

AUSBRENNEN VON KOHLENSTOFFHALTIGEN, IN DEN ZIEGELROHSTOFF
EINGEPRESSTEN STOFFEN

V.Lach und Z. Voborský

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRNO, CS-662 38 BRNO, ČSSR

The kinetics of burn-out of organic materials in bricks has been followed and explained. It is to establish that using new analytical methods the energy consumption can be influenced. The diffuse burn-out is determined by the density and permeability of bricks.. There is a possibility for practical use of the results in the brick-industry with the different compounds to be burnt out from various raw materials.

Effektive Ausnutzung der Energie von eingepressten ausbrennbaren Stoffen besteht in der Ausnutzung des Heizwertes der flüchtigen Brennstoffe und in möglichst wirkungsvoller Oxidation der verbleibenden kokshaltigen Stoffe in der Scherbe. Die Diffusion der Gase, und zwar des Sauerstoffes in die Scherbe und der Brennprodukte aus der Scherbe, ist der Hauptbestimmungsfaktor des Prozessverlaufes.

Es ist wünschenswert, dass die Beseitigung des flüchtigen Brennstoffes bis zur Temperatur von 300 °C in der Scherbe erfolgt. Sonst besteht die Gefahr der Reduktion, die mit der Entstehung des sogenannten schwarzen Kernes verbunden ist. Das Diffusionsbrennen beginnt bei gewöhnlicher Verbrennung von Kohlenstoff erst bei einer Temperatur von über 1000 °C. Aber in der keramischen Scherbe erfolgt dieser Vorgang schon im Temperaturbereich von 300 bis 400 °C. Die keramische Scherbe hat beim Ausbrand katalytische Wirkung und zwar besonders im Temperaturbereich 500 - 600 °C, wenn die Tone dehydratiert werden. In theoretischer Hinsicht geht es um die Problematik der heterogen katalysierten Oxidations-Reduktions-Systeme.

Während des Ausbrands verlaufen auch reversible und endothermische Reaktionen:

a/ Boudouardsche Reaktion (Reaktion des Generatorgases)

Kohlenstoff aus dem Brennstoff reagiert mit dem im Brennstoff entstandenen Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffmonoxid



Dieses Kohlenstoffmonoxid reagiert mit Sauerstoff nach der Reaktion

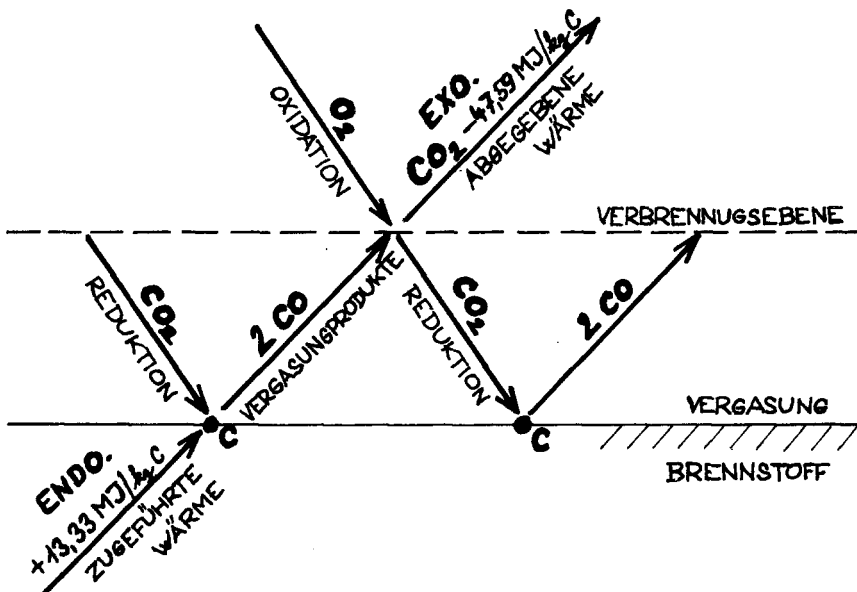
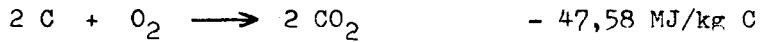


Abb. 1: Schema der Boudouardschen Reaktion

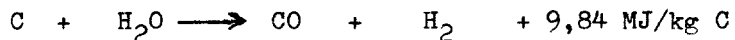
Im Fall der reversiblen Richtung der Boudouardschen Reaktion erfolgt die Diffusion von Kohlenstoffmonoxid im Einklang mit dem entsprechendem Temperaturgradienten.

Der durch Reduktion entstandene Kohlenstoff ist nun in der Scherbe eingelagert (Entstehung von „schwarzen Kernen“). Dieser Kohlenstoff enthält zuerst sehr viele Defekte. Diese Störstellen sind zunächst leicht zugänglich und zwar über Zwischenräume, die unter der Kristallebene existieren. Die Wirkung von höheren Temperaturen beim Brennen beseitigt allmählich die Defekte im Kohlenstoff und dieser wandelt sich aus dem Russzustand in graphitischen um. Die ursprünglich amorphe Phase ändert sich und eine neue kristalline Phase entsteht. Dieser Prozess ist begleitet durch die Zunahme des spezifischen Gleichgewichtes und Abnahme der spezifischen Oberfläche.

Graphitischer Kohlenstoff in der keramischen Scherbe ist verhältnismässig stabil und seine Beseitigung wird schwierig, sogar bei nachhaltig höheren Temperaturen während des Brennverfahrens. Die Herabsetzung der Scherbenporosität durch die Volumenkontraktion beim Brennen bewirkt die Verminderung der Diffusivität in der Scherbe und dadurch auch die Abgrenzung der weiteren Oxidation von kohlenstoffhaltigen Stoffen. In dieser Weise wird die Diffusion des Sauerstoffes praktisch minimalisiert. Aus technologischer Hinsicht bleibt als wirkungsvolle Massnahme die Verhinderung der Entstehung des graphitischen Kohlenstoffes und dadurch auch der Wertminderung durch die Bildung der schwarzen Kerne.

b/ heterogene Reaktionen des Wassergases

Die Vergasung des Kohlenstoffes erfolgt in diesem Fall durch die Reduktion mit Hilfe des Wasserdampfes



Die katalytische Wirkung der Scherbe während des Ausbrandes besteht vor allem in der Einflussnahme des durch die Dehydroxylation des Tones entstandenen Wasserdampfes bei Wärmezufuhr. Der Wasserdampf wirkt dann gegen die Graphitisierung des Kohlenstoffes in der Scherbe.

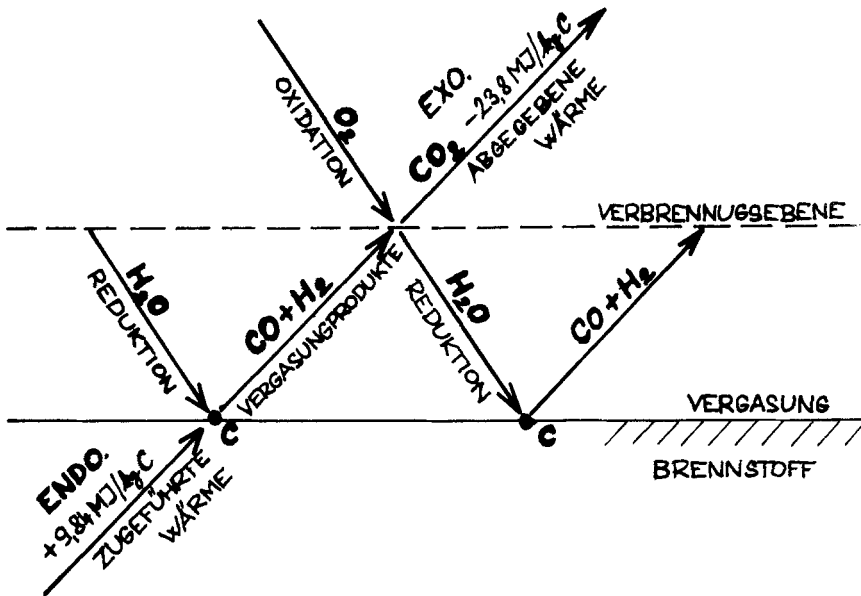
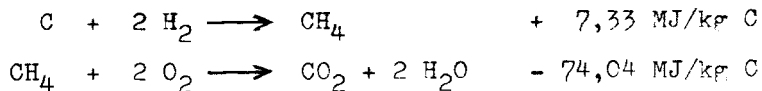


Abb. 2: Reaktionsschema der Entstehung des Wassergases

c/ Methanreaktion

Reaktion des Kohlenstoffes mit Wasserstoff.

Wasserstoff ist in geringem Masse in allen Brennstoffen anwesend und überdies entsteht er durch die Wasserdampfzersetzung.



Die individuellen oben erwähnten Reaktionen verlaufen beim Ausbrennen der oxidierbaren Stoffe in der Scherbe unabhängig von der angeführten Reihenfolge und beeinflussen sich untereinander mit ihren Produkten.

Der Verlauf der Brennstoffvergasung kann aus energetischem Gesichtspunkt im sogenannten „Ostwaldsdreieck“ dargestellt werden (Abb. 3). In jeder Ecke verläuft eine Reaktion hundertprozentig, auf jeder Seite immer mit niedriger Vollkommenheit. Jedem Punkt im Dreieck entspricht eine bestimmte Vergasungsgleichung und auch eine bestimmte Gaszusammen-

setzung. Die wichtigste Trennungslinie ist die sogenannte „Neutrokalore“, die die beiden Bereiche endothermische und exothermische Reaktionen trennt.

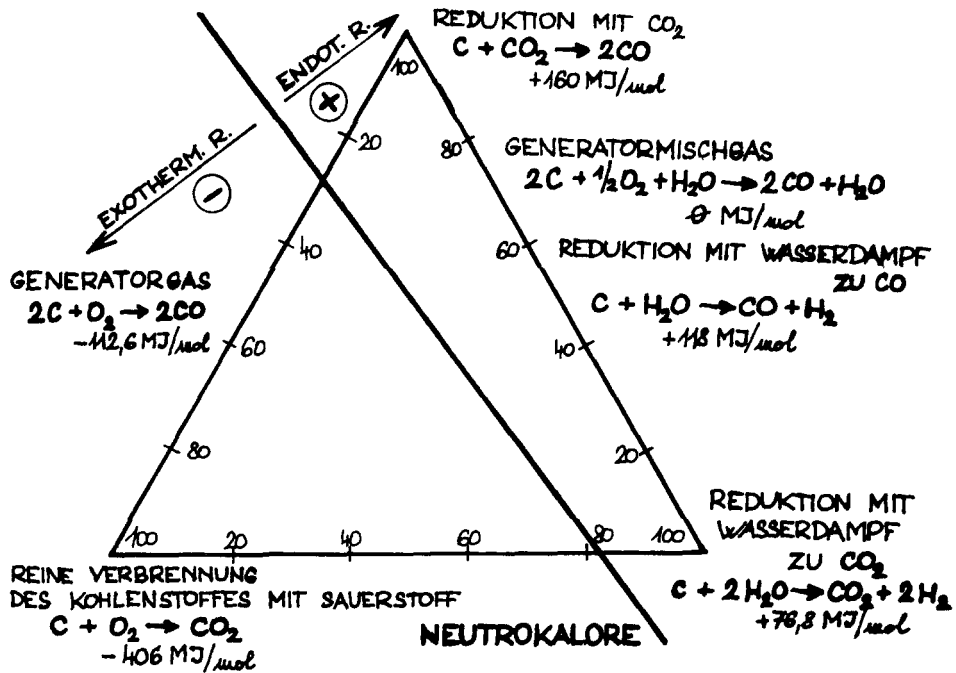


Abb. 3: Ostwaldsdreieck

Der exothermische Bereich ist vom energetischen Standpunkt hier besonders bedeutsam. Das Brennen von Keramik erfolgt aber im endothermischen Bereich, wo die Wärme zugeführt werden muss, und zwar unter Bildung von Wasserdampf. Hier tritt die Dehydroxylation auf und ein erhöhter Gehalt an Kohlenstoffoxiden ist spürbar, was nun auf die Reaktionen in der Scherbe und in den Abgasen aus der Brandzone zurückzuführen ist.

Das Ausbrennen von Braunkohlestaub Sokolov verbunden mit einer Graphitbildung des Kohlenstoffes bei Temperaturen von 340 - 460 °C bei unvollkommener Verbrennung führte zur Erarbeitung der Theorie der Möglichkeit einer Beeinflussung des Ausbrennens, also zu einer Verbesserung des Nutzeffektes der Verbrennung auf Grund präventiver Massnahmen, die eine Entstehung der Graphitbildung verhindern.

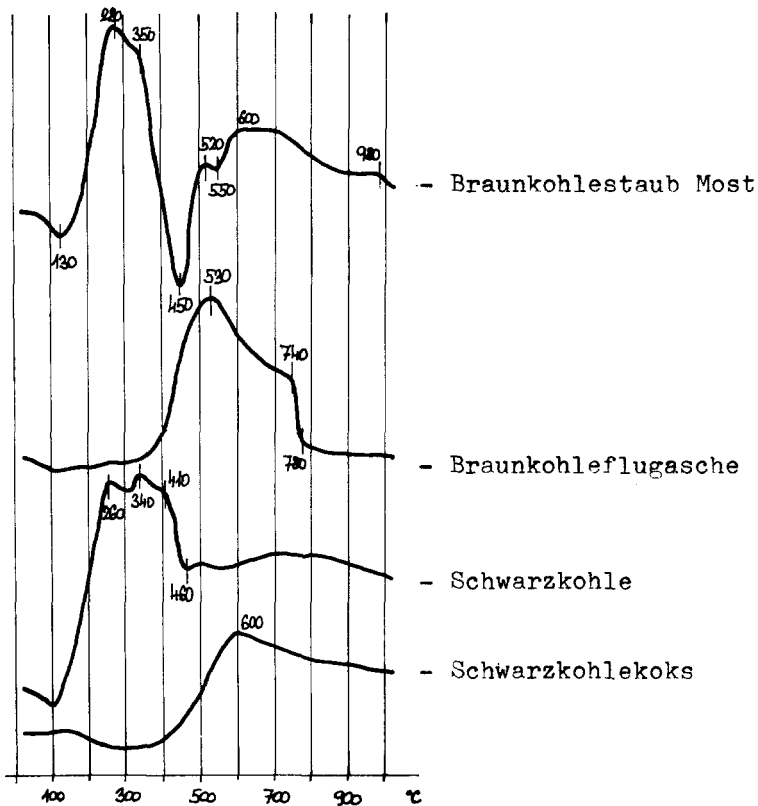


Abb. 4: Die Verbrennungscharakteristik individueller Sorten der in der Praxis verwendeten ausbrennenden Stoffe

Die theoretische Voraussetzung einer Verbesserung der Diffusion wurde durch die Überprüfung des Ausbrennens von Kohlestaub unter Beimischung von gebrannter Kieselgurerde bestätigt. Praktisch bedeutend ist die Zugabe von gemahltem Lignit, der dank seines holzhaltigen Charakters auch die Funktion der Auflockerung erfüllen kann.

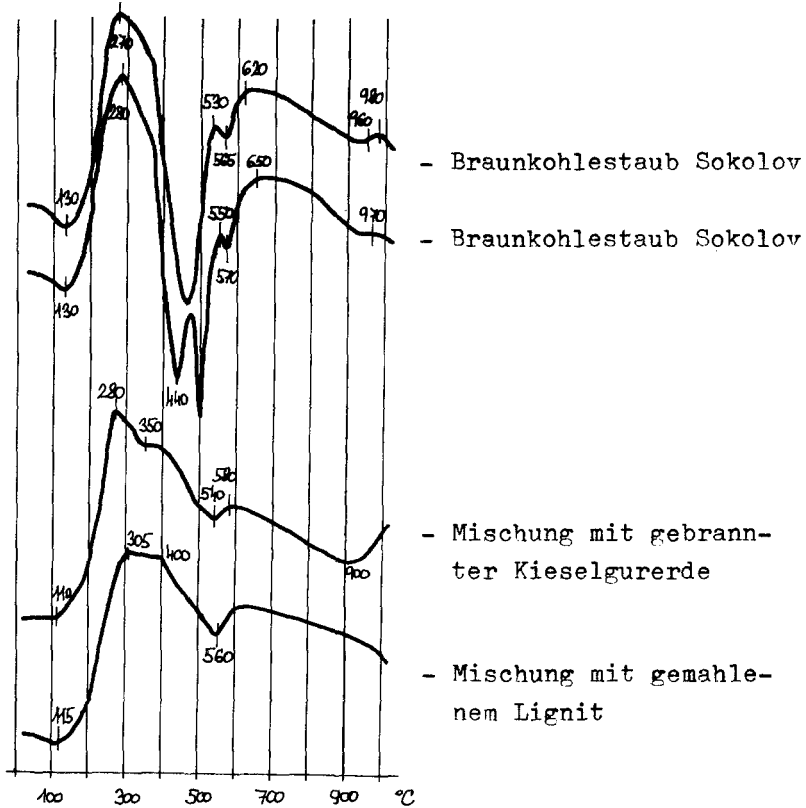


Abb. 5:

Die praktischen Beimischungen verschiedener ausbrennender Stoffe zu verschiedenen Ziegelrohstoffen wurden im Hinblick auf die spezifischen Bedingungen der gegebenen Lokalitäten erarbeitet.

Ziegelrohstoff Lety

- Zuschlag hochwertiger Schlacke hat sich als kalorisch unbedeutend erwiesen - Abb. 6a
- Die Zugabe von Sägespänen hat sich als wirkungslos erwiesen, mit einem, was die Temperatur anbelangt, verhältnismässig beschränkten Effekt mit einem Maximum bei 350 °C, über 400 °C äussern sich die Sägespäne praktisch nicht - Abb. 6b

- die Zugabe von Kohlestaub war in einem Bereich von 250 - 450 °C kalorisch bedeutungsvoll - Abb. 6c

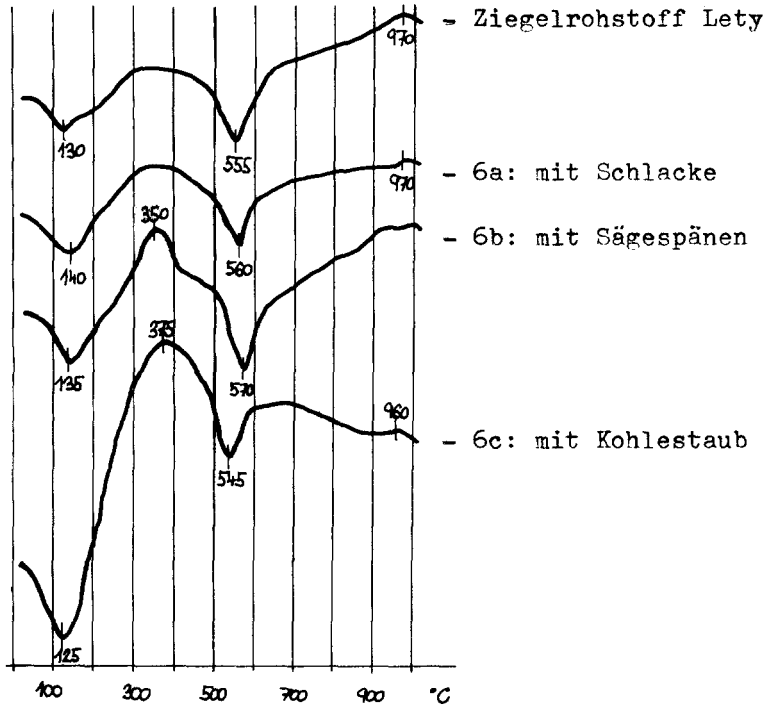


Abb. 6: Ziegelrohstoff Lety mit Zuschlägen

Das Bestreben nach einer effektiven Ausnutzung aller Etagen der Lagerstätte führte zu einer Überprüfung der Möglichkeit einer gemeinsamen Nutzung der Etage der lignithaltigen Kieselgurerde und des gemahlene Lignits. Grosstechnische Verifikationsversuche der Formungstechnologie durch Streichen erbrachte perspektive Ergebnisse, unter anderem wurde die Permeabilität des Scherbens positiv beeinflusst- eine Voraussetzung des guten Ausbrennens ohne Entstehung von Graphit.

Die DTA - Kurve zeigt ein exothermisches Ausbrennen mit einem Maximum von 320°C , das aber so fortschreitet, dass es teilweise noch die Dehydroxylation der Tonsubstanz bei 540°C überdeckt. Der exothermische Effekt der Entstehung des Spinells ist bei der Temperatur um 25°C niedriger als bei einem reinen Rohstoff. Es handelt sich hier wahrscheinlich um den Einfluss von Alkalien aus den Aschenbestandteilen des Lignits.

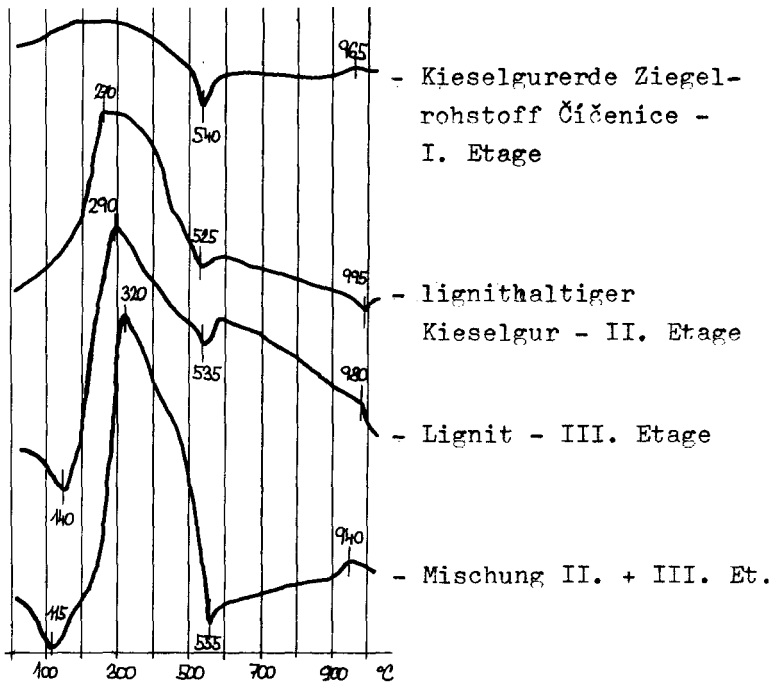


Abb. 7: Kieselgurerde Čičenice

Es ist möglich, dem üblichen Ziegelton auch eine Zugabe von lignithaltigen Kieselgurerde und Lignit aus dem unweit gelegenen Čičenice zuzumischen.

Der Verlauf der DTA - Kurve zeigt eine problemlose kalorische Abgabe aus dem Lignit auf. Die Erwartung einer Verbesserung der Permeabilität durch Zugabe von Kieselgurerde hat sich als richtig erwiesen, denn es entstand kein Graphit.

Es kam wiederum zu einer Senkung der Temperatur des Entstehens des Spinells von 940 °C auf 930 °C.

Auf Grund weiterer hier nicht besprochener Versuche hat sich erwiesen, dass eine 50 %ige Selbstverbrennung der produktionsmässigen Ziegelmischung erzielbar ist.

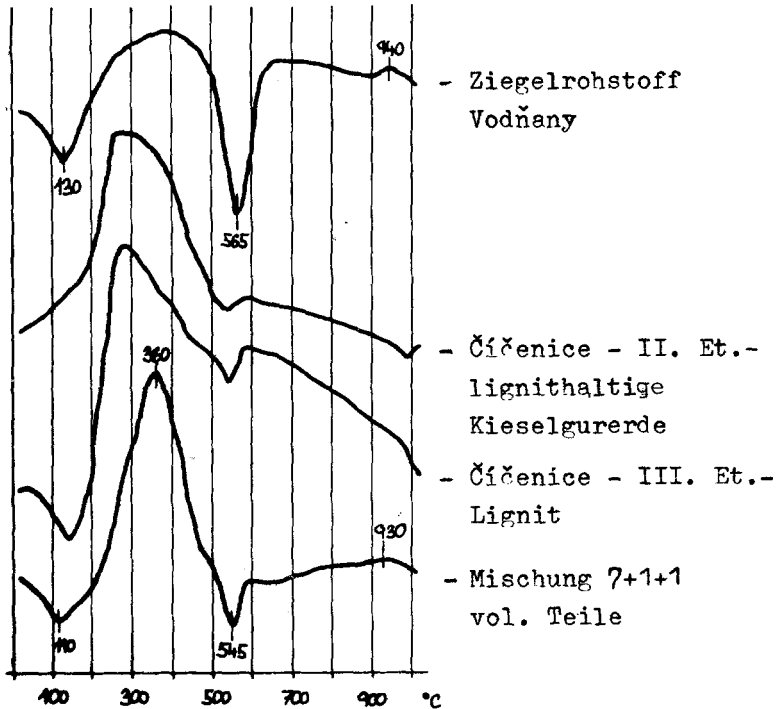


Abb. 8: Ziegelrohstoff Vodňany

Rohstoff vermengt mit Flugasche: Exothermischer Effekt der Ausbrennung bei 530 °C überdeckt den thermischen Effekt der Dehydroxylation der Tonsubstanz. Die resultierende thermische Wirkung ist untraditionell - der Exoeffekt im Bereich von 500 - 600 °C.

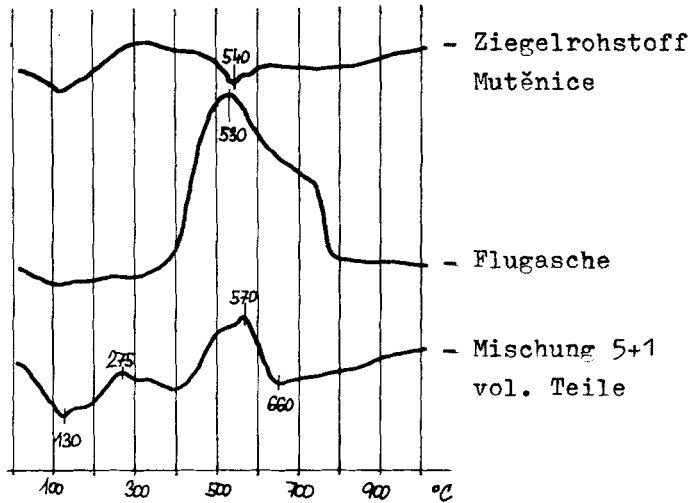


Abb. 9: Ziegelrohstoff Mutěnice

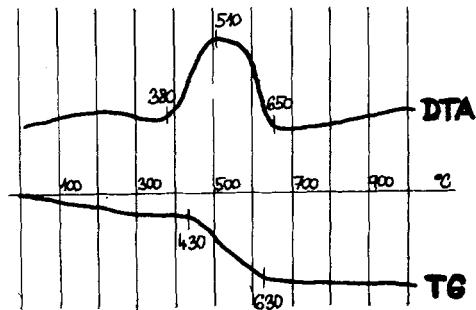


Abb. 10: Erneutes Ausbrennen des schwarzen Kernes

Die Problematik der unvollkommenen Verbrennung organischer Stoffe auf Grund einer schlechten Diffusion der Oxidationsatmosphäre in den Scherben hinein wurde an dem Fall einer erneuten Ausbrennung des graphitisierten Scherbens - schwarzen Kernes - verfolgt.

Die Entstehung von schwarzen Kernen ist in der Praxis verbunden nicht nur mit der Nichtausnutzung der Verbrennungswärme, sondern auch mindestens mit einer kommerziellen Entwertung der Erzeugnisse. Schwarze Formsteine sind unverkäuflich und folglich geht die ganze aufgewandte Arbeit und Energie als Verlust auf die Rechnung des Produzenten. Ein wiederholtes Brennen kann man nur als Notlösung bewerten, die aber nicht erfolgreich sein muss.

Abschliessend ist die Applikation der ausbrennenden Stoffe unter der Voraussetzung des Sicherstellens einer genügenden Permeabilität der Mischung zu empfehlen und zwar so, dass die Diffusion verlaufen kann und keine schwarzen Kerne entstehen, und es weiter zu keiner Verschlechterung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Scherbens und der Erzeugnisse kommt.

Zusammenfassung - Die Kinetik der Ausbrennung organischer Stoffe im Ziegelscherben wird verfolgt und erläutert. Die Möglichkeiten der Beeinflussung des energetischen Aufwandes unter Nutzung moderner analytischer Methoden sind festzustellen. Bei einem diffusen Ausbrennen ist die Dichte und Durchlässigkeit des Scherbens massgebend.

Praktische Anwendungsmöglichkeiten verschiedener auszubrennender Stoffe in unterschiedlichen Rohstoffen der Ziegelindustrie.

Резюме - Изучена и объяснена кинетика реакции выгорания органических веществ в кирпичах. Это позволило установить, что при использовании новых аналитических методов может быть затронут расход энергии. Диффузное выгорание определяется плотностью и проницаемостью кирпичей. Полученные результаты могут найти применение при производстве кирпича из различного сырья.