \\
 & + Da22(kr) + Da23(kr)) + C\_old\_2(kr) - Y(kr,2);
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F(kr,3) = & dTAU ./ e(kr) * a(kr) * (Fo\_m1(kr) * aM\_1 * (BC\_C1 \\
 & - Y(kr,1)) + Fo\_m2(kr) * aM\_2 * (BC\_C2 - Y(kr,2)) + Fo\_m1(kr) * \\
 & delta\_1(kr) / 2 * (BC\_C\_tot^2 - Y(kr,3)^2)) + \dots \\
 & - dTAU ./ e(kr) * b(kr) * (Fo\_m1(kr) * aM\_1 * (Y(kr,1) \\
 & - Y(kr-1,1)) + Fo\_m2(kr) * aM\_2 * (Y(kr,2) - Y(kr-1,2)) + Fo\_m1(kr) * \\
 & delta\_1(kr) / 2 * (Y(kr,3)^2 - Y(kr-1,3)^2)) + \dots \\
 & + dTAU ./ e(kr) * Fo\_m1(kr) * (C\_old\_1(kr) * (Da11(kr) \\
 & + Da12(kr)) + C\_old\_2(kr) * (Da21(kr) + Da22(kr) + Da23(kr))) + \\
 & C\_old\_tot(kr) - Y(kr,3);
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F(kr,4) = & dTAU * a(kr) * Fo\_T(kr) * (BC\_TETA - Y(kr,4)) + \dots \\
 & - dTAU * b(kr) * Fo\_T(kr) * (Y(kr,4) - Y(kr-1,4)) \\
 & + \dots \\
 & + dTAU * prod\_T(kr) + TETA\_old(kr) - dTAU * rad * \\
 & (Y(kr,4)^4 - 1) - Y(kr,4);
 \end{aligned}$$

else

$$\begin{aligned}
 F(kr,1) = & dTAU ./ e(kr) * Fo\_m1(kr) * a(kr) * ((Y(kr+1,1) - \\
 & Y(kr,1)) + delta\_1(kr) / 2 * (Y(kr+1,1) + Y(kr,1)) * (Y(kr+1,3) - \\
 & Y(kr,3))) + \dots \\
 & - dTAU ./ e(kr) * Fo\_m1(kr) * b(kr) * ((Y(kr,1) - \\
 & Y(kr-1,1)) + delta\_1(kr) / 2 * (Y(kr,1) + Y(kr-1,1)) * (Y(kr,3) - \\
 & Y(kr-1,3))) + \dots \\
 & + dTAU ./ e(kr) * Fo\_m1(kr) * C\_old\_1(kr) * (Da11(kr) \\
 & + Da12(kr)) + C\_old\_1(kr) - Y(kr,1);
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F(kr,2) = & dTAU ./ e(kr) * Fo\_m2(kr) * a(kr) * ((Y(kr+1,2) - \\
 & Y(kr,2)) + delta\_2(kr) / 2 * (Y(kr+1,2) + Y(kr,2)) * (Y(kr+1,3) - \\
 & Y(kr,3))) + \dots \\
 & - dTAU ./ e(kr) * Fo\_m2(kr) * b(kr) * ((Y(kr,2) - \\
 & Y(kr-1,2)) + delta\_2(kr) / 2 * (Y(kr,2) + Y(kr-1,2)) * (Y(kr,3) - \\
 & Y(kr-1,3))) + \dots \\
 & + dTAU ./ e(kr) * Fo\_m2(kr) * C\_old\_2(kr) * (Da21(kr) \\
 & + Da22(kr) + Da23(kr)) + C\_old\_2(kr) - Y(kr,2);
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F(kr,3) = & dTAU ./ e(kr) * a(kr) * (Fo\_m1(kr) * aM\_1 * \\
 & (Y(kr+1,1) - Y(kr,1)) + Fo\_m2(kr) * aM\_2 * (Y(kr+1,2) - Y(kr,2)) + \\
 & Fo\_m1(kr) * delta\_1(kr) / 2 * (Y(kr+1,3)^2 - Y(kr,3)^2)) + \dots \\
 & - dTAU ./ e(kr) * b(kr) * (Fo\_m1(kr) * aM\_1 * (Y(kr,1) \\
 & - Y(kr-1,1)) + Fo\_m2(kr) * aM\_2 * (Y(kr,2) - Y(kr-1,2)) + Fo\_m1(kr) * \\
 & delta\_1(kr) / 2 * (Y(kr,3)^2 - Y(kr-1,3)^2)) + \dots \\
 & + dTAU ./ e(kr) * Fo\_m1(kr) * (C\_old\_1(kr) * (Da11(kr) \\
 & + Da12(kr)) + C\_old\_2(kr) * (Da21(kr) + Da22(kr) + Da23(kr))) + \\
 & C\_old\_tot(kr) - Y(kr,3);
 \end{aligned}$$

---

```
F(kr,4) = dTAU * a(kr) * Fo_T(kr) * (Y(kr+1,4) - Y(kr,4))
+ ...
- dTAU * b(kr) * Fo_T(kr) * (Y(kr,4) - Y(kr-1,4))
+ ...
+ dTAU * prod_T(kr) + TETA_old(kr) - Y(kr,4);
end
end
end
```

*Published with MATLAB® R2018b*