1 Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Branntkalk (CaO) wird in verschiedenen Wirtschaftszweigen benötigt, darunter der Stahlindustrie, Bauindustrie, Landwirtschaft sowie im Umweltschutz. Aufgrund des vielseitigen und weiterhin bestehenden Einsatzes bleibt CaO ein wichtiger Rohstoff.

CaO wird nach dem aktuellen Stand der Technik [1] durch das Brennen von Calciumcarbonat ($CaCO_3$) nach Gl. (1-1) in Kalkschachtöfen unterschiedlicher Ausführung hergestellt.

$$CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2 \qquad \Delta H_R^0 = 178 \frac{kJ}{mol} \qquad (1\text{-}1)$$

Dementsprechend werden beim Kalkbrennen („Entsäuerung“ bzw. „Kalzinierung“) erhebliche Mengen an prozessbedingtem Kohlendioxid (CO_2) freigesetzt, welches in die Atmosphäre entweicht und zur globalen Erderwärmung beiträgt. Die Kalzinierungsreaktion ist ein endothermer Prozess, weshalb thermische Energie zugeführt werden muss, um den Kalkstein zu entsäuern. In industriellen Kalkschachtöfen geschieht dies durch das Verbrennen von fossilen Energieträgern (Gas, Kohle, Öl, Koks, etc.), was zusätzlich brennstoffbedingte CO_2-Emissionen verursacht und damit die Umwelt belastet. Das Verbrennungsgas erhitzt das Gestein und leitet so den Entsäuerungsvorgang ein. Die prozessbedingten CO_2-Emissionen lassen sich gänzlich nur durch CCUS-Verfahren [2] (Carbon Capture Use and Storage) vermeiden, was zukünftig notwendig sein wird, um die Kalkindustrie klimaneutral zu gestalten. Die brennstoffbedingten Emissionen können hingegen durch den Einsatz alternativer, umweltfreundlicher Energieträger verringert werden. Wasserstoff (H_2) gilt hierbei als eine aussichtsreiche Alternative. Dieser kann in großem Maßstab durch eine mit regenerativem Strom betriebene Wasserelektrolyse produziert werden. H_2 verbrennt im Gegensatz zu fossilen, kohlenstoffbasierten Energieträgern CO_2-frei und erzeugt dabei lediglich Wasser (H_2O) als Reaktionsprodukt.

Bei einer Wasserelektrolyse entsteht neben H_2 ebenfalls nahezu reiner Sauerstoff (O_2) als Nebenprodukt, welcher ebenfalls für den Verbrennungsprozess genutzt werden kann. Hierbei kommt eine Oxyfuel-Verbrennung [3, 4] infrage, die sich dadurch kennzeichnet, dass als Oxidationsmittel ausschließlich Sauerstoff anstelle von Umgebungsluft verwendet wird. Aufgrund des fehlenden Stickstoffs (N_2) führt die Oxyfuel-Verbrennung demnach dazu, dass die CO_2-Konzentration im Verbrennungsgas deutlich ansteigt. Nachgeschaltete CCUS-Verfahren sind deshalb weniger energieintensiv und gleichzeitig kostengünstiger. Die Wasserelektrolyse bietet insofern einen Synergieeffekt, sodass beide Produkte (H_2 und O_2) in Industrieöfen ihre Anwendung finden.

Der Einsatz von H_2 und O_2 in Thermoprozessen, wie z.B. im Rahmen der Kalkindustrie, bringt eine Vielfalt von Herausforderungen mit sich. Die Herstellung, Speicherung und der Transport der dafür benötigten Mengen von preiswertem „grünen“ H_2 und O_2 erfordert einen massiven Ausbau der erneuerbaren Energien, der Infrastruktur und der installierten Elektrolyseleistung in Deutschland. Dafür sind neben dem zunehmenden technologischen Fortschritt und einer enormen Anlagenskalierung ebenfalls erhebliche Anpassungen in den strukturellen und politischen Rahmenbedingungen notwendig.

Abgesehen von den übergeordneten wirtschaftlichen und politischen Randbedingungen sind zudem wesentliche technische Fragestellungen zu lösen. Die Prozessumstellung durch Verwendung von H_2 und O_2 beeinflusst die Verbrennungseigenschaften, die Wärmeübertragung sowie die Abgaszusammensetzung im Ofen. Das kann wiederum Auswirkungen auf die Produktqualität und den gesamten Anlagenbetrieb haben. Die daraus resultierenden Wirkzusammenhänge sind bislang kaum bekannt und daher der zentrale Gegenstand des Vorhabens. Experimentelle Untersuchungen an einer industriellen Anlage oder kleineren Pilotanlage sind allerdings aus verschiedenen Gegebenheiten nicht praktikabel. Zunächst ist der Kalzinierungsvorgang im Ofen sehr träge. Um Veränderungen der Feststoffphase feststellen zu können, müssen daher über mehrere Stunden Untersuchungen bei konstanter Brennstoffzufuhr durchgeführt werden, was sehr kostenintensiv ist. Der Ofen ist zudem nur schwer zugänglich aufgrund der sich darin befindlichen Schüttung aus Steinen, die mehrere Centimeter groß sind. Messungen von Parametern innerhalb der Schüttung sind aus diesem Grund kaum möglich. Darüber hinaus muss die erforderliche in-situ Probenahme und nachfolgende Messtechnik Temperaturen bis 1500 °C standhalten. Die Wirkzusammenhänge werden deshalb auf Basis von Simulationen untersucht, welche eine vollständige Auflösung von Prozessgrößen im gesamten Ofenraum zu jedem Zeitpunkt ermöglichen.

Für die Simulation des Kalkschachtofens wird zunächst ein vereinfachtes Prozessmodell betrachtet, das auf der Annahme von Gleichgewichtszuständen beruht. Mithilfe des Gleichgewichtsmodells können die globalen Massen- und Energiebilanzen sowie ein grobes Temperaturprofil entlang des Kalkschachtofens für verschiedene Betriebszustände berechnet werden. Die Ergebnisse der Prozesssimulation werden anschließend für ein detailliertes, rigoroses CFD-Modell als Randbedingungen verwendet. Das CFD-Modell bildet das vorliegende Strömungsverhalten, die Gasphasenverbrennung, die Wärme- und Stoffübertragung zwischen der Gas- und Feststoffphase sowie die Kalzinierungsreaktion im Ofen dynamisch ab. Daraus kann der Kalzinierungsgrad, welcher im Wesentlichen die Produktqualität charakterisiert, innerhalb der Feststoffphase aufgelöst werden. Außerdem liefert das CFD-Modell die Temperaturverteilung der beiden Phasen, die Gaszusammensetzung und ebenfalls die bestehende Speziesverteilung, welche aus der Verbrennungsreaktion resultiert. Durch den

Vergleich zwischen der Prozess- und CFD-Simulation kann unmittelbar bestimmt werden, wie weit der theoretisch ideale Zustand vom realen Zustand abweicht.

Es wird ein Referenzzustand definiert, der als Basis für alle weiteren Betrachtungen dient. Von diesem Zustand ausgehend wird schließlich schrittweise zunehmend H_2 bzw. O_2 in das Ofensystem eingebracht, um die entsprechenden Auswirkungen auf den Prozess zu bestimmen. Die Untersuchungen werden im Vorhaben zunächst für einen erdgasbefeuerten Normalschachtofen durchgeführt. Das Modell dient dann zukünftig als Grundlage für die Simulation komplexerer Ofensysteme wie mischbefeuerte Kalkschachtöfen und Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativ-Ofen (GGR-Ofen).

Es ist bereits bekannt, dass die H_2-Verbrennung grundsätzlich zu etwas höheren adiabaten Verbrennungstemperaturen führt als die Verbrennung von Erdgas. Der Oxyfuel-Prozess verursacht zudem einen erheblichen Anstieg der Verbrennungstemperatur. Lokale „Hotspots“ können das Sintern des Feststoffs sowie unerwünschte Nebenreaktionen einleiten, was unbedingt vermieden werden muss. Die Randbedingungen werden daher optimiert, sodass sich das Betriebsverhalten des Kalkschachtofens am Referenzzustand orientiert, um einen sicheren Prozessbetrieb zu gewährleisten. Dazu ist ein interaktiver Austausch zwischen der Prozesssimulation und CFD-Simulation notwendig. Anhand der Simulationsergebnisse wird im Abschluss kurz diskutiert, welche technischen Gegebenheiten zu berücksichtigen sind, um die Prozessumstellung zu H_2 und O_2 zu realisieren.

2 Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

Arbeitspaket 1: Prozesssimulation Referenzzustand

Es existieren verschiedene Ausführungen von Kalkschachöfen, darunter Ringschachtöfen, mischbefeuerte Schachtöfen, Normalschachtöfen, Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativ-Öfen sowie Drehrohröfen. Zur näheren Betrachtung wurde ein erdgasbefeuerter Normalschachtofen als Referenzfall herangezogen, da hier die Substitution von Erdgas mit H_2 am ehesten infrage kommt und der entsprechende Rechenaufwand begrenzt werden kann. Das Schaubild sowie das zugehörige Prozessmodell des Normalschachtofens sind in folgender Abbildung zu erkennen.

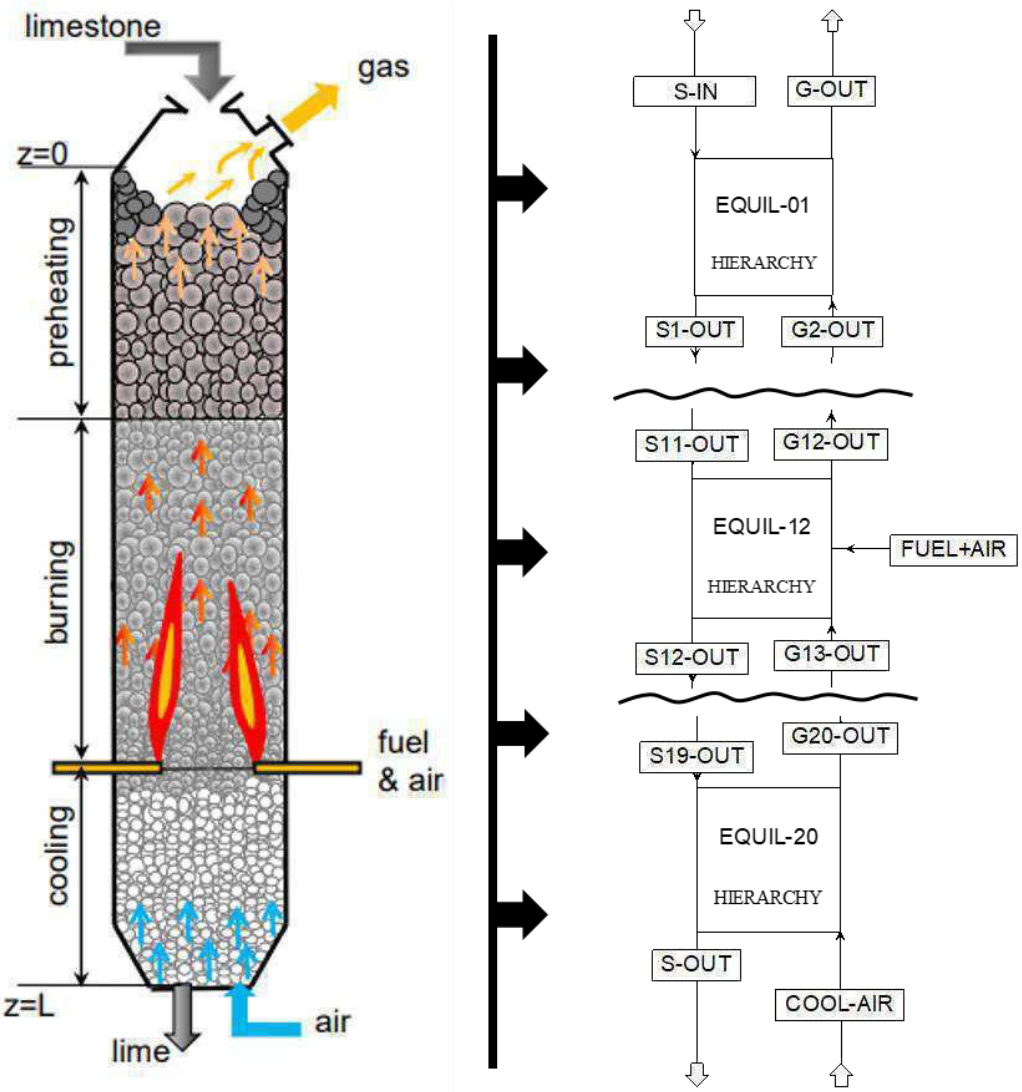


Abbildung 1: Gleichgewichtsmodell eines gasbefeuerten Normalschachtofens in Aspen Plus™

Der Ofen kann in drei Bereiche eingeteilt werden. In der Vorwärmzone werden die aufgegebenen Partikel zunächst bis zur Kalzinierungstemperatur aufgewärmt. Das Gas kühlt sich hier bis ca. 300 °C ab. In der Brennzone liegen deutlich höhere Gastemperaturen vor. Hier findet

die wesentliche Entsäuerungsreaktion statt. Die Kühlzone bewirkt schließlich ein schnelles Abkühlen der Partikel, sodass Partikeltemperaturen von unter 100 °C erreicht werden. Die Kühlluft wird im Gegenzug erhitzt und strömt in die Brennzone.

Das Prozessmodell des Normalschachtofens wurde mit Aspen Plus™ erzeugt und basiert auf einer in Reihe geschalteten Gleichgewichtsstufen, in denen Feststoff und Gas im Gegenstrom zueinander verlaufen. Eine Gleichgewichtsstufe beinhaltet die Vermischung der Gas- und Feststoffphase in einem Aspen Plus Gibbs-Reaktor. Im Gibbs-Reaktor wird das thermodynamische und chemische Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen berechnet. Dies beruht auf einer Minimierung der Gibbs-Energie nach Gl. (2-1).

$$\min\{G(T,p,n_i) = H - TS\} \tag{2-1}$$

Durch die Methodik wird ein thermodynamisch optimaler Zustand erreicht, welcher sich durch eine vollständige Kalzinierung, ideale Wärmeübertragung und damit minimalen Energiebedarf äußert. Dafür ist eine hinreichend feine Diskretisierung des Ofens durch Gleichgewichtsstufen nötig. Der numerische Algorithmus zur Berechnung der minimalen Gibbs-Energie ist in der Software integriert. Als Randbedingungen wurden die Daten aus Tabelle 2-1 verwendet. $G_{KL/P}$ bezeichnet den spezifischen Kühlluftbedarf, der nicht vom Brennstoffmassenstrom, sondern ausschließlich vom Produktmassenstrom (CaO) abhängig ist.

Tabelle 2-1: Randbedingung für die Prozesssimulation des Referenzzustandes

Randbedingung	Wert	Einheit
p_{system}	1,013	bar
$T_{Luft,\ ein}$	25	°C
$x_{N2}/x_{O2}/x_{CO2}$	78,96 / 21 / 0,04	%
$G_{KL/P}$	0,7	Nm^3/kg_P
$\lambda_{L/B}$	1,3	-
$T_{CH4,\ ein}$	25	°C
x_{CH4}	100	%
$T_{CaCO3,\ ein}$	25	°C
y_{CaCO3}	100	%

Für alle Eingangsströme in den Prozess gilt die Annahme von Umgebungsbedingungen. Als Brennstoff wird reines Methan eingesetzt, wobei das Verbrennungsluftverhältnis 1,3 beträgt. Das Gestein besteht zu Beginn ausschließlich aus $CaCO_3$ und wird vollständig kalziniert. Ein Teil der zugeführten Luftmenge strömt als Kühlluft von unten in den Ofen ein. Um die Steine stark genug abzukühlen, wird ein Wärmekapazitätsstromverhältnis zwischen Gas- und Feststoffphase von eins angenommen. Die restliche Luft wird zusammen mit dem Brennstoff seitlich in Ofenraum eingedüst. Der Brennstoffmassenstrom kann so reguliert werden, dass

eine bestimmte Gleichgewichtstemperatur zwischen der Gas- und Feststoffphase erreicht wird. Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen sind der Temperaturverlauf im Kalkschachtofen sowie spezifische Prozessparameter unabhängig vom eingehenden Massenstrom. Insofern gelten die folgenden Betrachtungen für sämtliche Ofenkapazitäten.

Mithilfe des Gleichgewichtsmodells kann ein grober Temperaturverlauf im Schachtofen für verschiede Brennstoffmassenströme abgebildet werden (siehe Abbildung 2).

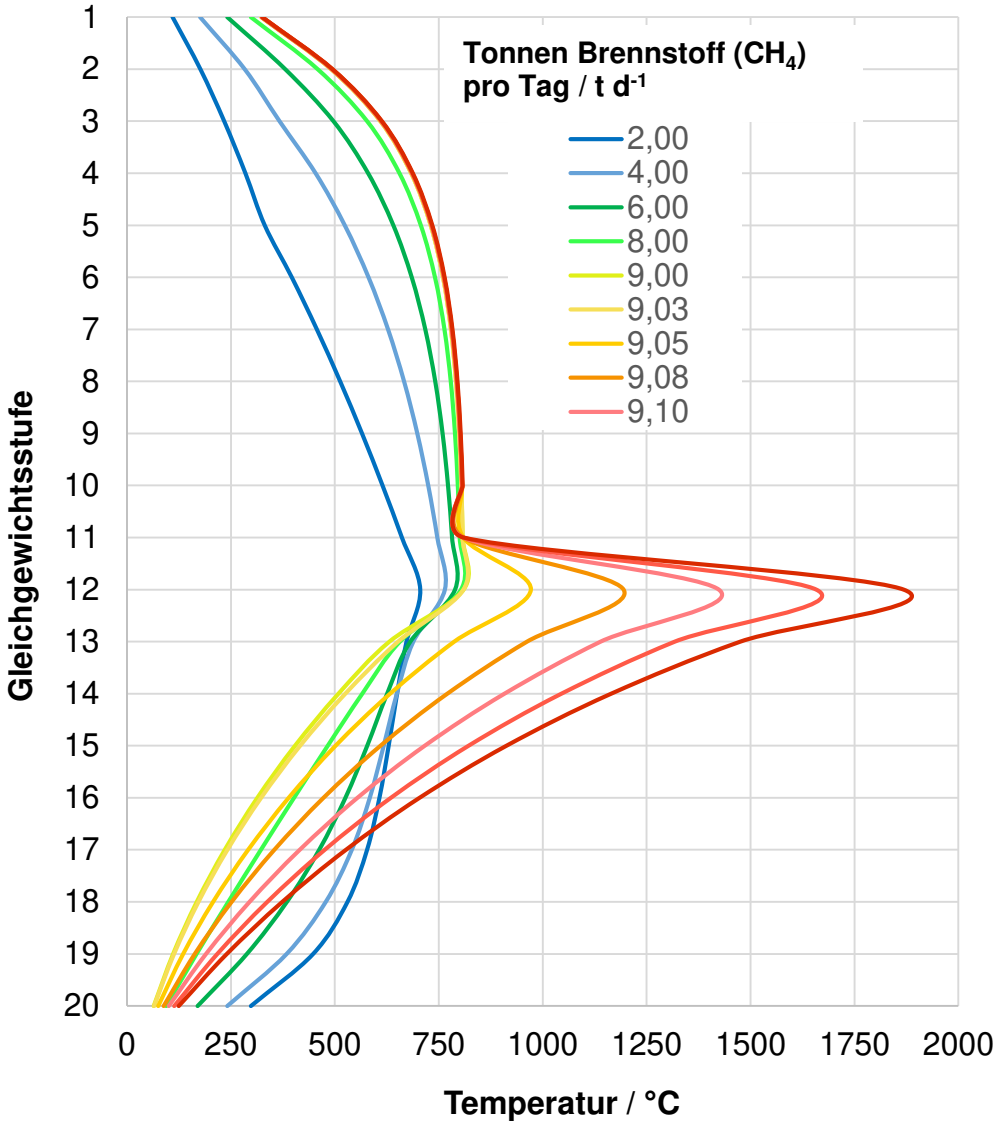


Abbildung 2: Temperaturverlauf im Kalkschachtofen in Abhängigkeit des Brennstoffmassenstroms

Daran ist zu erkennen, dass der Temperaturverlauf zunächst bis ca. 800°C ansteigt und sich mit steigendem Brennstoffmassenstrom kaum ändert. Das liegt daran, dass bei dieser Temperatur die Kalzinierungsreaktion beginnt, weshalb die erzeugte Verbrennungswärme für die erforderliche Reaktionsenthalpie benötigt wird. Liegt kein Edukt ($CaCO_3$) mehr vor, führt eine weitere Erhöhung des Brennstoffmassenstroms dazu, dass die Verbrennungswärme in

einer zusätzlichen Temperaturerhöhung der Stoffe resultiert. Daher liegt ein starker Temperaturgradient vor, der abrupt ist und sich an der Stelle der Brennstoffeindüsung befindet. Der Anstieg ist unrealistisch und kann im Bereich der Brennzone kaum den tatsächlichen Temperaturverlauf im Ofen widerspiegeln, da die Wärmemenge für die Kalzinierung nicht unmittelbar vollständig aufgenommen wird, sondern über einen gewissen Höhenabschnitt verteilt ist. Deshalb fällt der Temperaturpeak im realen Prozess moderater aus und ist stärker über die Höhe verteilt. Unabhängig davon wird die globale Energiebilanz des Prozesses aber dadurch nicht beeinflusst. Für den Referenzzustand ergeben sich die in Tabelle 2-2 aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle 2-2: Ergebnisse für die Prozesssimulation des Referenzzustandes

Parameter	Wert	Einheit
$T_{CaO,\ aus}$	70	°C
$T_{Gas,\ aus}$	300	°C
T_{Ad}	2125	°C
$\dot{m}_B$	79,76	$kg_{CH4}\ t_P^{-1}$
$\dot{m}_{L,V}$	631,8	$Nm^3_{Luft}\ t_P^{-1}$
Q_H	3,8	$MJ\ kg_P^{-1}$
$y_{CaO,\ aus}$	100	%

Die ideale Wärmeübertragung führt zu einer Gas- und Feststofftemperatur am Ausgang von ca. 300 °C und 70 °C. Die adiabate Verbrennungstemperatur liegt bei ca. 2.125 °C. Die ermittelten Massenströme des Brennstoffs und der Verbrennungsluft dienen als Randbedingung für die CFD-Simulation in Arbeitspaket 2.

Arbeitspaket 2: CFD-Simulation Referenzzustand

Grundvoraussetzungen

Das Gleichgewichtsmodell aus Arbeitspaket 1 ermöglicht eine schnelle und approximative Berechnung der Gleichgewichtszustände im Kalkschachtofen, kann jedoch keine Aussage über Limitierung durch die unter anderem vorliegende Reaktionskinetik und Wärmeübertragungsrate machen. Dies soll mithilfe des detaillierteren CFD-Modells geschehen. Dazu werden die Ergebnisse aus dem Gleichgewichtsmodell als Randbedingungen dem CFD-Modell übergeben, um schließlich diese Effekte zu untersuchen.

Der ursprünglich gewählte Ansatz zur Modellierung der Feststoffphase in Form eines reinen porösen Mediums wurde nicht weiterverfolgt. Der Grund dafür ist, dass der Ansatz eines Kontinuums räumlich konstante Eigenschaften der Feststoffphase innerhalb einer „CFD-Zelle“ voraussetzt, was für den vorliegenden Prozess allerdings keine angemessene Annahme ist.

Die Steine bzw. Partikel haben eine hinreichend große räumliche Auflösung von einigen Centimetern, sodass hier eine innere Temperaturverteilung auftritt, die eine wichtige Rolle spielt. Die Wärme muss zunächst durch Wärmeleitung von außen in das Innere der Partikel übertragen werden, bevor die Temperatur hoch genug ist, dass die Entsäuerung stattfindet. Solche dynamischen Vorgänge werden bei einer reinen Kontinuumsbetrachtung nicht berücksichtigt. Daher ist die Darstellung diskreter Partikel erforderlich. Diese Tatsache führt zu einem erheblich höheren Modellierungsaufwand, der alle folgenden Zusammenhänge grundlegend beeinflusst.

CAD-Modell

Aufgrund der Berücksichtigung diskreter Partikel muss das betrachtete Rechengebiet soweit reduziert werden, dass der hohe numerische Rechenaufwand noch vertretbar ist, während die vorliegenden Wirkungsmechanismen hingegen dadurch nicht beeinflusst werden. Auf Basis mehrere Testläufe wurde ein CAD-Modell des Normalschachtofens mit den in Tabelle 2-3 angegebenen Dimensionen entworfen.

Tabelle 2-3: Dimensionen des betrachteten Normalschachtofens

Dimension	Wert	Einheit
Höhe	10,3	m
Durchmesser	2	m
Höhe Düsen	4	m
Innerer Düsendurchmesser (Brennstoff)	50	mm
Äußerer Düsendurchmesser (Verbrennungsluft)	100	mm

Brennstoff und Verbrennungsluft treten räumlich getrennt voneinander in Ofenraum ein. Die dafür vorgesehene Düse besitzt einen inneren Durchmesser, über dessen Öffnung der Brennstoff zugeführt wird sowie einen äußeren Ring für die Zufuhr der Verbrennungsluft. Die Düsen sind außerdem ringförmig und gleichmäßig über die Ofenwand verteilt. Zur weiteren Reduktion des Rechengebietes wird daher nur ein rotationssymmetrischer Ausschnitt von 45° betrachtet.

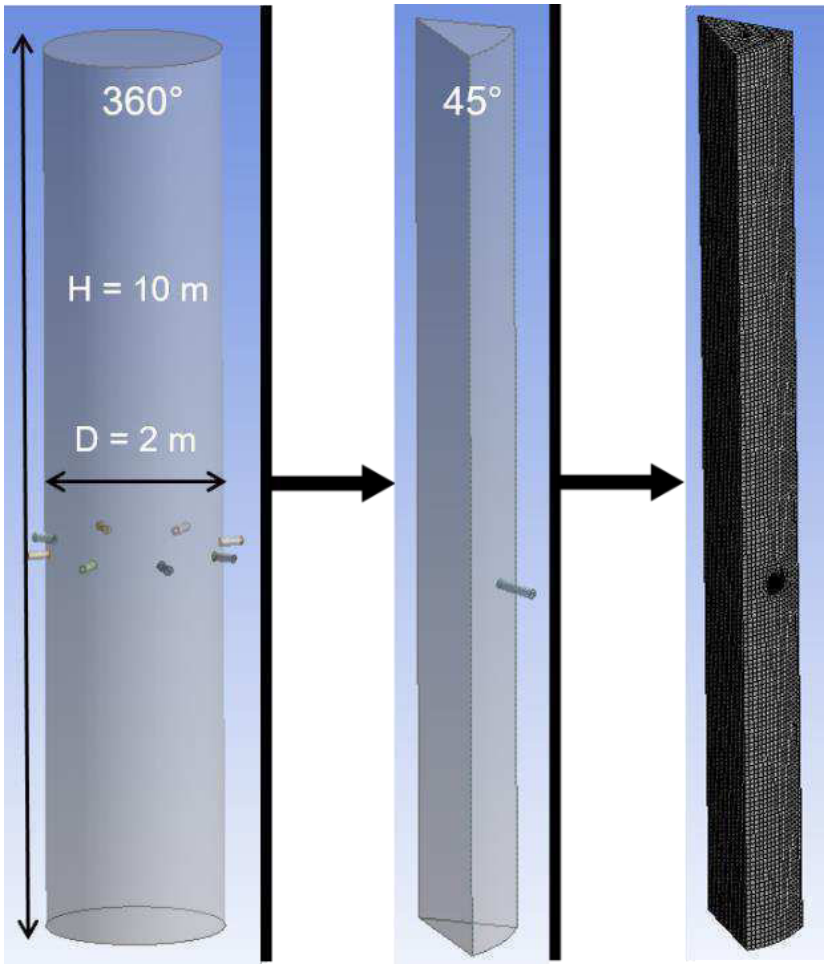


Abbildung 3: CAD-Modell und Gittergenerierung zur Erzeugung des Rechengebietes

Der Ausschnitt dient als Grundlage für die darauffolgende Gittergenerierung zur Erzeugung der entsprechenden CFD-Domäne. Das vollständige CAD-Modell, der Teilausschnitt sowie das CFD-Gitter sind in Abbildung 3 dargestellt.

Das generierte CFD-Modell wird schließlich als Basis für die CFD-Berechnungen nach ANSYS Fluent 2021 R2 importiert.

DEM-Modell

Im Kalkschachtofen befindet sich ein Schüttbett aus Steinen unterschiedlicher Größe. In Normalschachtöfen liegen Partikelgrößen von 30 – 150 mm vor [5]. Für die Simulationen wird die in der folgenden Abbildung gegebene Partikelgrößenverteilung verwendet. Sehr große und sehr kleine Partikel wurden aufgrund ihrer geringen Massenfraktionen nicht einbezogen.

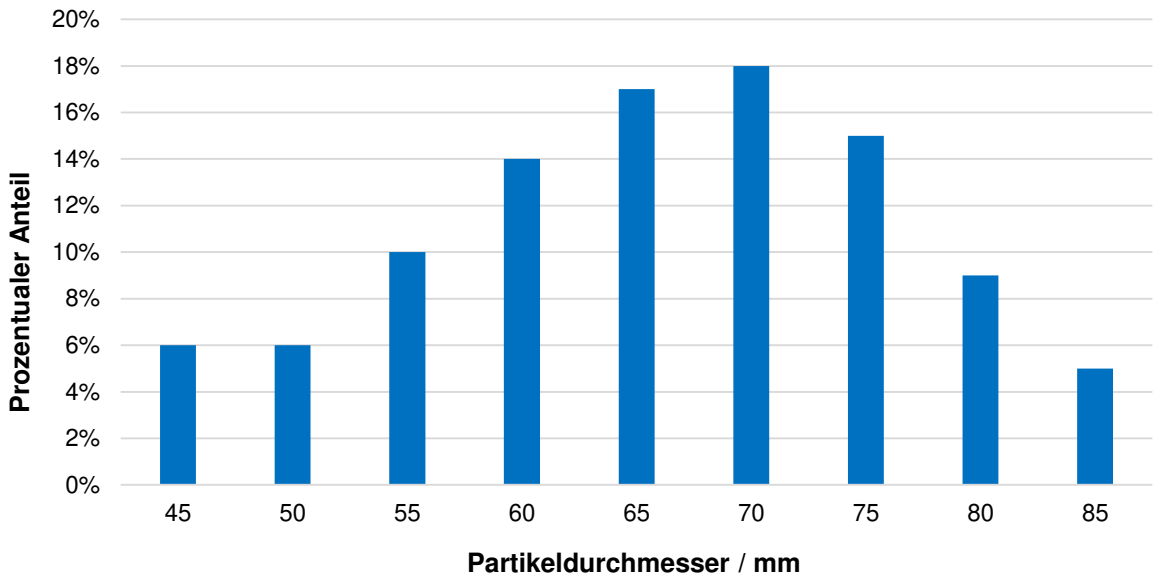


Abbildung 4: Partikelgrößenverteilung im betrachteten Kalkschachtofen

Das DEM-Modell soll folgenden Zwecken dienen:

1) Erzeugung einer dicht gepackten Schüttung aus Partikeln verschiedener Größenklassen
2) Zufällige Verteilung der Partikel im Ofen
3) Bewegung des Schüttbetts mit einer vordefinierten Schüttbettgeschwindigkeit
4) Kontinuierliche Befüllung des Ofens mit neuen Steinen, ohne dass dieser überfüllt wird
5) Konstante Partikelzahl und Partikelgrößenverteilung im Ofen

ANSYS Fluent beinhaltet ein bereits existierendes DEM-Modell, dass die Simulation der Partikelbewegung im Ofen ermöglicht. Der zugrundeliegende Ansatz wurde ursprünglich von Cundall und Strack [6] entwickelt und wird hier kurz erläutert. Dabei ist zunächst vorab zu erwähnen, dass ausschließlich sphärische Partikel betrachtet werden. Der numerische Aufwand zur Berechnung von Schüttungen aus Partikeln beliebiger Komplexität ist weitaus zu hoch für Untersuchungen gesamter Ofensysteme.

Die Partikelkollisionen beruhen auf einem Stoßmodell, das durch ein Federgesetz beschrieben wird. Treffen zwei Partikel aufeinander, überlappen diese kurzzeitig um eine kurze Überlappungsdistanz δ. Mithilfe der Distanz wird eine resultierende Kraft berechnet, die beide Partikel wieder auseinandertreibt (vgl. Gl. (2-2) und (2-3)).

$$\vec{F}_1 = K\delta\vec{e}_{12} \tag{2-2}$$

$$\vec{F}_2 = -\vec{F}_1 \tag{2-3}$$

Hierbei ist K eine materialspezifische Federkonstante und $\vec{e}_{12}$ der Einheitsvektor zwischen den Mittelpunkten der sphärischen Partikel. Aus dem 3. Gesetz von Newton ergibt sich zudem, dass die wirkenden Kräfte auf die Partikel exakt gleich groß und entgegengesetzt sind. Es gibt alternative Ausführungen von Gl. (2-2), darunter die Verwendung eines zusätzlichen Dämpfungskoeffizienten γ nach Gl. (2-4)

$$\vec{F}_1 = (K\delta + \gamma(\vec{v}_{12}\vec{e}_{12}))\vec{e}_{12} \quad (2\text{-}4)$$

Gl. (2-4) wurde für die DEM-Simulationen im Vorhaben angewendet. Für eine detaillierte Berechnung des Dämpfungskoeffizienten sei auf das Ansys Fluent Handbuch [7] verwiesen.

Damit die Überlappungsdistanz zwischen den Partikeln sehr klein bleibt, muss der Zeitabstand bzw. die Zeitschrittweite, mit welcher die Partikeltrajektorien berechnet werden, ebenfalls gering sein. Andernfalls führt dies zu unrealistischen großen Überlappungen und dadurch sehr hohen wirkenden Gegenkräften, die wiederum hohe Partikelgeschwindigkeiten zufolge haben. Schließlich würden die Partikel nicht zur Ruhe kommen und sich permanent durch den Ofen in beliebige Richtungen bewegen. Kleine Zeitschrittweiten bedeuten hingegen äußerst lange Rechenzeiten für die DEM-Simulation. Um diesbezüglich einen Kompromiss zu schaffen, wird die DEM-Simulation durch eine maximal erlaubte Partikelgeschwindigkeit stabilisiert. Damit sind gröbere Zeitschrittweiten möglich, weil die maximal mögliche Überlappungsdistanz pro Zeitschritt wegen der limitierten Geschwindigkeiten kleiner ausfällt. Diese Vorgehensweise ist vertretbar, da sich das gesamte Schüttbett aus makroskopischer Sicht ohnehin mit einer sehr geringen Geschwindigkeit von ca. 2 m/h [5] (≈ 0,555 mm/s) den Ofen hinunter bewegt und hohe Partikelgeschwindigkeiten bis auf den Befüllvorgang daher generell ausgeschlossen sind.

Das kontinuierliche Befüllen des Ofens wird dadurch realisiert, dass Partikel am unteren Ofenende nach einer bestimmten Aufenthaltszeit wieder am oberen Ende aufgegeben werden. Dies passiert nicht automatisch, weshalb ein zusätzlicher Programmcode („User Defined Function“, UDF) entwickelt wurde, um die Funktionalität zu gewährleisten. Die Partikel werden dazu lediglich in der Höhe verschoben, sodass sie sich kurz oberhalb der Schüttung befinden. Neben der Relokalisierung werden außerdem die Eigenschaften (Masse, Temperatur, Kalzinierungsgrad, etc.) in den Ursprungszustand versetzt. Das Befüllen ist so schnell, dass die durchschnittliche Schüttbettgeschwindigkeit von ca. 2 m/h erreicht wird.

Das DEM-Modell inklusive der verwendeten UDF erfüllt die oben genannten Zwecke. Neben der Betrachtung sphärischer Partikel werden außerdem folgende Annahmen getroffen:

- Die Entsäuerung verändert die Partikelgröße nicht. Der Durchmesser bleibt erhalten. [8]
- Die Partikel werden durch die Gasströmung aufgrund ihrer Masse nicht beeinflusst.

Die Annahmen sind weitgehend valide und erlauben es, dass die reine DEM-Simulation unabhängig von der CFD-Simulation betrachtet werden kann, da die Größe und Position der Partikel während des gesamten Kalzinierungsvorgangs durch die Wirkzusammenhänge zwischen der Gas- und Feststoffphase kaum beeinflusst werden. Insofern wird die relativ aufwendige DEM-Simulation nur ein einziges Mal durchgeführt und bleibt anschließend für alle weiteren Untersuchungen gleich. Unter Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung aus **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** wurde der Ofen mit Partikeln befüllt.

Der Ausgangszustand sowie die Zustände nach 6000 und 30000 Sekunden werden in Abbildung 5 gezeigt. Insgesamt befinden sich 15300 diskrete Partikel im Ofenausschnitt, die mit den IDs 1 – 15300 durchnummeriert sind.

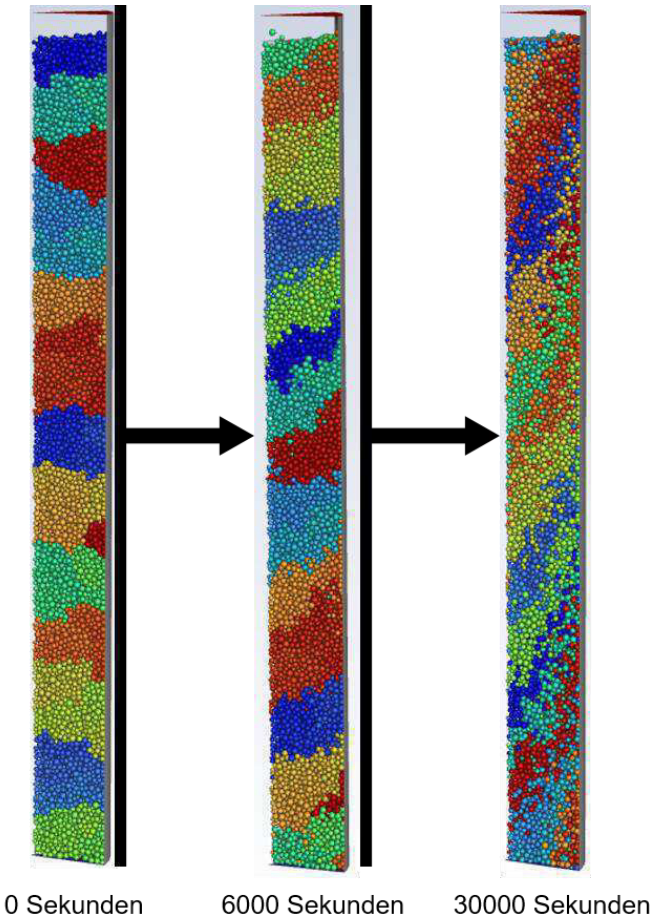


Abbildung 5: Momentaufnahme der DEM-Simulation zu verschiedenen Zeitpunkten. Darstellung der Partikel-IDs von 1 – 15300.

Neben der Verschiebung der Partikel über die Zeit ist ein deutlicher Randeffekt zu erkennen. Die Partikel in Wandnähe bewegen sich langsamer nach unten als die Partikel in der Ofenmitte. Hinzu kommt, dass einige Partikel stärker oder schwächer durch die zufällige Schüttbewegung vermischt werden. Beide Effekte beeinflussen den Entsäuerungsgrad über die Zeit. Der Lückengrad bzw. die Porosität der Schüttung beträgt durchschnittlich 0,377. Die Partikelpositionen wurden zu jeder Sekunde gespeichert und können während der CFD-Simulation aktualisiert werden.

Um den Wärme- und Stofftransport innerhalb der Partikel zu modellieren, wird ein Schalenmodell verwendet, das bereits unter anderem von Takkinen et al. [9] und Sandaka [10] diskutiert wurde. Die sphärischen Kugeln werden durch eine Anzahl von Schalen mit konstanter räumlicher Verteilung diskretisiert. Die Schalen tauschen Masse und Energie durch Gasdiffusion und Wärmeleitung aus. Dadurch ergibt sich eine räumliche Auflösung der Temperaturen, Gaskonzentrationen und Feststoffzusammensetzung.

CFD-Modell

Das CFD-Modell beinhaltet die gesamte Modellierung der reaktiven Gasphasenströmung. Es werden die allgemeinen Gleichungen der Massen-, Impuls- und Energieerhaltung [11, 12] gelöst. Die verschiedenen Gas-, Strömungs- und Verbrennungsmodelle werden von der Software umfangreich bereitgestellt. Insofern war die Implementierung weiterer Modelle nicht notwendig. Es wurden lediglich einige nicht vorhandene Stoffdaten ergänzt. Dies betrifft die temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten, Viskositäten und Wärmekapazitäten der zu berücksichtigen Stoffe. Eine Zusammenfassung der verwendeten Modelle und Randbedingungen liefern Tabelle 2-4 und Tabelle 2-5.

Tabelle 2-4: Verwendete Modelle für die CFD-Simulation

Konzept	Modell
Zustandsgleichung	Inkompressibles ideales Gas
Turbulenz	k-ω SST [7]
Verbrennung	Non-premixed combustion [7]

Tabelle 2-5: Randbedingungen der CFD-Simulation des Referenzzustandes

Randbedingung		Wert	Einheit
Geschwindigkeit	$\vec{v}_B$ / $\vec{v}_{VL}$ / $\vec{v}_{KL}$	13 / 28 / 0,4	m / s
Hydraulischer Durchmesser	$d_{H,B}$ / $d_{H,VL}$ / $d_{H,KL}$	0,05 / 0,05 / 1,00	m
Turbulenzintensität	I_B / I_{VL} / I_{KL}	20 / 20 / 5	%
Temperatur	$T_B = T_{VL} = T_{KL}$	25	°C

Die Randbedingungen ergaben sich einerseits aus dem Gleichgewichtsmodell, andererseits auf Basis von bereits durchgeführter Studien [13–15] hinsichtlich der Erdgasverbrennung in Kalkschachtöfen. In Abbildung 6 ist das Ergebnis einer transienten CFD-Simulation der reaktiven Gasphasenströmung im porösen Medium zu erkennen. Die Wärmeübertragung zwischen den Partikeln und der Gasphase wurde für diese Betrachtung zunächst deaktiviert. Es wurde lediglich der Impulsaustausch zwischen den Phasen auf Basis eines poröses Medium berücksichtigt (siehe DEM-CFD-Kopplung). Dabei wurde zwischen 100 % und 50 % der zugeführten thermischen Leistung unterschieden.

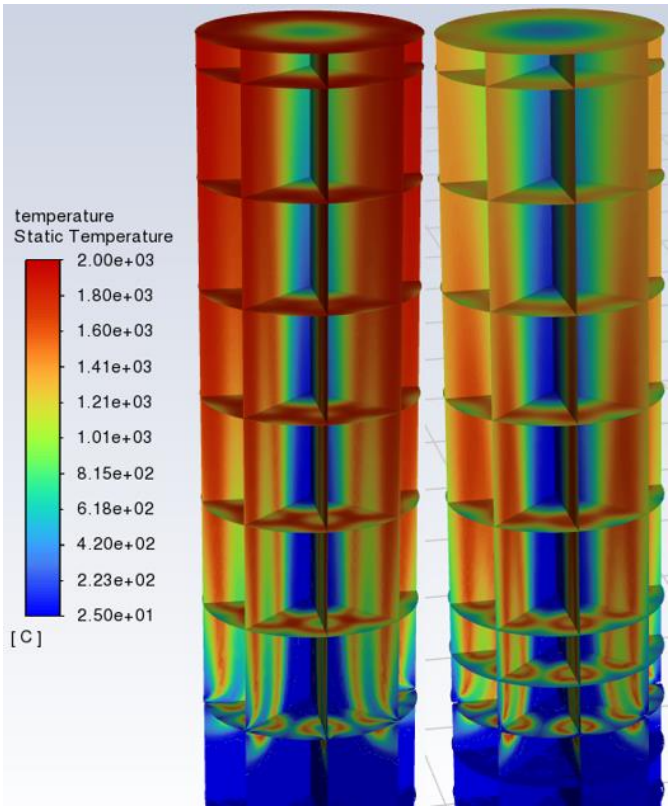


Abbildung 6: Temperatur der reaktiven Gasphasenströmung im porösen Medium für 100 % (links) und 50 % (rechts) der thermischen Leistung.

An der Abbildung zu erkennen, dass Flammentemperaturen von bis zu 2.000°C bei der Verbrennung vorliegen, was typisch für die Verbrennung von Methan ist. Für 50 % der thermischen Leistung ergeben sich entsprechend geringere Temperaturen. Die maximale Flammentemperatur liegt hier bei ca. 1.700 °C. Das poröse Medium (DEM-Partikel) erzeugt einen erheblichen Strömungswiderstand für die einströmenden Gase im Bereich der Düsen. Die Gasgeschwindigkeit wird daher über eine kurze Strecke stark reduziert. Das Verbrennungsgas wird danach durch die aufsteigende Kühlluft nach oben getragen und kann insofern die Ofenmitte nicht erreichen. Daher existiert dort ein kühler Ofenbereich.

DEM-CFD-Kopplung

Die Gas- und Feststoffphase sind durch mehrere relevante Wirkungsmechanismen eng miteinander gekoppelt und stehen im permanenten Massen-, Impuls- und Energieaustausch. Auf die einzelnen Effekte wird kurz im näheren eingegangen

<u>Strömung und Impulsaustausch</u>

In der Realität strömt das Gas durch die feinen Freiräume zwischen den Partikeln und erfährt dort einen Druckverlust aufgrund von Reibung und Turbulenzen. Um die Strömung auf solch einer mikroskaligen Ebene aufzulösen, wären schätzungsweise einige Milliarden CFD-Zellen notwendig, was zu einem nicht vertretbaren numerischen Aufwand führt. Der Impulsaustausch

und auch Wärmeaustausch zwischen beiden Phasen können stattdessen nur mit Ersatzmodellen auf makroskopischer Ebene beschrieben werden. Ergun [16] hat eine semi-empirische Korrelation (vgl. Gl. (2-5)) zur Berechnung des Druckverlustes durchströmter Schüttungen entwickelt, die für eine Vielzahl verschiedener Applikationen anwendbar ist. Die Feststoffphase wird hierbei als ein kontinuierliches poröses Medium betrachtet.

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150\mu}{D_p^2}\frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3}v_\infty + \frac{1{,}75\rho}{D_p}\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3}v_\infty^2 \tag{2-5}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{v}) + \nabla\cdot(\rho\vec{v}\vec{v}) = -\nabla p + \nabla(\bar{\bar{\tau}}) + \rho\vec{g} + \vec{F} \tag{2-6}$$

Der Druckverlust geht als zusätzlicher Quellterm in die allgemeine Impulserhaltungsgleichung (2-6) ein, der durch $\vec{F}$ dargestellt wird. Hierbei entspricht D_p dem Sauter-Durchmesser D_S der Schüttung und kann nach Gleichung (2-7) ermittelt werden.

$$D_S = 6\frac{V_{p,ges}}{A_{p,ges}} \tag{2-7}$$

$V_{p,ges}$ und $A_{p,ges}$ sind das Gesamtvolumen sowie die Gesamtoberfläche der Partikelschüttung und können aus der DEM-Simulation bestimmt werden. ϵ ist die Porösität der Schüttung und kann ebenfalls mithilfe der diskreten Partikel berechnet werden.

Die Partikel stellen nach dem Modell keinen realen Widerstand für die Gasphase dar. Das Gas strömt durch die Partikel hindurch und erfährt lediglich einen durchschnittlichen Druckverlust über eine bestimmte zurückgelegte Strecke. Dabei ist das poröse Medium im vorliegenden Fall isotrop und bewirkt daher in alle Richtungen den gleichen Strömungswiderstand.

Wärmeaustausch

Der Wärmeaustausch äußert sich durch mehrere Mechanismen. Allgemein treten Wärmeleitung, Wärmekonvektion und Wärmestrahlung im Ofen auf. Wärmeleitung liegt an den Berührungspunkten der Partikeln vor. Die Wärmekonvektion wird durch das Überströmen der Partikeloberfläche verursacht. Außerdem tritt Gasphasenstrahlung sowie Strahlung zwischen den Partikeln auf.

Die Wärmeübertragung durch Wärmeleitung ist gering und kann vernachlässigt werden [17]. Ebenso spielt die Gasphasenstrahlung eine untergeordnete Rolle, da trotz der hohen Temperaturen relativ geringe Emissionskoeffizienten vorliegen. Die Partikel-Partikel-Strahlung ist hier im Wesentlichen ausschlaggebend.

Zur Berechnung der konvektiven Wärmeübertragung werden die Korrelationen von Gnielinski [18] herangezogen. Diese beruhen auf der Ermittlung des Wärmeübertragungskoeffizienten zwischen Partikeln einer Schüttung und dem Fluid, das die Schüttung durchströmt. Der Wärmestrom zwischen Gas und Feststoff wird nach Gleichung (2-8) bestimmt.

$$\dot{Q}_{Konv} = \alpha A_p \left(T_f - T_{p,A}\right) \tag{2-8}$$

Der Wärmeübertragungskoeffizient α ist von der Nusselt-Zahl abhängig (Gl. (2-9))

$$\alpha = \frac{Nu\ \lambda}{d_k} \tag{2-9}$$

Die Nusselt-Zahl wird wiederum aus einem Formfaktor und der Nusselt-Zahl einer überströmten Einzelkugel berechnen (Gl. (2-10)).

$$Nu = f_a\ Nu_{Einzelkugel} \tag{2-10}$$

Beide Größen werden empirisch durch folgende Gleichungen ermittelt.

$$Nu_{Einzelkugel} = 2 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \tag{2-11}$$

$$Nu_{lam} = 0{,}664\sqrt{Re_\epsilon}\ \sqrt[3]{Pr} \tag{2-12}$$

$$Nu_{turb} = \frac{0{,}037\ Re_\epsilon^{0,8}\ Pr}{1 + 2{,}443\ Re_\epsilon^{-0,1}\ \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)} \tag{2-13}$$

$$Re = \frac{w_{frei} d_k}{\nu\ \epsilon} \tag{2-14}$$

$$Pr = \frac{\nu}{a} \tag{2-15}$$

$$f_a = 1 + 1{,}5(1 - \epsilon) \tag{2-16}$$

Die benötigten Stoffdaten sind in den Datenbanken von Ansys Fluent enthalten.

Der Strahlungsaustausch zwischen den Partikeln wird durch Gl. (2-17) bestimmt [19, 17].

$$\dot{Q}_{Rad} = \sigma \varepsilon_m A_p \left(T_{rad,p}^4 - T_{p,A}^4\right) \tag{2-17}$$

Hierbei beschreiben σ die Stefan-Boltzmann-Konstante (≈ 5,67·10^{-8} W m^{-2} K^{-4}) und ε_m den Emissionsgrad der Partikel, der als konstant (ε_m = 0,93 [20]) angenommen wird. Eine detaillierte Auswertung des Strahlungsaustauschs erfordert die Ermittlung von Sichtfaktoren zwischen den Partikeln, was ebenfalls numerisch sehr aufwendig und derzeit für Berechnungen von gesamten Partikelschüttungen nicht praktikabel ist. Der hier verwendete Modellansatz geht von einem „Strahlungswirkungsbereich“ um das betrachtete Partikel aus. In diesem Bereich steht das Partikel mit allen anderen darin befindlichen Partikel im Strahlungsaustausch. Es ergibt sich infolgedessen eine durchschnittliche Umgebungstemperatur $T_{rad,p}$ der umliegenden Partikel, welche zur Bestimmung der Nettostrahlungswärme $\dot{Q}_{Rad}$ herangezogen wird. $T_{rad,p}$ ergibt sich durch Gl. (2-18) als gewichtetes Mittel der Oberflächentemperaturen der benachbarten Partikel.

$$T_{rad,p}^4 = \frac{\sum_n \sigma \cdot \frac{A_{p,n}}{2} \cdot \varepsilon_n \cdot T_{p,A,n}^4}{\sum_n \sigma \cdot \frac{A_{p,n}}{2} \cdot \varepsilon_n} \tag{2-18}$$

Der Strahlungswirkungsbereich des betrachteten Partikels ist definiert als eine Kugel, dessen Radius das 1,5-fache des Partikeldurchmesser beträgt ($r_{Rad} = 1{,}5 d_p$). Alle umliegenden Partikel, deren Mittelpunkte sich innerhalb des Bereichs befinden, werden schließlich durch Gl. (2-18) einbezogen.

Die Implementierung der Wärmeaustauschmechanismen ist nicht ohne Weiteres möglich. Hinsichtlich des konvektiven Wärmeaustauschs nehmen diejenigen CFD-Zellen am Wärmeaustausch teil, die sich räumlich an derselben Stelle befinden wie die Partikel. Die Bestimmung der überlappenden Zellen wird von der Software nicht durchgeführt. Ebenso ist für den Strahlungswärmeaustausch unbekannt, welche umliegenden Partikelnachbarn im Strahlungswirkungsbereich liegen. Für beide Prinzipien wurden zusätzlich sehr aufwendige UDFs entwickelt, welche diese Funktionalitäten von Ansys Fluent erweitern. Auf den genauen Programmcode kann aufgrund der Komplexität und des Umfangs hier nicht weiter eingegangen werden.

Die Kopplung des DEM-Modells und CFD-Modells mithilfe des entwickelten Programmcodes für den interaktiven Massen-, Impuls- und Energieaustausch ergibt schließlich die in Abbildung 7 dargestellten Zustände.

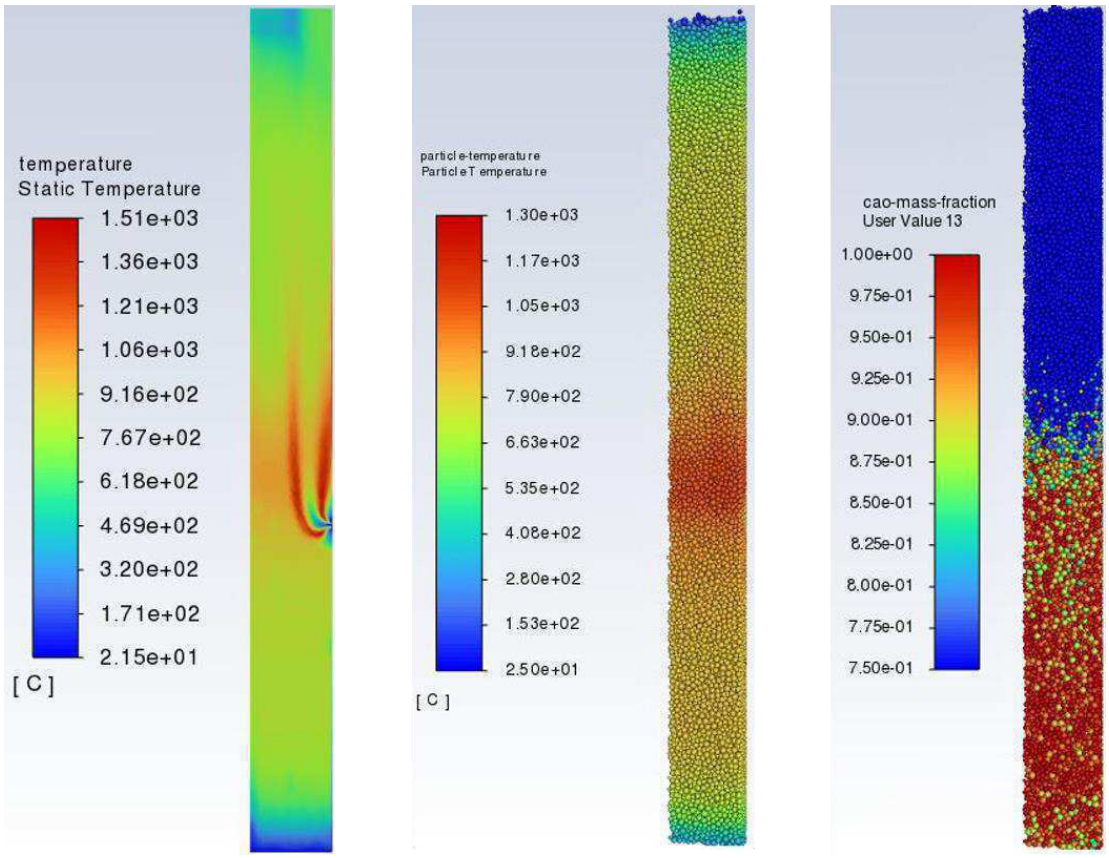


Abbildung 7: Gastemperatur, Oberflächentemperatur der Partikel und Kalzinierungsgrad im Ofen für den Referenzfall eines mit Methan befeuerten Kalkschachtofens

Links ist die Temperaturverteilung im axialen Querschnitt des Ofens zu sehen. Die Temperaturen reichen bis ca. 1500 °C, wobei diese im Wesentlichen in der Mitte des Ofens lokalisiert sind. Ansonsten ist die Gastemperatur im Ofen bis auf das obere und untere Ende sehr homogen verteilt bei ca. 800 °C, was auf das Einsetzen der Kalzinierungsreaktion zurückzuführen ist. Die Reaktion äußert sich als Wärmesenke im System und verhindert eine starke Überhitzung der Partikel, solange keine vollständige Kalzinierung vorliegt. Eine ähnliche Temperaturverteilung ist insofern auch auf die Partikelschüttung zurückzuführen. Dargestellt ist der seitliche Anblick des 45°-Ausschnittes. Zu sehen sind lediglich die äußeren Partikel, da die Sicht auf die innenliegenden Partikel entsprechend blockiert wird. Auch hier ist eine homogene Temperaturverteilung der Partikeloberfläche bei ca. 800 °C in der Vorwärmzone und Kühlzone festzustellen, da die Entsäuerungsreaktion dem System Energie entzieht und in einem Gleichgewicht mit der von außen zugeführten Wärmeenergie steht. In der Brennzone erreichen die Partikel Temperaturen von ca. 1.300 °C, welche sich aufgrund der Wärmestrahlung gleichmäßig über die Schüttung verteilt.

Der Kalzinierungsgrad der Partikel ist rechts abgebildet (man beachte die Auflösung: 0,75 – 1,00) und ist wie folgt definiert (Gl. (2-19)):

$$c = \frac{m_{CaO}(t)}{m_{CaCO_3}(t_0) * \frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}}} \tag{2-19}$$

Die aktuelle Masse von Calciumoxid zum Zeitpunkt t wird auf die maximal mögliche Masse an Calciumoxid des Partikels bezogen, welche wiederum von der ursprünglichen Masse des Kalksteinpartikels abhängig ist. Die kleineren Partikel (45 – 60 mm) werden vollständig kalziniert. Einige dieser Partikel erreichen bereits Kalzinierungsgrade von über 0,8 oberhalb der Brenner. Die Kalzinierung der größeren Partikel (75 – 85 mm) ist durch deren Größe und Masse limitiert. Einerseits dauert der Wärmetransportprozess länger, um den Partikelkern zu erreichen. Andererseits erwärmt sich das Partikel langsamer, da bei größeren Partikel generell mehr Masse vorhanden ist. Deshalb erreichen solche Partikel nur Kalzinierungsgrade von 0,85 – 0,95. Die Berechnungen sind sehr rechenintensiv und benötigen mit den derzeitig zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten zu lange, um umfangreiche Parameterstudien durchführen zu können.

Arbeitspaket 3: Prozesssimulation H_2-Einsatz

Mithilfe des Gleichgewichtsmodells aus Arbeitspaket 1 konnte die Erhöhung des Wasserstoffanteils im Brennstoff untersucht werden. Zunächst ist zu erwähnen, dass der volumetrische Heizwert von Wasserstoff (10,78 MJ/Nm³) nur ca. 30% des volumetrischen Heizwerts von Methan (hier: H-Gas, 35,8 MJ/Nm³) beträgt. Daher wird für denselben Energieeintrag ein Wasserstoffvolumen benötigt, das mehr als dreimal so hoch ist.

Andererseits wird für die Verbrennung von Wasserstoff lediglich 25% des Luftbedarfs der Erdgasverbrennung benötigt. Dies führt schließlich insgesamt zu einer Abnahme des Gasdurchsatzes im Ofen. Daraus resultiert unmittelbar weniger thermischer Ballast, welcher erwärmt werden muss, wodurch die Energieeffizienz des Ofens steigt. Dies ist in folgender Abbildung veranschaulicht.

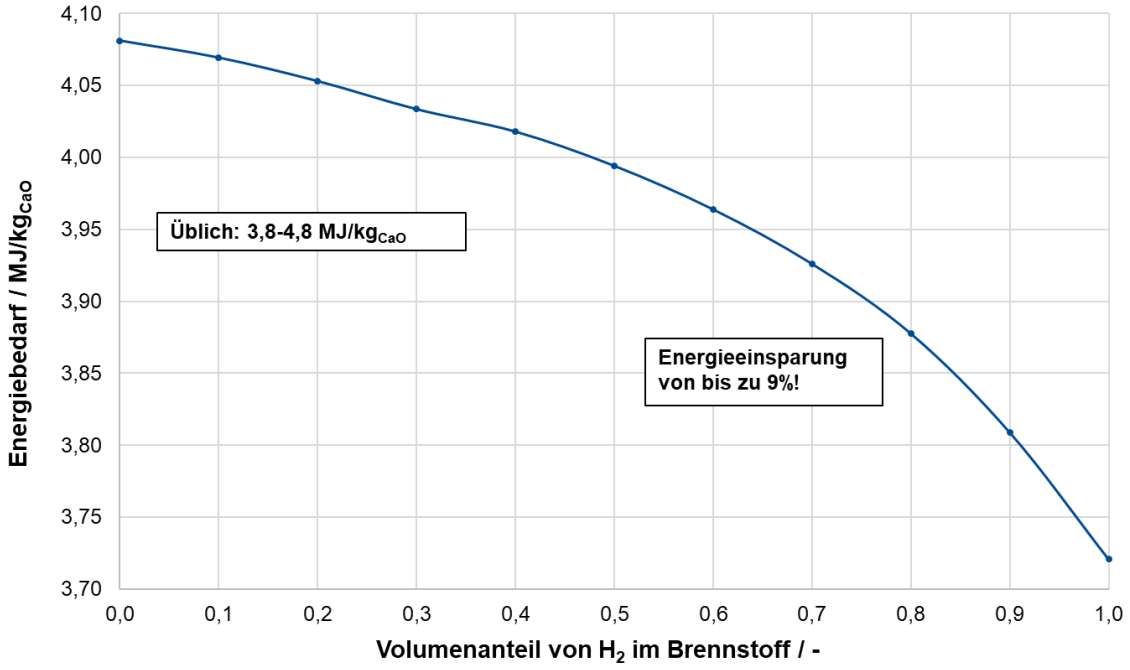


Abbildung 8: Thermischer Energiebedarf des Kalkschachtofens in Abhängigkeit des H_2-Volumenanteils im Brennstoff

Durch die Wasserstoffverbrennung erhöht sich hingegen die adiabate Verbrennungstemperatur um ca. 265°C. Um dem entgegenzuwirken, ist es notwendig, zusätzlichen thermischen Ballast in das System einzubringen, was durch eine Erhöhung der Luftzahl oder einer Abgasrezirkulation realisiert werden kann. Dadurch steigt wiederrum der thermische Energiebedarf. Für die Bereitstellung des Wasserstoffs wurde eine alkalische Elektrolyse modelliert. Das Schaubild in Abbildung 9 zu sehen.

Eine wässrige KOH-Lösung (25 Gew.-%) wird auf der Anoden- und Kathodenseite des Elektrolyseurs im Kreislauf gepumpt. Ein Teil der Lösung wird elektrolysiert, wodurch H_2 auf der Kathodenseite nach Gl. (2-17) entsteht.

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (2\text{-}20)$$

Die OH^-Ionen wandern durch die Zellmembran zur Anodenseite und werden dort zu H_2O und O_2 rekombiniert (Gl. (2-21)).

$$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \qquad (2\text{-}21)$$

Die beiden Gase liegen schließlich wasserdampfgesättigt an den Elektroden vor. Deshalb ist jeweils eine nachgeschaltete Kühlung, Phasentrennung und Trocknung notwendig.

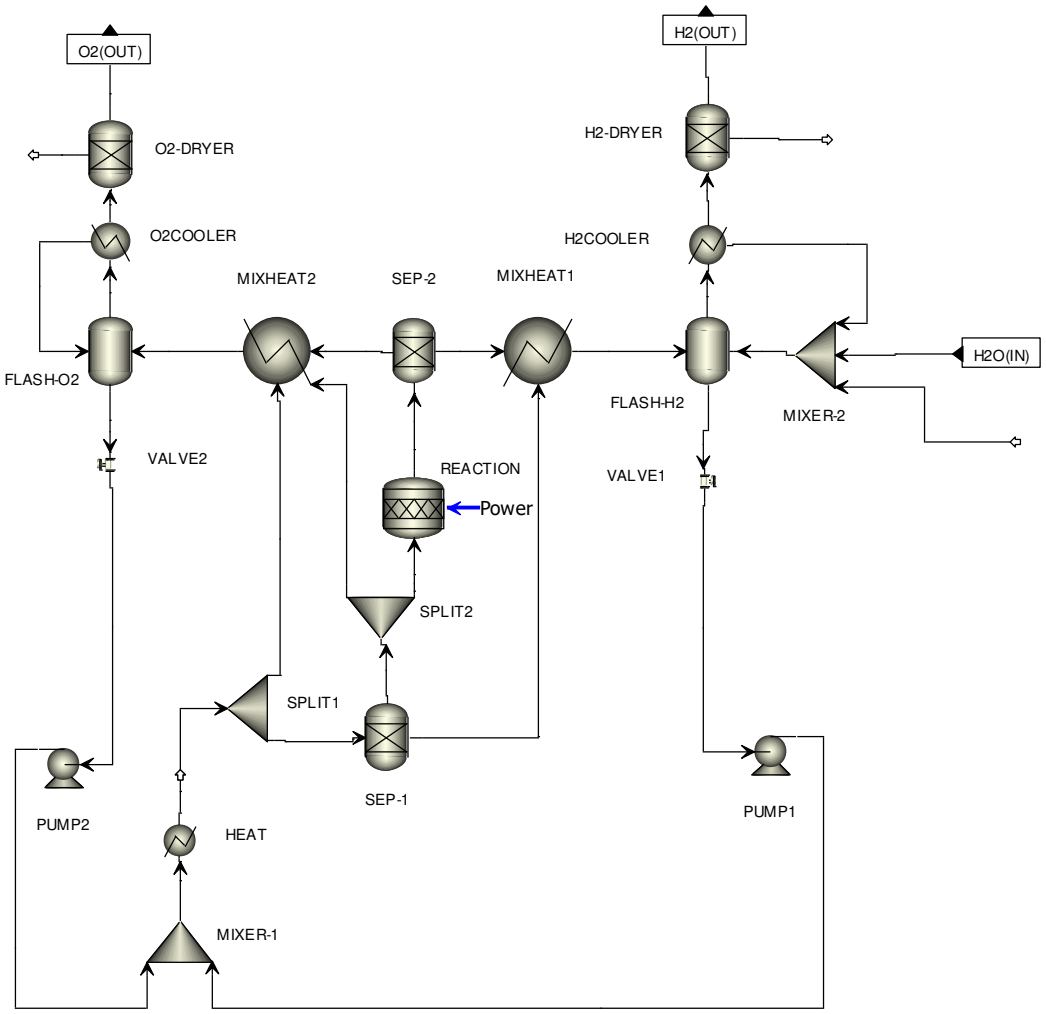


Abbildung 9: Prozessfließbild der alkalischen Elektrolyse

Die resultierende Massen- und Energiebilanz wird durch das Blockfließbild widergespiegelt. Aufgrund von Irreversibilitäten tritt eine zusätzliche Verlustleistung und damit verbundene Wärmeerzeugung im Elektrolyseur auf, welche mit den reinen verfahrenstechnischen Grundoperationen nicht bestimmt werden kann. Dafür wird eine gekoppelte Berechnungsroutine verwendet. Die relevanten Kenndaten des Elektrolyseurs sind in Tabelle 2-6 hinterlegt.

Tabelle 2-6: Kenndaten des alkalischen Elektrolyseurs

Parameter	Wert	Einheit
Betriebstemperatur	80	°C
Betriebsdruck	1	atm
Elektrischer Energiebedarf (System)	4,72	kWh/Nm³
	52,4	kWh/kg
Elektrischer Wirkungsgrad (U_{rev} / U_{Zelle})	67,3	%

Unter der Annahme einer Anlagenkapazität des Schachtofens von 200 t/d_{CaO} ergibt sich ein maximaler Wasserstoffbedarf von ca. 2.950 Nm^3/h und eine installierte Elektrolyseleistung von mindestens 14 MW bei vollständiger Brennstoffsubstitution. Dies setzt voraus, dass die Elektrolyse permanent (8.760 h/a) betrieben wird. Demnach wird eine Strommenge von ca. 122 GWh/a benötigt, was äquivalent der Energiemenge entspricht, die ca. 10 neu errichtete Windkraftanlagen pro Jahr produzieren.

Arbeitspaket 4: CFD-Simulation H_2-Einsatz

Entsprechend Arbeitspaket 2 kann nun Erdgas mit Wasserstoff substituiert werden. Abbildung 10 zeigt zunächst die reaktive Gasströmung im porösen Medium ohne Berücksichtigung des Wärmeaustausches für verschiedene Randbedingungen.

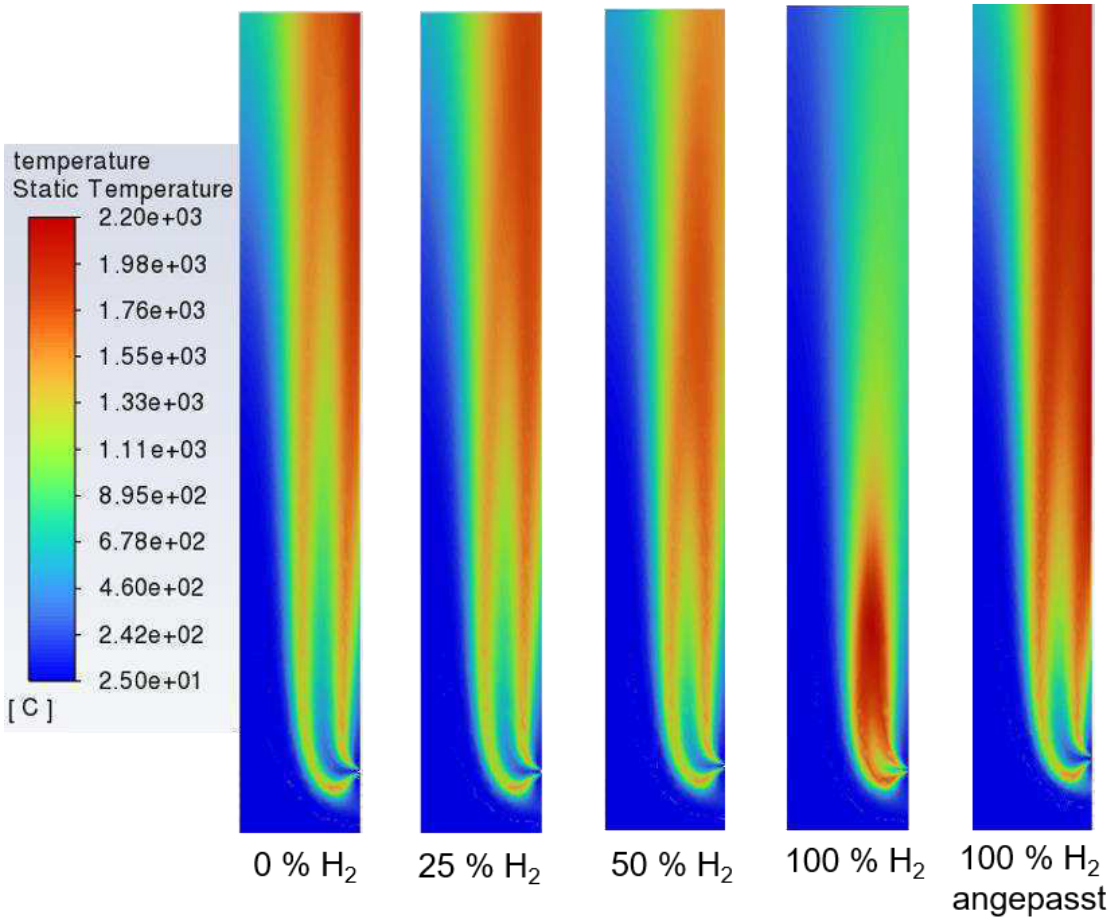


Abbildung 10: Temperaturverteilung im Kalkschachtofen für die H_2-Verbrennung bei verschiedenen Substitutionsraten und konstanten Volumenströmen.

Die Volumenströme von Brennstoff und Verbrennungsluft wurden nicht verändert. Die Erhöhung des H_2-Anteils im Brennstoff zeigt, dass der kühle Bereich innerhalb der Flamme zunehmend verschwindet, was auf eine höhere Luftzahl und den damit verbundenen Sauerstoffüberschuss zurückzuführen ist. Der Brennstoff ist dementsprechend früher aufgebraucht. Das Verbrennungsgas vermischt sich schließlich lediglich mit der Umgebungsluft. Für

die Substitutionsrate von 100 % H_2 ist der Brennstoff am schnellsten verbraucht und resultiert in einer vergleichsweise höheren Flammentemperatur (ca. 2.150 °C) als bei der Methanverbrennung. Die thermisch zugeführte Leistung beträgt hierbei nur noch ca. 30 % der ursprünglichen Leistung. Daher wurden die Volumenströme von Brennstoff und Verbrennungsluft so angepasst, dass die notwendige thermische Leistung und die Luftzahl von 1,3 erhalten bleiben. Für die Anpassung wurde das Gleichgewichtsmodell als Abschätzung herangezogen. Das zugehörige Ergebnis ist ebenfalls in Abbildung 10 (ganz rechts) dargestellt. Die Temperaturverteilung ist vergleichbar mit dem Resultat der Substitutionsrate von 25 % H_2, allerdings sind wiederum die absoluten Flammentemperaturen höher.

Der mithilfe der CFD-DEM Kopplung berechnete interaktive Wärmeaustausch ist in Abbildung 11 veranschaulicht.

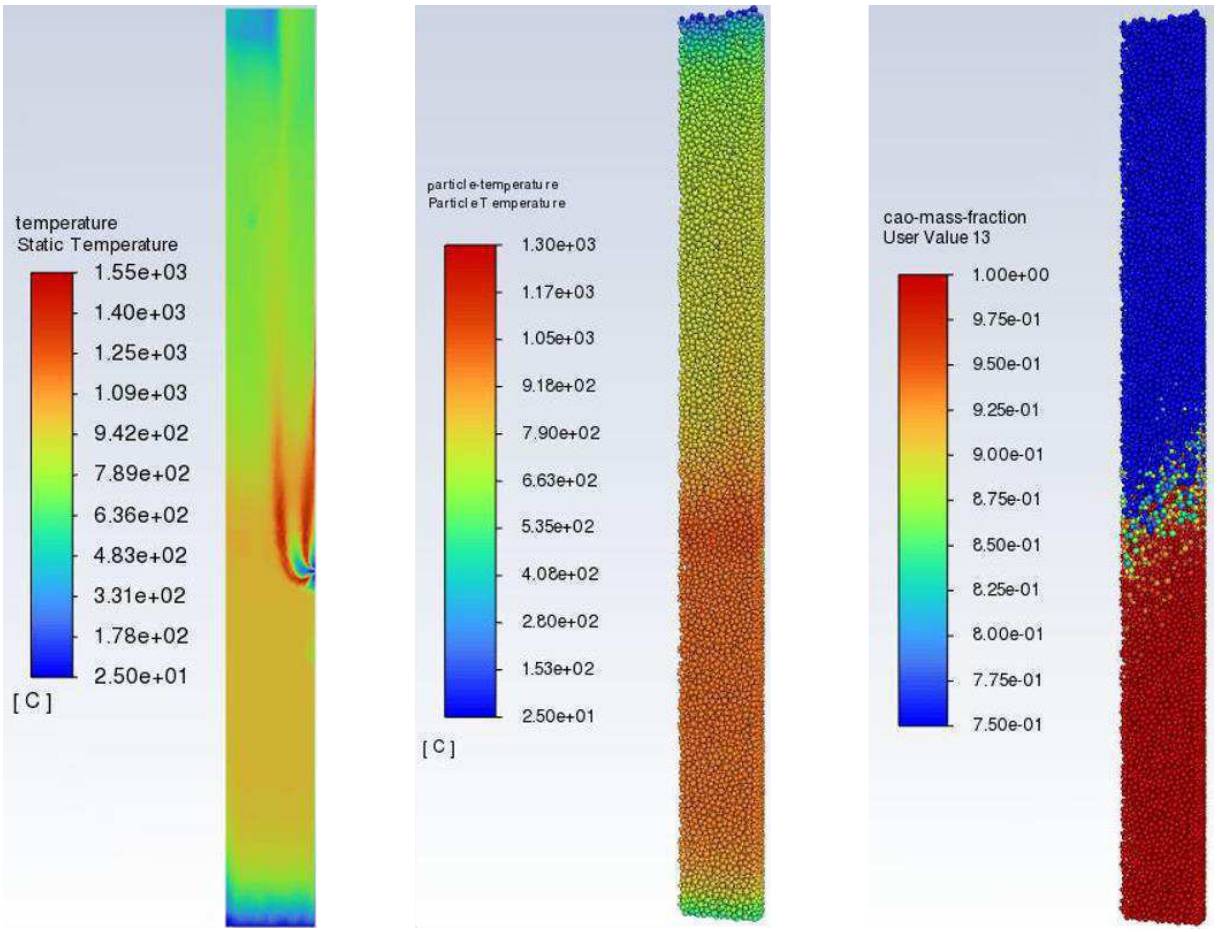


Abbildung 11: Gastemperatur, Oberflächentemperatur der Partikel und Kalzinierungsgrad im Ofen für die vollständige Substitution von Methan mit Wasserstoff

Die Ergebnisse ähneln denen der reinen Methanverbrennung. Allerdings sind leicht höhere Temperaturen der Gas- und Feststoffphase zu verzeichnen. Die Partikel aller Größenklassen werden vollständig kalziniert und können daher höhere Temperaturen erreichen, da keine Wärmesenke mehr vorhanden ist. Der Energieeintrag in das System scheint diesbezüglich etwas zu hoch zu sein. Dies könnte auf das Gleichgewichtsmodell zurückgeführt werden, das

den thermodynamischen Gleichgewichtszustand nur unzureichend vorhersagen kann. Erwartungsgemäß sollten in dieser Hinsicht nicht alle Partikel zu 100 % kalziniert werden, vorausgesetzt der theoretisch minimale Energiebedarf wurde korrekt berechnet.

Arbeitspaket 5: Prozesssimulation O_2-Anreicherung

Entsprechend der Arbeitspakete 1 und 3 wurde für Arbeitspaket 5 ebenfalls das Gleichgewichts-Modell verwendet, um vereinfachte und schnelle Berechnungen für den Betriebszustand des Prozesses durchführen zu können. Dieses basiert auf einer in Reihe geschalteter Gibbs-Reaktoren. Für jeden einzelnen Reaktor wird eine Minimierung der Gibbs-Enthalpie durchgeführt, sodass die vorliegenden Gas- und Feststoffphasen stets im thermodynamischen und chemischen Gleichgewicht stehen. Das Modell ist in Abbildung 12 skizziert.

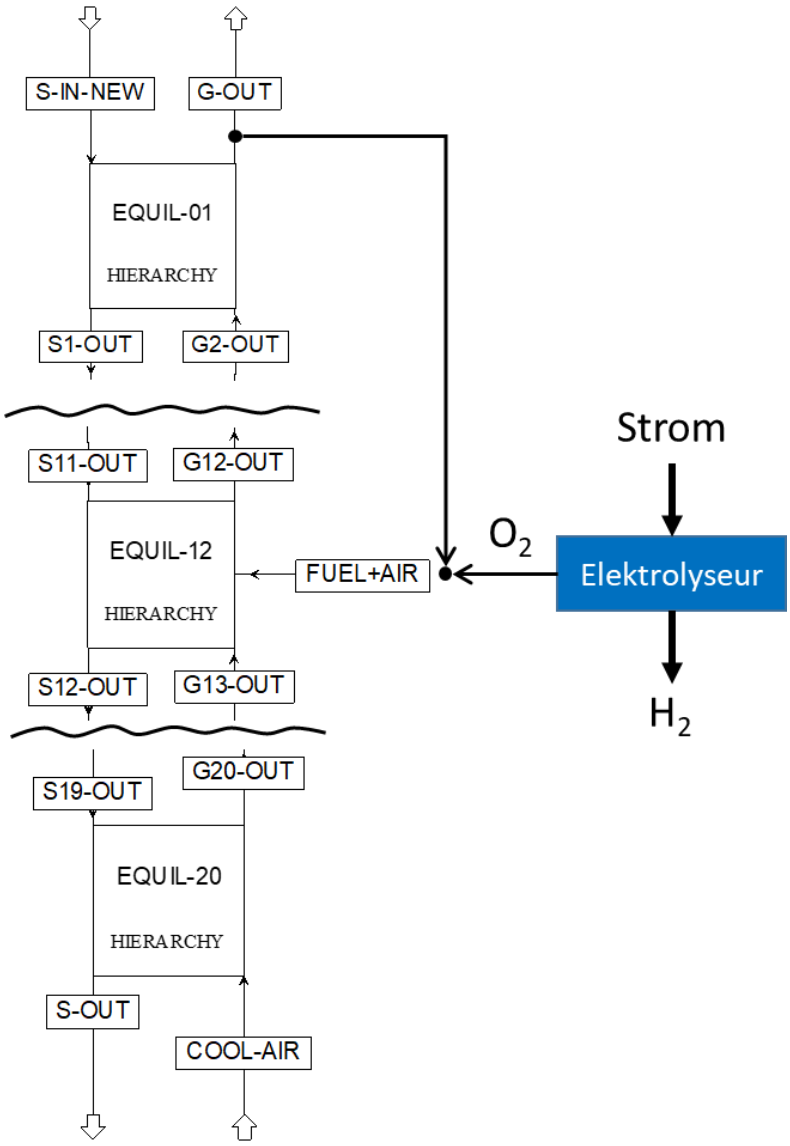


Abbildung 12: Sauerstoffanreicherung im Gleichgewichtsmodell

Aufgrund der höheren Verbrennungstemperaturen, die durch eine Sauerstoffanreicherung entstehen, ist eine Abgasrezirkulation notwendig. Das Abgas kann allerdings nicht in die Kühlzone eingebracht werden, da dies im Hinblick des hohen CO_2-Anteils zu einer Recarbonatisierung des Calciumoxids führen würde. Deshalb kommt die Rezirkulation ausschließlich für die Eindüsung im Brennerbereich infrage. Entgegen der bisherigen Auffassung kommt die Verwendung von reinem Sauerstoff in der Kühlzone ebenfalls nicht infrage, da die erforderlichen Mengen dafür viel zu groß sind. Hinzu kommt, dass dadurch ein hoher Sauerstoffanteil im Abgas vorhanden wäre, was nicht zielführend im Sinne einer CO_2-Anreicherung ist. Für bestehende Kalkschachtöfen ergibt sich als mögliche Prozessvariante, weiterhin Umgebungsluft für die Kühlung des Calciumcarbonats zu verwenden und Abgas in die Brennzone zu zirkulieren (vgl. Abbildung 12).

Zur Kontrollierung der vorliegenden Temperaturen kann die adiabate Verbrennungstemperatur des Gasgemisches herangezogen werden. Diese ist abhängig von der Abgasrezirkulationsrate. Der Zusammenhang ist in Abbildung 13 dargestellt.

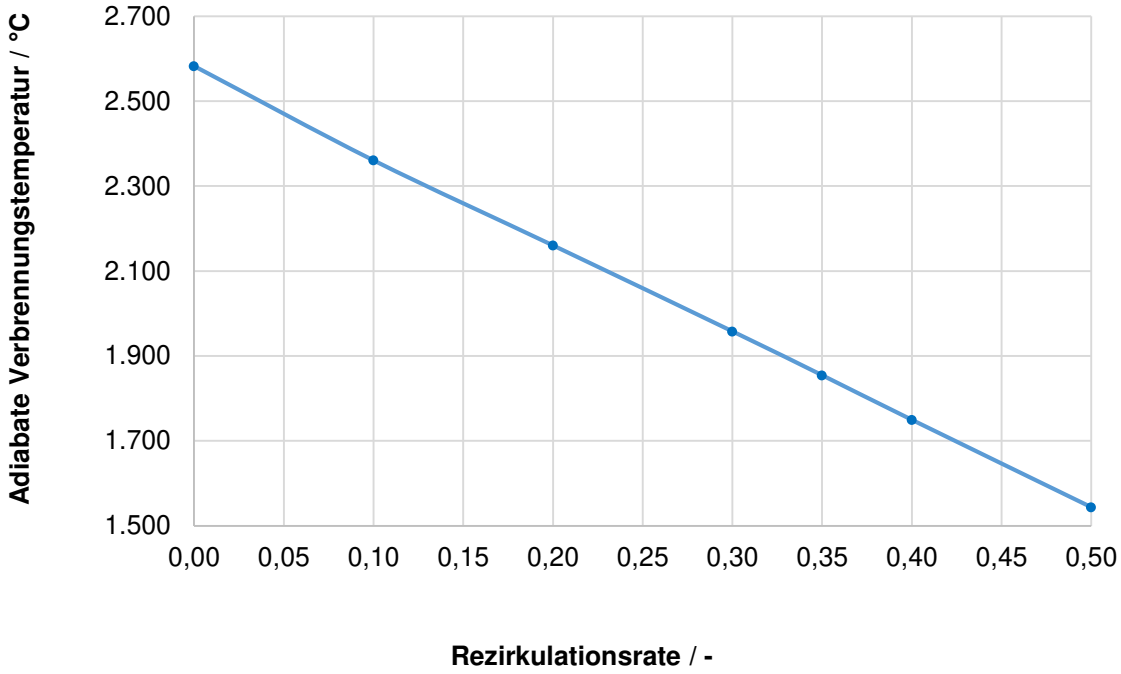


Abbildung 13: Adiabate Verbrennungstemperatur in Abhängigkeit der Abgasrezirkulationsrate

Die adiabate Verbrennungstemperatur sinkt linear mit steigender Rezirkulationsrate. Um zu hohe Temperaturen zu vermeiden, sollte die Rezirkulationsrate mindestens 0,2 betragen. Der Wert orientiert sich an der adiabaten Verbrennungstemperatur des Referenzfalls.

AP6: CFD-Simulation O_2-Anreicherung

Die CFD-Simulation des reinen Sauerstoffeinsatz anstelle der Verbrennungsluft wurde in Anlehnung an Arbeitspaket 2 durchgeführt. Dabei wurden die Volumenströme bzw. Eintrittsgeschwindigkeiten der Gase nicht verändert, der Stickstoffanteil der Verbrennungsluft jedoch vollständig durch Sauerstoff ersetzt. Die mithilfe der CFD-Simulation erzeugten Temperaturverteilung der reaktiven Gasphasenströmung wird in Abbildung 14 gezeigt. Gemäß den anderen CFD-Berechnungen wurde auch hier zunächst der Wärmeaustausch isoliert, um den direkten Einfluss von Sauerstoff separat zu betrachten.

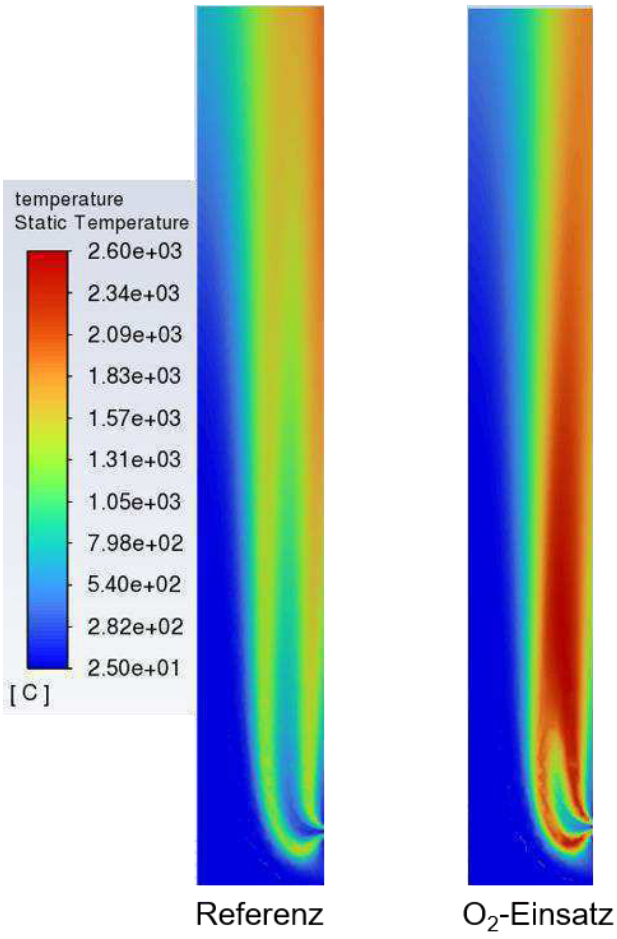


Abbildung 14: Vergleich der konventionellen Befeuerung des Kalkschachtofens mit dem Einsatz von reinem O_2 anstelle der Verbrennungsluft

Es erschließt sich, dass das Methan zum einen schneller aufgebraucht ist und zum anderen höhere Verbrennungstemperaturen vorliegen. Das liegt daran, dass der Sauerstoff an der Reaktionsfront vollständig reagiert und die Abwesenheit von Stickstoff eine Temperaturerhöhung der Reaktionsprodukte (im Wesentlichen H_2O / CO_2) verursacht. Es werden Temperaturen von ca. 2.600 °C erreicht. Dies deckt sich ebenfalls mit dem Ergebnis des Gleichgewichtsmodells für eine Verbrennung mit reinem Sauerstoff ohne Rezirkulation (vgl. Abbildung 12).

Die CFD-DEM Simulation des vorliegenden Falls wurde hingegen unterbrochen. Abbildung 15 zeigt, dass bereits nach ca. 4.400 Sekunden weitaus zu hohe Temperaturen sowohl in der Gasphase als auch in der Feststoffphase erreicht werden. Diesmal wurde die Frontansicht zugrunde gelegt. Die Düse für die Zufuhr von Brennstoff und Verbrennungsluft ist durch den kühleren Bereich innerhalb Brennzone gekennzeichnet.

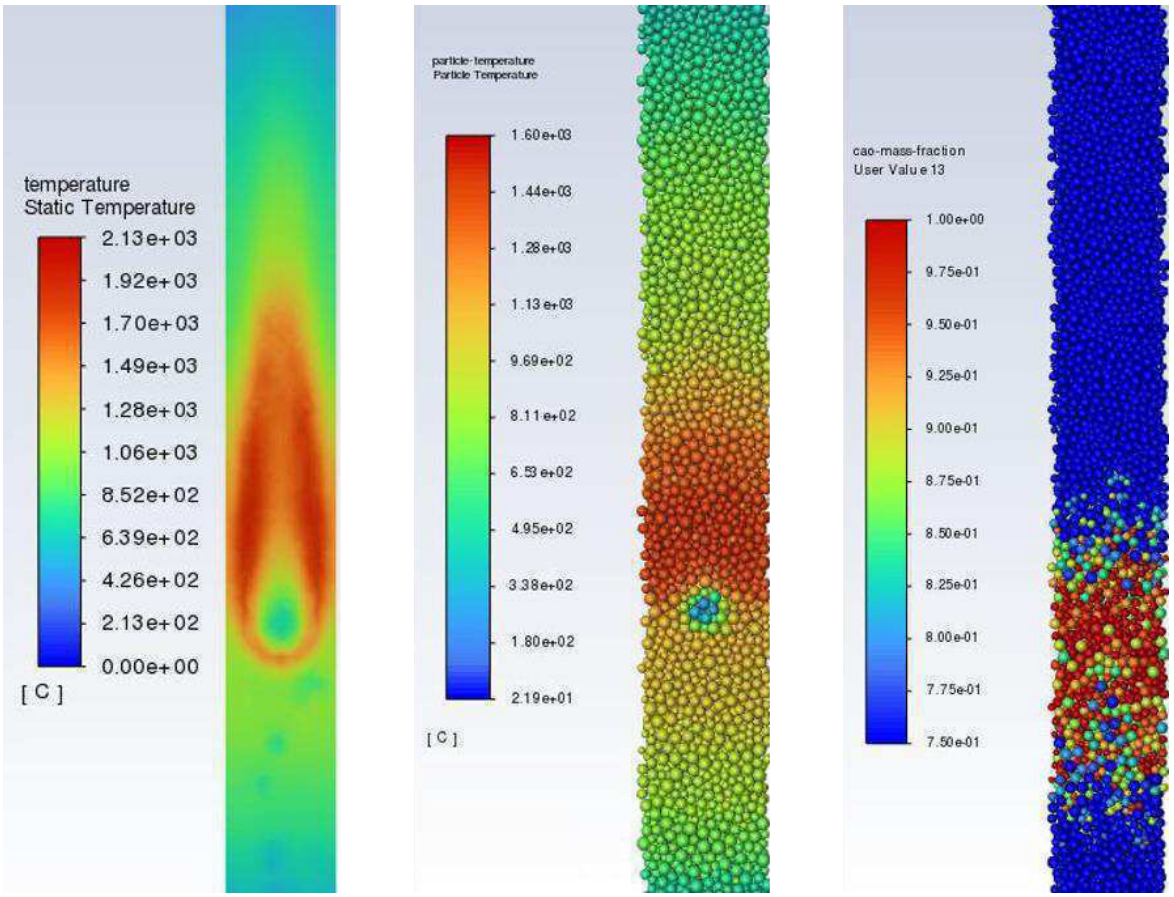


Abbildung 15: Teilausschnitt der Gastemperatur, Oberflächentemperatur der Partikel und des Kalzinierungsgrads im Ofen für die Substitution der Verbrennungsluft durch reinen Sauerstoff bei Erhaltung des Volumenstroms nach ca. 4400 s

Das Gas erreicht Temperaturen von über 2.000 °C, was kritisch für die Brennaggregate und die Ofenwände ist. Darüber hinaus steigt die Partikeltemperatur auf bis zu 1.600 °C. Bei diesen Temperaturen ist mit einem Sinterungsprozess zu rechnen. Dabei wird das Material „zusammengebacken“, was schließlich zu einer Blockade des Ofens führt. Insofern ist der vorliegende Betriebszustand unangemessen. Es ist somit zwingend notwendig, eine Abgasrezirkulation zu integrieren.

AP7: Optimaler Betriebspunkt

Für die Ermittlung eines optimalen Betriebspunktes spielen verschiedene Faktoren eine entscheidende Rolle, darunter der thermische Energiebedarf, Wärmeverluste, die Temperaturverteilung innerhalb der Phasen sowie der Kalzinierungsgrad der Partikel. Neben solchen Prozessgrößen sind außerdem die Designparameter des Ofens (Durchmesser, Höhe, Brennerkonfiguration, Partikelgrößenverteilung) entscheidend.

Aufgrund der vielen verschiedenen Optimierungsmöglichkeiten sind Parameterstudien seitens der CFD-DEM Simulation im Hinblick auf den damit verbundenen hohen Rechenaufwand bislang kaum möglich gewesen. Dafür muss der zugrundeliegende UDF-Code zusätzlich angepasst und weiterentwickelt werden. Deshalb wurde die Bestimmung von optimalen Betriebspunkten mithilfe des Gleichgewichtsmodells sowie unter Berücksichtigung der bisherigen Ergebnisse anhand unterschiedlicher Fälle durchgeführt, die wie folgt definiert sind:

1) Referenzfall
2) 50 % H_2-Substitution
3) 100 % H_2-Substitution
4) Oxyfuel 0 % H_2-Substitution
5) Oxyfuel 50 % H_2-Substitution
6) Oxyfuel 100 % H_2-Substitution

Die Betriebsparameter der verschiedenen Fälle sind in Tabelle 2-7 hinterlegt.

Tabelle 2-7: Betriebsparameter der betrachteten Fälle 1 – 6

Parameter	Einheit	1	2	3	4	5	6
CO_2 (Abgas)	Vol.-%	26,50	26,01	24,39	38,04	37,03	33,27
H_2O (Abgas)	Vol.-%	11,87	13,89	16,57	16,55	16,55	16,56
N_2 (Abgas)	Vol.-%	58,04	56,61	55,62	40,33	41,40	45,44
O_2 (Abgas)	Vol.-%	3,60	3,48	3,41	5,08	5,02	4,72
Energiebedarf	MJ/kg_{CaO}	4,13	4,04	4,02	4,11	4,11	4,08
Kühlluftbedarf	Nm^3/kg_{CaO}	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Verbrennungsluftbedarf	Nm^3/kg_{CaO}	0,75	0,66	0,47	0,155	0,14	0,10
Luftzahl	-	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Adiabate Verbrennungs-temperatur	°C	2109	2162	2159	2082	2076	2089
Abgastemperatur	°C	333	314	312	341	342	333
Feststofftemperatur	°C	59	59	59	59	59	59
Geschwindigkeit							
Kühlluft	m/s	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
Verbrennungsluft		27,70	24,46	17,44	5,75	5,32	3,80
Brennstoff		12,90	19,56	42,1	12,90	19,92	42,74
Rezirkulationsverhältnis	%	0	0	7,5	25	26	28
Spez. CO_2-Emissionen	kg_{CO2}/kg_{CaO}	1,01	0,95	0,78	1,01	0,96	0,78

Die Kühlluftmenge sowie die Luftzahl (bzw. das Verhältnis von Sauerstoffeinsatz zu Mindestsauerstoffbedarf) wurde für alle Fälle konstant gehalten. Die CO_2-Konzentration im Abgas wird durch die Wasserstoffverbrennung nur leicht verringert. Die H_2O-Konzentration steigt hingegen bei zunehmender Brennstoffsubstitution für die Verbrennung mit Umgebungsluft, während sich diese bei den Oxyfuel-Fällen nicht verändert. Der Energiebedarf beträgt für alle Fälle ca. 4,1 MJ/kg_{CaO}, wobei zu erwähnen ist, dass diesbezüglich keine Wärmeverluste über die Ofenwände berücksichtigt wurden. Der Wasserstoffeinsatz und die Oxyfuel-Verbrennung haben einen sehr starken Einfluss auf den Verbrennungsluftbedarf bzw. Sauerstoffbedarf am Düseneintritt. Dies hat wiederrum eine Auswirkung auf die vorliegenden Gasgeschwindigkeiten. Inwieweit dadurch das Verbrennungsverhalten im Detail beeinflusst wird, bedarf weiterer Untersuchungen. Um diese Fragestellung angemessen beantworten zu können, ist eine sehr feine Auflösung der Partikel sowie der reaktiven Gasphasenströmung in der Nähe der Düsen erforderlich. Für die vollständige Brennstoffsubstitution mit H_2 ist bei der Verbrennung mit Umgebungsluft eine Abgasrezirkulation aufgrund der erhöhten Verbrennungstemperaturen zu empfehlen. Hierbei ergab sich ein Rezirkulationsverhältnis von 7,5 %. Das Rezirkulationsverhältnis unter Betrachtung einer Oxyfuel-Verbrennung beträgt 25 – 30 %.

Arbeitspaket 8: Schlussfolgerungen und Handlungsempfehlungen

Auf Basis der Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete wurden verschiedene Maßnahmen zur praktischen Umsetzung des H_2- und O_2-Einsatzes diskutiert. Es ergaben sich die folgenden wesentlichen Standpunkte:

- Der volumetrische Heizwert von H_2 ist deutlich geringer im Vergleich zu Methan und der Luftbedarf wird erheblich reduziert. Dies führt zu einer starken Anpassung der damit verbundenen Volumenströme. Deshalb muss die Mess-, Steuer- und Regelungstechnik (MSR) der Ofenanlage angepasst bzw. erneuert werden.

- Wasserstoff weist eine geringere Explosionsgrenze und Zündenergie sowie höhere Verbrennungsgeschwindigkeiten als Methan auf und ist insofern unter Sicherheitsaspekten als „kritischer" einzustufen, was zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen erfordert. Neben einem Gasanalysator zur Detektion von H_2 am Gasaustritt ist zudem die Einteilung der Anlagen in verschiedene Gefährdungszonen zu überdenken.

- Hinsichtlich des abweichenden Verbrennungsverhaltens von H_2 kann die Optimierung der Brennzone zu einem besseren Betriebsverhalten der Anlage führen. Dies beinhaltet die Veränderung des Volumenstroms der Verbrennungsluft und eine Designanpassung des Brennersystems.

- Die H_2-Bereitstellung erfordert, unabhängig von der H_2-Erzeugung, eine zusätzliche Gasleitung (Pipeline) zum Brennersystem des Schachtofens. Wird H_2 durch eine Wasserelektrolyse vor Ort erzeugt, ist ein zusätzlicher H_2-Speicher notwendig, der das sehr stationäre Betriebsverhalten des Kalkschachtofens von dem durchaus dynamischen Lastverhalten der Wasserelektrolyse entkoppelt. Um Risiken bei der Bereitstellung und Speicherung von H_2 zu begegnen, sind zusätzlich H_2-Sensoren im peripheren Anlagenbereich erforderlich.

- Für die Oxyfuel-Verbrennung ist die Installation einer Gasaufbereitung und -rückführung zwingend notwendig, um die vorherrschenden Verbrennungstemperaturen zu kontrollieren. Dazu gehört eine Wärmerückgewinnung zur Erhöhung der Anlageneffizienz, eine Gastrocknung, und eine anschließende Vermischung mit frischem O_2. Hier ist wiederum die entsprechende Mess-, Steuer- und Regelungstechnik zu berücksichtigen.
  Eine Gasrückführung im Falle einer reinen Wasserstoffverbrennung ist ebenfalls denkbar. Hierdurch könnten lokale Temperaturpeaks (Hotspots) und eine damit verbundene Sinterung des Materials unmittelbar vermieden werden.

- Die vollständige Substitution von Erdgas mit Wasserstoff unter den derzeitigen Rahmenbedingungen erscheint zunächst nicht rentabel zu sein. Der zusätzliche enorme Strombedarf sowie die Investitionskosten für eine Elektrolyseanlage sind im Hinblick auf den wirtschaftlichen Spielraum von Kalkwerkbetreibern zu hoch. Eine anteilige Substitution wäre im Rahmen eines politisch geförderten Demonstrationsprojektes aber durchaus denkbar. Ansonsten sind Kalkwerkbetreiber auf den externen Bezug von grünem H_2 angewiesen. Aktuell ist dieser allerdings weder in den benötigten Mengen, noch zu einem akzeptablen Preis verfügbar.

6 Literatur

1. Schorcht F, Kourti I, Scalet BM et al. (2013) Best available techniques (BAT) reference document for the production of cement, lime and magnesium oxide: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (integrated pollution prevention and control). EUR, Scientific and technical research series, vol 26129. Publications Office, Luxembourg
2. Hake J-F (2015) Carbon capture, storage and use: Technical, economic, environmental and societal perspectives. Springer, Cham
3. Granados DA, Chejne F, Mejía JM (2015) Oxy-fuel combustion as an alternative for increasing lime production in rotary kilns. Applied Energy 158:107–117. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.075
4. Eriksson M, Hökfors B, Backman R (2014) Oxyfuel combustion in rotary kiln lime production. Energy Sci Eng 2:204–215. https://doi.org/10.1002/ese3.40
5. Specht E (2014) Wärme- und Stoffübertragung in der Thermoprozesstechnik: Grundlagen, Berechnungen, Prozesse. Edition GWI - EWI International. Vulkan-Verl., Essen
6. Cundall PA, Strack ODL (1979) A discrete numerical model for granular assemblies. Géotechnique 29:47–65. https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47
7. ANSYS (2021) Fluent Theory Guide: 2021/R2
8. Stark J, Wicht B (eds) (2000) Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff. Baupraxis. Springer Basel AG, Basel
9. Takkinen S, Saastamoinen J, Hyppänen T (2012) Heat and mass transfer in calcination of limestone particles. AIChE Journal 58:2563–2572. https://doi.org/10.1002/aic.12774
10. Sandaka G Calcination behavior of lumpy limestones from different origins. Dissertation, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
11. Versteeg HK, Malalasekera W (2007) An introduction to computational fluid dynamics: The finite volume method, 2. ed., [Nachdr.]. Pearson/Prentice Hall, Harlow
12. Moukalled F, Mangani L, Darwish M (2016) The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics, vol 113. Springer International Publishing, Cham
13. Mohammadpour K (2019) CFD simulation of reactive flow in lime shaft kilns using porous media model and experimental validation
14. Mohammadpour K, Alkhalaf A, Specht E (2018) CFD simulation of cross-flow mixing in a packed bed using porous media model and experimental validation. Comp Part Mech 6. https://doi.org/10.1007/s40571-018-0203-x
15. Xu Z (2010) Reduced Model for Flow Simulation in the Burner Region of Lime Shaft Kilns

16. Ergun S (1952) Fluid Flow Through Packed Columns. Chemical engineering progress 48:89
17. Krause B, Liedmann B, Wiese J et al. (2017) 3D-DEM-CFD simulation of heat and mass transfer, gas combustion and calcination in an intermittent operating lime shaft kiln. International Journal of Thermal Sciences 117:121–135. https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.03.017
18. (2013) VDI-Wärmeatlas: Mit 320 Tabellen, 11., bearb. und erw. Aufl. VDI-Buch. Springer Vieweg, Berlin
19. Krause B, Liedmann B, Wiese J et al. (2015) Coupled three dimensional DEM–CFD simulation of a lime shaft kiln—Calcination, particle movement and gas phase flow field. Chemical Engineering Science 134:834–849. https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.002
20. Yagi S, Kunii D (1957) Studies on effective thermal conductivities in packed beds. AIChE J 3:373–381. https://doi.org/10.1002/aic.690030317