

Populationsdynamische Beschreibung thermochemischer Konversionsprozesse von Biomasse mit Fokus auf die Wirbelschichtfeuerung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieurin
(Dr.-Ing.)**

der Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

von Dipl.-Ing. Franka Kretschmer

vorgelegt am 27.04.2017.

Promotionskolloquium am 28.08.2017

Kommissionsvorsitz: Prof. Dr.-Ing. A. Bück

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil E. Tsotsas

Prof. Dr.-Ing. habil E. Specht

Hon.-Prof. Dr.-Ing. M. Peglow

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg. Innerhalb der Nachwuchsforschungsgruppe Wirbelschichttechnik (NaWiTec), die Teil des Programms *InnoProfile - Unternehmen Region* des Bundesministeriums für Forschung und Bildung war, konnte ich das hier vorgestellte Forschungsthema bearbeiten. Für diese Möglichkeit, die fachliche Begleitung und ihre Geduld möchte ich mich herzlich bei meinen Doktorvätern Prof. Evangelos Tsotsas und Hon.-Prof. Mirko Peglow bedanken. Für die Bereitschaft, die vorliegende Arbeit zu begutachten, und die vorangegangenen Gespräche diesbezüglich möchte ich Herrn Prof. Eckehard Specht meinen Dank aussprechen. Herrn Jun.-Prof. Andreas Bück danke ich für die Durchführung des Promotionsverfahrens als Kommissionsvorsitzender.

Da ihr Glaube an mich und meine unkonventionelle Art mir in jeder Lebenslage und insbesondere während der Erstellung dieser Arbeit Kraft und Ausdauer gegeben hat, gilt mein tiefer und aufrichtiger Dank meinen Eltern.

Für die Anregungen, fachlichen Hilfestellungen und die zahlreichen inhaltlichen Diskussionen gilt mein Dank meinen Kollegen Herrn Jun.-Prof. Andreas Bück, Herrn Daniel Müller, Frau Lisa Mielke, Herrn Dr. Eyck Schotte und Herrn Bert Lemin, die einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben.

Außerdem bin ich allen Kollegen, die während meiner Zeit am Lehrstuhl und darüber hinaus immer eine moralische Unterstützung waren, sehr dankbar. Dies gilt insbesondere für Frau Dr. Neli Hampel, Herrn Philipp Bachmann, Herrn Christian Fischer, Herrn Dr. Torsten Hoffmann, Herrn Dr. Mathias Dervedde, Herrn Dr. Matthias Börner und Susanne Bögelsack. Die oft kontroversen aber doch immer inspirierenden Flurgespräche trugen zu einem guten Arbeitsumfeld bei.

Die respektvolle Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Fabrikbetrieb und -automatisierung IFF war stets von Teamgeist geprägt, weshalb ich mich bei den am Projekt beteiligten Mitarbeitern Herrn Dr. Matthias

Gohla, Patrick Heidecke, Andre Pomraenke herzlich bedanken möchte.

Für die Hilfsbereitschaft und häufig notwendige Spontanität bezüglich experimentellen Anliegen danke ich Herrn Diethardt Kürschner, Frau Sabine Schlüsselburg, Herrn Steven und Lutz Herbst und allen Werkstattmitarbeitern, die immer Verständnis für meine Sonderwünsche hatten.

Den Studenten Annika Magdowski, Johannes Haus, Betty Appelt, Christian Jonas und Enrico Horn bin ich äußerst dankbar für ihre Geduld bei den experimentellen Untersuchungen und die tolle Teamarbeit.

Ich kann meine Dankbarkeit für all die guten Worte, Mutmachungen und Appelle an mein Durchhaltevermögen gar nicht jedem, dem sie gilt, persönlich ausrichten. Dennoch gibt es Menschen, Freunde, die besonders wichtig waren, um diese Herausforderung zu meistern. An erster Stelle bin ich meinem Sohn Milon für sein Verständnis und seine Geduld zu tiefem Dank verpflichtet. Dieser gilt ebenso meiner gesamten Familie, besonders Daniel Krüger, Maika Kretschmer und Swantje Hettwer, die stets hinter mir standen und mir oft den Rücken frei hielten. Trotz der Gefahr jemanden vergessen zu können, möchte ich die Chance nutzen einen persönlichen Dank für mentalen Support an Julia Gasterstädt, Gundula Bromberg, Dr. Thomas Kauer, Steffen Jany, Christoph Haring, Timo Hastenpflug, Ali Alhamwy und Grit Bümman richten. Für die langfristige Anteilnahme möchte ich außerdem meinen Kollegen und Freunden von der Regionalgruppe Magdeburg des Ingenieure-ohne-Grenzen e.V. danken.

Danke Euch allen!

Erklärung

Ich, Franka Kretschmer, erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**Populationsdynamische Beschreibung thermochemischer
Konversionsprozesse von Biomasse mit Fokus auf die
Wirbelschichtfeuerung**

ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Magdeburg, den 27. April 2017

Dipl.-Ing. Franka Kretschmer

Kurzfassung

Die Nutzung biogener Brennstoffe bietet eine Möglichkeit, fossile Energieträger sukzessive zu ersetzen, um langfristig klimaschonend Energie bereitstellen zu können. Demnach stellt die für eine Prozesssteuerung notwendige Modellierung derartiger Umwandlungsverfahren ein wichtiges Forschungsfeld dar. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Verbrennung stückiger Biomasse in einem Wirbelschichtapparat beschrieben, welcher viele Vorteile für die thermochemische Umwandlung disperser Brennmateriale bietet.

Der neuartige Ansatz, diese partikulären Konversionsprozesse unter Anwendung einer zweidimensionalen Populationsbilanzierung zur Beschreibung des Partikelabbaus zu realisieren, steht dabei im Mittelpunkt. Um dafür relevante Eigenschaftsänderungsraten zu generieren, die die Partikelmasse und das Partikelvolumen betreffen, werden zunächst Einzelpartikelmodelle erstellt, experimentell parametrisiert und zur Simulation zeitabhängiger Verläufe genutzt. Mit diesen wird es möglich, die erforderlichen eigenschaftsabhängigen Raten empirisch zu korrelieren. Für eine Prozesssimulation werden die drei erstellten Modellebenen Stöchiometrie, Partikelprozess und ein vereinfachtes Wirbelschichtmodell zu einem Gesamtmodell zusammengeführt.

Die damit durchgeführten Berechnungen werden Versuchen an einer Technikumsanlage mit einer maximalen Leistung von 125 kW gegenübergestellt. Dabei werden neben den klassischen Prozessgrößen wie Temperatur oder Gaszusammensetzung auch die berechnete Verteilung des Brennstoffs im Reaktor mit aus dem heißen Wirbelbett entnommenen Proben verglichen. So kann eine Validierung und Beurteilung des theoretischen mehrskaligen Konzeptes realisiert werden. Es ist zusammenfassend festzustellen, dass sowohl die Teilmodelle als auch die Modellierung des Prozesses mit gekoppelter Populationsbilanz geeignet sind, die Realität abzubilden. Außerdem können aus den Verteilungscharakteristika, die aus dem Populationsbilanzmodell berechenbar sind, Erkenntnisse zum Austragsverhalten abgeleitet werden, was ebenfalls Ziel der Untersuchungen war.

Abstract

The use of biofuels represents a possibility to replace fossil fuels successively in order to be able to provide energy in a climate neutral way. Accordingly, the modeling of such conversion processes, which is necessary for process control, is an important research field. Within the scope of this thesis, the combustion process of particulate biomass in a fluidized bed is described. This kind of apparatus offers many advantages for the thermochemical conversion of disperse combustion materials.

The novel approach of modeling these particulate conversion processes using a two-dimensional population balance to describe the particle degradation is in the focus of this thesis. In order to generate required property change rates considering the particle mass and the particle volume, a single particle model is derived. Its parameterisation is realized by single particle experiments in a lab-scale fluidized bed. With simulated time-dependent profiles it is possible to empirically correlate the required property-dependent rates. For process simulation, the three levels of designed models including stoichiometry, particle process with population balance and a simplified fluidized bed model are combined into a process model.

Simulation results are compared to test data from a pilot plant with a maximum power of 125 kW. In addition to the classical process variables such as temperature or gas composition, the calculated property distribution of the fuel in the reactor is also validated by samples taken from the hot fluidized bed. Thus, a validation and assessment of the theoretical multi-scale concept can be realized. It should be noted that both, the partial models as well as the modeling of the process with a coupled population balance, are suitable to depict reality. In addition, findings on the discharge behavior can be derived from the distribution characteristics that can be calculated from the population balance model, which was also a goal of the investigations.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hintergrund und Motivation	1
1.2	Einordnung und Zielsetzung der Arbeit	2
1.3	Kurzfassung und Aufbau der Arbeit	4
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Biomasse	5
2.1.1	Definition	5
2.1.2	Einteilung	6
2.1.2.1	Aufbau und stoffliche Zusammensetzung	6
2.1.2.2	Energetische Verwertbarkeit	10
2.2	Thermochemische Konversion	11
2.2.1	Prozessmodi	11
2.2.2	Teilprozesse der thermochemischen Konversion	14
2.2.2.1	Trocknung	14
2.2.2.2	Pyrolytische Zersetzung / Entgasung	15
2.2.2.3	Reduktion	17
2.2.2.4	Oxidation	18
2.2.3	Besonderheiten für biogene Festbrennstoffe	18
2.3	Reaktions- und Prozesskinetiken	19
2.3.1	Mikrokinetik	19
2.3.2	Makrokinetiken	22
2.4	Einzelpartikelkonversion	23
2.4.1	Einzelpartikelmodelle	24
2.4.2	Einfluss der Partikeleigenschaften auf Konversionsprozesse	26
2.4.2.1	Dimensionslose Kennzahlen	27
2.5	Populationsbilanzierung	28
2.5.1	Verteilungen	28
2.5.2	Populationsdynamik	29
2.5.3	Momente	30
2.5.4	Mehrdimensionale Populationsbilanzen	31
2.6	Konversionsprozesse in der Wirbelschicht	33

2.6.1	Apparatetechnische Charakterisierung	33
2.6.2	Wirbelschichtfeuerung	36
2.6.2.1	Ausführungen	37
2.6.2.2	Vorteile für Biomassekonversion	38
2.6.3	Einflussparameter der WS auf Konversion	39
2.7	Vorangegangene Untersuchungen	39
3	Modellierung	43
3.1	Reaktionsmodell	44
3.1.1	Herleitung der Summenformel für Holzpellets	45
3.1.2	Herleitung der Stöchiometrie	46
3.1.3	Reaktionskinetik der Feststoffe	49
3.2	Einzelpartikelkonversion	50
3.2.1	Charakterisierung der Einzelpartikelkonversion	50
3.2.2	Einzelpartikelmodell für die Wirbelschicht	53
3.2.2.1	Globalkinetisches Modell	54
3.2.2.2	Sharp Interface Shrinking Core und Particle Model - SI-SCP-Modell	55
3.2.2.3	Komponentenbilanzierung	59
3.2.2.4	Effektive Geschwindigkeitskoeffizienten	64
3.2.2.5	Partikeltemperatur	65
3.2.3	Dimensionslose Kennzahlen zur Einzelpartikelkonversion	65
3.2.3.1	Biot-Zahl	66
3.2.3.2	Damköhler-Zahl	70
3.3	Populationsbilanzmodell	74
3.3.1	Populationsdynamische Bilanzierung des Brennstoffs	74
3.3.2	Wachstumsraten G_m und G_V	77
3.3.3	Anzahldichtestrom der Eingangsverteilung	77
3.3.4	Austragsfunktion	80
3.3.5	Momentenberechnung für das Partikelkollektiv des Brennstoffs	80
3.3.6	Eindimensionale Populationsbilanz für Koksabbrand	82
3.4	Wirbelschichtmodell	87
3.4.1	Modellannahmen	87
3.4.2	Dynamische Massen- und Energiebilanzen	88
3.4.2.1	Differentielle Modellgleichungen	89
3.4.2.2	Kopplung mit Populationsbilanzmodell	90
3.4.2.3	Definition der Stoff- und Enthalpieströme	91
3.4.3	Parameterstudie am stationären Modell	95
3.4.3.1	Stationäre Bilanzgleichungen	95
3.4.3.2	Auswertung der Parameterstudie	96
3.4.4	Alternatives Konzept zur Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung	104

3.4.5	Rechentechnische Umsetzung	105
4	Einzelpartikelanalysen	109
4.1	Modellpartikel	109
4.2	Thermogravimetrische Analysen (TGA)	114
4.3	Untersuchung zur Änderung des Partikelvolumens	119
4.3.1	Optische Auswertungsmethoden der Messdaten	120
4.4	Kinetikbestimmung in der Laborwirbelschicht	124
4.4.1	Aufbau und Funktionsweise Laborwirbelschichtreaktor	124
4.4.2	Durchführung der Konversionsanalysen	126
4.4.3	Messergebnisse der Untersuchungen im Laborreaktor .	127
4.4.3.1	Massenverläufe für Laborreaktor	127
4.4.3.2	Volumenverläufe für Laborreaktor	129
5	Modellparametrierung	133
5.1	Auswertung TGA	134
5.1.1	Vergleich Auswertungsmethoden	134
5.1.2	Integrale Auswertung mit Mehrkomponentenmodell .	136
5.2	Auswertung Volumenkinetik im Rohrreaktor	140
5.3	Auswertung der Messungen an der Laborwirbelschicht	142
5.3.1	Bestimmung der massen- und volumenbezogenen Ge- schwindigkeitskoeffizienten	142
5.3.2	Parametrierung der Wachstumsraten	145
6	Versuchsbetrieb Technikumsanlage	153
6.1	Anlagenbeschreibung	153
6.1.1	Aufbau	153
6.1.2	Messtechnik	154
6.1.2.1	Temperaturmesstechnik	155
6.1.2.2	Gasanalyse	157
6.1.2.3	Volumenstrombestimmung der Primärluft . .	157
6.1.3	Probeentnahmesystem	159
6.2	Versuchsdurchführung	160
6.2.1	Eingangsparameter für die Versuchsabschnitte	164
7	Modellvalidierung und Diskussion	167
7.1	Validierung von Teilmodellen	167
7.1.1	Validierung der Stöchiometrie	168
7.1.2	Validierung der Populationsbilanz	170
7.2	Validierung des dynamischen Prozessmodells	173
7.2.1	Untersuchung klassischer Prozessgrößen	174
7.2.2	Untersuchung der Partikelverteilungen	180
7.3	Simulationsergebnisse zur Verteilung	184
7.3.1	Brennstoffmasse im Bett	184

7.3.2	Austragsverhalten	185
7.4	Diskussion der Ergebnisse und Fehleranalyse	188
8	Fazit	191
A	Stoffwertberechnungen	195
A	Stoffwertberechnungen	195
A.1	Gase	195
A.1.1	Wärmekapazitäten	195
A.1.2	Kinematische Viskosität von Luft	195
A.2	Feststoffe	196
A.2.1	Wärmeleitfähigkeiten	196
A.2.2	Wärmekapazität Quarzsand	196
A.3	Mechanismusfaktor	196
B	Kenngrößen der Wirbelschicht	197
B	Kenngrößen der Wirbelschicht	197
B.1	Hydrodynamik	197
B.2	Wärmetransport	197
B.2.1	Konvektiver Partikel-Wand-Wärmeübergang	198
B.2.2	Konvektiver Gas-Wand-Wärmeübergang	198
B.2.3	Bett-Wand-Strahlung	198
B.2.4	Bett-Gas Wärmeaustausch	199
C	Diskretisierung Populationsbilanz	201
C.1	Diskretisierung PBE	201
C.2	Randbedingungen für die Populationsbilanz	201
D	Messdaten vs. Prozesssimulation	203
D	Messdaten vs. Prozesssimulation	203
D.1	Klassische Prozessgrößen	203
D.2	Verteilungsbezogene Prozessgrößen	229
E	Inhaltsverzeichnis zum digitalen Anhang	253
F	Inhaltsverzeichnis zum digitalen Anhang	253
	Studentische Arbeiten	267
	Veröffentlichungen	269
E.1	Zeitschriftenartikel	269
E.2	Proceedings	269
E.3	Vorträge, Poster	269

Nomenklatur

Lateinische Symbole

A	Oberfläche	m^2
a_S	volumenspezifische Oberfläche	$1/m$
B_0	Entstehungsrate	$1/s$
c	molare Konzentration	mol/m^3
c_p	spez. Wärmekapazität	$W/(m^2K)$
C_K, C_A	Berechnungsparameter Wärmeübergang	
d	Durchmesser	m
D	Durchmesser des Reaktors	m
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_{eff}	scheinbarer Porendiffusionskoeffizient	m^2/s
e	Eigenschaftsvektor	
E	Trennfunktion	-
E_A	Aktivierungsenergie	kJ
f_{WZ}	Wirbelzahl	-
F	Kraft	N
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
G	Änderungsgeschwindigkeit einer internen Eigenschaftskordinate, Wachstumsrate	m/s $m^3/s, kg/s$
h	Höhe	m
H_o	Brennwert	kJ/kg
H_u	Heizwert	kJ/kg
\dot{H}	Enthalpiestrom	kJ/s
$\Delta\tilde{h}$	molare Enthalpieänderung	kJ/mol
ΔH	Enthalpieänderung / Reaktionsenthalpie	$kJ, kJ/mol$
i	Zählvariable	-
j	zweite Zählvariable	-
k_a	flächenbezogener Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient	m/s
k	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient (1. Ordnung)	$1/s$
k_∞	Stoßfaktor	$1/s$
l	Länge des zylindrischen Holzpellets	m
L	spezifische Luftmasse	kg_L/kg_{Br}

m	Masse	kg
\tilde{M}	Molmasse	kg/mol
n	Stoffmenge	mol
n	Reaktionsordnung	-
n	Anzahldichte	$1/m, 1/m^3$
\dot{n}	Anzahlstromdichte	$1/(ms), 1/(m^3s)$
N	Anzahl	-
N	Berechnungsparameter Wärmeübergang	
\dot{N}	Anzahlstrom	$1/s$
O	spezifische Sauerstoffmasse	kg_{O_2}/kg_{Br}
p	Druck	Pa
$p_{i,j}$	Polynomparameter	-
q_0	normierte Anzahldichte	$1/m$
q_3	normierte Volumendichte	$1/m^3$
Q_0	Anzahlsumme	-
\dot{Q}	Wärmestrom	kJ/s
r	Radius	m
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$1/s$
R	universelle Gaskonstante	$J/(molK)$
R_i	spezifische Gaskonstante	$J/(kgK)$
s	Schichtdicke	m
Sum	Summe der Fehlerquadrate	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
u	Geschwindigkeit	m/s
u_s	Sinkgeschwindigkeit	m/s
v	Volumenanteil	-
x	Massenanteil	-
x_{area}	kreisflächenäquivalenter Durchmesser	m
x_{Br}	Brennstoffeuchte	$kg_{H_2O}/kg_{Br,f}$
X_{PL}	Wasserbeladung der Primärluft	kg_{H_2O}/kg_{PL}
Z	Berechnungsparameter Wärmeübergang	

Griechische Symbole

α	Wärmeübergangskoeffizient	$W/(m^2K)$
α	Umsatz	-
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
β	Heizrata	K/s
γ_i	Teilchenanzahl eines Elementes i pro Molekül	-
γ	Berechnungsparameter Wärmeübergang	-
δ	Diffusionswiderstandskonstante	m^2/s
Δ	Differenz	-
ϵ_B	Bettporosität	-
ϵ	Strahlungskoeffizient	-
η	dynamische Viskosität	$kg/(ms)$
η	Porennutzungsgrad	-
Θ	Temperatur	$^{\circ}C$
λ	Wärmeleitfähigkeit	m^2/s
Λ	Freie molekulare Weglänge	m
$\mu_{i,j}$	ij-Moment einer Verteilung	$-, m, m^2, m^3, kg, \dots$
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	-
ν	dynamische Viskosität	-
ξ	Eigenschaftskordinate	-
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Fehler	-
τ	Verweilzeit	s
τ	Tortuosität	-
$\vec{\phi}_D$	diffusiver Stofffluss	$mol/(m^2s)$
Ω	Eigenschaftsraum	-

Indizes

0	Ausgangszustand
a	aschebezogen
A	Austrag
B	Wirbelbett
BM	Biomasse
Br	Brennstoff
chem	chemisch
Comb	Verbrennung

conv	konvektiv
crit	kritisch
d	partikelgrößenbezogen
diff	diffusiv
Dev	Entgasung
eff	effektiv
EK	Einzelkugel
Evp	Verdampfung
Exp	Experiment
f	feucht
in	Eintritt
iso	Isolierung
g	Gas
glob	global
H_2O	flüssiges Wasser betreffend
K	Koks
L	Luft
lam	laminar
m	partikelmassenbezogen
M	Mittel
max	maximal
mf	Minimalfluidisation
min	minimal
N	Norm
out	Austritt
Oxi	Oxidation
P	Partikel
PL	trockene Primärluft
pore	Pore
rad	Strahlung
rea	Reaktion
RK	Restkoks
s	Sand
S	Feststoff
Sim	Simulation
t	turbulent
tot	gesamt
U	Umgebung
V	partikelvolumenbezogen
Vol	Volatile
W	Wand
WS	Wirbelschicht
WSA	Wirbelschichtapparat

Abkürzungen

af	aschefrei
ld	Verhältnis Länge/Durchmesser zur Charakterisierung der Partikel
waf	wasser- und aschefrei
BFB(C)	blasenbildende Wirbelschicht (-feuerung)
CFB(C)	zirkulierende Wirbelschicht (-feuerung)
C	Zellulose
CSTR	Modell des idealen Rührkessels
FR	Freiraum des Wirbelschichtreaktors
HC	Hemizellulose
IC	Anfangsbedingung
KW	Kohlenwasserstoffe
L	Lignin
PES	Probenentnahmesystem
PBM	Populationsbilanzmodell
PSD	Partikelgrößenverteilung
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WS	Wirbelschichtkammer

Chemische Verbindungen

CO	Kohlenstoffmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CH_4	Methan
C_nH_m	Kohlenwasserstoffe / Teere
HCl	Chlorwasserstoff
H_2O	Wasser / Wasserdampf
H_2	Wasserstoff
N_2	Stickstoff
O_2	Sauerstoff
SO_x	Stickoxide

Dimensionslose Kennzahlen

Ar	Archimedes-Zahl
Bi	Biot-Zahl
Da_{II}	Damköhler-Zahl zweiter Ordnung
Kn	Knudsen-Zahl
Pr	Prandl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
Nu	Nusselt-Zahl

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Hintergrund und Motivation

Die mit der industriellen Revolution begonnene intensive Nutzung fossiler Brennstoffe hat zu einer der größten Herausforderungen geführt, der sich die Menschheit in neuerer Zeit stellen muss. Die Anzeichen für einen rasanten Klimawandel mit fatalen Auswirkungen werden immer deutlicher. Die Klimaveränderungen sind laut internationaler Fachliteratur (Oreskes (2004), Kokic u. a. (2014)) Folge des anthropogenen Treibhauseffektes, welcher durch zunehmende Emissionen von Treibhausgasen verursacht wird. Um dieser Entwicklung entgegenzusteuern, ist der Umbau der Energiewirtschaft hin zu Erneuerbaren Energien notwendig. Rohstoffe fossilen Ursprungs wie Braunkohle, Kohle oder Erdöl sollen für die Energiegewinnung durch regenerative Energieträger ersetzt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wird seit einigen Jahren intensiv an einem Konzept des Virtuellen Kraftwerks bzw. am Ausbau der dezentralen Energieversorgung gearbeitet (Handschin u. a. (2006)). Dabei sollen alle lokal nutzbaren regenerativen Energiequellen an der Energiebereitstellung beteiligt und entsprechend dem Verbrauch geregelt werden. Während die Leistung der Solar- und Windkraftanlagen aufgrund fehlender effektiver Speichertechnologien noch nicht bedarfsgerecht zur Verfügung gestellt werden kann, wie Sauer (2003) schreibt, ergänzt die mittlerweile stark vertretene Biomassenutzung das Konzept des Virtuellen Kraftwerks. Sie wird als verlässlicher Beitrag zur Grundlast verstanden und als Regelenergie eingesetzt. Biomassekraftwerke sollen laut dem Nationalen Aktionsplan für erneuerbare Energie bis 2020 mit 8,8 GW Leistung ans Netz angeschlossen sein, wie der Bericht von Grünwald u. a. (2012) besagt. Aus den oben beschriebenen Umständen ergibt sich die gesellschaftliche und damit auch wissenschaftliche Motivation, die in den letzten Jahrzehnten erlangten Erkenntnisse zur Nutzung von Biomasse zu vertiefen und durch deren Anwendung die Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern voranzutreiben. Neben der Biogasverstromung stellt auch die thermochemische

Konversion fester Biomasse ein hohes Potenzial für die dezentrale Energiewirtschaft dar. Für die dynamische Einbindung von Verbrennungs- und Pyrolyseprozessen in ein Virtuelles Kraftwerk wird ein flexibles und sicheres Regelungsmodell zur Leistungsanpassung vorausgesetzt. Es muss dem jeweils ein physikalisches Modell zu Grunde liegen, das den Anforderungen eines dynamischen Energiemarktes und den Stabilitätskriterien des Prozesses entspricht. Thermochemische Umwandlungsprozesse fester biogener Brennstoffe stellen besondere Ansprüche an eine Prozessbeschreibung, da es sich bei diesen Ausgangsstoffen um disperse, inhomogene Phasen handelt. Sie weisen meist eine breite Eigenschaftsverteilung auf, was für viele Aspekte der Brennstoffcharakterisierung gilt. Um die Konversionsprozesse derartiger Materialien kontrollierter und damit steuerbarer zu gestalten, kann die Wirbelschichttechnologie zum Einsatz kommen. Sie bietet sowohl für Pyrolyse und Vergasung als auch für die hier beschriebene Verbrennung stückartiger Biomasse zahlreiche Vorteile, welche im Kapitel 2 zu den theoretischen Grundlagen noch ausführlich erläutert werden. Diese Technologie, die bereits für die Vergasung und Verfeuerung von Kohle erfolgreich eingesetzt wurde, kann auch für die zukünftige Energiebereitstellung eine entscheidende Rolle spielen, wozu die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten will.

1.2 Einordnung und Zielsetzung der Arbeit

Die Wirbelschichtfeuerung war und ist ein Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Einen Zweig stellt dabei die mathematische Modellierung des technischen Prozesses dar, wobei alle beteiligten Vorgänge über die entsprechenden Bereiche einer Anlage hinweg berücksichtigt werden. Dazu zählen unter anderem Eintrag, Wirbelkammer, Freiraum, Zyklon, Filter und eine eventuelle Abgasrückführung. Dabei haben sich besonders Werther und Mitarbeiter mit umfangreichen Übersichtsbeiträgen wie Werther u. a. (2014) und Werther u. a. (2000) und industrieorientierten Arbeiten (Werther u. a. (2009)) hervorgetan. Auch Adanez und Gayán liefern, vor allem anhand von Kohle und Koks als Brennstoff, wertvolle Kenntnisse zur Wirbelschichtverbrennung (Adanez u. a. (2001), Adanez u. a. (2003) und Gayán u. a. (2004)). Die Gruppe um Wang stellt ebenfalls ein mathematisches Anlagenmodell (Wang u. a. (1999), Wang u. a. (2003)) zur Verfügung, welches sich, wie die meisten Arbeiten der bereits genannten Gruppen, mit der zirkulierenden Variante der Wirbelschichtfeuerung (CFBC) befasst und deshalb die Partikelgröße in die Betrachtungen differenziert einbezieht. Einen Überblick zum zirkulierenden Verbrennungsprozess gibt Basu (1999). Für die blasenbildende Wirbelschicht entwickelten Surasani u. a. (2011) ein dynamisches, integriertes Prozessmodell, welches die Modelle für Brennkammervorgänge, Freiraum und Zyklonabscheidung koppelt. Einen zweiten Untersuchungszweig bieten die zugrunde liegenden physikali-

schen sowie chemischen Zusammenhänge, die in allen Prozessmodellen Verwendung finden. Dazu gehören chemisch-, kinetisch- und partikelorientierte Forschungsarbeiten. Zu den wichtigsten dieser Art zählen die von Di Blasi (2008) und Gomez-Barea u. a. (2008) veröffentlichten Review-Artikel zur pyrolytischen Zersetzung. Rangel und Pinho (2011) sowie Palchonok u. a. (2003) verfassten wichtige Beiträge, deren Fokus auf kinetischen Analysen für die Koksverbrennung von Biomassen liegt.

Die vorliegende Arbeit knüpft an beide Bereiche an, wobei die prozesstechnische Betrachtung sich auf die Wirbelkammer als Reaktionsraum beschränkt. Zu den betrachteten Vorgängen auf der Mikroebene gehören das Entgasungsverhalten, thermogravimetrische Analysen und die Bestimmung prozessnaher Kinetiken des Brennstoffs. In den nachfolgenden Ausführungen wird die Verbrennung von Holzpellets unter Wirbelschichtbedingungen und eine entsprechende mathematische Beschreibung des Abbauprozesses in den Vordergrund gestellt. Es handelt sich um einen kombinierenden Ansatz, dessen Kern eine partikelbasierte Betrachtung der technischen Umwandlungsprozesse darstellt. Dafür kommt brennstoffseitig eine Populationsbilanzierung zum Einsatz. In der Arbeit wird ein Weg zur Beschreibung des Partikelabbrandes vorgestellt, mit konventionellen Modellierungsansätzen verknüpft und die Anwendbarkeit der entwickelten Methode für die Wirbelschichtverbrennung von Biomassepartikeln experimentell und theoretisch überprüft. Die angestrebten Erkenntnisse umfassen dabei

- den Einfluss der Partikelgröße des Brennstoffs auf den Einzelpartikelabbau,
- die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung im Reaktionsraum,
- die Abschätzung von Austragsverlusten und
- die Prüfung der Anwendbarkeit von zweidimensionalen Populationsbilanzen zur Beschreibung des Partikelabbaus während der Wirbelschichtfeuerung.

Diese Aspekte sollen eine Grundlage für weitere Entwicklungsschritte auf dem Gebiet der Wirbelschichtfeuerung bieten, mit dem Ziel, konkrete Verbesserungen für die dezentrale Energiebereitstellung zu erreichen. Bezüglich der Partikelgröße des Brennstoffs ist zum Beispiel an eine vorteilhafte Brennstoffaufbereitung zu denken. Des Weiteren ließe sich anhand von Austragsberechnungen die Reaktordimensionierung effizienzsteigernd beeinflussen. Durch den Einsatz eines modellbasierten Regelungskonzeptes, für das genaue Prozessmodelle nötig sind, kann der leistungsvariable Konversionsprozess stabiler und damit sicherer geregelt werden.

1.3 Kurzfassung und Aufbau der Arbeit

Das grundlagenvermittelnde Kapitel 2 leitet die für die Gesamtbetrachtung relevanten Gebiete

- chemische Zusammenhänge der thermochemischen Konversion,
- Abbauprozesse am Einzelpartikel,
- Populationsbilanzierung und
- Hochtemperatur-Wirbelschichtprozesse

ein und dient der Einordnung der Arbeit.

Dem schließt sich Kapitel 3 zur konkreten Modellierung auf den unterschiedlichen obenstehenden Betrachtungsebenen an. Es wird ein chemisches Modell festgelegt, ein spezifisches Einzelpartikelmodell für hohe Aufheizraten und thermisch dicke Partikel abgeleitet, ein Populationsbilanzmodell aufgestellt und dieses über die Momente der zu berechnenden Verteilung mit einem Wirbelschichtmodell gekoppelt. Hierin wird ausschließlich die Wirbelkammer bilanziert um Prozesstemperatur und Gaskonzentrationen zu berechnen. Auf die Berücksichtigung des Zweiphasencharakters einer blasenbildenden Wirbelschicht, wie ihn unter anderem Hilligardt (1996) oder Werther (1992) darstellen, wird verzichtet.

Die zur Parametrierung des Einzelpartikelmodells notwendigen experimentellen Laboruntersuchungen sind zur Charakterisierung des Brennstoffs und seiner spezifischen Kinetik unverzichtbar und werden im darauffolgenden Kapitel 4 beschrieben. Es werden sowohl klassische thermogravimetrische Untersuchungen mit geringen Heizraten angestellt als auch an den zu beschreibenden Prozess angepasste Experimente in einer Laborwirbelschicht durchgeführt. Die Auswertung dieser Experimente, welche im Kapitel 5 folgt, liefert, dem Partikelmodell folgend, masse- sowie volumenbezogene Geschwindigkeitskoeffizienten für den Partikelabbau. Aus den damit konstruierbaren zweidimensionalen Abbauverläufen lassen sich eigenschaftsabhängige Abbauraten für die Populationsbilanz ableiten, womit die notwendigen Parameter für das Gesamtmodell zur Verfügung stehen. Die zur Validierung des Gesamtmodells benötigten Versuche an der Technikumsanlage werden in Kapitel 6 erläutert. Der Aufbau der Anlage sowie die verwendete Messtechnik werden beschrieben und das Versuchsprogramm aufgezeigt. Die Auswertung und Bewertung der entsprechenden Ergebnisse findet mittels eines Vergleichs der Messdaten mit Simulationen anhand des erstellten Gesamtmodells in Kapitel 7 statt.

Kapitel 2

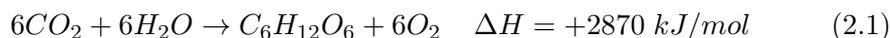
Theoretische Grundlagen

Das vorliegende Kapitel führt in die Thematik der thermochemischen Konversion von Biomasse in der Wirbelschicht ein. Dementsprechend werden zunächst grundlegende Informationen zu Biomasse, den umwandelnden Hochtemperaturprozessen und der Reaktions- und Prozesskinetik zusammengestellt. Der darauffolgende Abschnitt widmet sich den bisherigen Ansätzen zur Beschreibung des Einzelpartikelabbrandes und definiert damit die Grundlage für das im Rahmen der Arbeit entwickelte Modell. Dem schließt sich eine allgemeine Betrachtung der Populationsbilanzierung an, die typischerweise für Wachstumsprozesse aller Art verwendet und hier zur Beschreibung des Abbauprozesses herangezogen wird. Technologische Grundlagen zum makroskopischen Gesamtprozess der Konversion mithilfe der Wirbelschichttechnologie schließen die Betrachtung zu den Grundlagen ab. Forschungsarbeiten, die sich entweder methodisch oder modelltechnisch nah an der vorliegenden Arbeit bewegen, sind im letzten Abschnitt des Kapitels in einer Übersicht zusammengefasst und stellen somit die Einbettung der Untersuchungen in den Forschungskontext dar.

2.1 Biomasse

2.1.1 Definition

Bei sogenannter Biomasse handelt es sich um eine Stoffgruppe biogenen Ursprungs. Der Begriff ist weitgehend durch eine Beteiligung lebender Materie am Entstehungsprozess begründet. Die Bildung von Biomasse ist im Wesentlichen mit der Photosynthese zu beschreiben, wobei Wasser und Kohlenstoffdioxid unter Einwirkung von Sonnenenergie nach



in Zucker umgewandelt werden (Kaltschmitt und Herrmann (2009)). Die Strahlungsenergie der Sonne wird durch komplexe biologische Prozesse als

chemische Energie in Phyto- und Zoomasse gespeichert. Inwieweit dieses Potenzial energetisch nutzbar ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Um bestehende ökologische Systeme zu schützen, Nachhaltigkeit zu garantieren und ausreichende Nahrungsmittelproduktion sicherzustellen, kann nur ein Bruchteil der jährlich generierten Biomasse tatsächlich energetisch verwertet werden. Deimling und Kaltschmitt (2000) schätzen dieses Energiepotenzial für Deutschland auf Basis aller verwertbaren Materialien auf circa 700-800 PJ/a, womit 6% des Primärenergieverbrauchs gedeckt werden können.

2.1.2 Einteilung

Im Allgemeinen werden laut Biomasseverordnung (2001) alle aus Photosynthese entstandenen Materialien, sowohl die lebenden und abgestorbenen Organismen als auch deren Abbau- und Abfallprodukte, als Biomasse bezeichnet. Definitionsgemäß gehören demnach die in Millionen von Jahren entstandenen fossilen Brennstoffe wie Erdöl, Erdgas und Kohle ebenfalls zur Biomasse. Dem entgegen fasst der Begriff Biomasse im engeren Sinne und im Kontext der Erneuerbaren Energie lediglich alle in kurzer Zeit von einigen Jahren nachwachsenden Organismen und die daraus extrahierten Stoffe zusammen. Es wird deshalb zwischen fossilen und regenerativen Biomassen unterschieden. Da es sich hier ausschließlich um die Betrachtung eines holzartigen Brennstoffs handelt, unterbleibt eine Differenzierung diesbezüglich. Das Augenmerk liegt auf der Kategorisierung von nachwachsenden Biomassen bzw. deren Derivaten.

Die Diversität biogener Energieträger im engeren Sinne ist Abbildung 2.1 zu entnehmen, die nach der Herkunft der Materialien und deren Stoffgruppenzugehörigkeit unterteilt. Dabei wurde unter anderem auf Angaben in Nussbaumer (1999), Kaltschmitt und Herrmann (2009) und Tepper (2005) zurückgegriffen. Land- und Forstwirtschaft stellen dabei die Hauptquellen dar, weil diese Zweige direkte Produzenten energetisch nutzbarer Biomasse sind, wohingegen kommunale und industrielle Reststoffe einen eher kleinen Teil ausmachen. Die jeweilige Stoffgruppe ist unabhängig von der Herkunft und richtet sich stattdessen nach der stofflichen Beschaffenheit. Diese ist oft ausschlaggebend für die einzusetzende Technologie und die zu beachtenden Randbedingungen.

2.1.2.1 Aufbau und stoffliche Zusammensetzung

So unterschiedlich wie deren Herkunft sind auch die stofflichen Eigenschaften von Biomassen. Hierbei kommt es auf die Anteile der unterschiedlichen biogenen Bestandteile an, die je nach Pflanzenart gebildet wurden. Gruber (2000) gibt einen Überblick zum makromolekularen Aufbau halmförmiger und holzartiger Biomasse und diskutiert ausführlich die Bedeutung der drei wichtigsten Bausteine: Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Jedem dieser

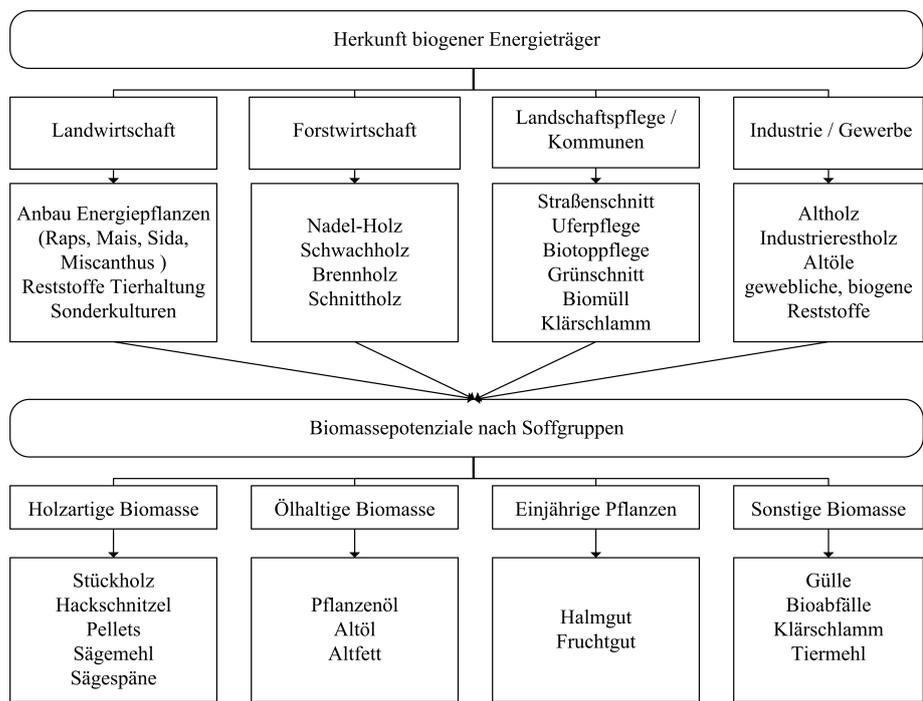


Abbildung 2.1: Einteilung biogener Materialien nach Herkunft und Stoffgruppe

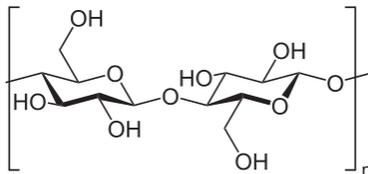


Abbildung 2.2: Strukturformel einer Cellobiose-Einheit, eines Glucosedimers, in Sesselkonformation, Bestandteil von Zellulose nach PubChem (2016)

Bestandteile ist eine andere Funktion für den Organismus zuzuschreiben. Zellulose ist der Hauptbestandteil der Zellwände. Sie bildet die Grundstruktur und dient der Festigung. Lignin stellt im Allgemeinen das Stützmaterial dar. Durch Einlagerung von Lignin in die Zellwände wird eine Verholzung bewirkt, die für mehr Stabilität sorgt. Hemizellulose wird ebenfalls in den Zellwänden eingelagert, ist jedoch flexibler und dient als Kittsubstanz (Willmes (2001)). Durch die Kombination der Biomassebestandteile, entsprechend den unterschiedlichen Anforderungen, entsteht eine Vielzahl biogener Verbundstoffe. Die Biopolymere Zellulose, Hemizellulose und Lignin bestehen ihrerseits aus zuckerartigen Makromolekülen wie sie jeweils beispielhaft in Abbildungen 2.2, 2.3 und 2.4 dargestellt sind. Deren elementare Bausteine sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Diese Verbindungen sind sehr komplex und von Holzart zu Holzart unter-

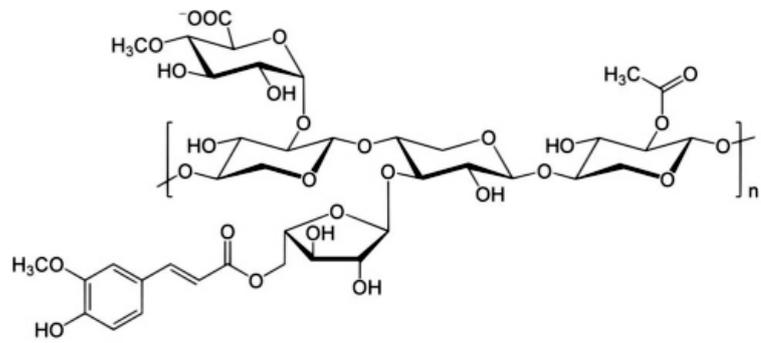


Abbildung 2.3: Strukturformel einer Hemizellulose-Xylan-Einheit aus Li und Xiaoyi (2007)

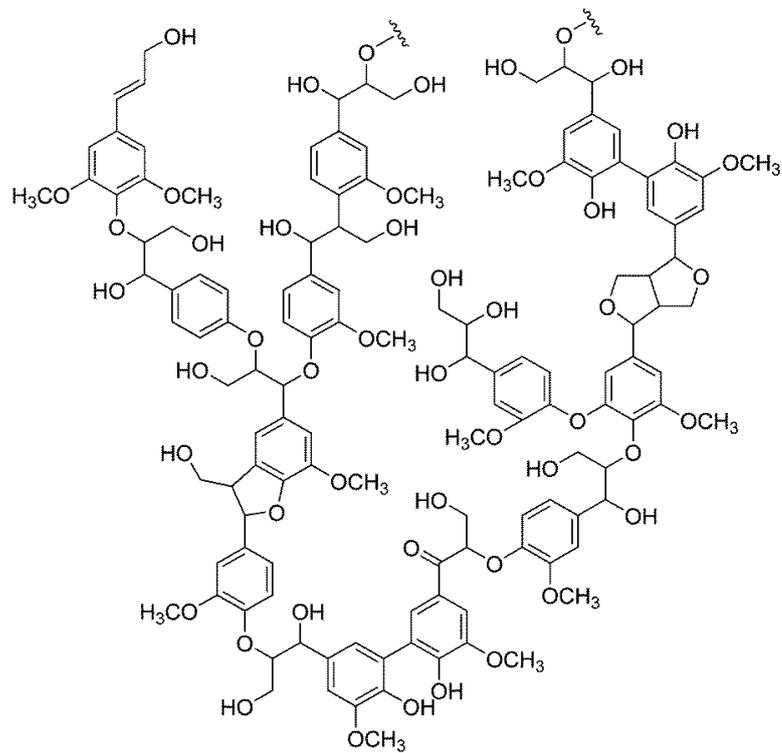


Abbildung 2.4: Strukturformel einer möglichen Ligninverbindung aus Ball (1992)

Tabelle 2.1: Übersicht zu den Bestandteilen, angegeben in Ma-%, verschiedener Holzarten aus Gruber (2000)

	Zellulose	Hemizellulose	Lignin	Extrakt- und Mineralstoffe
	[Ma-%]	[Ma-%]	[Ma-%]	[Ma-%]
Nadelhölzer	40-43	21-23	27-28	3-5
Laubhölzer	40-42	30-35	20-22	2-3
C4-Pflanzen	38-42	25-30	15-21	5-10

schiedlich zusammengesetzt. Aufwändige Kohlenhydratanalysen und Totalhydrolysetests bieten die Möglichkeit, die Anteile enthaltener Zuckerarten und Lignin zu bestimmen. Anhand derer können, so Kordsachia (2013), die verwendeten Holzspezies in Holzpellets, basierend auf Erfahrungen, eingegrenzt werden. In den verschiedenen Biomassen sind außerdem Extrakt- und Mineralstoffe enthalten, die oft viel über den Ursprung des Materials preisgeben. Mineralstoffe sind verantwortlich für die Aschebildung und stellen somit einen wichtigen Faktor für die Anlagen- und Prozessplanung dar.

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht zu den genannten Bestandteilen für drei typische Gruppen energetisch nutzbarer Biomasse. Daraus ist erkennbar, dass Zellulose in allen Gruppen mit rund 40 % den größten Massenanteil darstellt. C4-Pflanzen, zu denen unter anderem schnell wachsende Gräser zählen, besitzen einen geringen Ligningehalt und weisen einen hohen Anteil an Extrakt- und Mineralstoffen auf. Dieser fällt bei Laubhölzern am geringsten aus, was deren Verfeuerung sehr attraktiv macht. In Nadelhölzern, die im Vergleich zu Laubhölzern um einiges intensiver beforstet werden (Tepper (2005)), ist Lignin mit typischen 27-28 % am stärksten vertreten.

Zur vereinfachten Charakterisierung von Brennstoffen werden üblicherweise Summenparameter und Massenanteile von Elementen bestimmt. Über die atomare Zusammensetzung gibt die Elementaranalyse Auskunft, die die rohe, wasserfreie (wf) oder wasser- und aschefreie (waf) Probe als Grundlage haben kann. Es werden die Massenanteile sowohl der Hauptelemente C, O, H, N als auch angereicherte Schadstoffe wie Schwefel (S) und Chlor (Cl) bestimmt. Die Immediatanalyse dient der energetischen Bilanzierung des organischen Materials und differenziert die zu untersuchende Substanz nach Wasser-, Flüchtig-, Restkoks- und Aschegehalt. In Tab. 2.2 werden entsprechende Analyseergebnisse für Holz, C4-Pflanzen und Kohle gegenübergestellt, die teilweise aus eigenen Untersuchungen und aus Kaltschmitt und Herrmann (2009) zusammengestellt sind.

Tabelle 2.2: Energiespezifische Angaben zur Zusammensetzung fester Brennstoffe

	Wasser [Ma-%]	Flüchtige [Ma-%]	Restkoks [Ma-%]	Asche [Ma-%]
Kohle	3-5	10-25	70-85	0,5-2
Holz	5-20	60-70	15-25	0,5-3
C4-Pflanzen	8-16	60-85	7-20	2-11

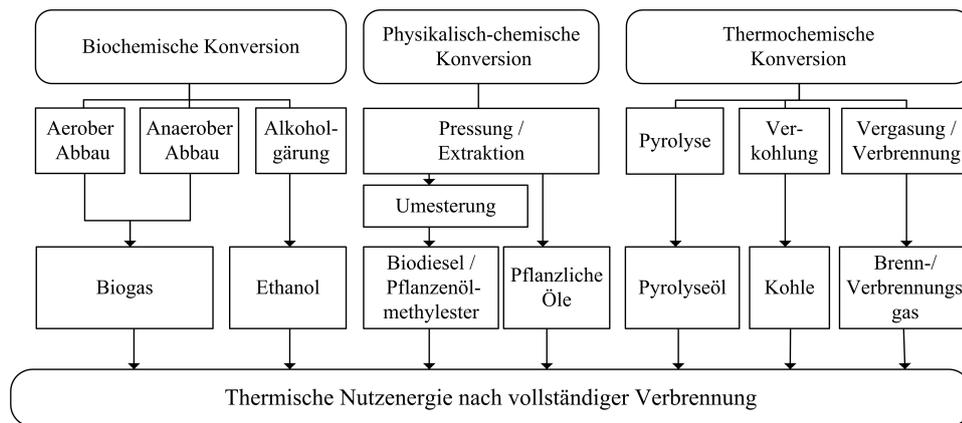


Abbildung 2.5: Energieumwandlungsketten für Biomassen aus Kaltschmitt und Herrmann (2009)

2.1.2.2 Energetische Verwertbarkeit

Die Nutzung von nachwachsender Biomasse zur Energiegewinnung begleitet den Menschen schon seit über 5000 Jahren und stellte durch den Einsatz von Feuer zur Nahrungszubereitung und später zur Herstellung metallischer Werkzeuge einen entscheidenden Punkt in seiner Entwicklung dar. In den Industrieländern wurde diese durch den Einsatz fossiler Energieträger im Industrialisierungszeitalter abgelöst. Aufgrund der aktuellen CO_2 -Problematik und der Endlichkeit der fossilen Ressourcen rückt Biomasse als regenerative Energiequelle neben Sonnen-, Wind- und Wasserkraft wieder in den Fokus der Energiewirtschaft. Hier spielt die Biomasse aufgrund der relativ konstanten Verfügbarkeit und der Regelbarkeit der entsprechenden Umwandlungsprozesse eine zentrale Rolle. Da die Ansprüche gewachsen und die technologischen Möglichkeiten sich weiterentwickelt haben, stehen heutzutage verschiedenste Arten der Verwertung zur Verfügung. In der Übersicht in Abbildung 2.5 sind die meist angewendeten energetischen Umwandlungsketten aufgezeigt.

Die Umwandlung biogener Rohstoffe für eine energetische Nutzung erstreckt sich demnach von biochemischen Wandlungsprozessen, wobei Mikroorganismen zum Einsatz kommen, über physikalische bis hin zu thermochemi-

schen Verfahren um flüssige oder gasförmige Energieträger herzustellen bzw. Wärmeenergie zur Verfügung zu stellen. Einen Überblick zu den Möglichkeiten der Stromerzeugung unter Einsatz von Biomasse gibt Nussbaumer (1999).

Die vorliegende Arbeit befasst sich ausschließlich mit der thermochemischen Umwandlung und im Besonderen mit der Verbrennung von fester Biomasse, weshalb sich im folgenden Abschnitt auf derartige Prozesse beschränkt wird.

2.2 Thermochemische Konversion

Bei der thermochemischen Umwandlung biogener Materialien in Wärmeenergie bzw. andere heizwertreiche Stoffe wie Koks, Pyrolyseöl oder Synthesegas handelt es sich um thermisch-induzierte Zersetzungs- bzw. Reaktionsprozesse. Je nach Betriebsbedingungen handelt es sich um einen von drei verschiedenen technischen Prozessen, die im folgenden Abschnitt kurz charakterisiert werden. Der Komplexität der Ausgangsmaterialien entsprechend laufen diese chemisch-physikalischen Vorgänge vielschichtig und kleinteilig ab. Jedoch lassen sich einzelne Teilschritte für die Umsetzung definieren, die anschließend ausführlich besprochen werden. Die Besonderheiten, die es bei der thermochemischen Umwandlung von Biomassen zu beachten gilt, schließen diesen Abschnitt ab.

2.2.1 Prozessmodi

Bei der Hochtemperatur-Umwandlung der chemischen Energie von Biomasse lässt sich prozesstechnisch zwischen drei Varianten unterscheiden: Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung.

Diese werden hauptsächlich nach ihrem Sauerstoffbedarf bzw. dem Verbrennungsluftverhältnis λ , der Prozesstemperatur und ihren Produkten eingeteilt. Das Luftverhältnis stellt laut der Definition

$$\lambda = \frac{L}{L_{min}} = \frac{O}{O_{min}} \quad (2.2)$$

das Verhältnis von tatsächlich eingebrachter spezifischer Luftmasse $L = m_L/m_{Br}$ bzw. enthaltener Sauerstoffmasse $O = m_{O_2}/m_{Br}$ zu der für die vollständige Oxidation mindestens benötigten spezifischen Luftmasse L_{min} oder dem stöchiometrischen Sauerstoffbedarf O_{min} dar. Letzterer ergibt sich aus der Verbrennungsrechnung zu

$$O_{min} = \sum x_{i,Br} \cdot \nu_{i,O_2} \frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_i} - x_{O_2,Br}, \quad (2.3)$$

in der ν_{i,O_2} die stöchiometrischen Faktoren der einzelnen Komponenten zur vollständigen Oxidation darstellen. Der minimale Luftbedarf leitet sich

durch den Massenanteil des Sauerstoffs in der Luft $x_{O_2,L}$ zu

$$L_{min} = \frac{O_{min}}{x_{O_2,L}} \quad (2.4)$$

ab. Der Tabelle 2.3 sind die Hauptmerkmale Temperatur, Luftzahl λ und Hauptprodukte, die zur Unterscheidung der drei technischen Prozesse herangezogen werden, zu entnehmen.

Tabelle 2.3: Luftverhältnis, Prozesstemperatur und -produkte verschiedener Prozessmodi

	Luftzahl	Prozesstemperatur [$^{\circ}C$]	Hauptprodukte
Pyrolyse	$0 \leq \lambda < 0,2$	450-600	Pyrolyseöl (C_nH_m)
Vergasung	$0,2 < \lambda < 0,5$	800-1300	CO, CH_4, H_2 , Koks
Verbrennung	$\lambda > 1$	750-1000	Wärme, CO_2, H_2O

Bei der **Pyrolyse**, die unter Sauerstoffausschluss stattfindet ($\lambda = 0$), geht es um die Herstellung eines flüssigen Energieträgers, dem Pyrolyseöl. Dieses entsteht durch die Kondensation der flüchtigen, langkettigen Kohlenwasserstoffe (Teere), welche aufgrund der geringeren Temperaturen nicht weiter zerfallen oder anderweitig reagieren. Das Pyrolyseöl wird sowohl energetisch (Ölbrenner, Dieselmotoren) als auch stofflich genutzt. Aufgrund dieser vielfältigen Einsatzmöglichkeiten bis hin zum Ersatzwertstoff für Erdöl wird sich verstärkt mit der Komplexität der Pyrolysechemie befasst. Im Übersichtsbeitrag von Di Blasi (2008) zur Biomasse-Pyrolyse wird auf verschiedene Reaktions- und Prozessmodelle eingegangen. Es wurden eine Vielzahl an thermogravimetrischen Analysen unter anderem von Ahmaruzzaman und Sharma (2005), Anca-Couce u. a. (2014) oder De Jong u. a. (2003) durchgeführt. Zahlreiche kinetische Modelle erschienen sowohl für unterschiedliche Prozessführungen, wie die Flash-Pyrolyse (Janse u. a. (2000)), die Wirbelschichtpyrolyse (Kersten u. a. (2005)) oder die konventionelle Festbettpyrolyse (Mätzing u. a. (2011)) als auch für verschiedene Materialien (Senneca (2007)). Diese Untersuchungen dienen der Optimierung der Pyrolyse und können für weitergehende Prozesse genutzt werden, da die pyrolytische Zersetzung den oxidierenden und reduzierenden Reaktionen immer vorausgeht.

Der Überlegung nach, ein möglichst heizwertreiches Gas aus der festen Biomasse herzustellen, handelt es sich bei der **Vergasung** um einen unterstöchiometrischen ($0 < \lambda < 1$) Prozess, in dem die Oxidation teilweise unterbunden wird. Bei einem autothermen Prozess wird soviel Oxidationsmittel zur Verfügung gestellt, wie zur Bereitstellung der nötigen Prozesswärme notwendig ist. Wohingegen es sich bei komplett zugeführter Wärme um eine

allotherme Prozessführung handelt. Das entstehende Gas weist für Biomasse einen Heizwert zwischen 3 und 20 MJ/m^3 auf (Morris u. a. (2005)), kann zunächst gespeichert und später als Brennstoff z.B. in Gasturbinen oder auch als Rohstoff für die chemische Industrie zur Verfügung stehen. Im Allgemeinen besteht das Produktgas je nach Prozess aus den Hauptkomponenten Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid, Methan, Wasserdampf und zusätzlich Stickstoff, wenn Luft als Oxidationsmittel verwendet wird. Wie stark die Einflüsse unterschiedlicher Prozessparameter auf das Produktgas sind, untersuchten unter anderem Ross u. a. (2005) am Beispiel einer blasenbildenden Wirbelschicht und Teixeira u. a. (2012) für Biomassekoksvergasung im Festbett. Als umfangreiche Übersichtsliteratur zur Modellierung der Vergasung von Biomasse in der Wirbelschicht ist die von Gomez-Barea und Leckner (2010) zu verstehen. Die erzeugten brennbaren Gase können im einfachsten Fall direkt verbrannt werden, um Wärme bzw. Dampf zur Stromerzeugung bereitzustellen. Eine interessantere Möglichkeit ist der Einsatz dieser Produktgase in Verbrennungsmotoren und Gasturbinen zur Kraft-Wärme-Kopplung oder in Brennstoffzellen, wofür jedoch eine Reinigung des Produktgases zwischengeschaltet werden muss. Die Hauptproblematik für diese Nutzung besteht in der hohen Konzentration an langkettigen Kohlenwasserstoffen (Teer) im Gas. Diese schränken den Einsatz in Wärmekraftanlagen stark ein, da eine angemessene Gasreinigung äußerst kostenintensiv und technologisch sehr anspruchsvoll ist.

Die **Verbrennung** stellt eine vollständige Oxidation aller Bestandteile bis auf die enthaltenen Mineralien (Asche) und damit chemisch gesehen den reaktiven Endpunkt der thermochemischen Konversion dar. Das chemische Potenzial wird vollständig in Wärmeenergie umgewandelt. Es ist ein exothermer Gesamtprozess, der sich in heterogene Oberflächenreaktion und homogene Gasreaktion unterteilen lässt. Das Produkt dieses Prozesses ist ausschließlich Rauchgas. Es werden unterschiedliche Anlagen- und Prozesstypen je nach Anforderung wirtschaftlich angewendet. Dabei kann nach dem Zweck der Verbrennung in die Gewinnung von Prozesswärme, mechanischer Arbeit oder Heizwärme und die Behandlung von Abfällen und Abgas unterteilt werden. Für die Energiegewinnung in Kraftwerken mit Festbrennstoffen sind bis heute Rostfeuerungen, Staubfeuerungen und Retortenfeuerungen am weitesten verbreitet. Freiwerdende thermische Energie wird für die Bereitstellung von elektrischer Energie üblicherweise in einem angeschlossenen Dampfkraftprozess zur Stromgewinnung umgewandelt. Für den Einsatz gasförmiger Energieträger sind Gasturbinenkraftwerke oder Gas- und Dampf-Kombikraftwerke geeignet.

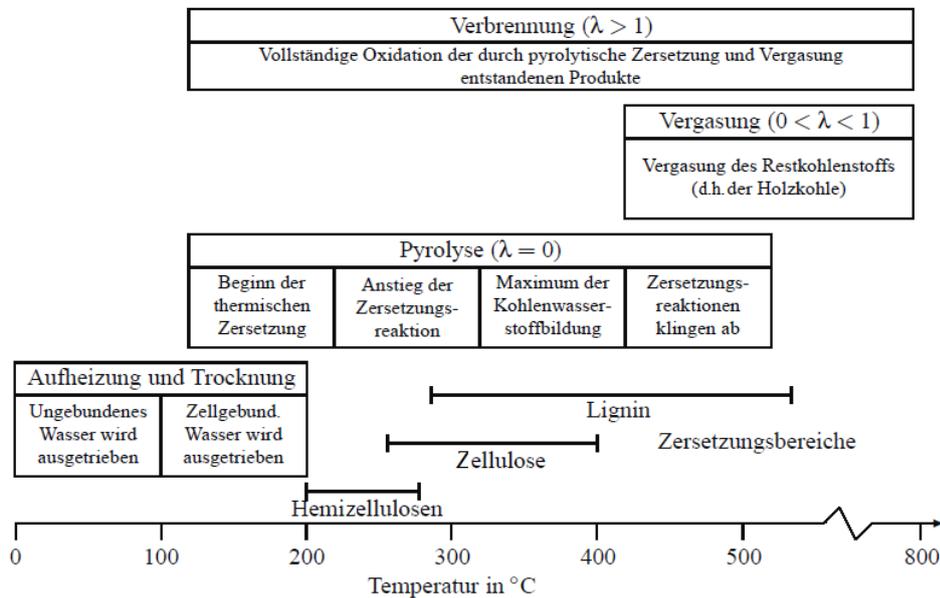


Abbildung 2.6: Teilschritte und Modi der thermochemischen Umsetzung von Holz in Abhängigkeit der Temperatur

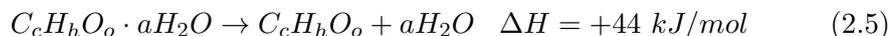
2.2.2 Teilprozesse der thermochemischen Konversion

Der Prozess der thermochemischen Umwandlung läuft je nach gewünschtem Produkt in zwei bis vier Teilschritten ab, die für sehr geringe Heizraten und kleine Brennstoffpartikel aufeinander folgen. Den vier Teilschritten lassen sich ablaufende Reaktionen, physikalische Veränderungen des Partikels und entsprechende Temperaturbereiche zuschreiben, wofür in Abbildung 2.6 ein Überblick gegeben wird. Demnach setzt zunächst die Trocknung ein, die bis ca. 200 °C abgeschlossen ist. Dem schließt sich die pyrolytische Zersetzung der organischen Verbindungen an, deren gasförmige Produkte sowie der verbleibende Koks bei höheren Temperaturen je nach Prozessmodi weiter reagieren können. Um die experimentellen Ergebnisse und auftretenden Phänomene besser einordnen zu können, werden die teils parallel ablaufenden Teilschritte nun näher erläutert.

2.2.2.1 Trocknung

Biomasse steht als Brennstoff meist mit einer hohen Feuchtigkeit von 5-20 % zur Verfügung, weshalb dieser Teilschritt vor allem aus energetischer Sicht nicht außer Acht gelassen werden darf. Die im Brennstoff enthaltene Feuchtigkeit wird bis zu einer Temperatur von ca. 100 °C ausgetrieben, wohingegen das chemisch gebundene Wasser bis zu einer Temperatur von

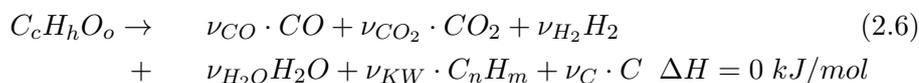
200°C freigesetzt wird. Die Trocknung lässt sich chemisch mit



ausdrücken. Beim Einsatz feinkörniger Biomasse bleibt das organische Material dabei vorwiegend in seiner Struktur erhalten. Bei sehr hohen Heizraten und größeren Brennstoffpartikeln kann es jedoch durch die Verdampfung von Wasser im Inneren und nur unzureichenden diffusiven Abtransport des Wasserdampfes zu Partikelbruch kommen, wie ihn Hastaoglu u. a. (2000) beschreibt. Wie ein gemessener Volumenverlauf in Abbildung 4.11 im Abschnitt 4.3 zeigt, ist häufig auch ein kurzzeitiges Aufblähen der Partikel festzustellen. Da die Verdampfungsenthalpie von Wasser nicht unerheblich ist, beeinflusst sie die Energieausbeute und Emission durchaus merklich. Deshalb muss der Brennstoffwassergehalt des Rohmaterials immer Teil der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zur jeweiligen Biomassenutzung sein.

2.2.2.2 Pyrolytische Zersetzung / Entgasung

Der Teilprozess der Entgasung beschreibt den zweiten Schritt der thermochemischen Umwandlung und kann bezogen auf einen trockenen Zustand einen Massenverlust je nach Flüchtigenanteil der Biomasse von bis zu 85% bedeuten. Hierbei wird die Freisetzung aller flüchtigen Bestandteile, die ausschließlich durch Wärmeeintrag zersetzt werden, zusammengefasst und kann mit



ausgedrückt werden. Dabei entstehende Zerfallsprodukte sind Permanentgase, Wasser, Kohlenwasserstoffverbindungen und Koks, welcher in Gleichung 2.7 vereinfacht als Kohlenstoff dargestellt ist.

Bei der Zersetzungsanalyse kann zwischen den verschiedenen Bestandteilen Zellulose, Hemizellulose und Lignin unterschieden werden, da sie bei verschiedenen Temperaturen in unterschiedlichem Maße zerfallen. In Abbildung 2.7 ist der jeweilige Zersetzungsgrad, der auch als Umsatz bezeichnet werden kann, über der Temperatur aufgetragen. Der Umsatz α beschreibt im Allgemeinen gemäß

$$\alpha = \frac{m_{i,0} - m_i(t)}{m_{i,0}} \quad (2.7)$$

den umgesetzten Anteil eines Stoffes oder einer Komponente i , wofür die abgebaute Masse auf die jeweilige maximal umsetzbare Masse $m_{i,0}$ bezogen wird.

Wie der Abbildung 2.7 zu entnehmen ist, werden bereits ab einer Temperatur von 160 °C die ersten organischen Verbindungen aufgebrochen, wobei es sich um Makromoleküle handelt, die dem Lignin der Biomasse zuzuordnen

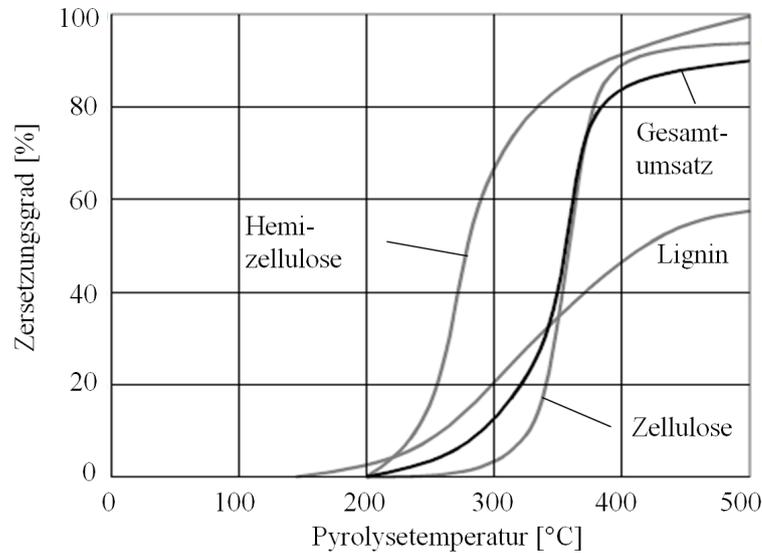


Abbildung 2.7: Zersetzungsgrad von Holz und den Hauptkomponenten der lignozellulösen Biomasse, aus Shafizadeh u. a. (1979), zitiert in Hellwig (1988)

sind. Der Umsatz von Lignin verläuft langsam im Vergleich zu den anderen Komponenten und erreicht bei 500 °C erst 55 %. Ab 200 °C wird die Hemizellulose zersetzt, erreicht bis 320 °C bereits einen Umsatz von 80 % und gilt bei 500 °C als vollständig entgast. Die pyrolytische Zersetzung der dritten Komponente, der Zellulose, beginnt ab einer Temperatur von 250 °C und weist die höchste Umsatzrate auf, deren Maximum bei ca. 350 °C liegt. Letzteres gilt ebenso für die Summe aller Komponenten, den Gesamtumsatz der Biomasse, wobei auf den relativ hohen Massenanteil der Zellulose in Biomasse von ca. 40 % verwiesen sei. Eine detaillierte Beschreibung des Entgasungsprozesses ist für geringe Heizraten demnach durch eine komponentenweise Betrachtung möglich. Die weitere Entwicklung des Vorgangs hängt vom Sauerstoffangebot des eingesetzten Prozessgases ab.

Nach der vollständigen Freisetzung der Flüchtigen verbleibt eine bestimmte Masse restkoks bildenden Lignins und Asche m_{RK} , woraus sich der Restkoksumsatz

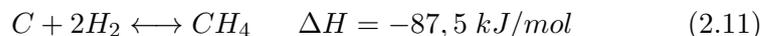
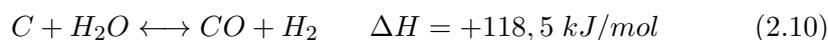
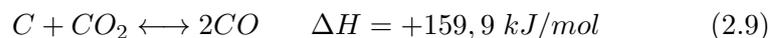
$$\alpha_{RK} = \frac{m_{BM,0} - m_{RK}}{m_{BM,0}} \quad (2.8)$$

ergibt, welcher als stoffspezifische Größe angesehen wird. Eine leichte Temperaturabhängigkeit, die bei thermogravimetrischen Untersuchungen festgestellt wurde, kann hierbei vernachlässigt bleiben. Handelt es sich um eine partikuläre Betrachtung des Materials entspricht $m_{BM,0}$ der Anfangsmasse des Partikels $m_{P,0}$.

Für Kohlen sind laut Jia u. a. (1993) während der Entgasung und der Trocknung ein Aufblähen und eine damit verbundene Primärfragmentierung von 20-30 % des Brennstoffs zu beobachten. Dies ist durch eine starke Gasentwicklung innerhalb des Partikels zu erklären. Für Biomassen wird dieses Phänomen je nach Stoff und Prozessbedingungen ebenfalls beobachtet (Di Blasi (2008), Biagini u. a. (2008)).

2.2.2.3 Reduktion

Bei unter-stöchiometrischen Bedingungen ($\lambda < 1$) kann es zu Vergasungsreaktionen kommen. Hierbei werden die gasförmigen, flüssigen und festen Pyrolyseprodukte durch die Zugabe eines sauerstoffhaltigen Vergasungsmittels, wie Luft, reiner Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid oder Wasserdampf, zur Reaktion gebracht. Ein wesentliches Ziel der Reaktionen unter unter-stöchiometrischen Bedingungen ist die möglichst vollständige Umwandlung des entstandenen Kokes (Kohlenstoffs) in die brennbaren Gase Wasserstoff H_2 , Kohlenstoffmonoxid CO und Methan CH_4 . Diese Umwandlung kann je nach Eduktgas durch die Boudard-Reaktion (Gleichung 2.9), die heterogene Wassergasreaktion (Gleichung 2.10) und die heterogene Methanbildungsreaktion (Gleichung 2.11) beschrieben werden:



Wie die Reaktionsenthalpien erkennen lassen, handelt es sich hauptsächlich um endotherme Reaktionen, weshalb dem Prozess Wärme zugeführt werden muss. Dies kann durch externe Wärmezufuhr (allotherm) oder durch Teiloxidation der brennbaren Gase bzw. des Kohlenstoffs mit entsprechender Energieabgabe (autotherm) gewährleistet werden.

Das durch die Vergasungsreaktionen gebildete Produktgas sowie das Pyrolysegas wird durch verschiedene homogene Gas-Reaktionen wie der Wassergas-Shiftreaktion (Gleichung 2.12) und der homogenen Methanisierung (Gleichung 2.13) weiter umgewandelt:



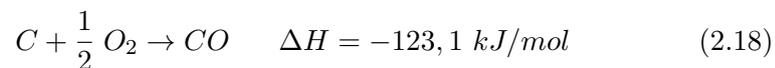
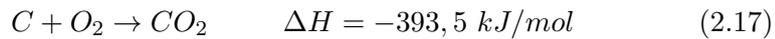
Die Zusammensetzung und der Energieinhalt des Produktgases werden primär von Art und Menge des Vergasungsmittels, dem eingesetzten Brennstoff und den Betriebsbedingungen im Reaktor, wie der Betttemperatur, der Verweilzeit und den Druckverhältnissen, beeinflusst. Durch den Einsatz von Luft als Vergasungsmittel wird die Produktion von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gehemmt, wodurch das Produktgas einen schlechteren Heizwert aufweist als bei der Nutzung von Sauerstoff oder Wasserdampf.

2.2.2.4 Oxidation

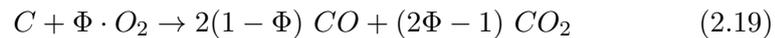
Bei Vorhandensein von ausreichend Sauerstoff ($\lambda > 1$) kann eine Verbrennung der Entgasungsprodukte stattfinden. Die vollständige Oxidation der in den vorherigen Stufen erzeugten brennbaren Gase und des Restkokes stellt die letzte Stufe der thermochemischen Umwandlung dar. Durch Zuführung von Sauerstoff als Oxidationsmittel werden die Gase und der verbliebene Feststoff bei Temperaturen über 500°C im Wesentlichen zu Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf umgesetzt. Die entsprechenden Gasreaktionen, für die spätere Zuordnung mit r_3 , r_4 und r_5 bezeichnet, sind laut Nemtsov und Zabaniotou (2008):



Die Feststoff- bzw. Kohlenstoffreaktion kann dabei als Oberflächenreaktion mit



dargestellt werden. Allgemeiner und in Abhängigkeit des Mechanismuskfaktors Φ , der das Verhältnis der möglichen Reaktionsprodukte CO und CO_2 ausdrückt, wird



formuliert.

Der Vorgang der Verbrennung, der durch eine **Flammenbildung** gekennzeichnet ist, liefert durch seinen exothermen Charakter die ursprünglich in der Biomasse gespeicherte Energie in Form von Wärme. Asche verbleibt als fester Rückstand der Verbrennung.

2.2.3 Besonderheiten für biogene Festbrennstoffe

Die thermochemische Umwandlung von Biomasse bringt jedoch für alle Prozessmodi Schwierigkeiten mit sich, die bei der Anlagenkonzeption und Prozessführung berücksichtigt werden müssen. Für die Vergasung von Biomassen stellt **Teerbildung**, wie bereits erwähnt, die größte Problematik dar. Im Fall der Verbrennung ist vor allem das **Ascheschmelzverhalten** zu nennen, welches bei biogenen Festbrennstoffen sehr problematisch ist. Die Ascheerweichungstemperaturen liegen oft nur geringfügig über den Verbrennungstemperaturen und stellen somit eine Gefährdung des Prozesses durch

Verschlackung dar. Die durch Überschreitung dieser Temperatur entstehende Schmelze wirkt dabei wie ein Bindemittel und ruft so eine Agglomeration des jeweils vorhandenen Bettinventars hervor. Dies kann die Stabilität des Gesamtprozesses erheblich stören, weil nicht ausreichend Sauerstoff an die Reaktionspartner geliefert werden kann. Aus diesem Grund sind Temperaturspitzen im Reaktionsraum zu vermeiden.

Die je nach Herkunft in Biomassen enthaltenen Schadstoffe wie Chlor oder Schwefel sind in der Lage, in Form von sauren Verbindungen Anlagenteile zu schädigen. Diese Form der **Korrosion** tritt verstärkt bei halmgutartigen Biomassen auf und muss hinsichtlich der Grenzwerteinhaltung zum Beispiel durch die Zugabe von Additiven unterbunden werden.

Die **Heterogenität des Brennstoffs** bezüglich der Materialfeuchte, des Partikeldurchmessers und der Zusammensetzung erschwert zusätzlich eine optimale Prozessführung. Diese Parameter beeinflussen das thermochemische Konversionsverhalten des Feststoffs maßgeblich, wie Khan u. a. (2009), Rangel und Pinho (2011) oder Biswas u. a. (2014) berichten, und sollten deshalb in die Modellierung einfließen.

2.3 Reaktions- und Prozesskinetiken

In diesem Abschnitt sollen grundlegende Zusammenhänge zwischen der Kinetik chemischer Reaktionen (Mikrokinetik) und dem ablaufenden Gesamtprozess erläutert werden. Dazu werden die chemischen Gesichtspunkte zunächst eigenständig betrachtet. Da es sich bei der thermochemischen Konversion von Biomassen jedoch nicht um rein chemische Vorgänge unter idealen Bedingungen handelt, müssen Transportvorgänge in die Prozesskinetik (Makrokinetik) einfließen. Unter welchen Bedingungen und mit welcher Bedeutung diese Einflüsse wirken, wird ebenfalls theoretisch bzw. anhand von Literatur diskutiert.

2.3.1 Mikrokinetik

Um chemische Umwandlungsprozesse zu beschreiben, werden stöchiometrische Gleichungen bzw. Reaktionsgleichungen genutzt. Sie dienen der Abbildung des Reaktionsgemisches im Gleichgewichtszustand, worin die stöchiometrischen Koeffizienten die Stoffmengenverhältnisse der beteiligten Spezies ausdrücken. Definitionsgemäß sind die der Edukte dabei immer negativ und die der Produkte positiv. So wird der Verbrauch ($-$) bzw. die Entstehung ($+$) des jeweiligen Stoffes i gekennzeichnet.

Zur dynamischen Modellierung chemischer Vorgänge, also Systemzustände außerhalb des chemischen Gleichgewichts, wird die zeitliche Änderung der Stoffmenge n_i auf ein Kontrollvolumen V und den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten ν_i bezogen, wodurch sich die Reaktionsgeschwindigkeit für eine homogene Reaktionen zu

$$r = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (2.20)$$

ergibt. Hier fließt die charakteristische geometrische Bezugsgröße Volumen ein, die für eine heterogene Gas-Feststoff-Reaktion auch eine Reaktionsoberfläche A_S sein kann. Dadurch ergibt sich die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_S = \frac{1}{A_S} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}. \quad (2.21)$$

Die Wahrscheinlichkeit für einen Zusammenstoß bzw. eine Reaktion hängt generell von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beteiligten Moleküle am Reaktionsort ab, die sich in der Konzentration der Spezies widerspiegelt, die je nach zugehöriger Teilordnung n_i , nicht zu verwechseln mit der Stoffmenge n_i , potenziert werden (Scholz (2003)). Somit kann für homogene Reaktionen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r von den Konzentrationen der Reaktanden c_i als Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten ausgedrückt werden, wie Espenson (1995) mit

$$r = k \prod_i^{\text{Edukte}} c_i^{n_i} \quad (2.22)$$

formuliert. Dem wird entsprechend der Definition ein temperaturabhängiger Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k hinzugefügt, um der steigenden Wahrscheinlichkeit durch stärkere Molekülbewegung bei höheren Temperaturen Rechnung zu tragen.

Für eine Zerfallsreaktion



ergibt sich aus den Gleichungen 2.20 und 2.22 angesichts eines konstanten Bezugsvolumens und einer Reaktionsordnung $n = 1$ die Reaktionsgeschwindigkeit zu

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = kc_1. \quad (2.24)$$

Für die differentielle Stoffbilanz nach Damkoehler (1937)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{\rho D} - \nabla \cdot (\vec{u} c_i) + r_{i,\Sigma}, \quad (2.25)$$

nach der sich die zeitliche Änderung der Konzentration einer Komponente i im Bilanzraum aus diffusivem und konvektivem Transport über die Systemgrenze sowie der Stoffwandlung in Form eines Quellterms $r_{i,\Sigma}$ zusammen

setzt, müssen für Letzteren die i-bezogenen zeitlichen Konzentrationsänderungen $r_{i,j}$ aller Reaktionen j aufsummiert werden. Aus Gleichung 2.24 ergibt sich diese spezifische Konzentrationsänderung zu

$$\frac{dc_{i,j}}{dt} = r_{i,j} = r_j \nu_{i,j}, \quad (2.26)$$

womit sich für die Zerfallsreaktion als alleinig stattfindende Reaktion die zeitliche Konzentrationsänderung

$$\frac{dc_1}{dt} = r \nu_1 = -k c_1 \quad (2.27)$$

ableiten lässt.

Der verwendete Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k wird laut Carberry (1976) mit der Arrhenius-Funktion

$$k = k_\infty \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (2.28)$$

in Beziehung zur Temperatur gesetzt. Die darin enthaltenen reaktionskinetischen Parameter k_∞ , der Stoß- oder Frequenzfaktor, und E_A , die Aktivierungsenergie, sind temperaturunabhängig.

Im zu betrachtenden Prozess spielen sich neben den Zerfallsreaktionen (siehe Gleichung 2.23) homogene Gasreaktionen und heterogene Gas-Feststoff-Reaktionen des Typs



ab. Die Konzentrationsänderung des Eduktes A_1 dieser Reduktions- bzw. Oxidationsreaktion hängt laut Gleichung 2.22 mit

$$\frac{dc_1}{dt} = -k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \quad (2.30)$$

von beiden Eduktkonzentrationen und den entsprechenden Teilordnungen ab. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine massenkinetische Betrachtung angewendet, da sie keine spezifische Größe darstellt und somit für eine Partikelbeschreibung geeignet ist. Dafür wird Gleichung 2.20 von der geometrischen Bezugsgröße entkoppelt und anhand der Molmasse der abzubauenen Komponente i zu der zeitlichen Massenänderung

$$\frac{dm_i}{dt} = -k_m m_i(t) \quad (2.31)$$

umgewandelt. Es muss dementsprechend verallgemeinert ein massebezogener Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_m für den generellen chemischen Abbau des betrachteten Stoffes eingeführt werden. Auch hierfür kann der Arrheniusansatz aus Gleichung 2.28 angewendet werden.

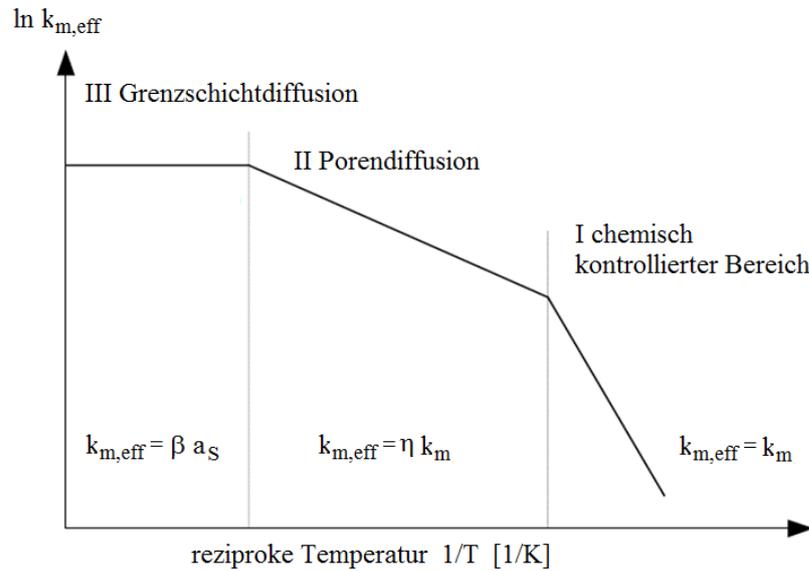


Abbildung 2.8: Arrheniusdarstellung $\ln(k_{m,eff})$ über der reziproken Temperatur $1/T$ mit geschwindigkeitsbestimmenden Bereichen und deren Eigenschaften nach Laurendeau (1978)

2.3.2 Makrokinetiken

Die oben verwendeten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten gelten nur für rein chemische Vorgänge. Die im Zusammenhang mit Partikelabbau zu beschreibenden Prozesse stellen jedoch eine Überlagerung von chemischen und transportbestimmten Vorgängen dar, die sich gegenseitig beeinflussen. Daher wird für technische Reaktionen die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Gas-Feststoff-Reaktionen durch Diffusion gasförmiger Edukte oder Produkte berücksichtigt. Dies lässt sich für den massenbezogenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,eff}$ entsprechend in Form einer Reihenschaltung

$$\frac{1}{k_{m,eff}} = \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{diff}} \quad (2.32)$$

abbilden.

Die drei von Laurendeau (1978) definierten Einflussregime sind im Arrheniusdiagramm von Abbildung 2.8 temperaturabhängig dargestellt. Dafür ist $\ln(k_{m,eff})$ über der reziproken Temperatur aufgetragen. Das chemisch kontrollierte Regime ist frei von Stofftransporteinflüssen. Mit steigender Temperatur limitieren die Stoff- und Wärmetransportwiderstände innerhalb des Feststoffs die Gesamtreaktion und der Porennutzungsgrad η muss berücksichtigt werden. Besonders für höhere Temperaturen wird der Einfluss des Stofftransportes dabei immer größer, da dessen Temperaturabhängigkeit geringer ausfällt als die der chemischen Reaktion. Für den Bereich der Grenz-

schichtdiffusion kann der Temperatureinfluss völlig vernachlässigt werden. Hier sind nur die spezifische Oberfläche a_S und der Stofftransportkoeffizient β entscheidend.

Der in Gleichung 2.32 verwendete Koeffizient k_{diff} setzt sich demnach aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Grenzschichtdiffusion und dem der intrapartikelären Diffusion zusammen und wird ebenfalls als Reihenschaltung verstanden. Mit der Berücksichtigung des Porenwirkungsgrades η und des Stofftransportkoeffizienten β für die Grenzschicht ergibt sich

$$\frac{1}{k_{diff}} = \frac{1}{\beta \cdot a_S} + \frac{1}{k_m \cdot \eta}, \quad (2.33)$$

wie ihn auch Tepper (2005) und Borghardt (1996) für die Koksverbrennung nutzen. Diesen Arbeiten sind auch die notwendigen Berechnungsgleichungen dieses kinetischen Modells für die jeweiligen Anwendungsfälle zu entnehmen.

2.4 Einzelpartikelkonversion

Um den Gesamtprozess der Wirbelschichtkonversion partikelbasiert zu charakterisieren, ist die Analyse der Vorgänge am Einzelpartikel notwendig. Die Betrachtung eines dispersen Systems auf der Ebene der beteiligten Einzelpartikel hat sich auch in anderen Bereichen der Verfahrenstechnik, besonders in der Partikelformulierung, etabliert, wie Dervedde u. a. (2012) am Beispiel der Agglomeration deutlich machen. Eine Mittelwertbilanzierung der Partikeleigenschaften wie Partikelgröße oder -feuchte ist demnach in Anbetracht heterogener Materialien und hoher Ansprüche an die Produktqualität oft nicht hinreichend genau. Dies sei dem Einfluss der Partikeleigenschaft selbst auf den Einzelpartikelprozess geschuldet. Die thermochemische Umsetzung fester Biomasse stellt ebenfalls einen partikulären Prozess dar, welcher sich anhand der beteiligten Einzelpartikel beschreiben lässt. Dies ist wichtiger Bestandteil der vorliegenden Arbeit und wird nachfolgend eingeleitet.

Es handelt sich bei der Einzelpartikelkonversion um einen sehr komplexen Vorgang, dessen zu berücksichtigende Ereignisse und Effekte nachfolgend aufgelistet sind:

- Grenzschicht- und Gasdiffusion bzw. Wärmetransport an die Partikeloberfläche heran
- Wärmetransport im Partikelinneren
- Trocknung, Zersetzungsreaktion
- Porendiffusion der Flüchtigen aus dem Partikel heraus
- Oberflächenreaktion (Oxidation)

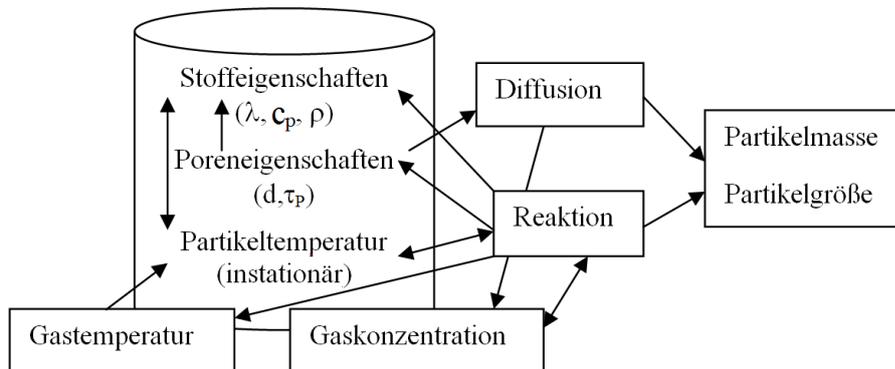


Abbildung 2.9: Darstellung der komplexen Beziehungen zwischen unterschiedlichen Partikeleigenschaften, Prozessbedingungen und Partikelprozessen

- Porendiffusion von Edukten in das Partikel
- Porendiffusion von Oxidationsprodukten zur Partikeloberfläche
- Grenzschicht- und Gasdiffusion der Produktgase von der Partikeloberfläche zur Umgebung

Die Konversion des Einzelpartikels detailliert zu beschreiben, zöge demnach eine Kopplung unterschiedlichster Partikel-, Transport-, und Strukturmodelle nach sich, wie die schematische Verknüpfung in Abbildung 2.9 deutlich macht. Darin spiegelt jede Verbindung ein entsprechendes mathematisches Modell wider.

2.4.1 Einzelpartikelmodelle

Um die Beschreibung der verschiedenen Prozesse zu erleichtern oder zu verallgemeinern, etablierten sich aus verschiedenen Sonderfällen und Vereinfachungen die in Abbildung 2.10 dargestellten *Abbaumodelle*.

In den Fällen (a) und (b) findet die Reaktion an einer scharfen Grenzfläche statt, weshalb es sich um *Sharp Interface Models (SIM)* handelt.

- Das *Shrinking Particle Model - SPM* (b) lässt sich für dichte Materialien anwenden und setzt für den Abbauprozess eine konstant bleibende Dichte voraus. Es kann damit für reine Oberflächenreaktionen herangezogen werden, für die sich die aktive Oberfläche nur durch das Schrumpfen des Partikels verändert. Ein typisches Anwendungsbeispiel zeigt Jia u. a. (1993).
- Verbleibt dabei eine poröse Schicht auf der Reaktionsoberfläche, handelt es sich um das *Unreacted Shrinking Core Model* (a). Dabei bleibt

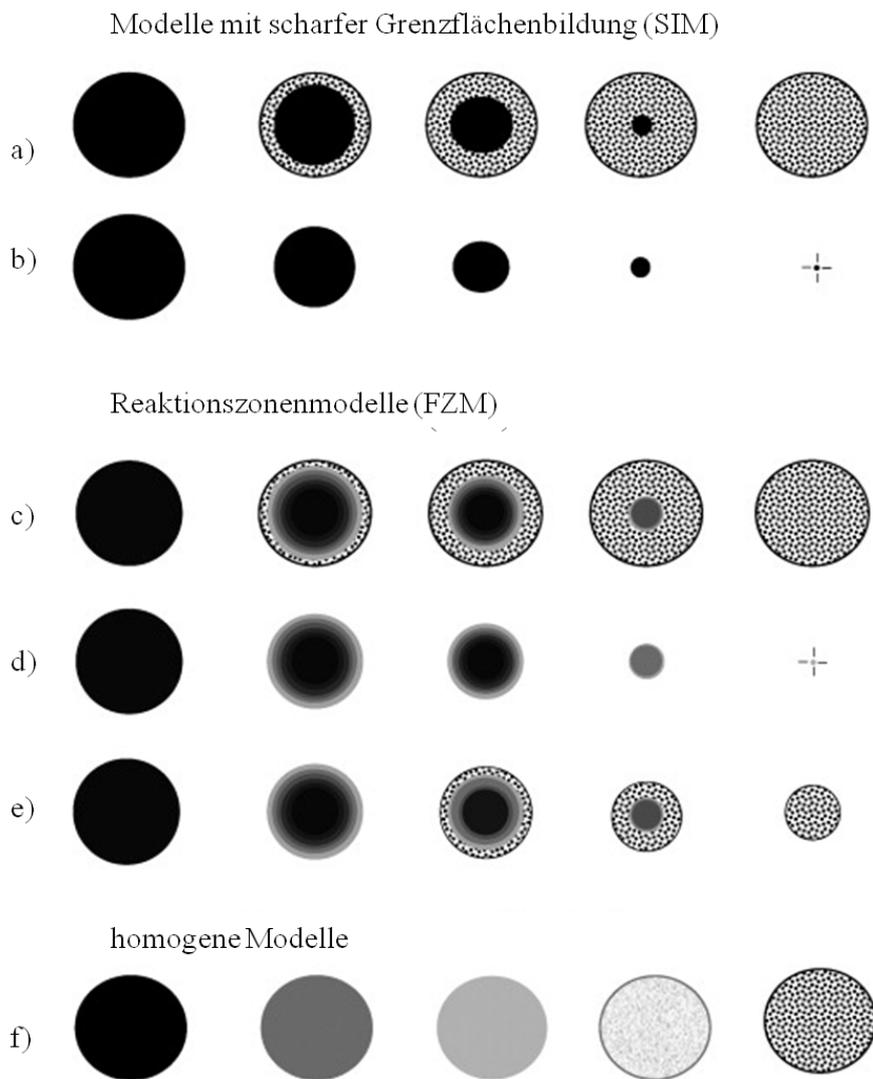


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung von Prozesszuständen unterschiedlicher Einzelpartikelmodelle aus Gomez-Barea u. a. (2012)

die Partikelgröße konstant und eine scharfe Reaktions- oder Umwandlungsfrent bewegt sich während des Prozesses in das Partikelinnere. So entsteht das Bild eines schrumpfenden Kerns mit poröser Hülle konstanter Dichte. Für die Einzelpartikel-Modellierung von Verbrennungsprozessen wird dieses Modell häufig angewendet (Homma u. a. (2005), Carabin (1992)), wenn es sich um Kohle oder Koks als Brennstoff handelt.

In den Fällen (c) bis (e) findet die Reaktion in einem definierten Kontrollvolumen statt (FZM - Finite Reaction-Zone Models).

- Das *Progressive Conversion Model* (c) ist für die Berechnung poröser Partikel einzusetzen. Ein schrumpfender Kern hinterlässt während der Konversion eine Schale konstanter Dichte, wohingegen die Dichteänderung in der Reaktionszone differentiell betrachtet wird. Die Partikelgröße bleibt jedoch erhalten.
- In Partikelkonversionsmodell (d) wird wie im SPM-Modell die Partikelgröße reduziert. Allerdings ist das Modell während des Prozesses nicht durch eine scharfe Reaktionsfront gekennzeichnet, sondern der Fortschrittsgrad ist über ein bestimmtes Partikelgrößensegment, die Reaktionszone, verteilt.
- Das Beispiel (e) ist eine Kombination des *Shrinking Particle Model* (b) und des *Progressiv Conversion Model* (c).

Das *Shrinking Density Model* (f) ist im Gegensatz zu SIM und FZM ein homogenes Modell. Es ist für Umwandlungsprozesse geeignet, bei denen sich die Partikelgröße nicht ändert und eine intrapartikulär gleichmäßige Veränderung der Partikeldichte vorliegt (Gomez-Barea u. a. (2012)).

2.4.2 Einfluss der Partikeleigenschaften auf Konversionsprozesse

Die partikuläre Betrachtung von Biomassekonversionsprozessen soll einer höheren Genauigkeit dienen und bezieht dazu den Einfluss von sowohl Wärme als auch Stofftransport durch das Partikel mit ein. Denn Partikel gleicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Größe verhalten sich entsprechend verschieden bezüglich dieser Transportvorgänge. Dabei ist vor allem ein großes Verzögerungspotenzial bei größeren Partikeln zu beobachten, welches durch einen geringer werdenden Wärmeleitkoeffizienten und einer wachsenden Porosität mit voranschreitendem Prozess verursacht wird. Daraus geht ebenfalls eine Änderung der Stofftransportvorgänge hervor. Die sich verändernden Partikeleigenschaften spielen demnach eine entscheidende Rolle für die Dynamik des Konversionsprozesses. Dabei sind Einflussfaktoren wie

- Partikelfeuchte,
- Porosität,
- Partikelgröße,
- Poreneigenschaften und
- Partikeltemperatur

zu beachten, welche sich während des Prozesses stark ändern.

2.4.2.1 Dimensionslose Kennzahlen

Dimensionslose Kennzahlen dienen im Allgemeinen der Veranschaulichung und Charakterisierung von Zuständen und Prozessen. Für überlagerte physikalische Vorgänge besteht die Möglichkeit, diese ins Verhältnis zu setzen und die jeweiligen Einflüsse deutlich zu machen.

Biot-Zahl Die Biot-Zahl kann über das thermische Verhalten von Körpern Auskunft geben. Sie setzt den Wärmeübergang zwischen Fluid bzw. Wirbelbett und Feststoff, beschrieben mit dem Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{P,B}$, mit der Wärmeleitung innerhalb des Körpers unter Verwendung der Wärmeleitfähigkeit λ_P ins Verhältnis und wird mit

$$Bi = \frac{\alpha_{P,B} \cdot L}{\lambda_P} \quad (2.34)$$

berechnet. L stellt dabei die charakteristische Länge des Materials dar und entspricht für Kugeln und lange Zylinder dem Radius. Bei einer Biot-Zahl $Bi < 0,1$ spricht man laut Di Blasi (2008) und Specht (2010) von thermisch dünnen Körpern, wohingegen alle Biot-Zahlen $Bi > 0,1$ thermisch dicke Körper charakterisieren. Hier ist der Wärmeleitwiderstand so groß, dass eine Erhöhung des äußeren Wärmeübergangs den Gesamtwärmeeintrag kaum beeinflusst. Somit sind die Wärmeleitfähigkeit und die Partikelgröße hauptsächlich für den Wärmetransport bestimmend. Durch eine Berechnung der Biot-Zahl kann demnach eine Charakterisierung des Einzelpartikelprozesses und somit eine Auswahl für den Modellierungsansatz erfolgen.

Damköhler-Zahl zweiter Ordnung Die Damköhler-Zahl zweiter Ordnung Da_{II} lässt sich für die Beschreibung von Stofftransportvorgängen verwenden. Sie ist als Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit zur Diffusionsgeschwindigkeit zu verstehen und wird mit

$$Da_{II} = \frac{k \cdot L^2 \cdot c^{n-1}}{D_{eff}} = \frac{k \cdot c^{n-1}}{\beta \cdot a_S} \quad (2.35)$$

definiert. Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} muss je nach Anwendung der Da_{II} definiert werden. Er kann durch den Stoffübergangskoeffizienten β ersetzt werden, wodurch die charakteristische Länge als geometrischer Einflussparameter wegfällt und die spezifische Oberfläche a_S zum Tragen kommt. Die Konzentration der betrachteten Komponente c mit dem Exponenten $n - 1$, womit die Reaktionsordnung n berücksichtigt wird, bleibt dabei erhalten.

Betrachtet man die Grenzschichtdiffusion, gilt das Verhältnis für den Stofftransport durch die äußere Oberfläche des reaktiven Partikels und wird dementsprechend im Abschnitt 3.2.3 für den Massenverlust des Brennstoffpartikels angewendet.

2.5 Populationsbilanzierung

Um Prozesse, an denen **disperse Medien** teilnehmen, detaillierter beschreiben und beurteilen zu können, wurde die Populationsbilanzierung entwickelt. Erstmals 1917 von Smulochowski angewendet, trifft dieser mathematische Ansatz besonders bei der partikelformulierenden Industrie (Granulation, Kristallisation, Polymerisation) auf großes Interesse (Hounslow (1998)). Denn um klare qualitative und quantitative Aussagen über eine Produkteigenschaft zu tätigen, erfordert es eine detailliertere Betrachtung der dispersen Phase (Population).

2.5.1 Verteilungen

Um wichtige Zusatzinformationen über ein Partikelkollektiv zu erhalten, wird eine Begutachtung der Verteilung der relevanten Eigenschaften um einen Mittelwert herum notwendig. Dies leitet sich daher ab, dass der Mittelwert für eine breite sowie für eine schmale Verteilung derselbe sein kann, wobei die Qualität des Produktes erheblich von der Breite der Verteilung abhängt. Der populationsdynamische Ansatz kann eben diesem Anspruch gerecht werden, in dem das System als Summe seiner Individuen mit ihren Eigenschaften \mathbf{e} in Form einer **Anzahldichteverteilung** n zeitlich bilanziert wird. Die Größe n stellt damit die Anzahl der Partikel dar, die sich zu einem Zeitpunkt in einer Eigenschaftsklasse befinden, wobei diese alle betrachteten Eigenschaften beinhaltet. Dazu wird ein Eigenschaftsraum Ω definiert, in dem sich die Partikel aufhalten. Über diesen integriert, berechnet sich die Gesamtanzahl zu

$$N(t) = \int_{\Omega} n(t, \mathbf{e}) d\mathbf{e}. \quad (2.36)$$

Der Eigenschaftsraum Ω besitzt sowohl interne Koordinaten ξ_i , die die Partikeleigenschaften repräsentieren, als auch externe Koordinaten x_i , die den

Aufenthaltort wiedergeben. Es können dementsprechend maximal drei externe Koordinaten betrachtet werden, wohingegen die Anzahl der Eigenschaftskordinaten theoretisch unbeschränkt ist. Danach unterschieden ergibt sich für die Partikelanzahl

$$N(t) = \int_{\Omega_x} \int_{\Omega_\xi} n(t, \xi, x) d\xi dx. \quad (2.37)$$

Setzt man ein örtlich konzentriertes Modell an, wird die Ortsänderung vernachlässigbar und zur Bilanzierung bleibt der Partikeleigenschaftsraum. Die Modellierung mit Populationsbilanzen sieht eine zeitliche Beschreibung der Anzahl-, Volumen- oder Massendichteverteilung vor, da der Fortschritt eines Prozesses nicht über die Anzahl selbst, sondern über die zeitliche Änderung der Dichteverteilung n beurteilt werden kann (Ramkrishna (2000)). Dafür werden Partikelereignisse, die Einfluss auf die gewählten Eigenschaftsverteilungen haben, berücksichtigt.

2.5.2 Populationsdynamik

Die zeitliche Änderung der Anzahldichteverteilung, der sog. Akkumulations-term $\partial n / \partial t$, lässt sich nach der von Randolph und Larson (1971) aufgestellten allgemeinen Populationsbilanzgleichung mit

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \xi_i} (G_{\xi_i} \cdot n) + \dot{n}_{in} - \dot{n}_{out} + B - D \quad (2.38)$$

ausdrücken und beinhaltet die unterschiedlichen Einflüsse. Die verschiedenen Terme sind je nach Prozess interpretierbar und definiert, bilden im allgemeinen jedoch folgende Vorgänge ab:

- $G \hat{=}$ Wachstum $G_\xi > 0$ bzw. Schrumpfung $G_\xi < 0$
- $B \hat{=}$ Entstehung durch Bruch oder Aggregation
- $D \hat{=}$ Schwund durch Bruch oder Aggregation
- $\dot{n}_{in}, \dot{n}_{out} \hat{=}$ Partikelein- und austrag

Wachstum bzw. Schrumpfung beschreiben die Änderung einer Eigenschaft bezüglich eines Individuums entlang einer Eigenschaftskordinate mithilfe von Änderungsraten G_{ξ_i} . Diese können auch eigenschaftsabhängig sein und müssen in einem solchen Fall in Gleichung 2.38 entsprechend ausgedrückt werden. Die Partikelanzahl bleibt hierbei konstant. Die ein- und austretenden Anzahldichteströme \dot{n}_{in} und \dot{n}_{out} werden durch die jeweiligen Ein- und Austrittsbedingungen definiert. Die Verteilungsänderung durch Bruch und Aggregation, die durch die Quell- oder Senkterme B und D beschrieben werden, stellen im Gegensatz zum Wachstum eine sprunghafte Änderung auf

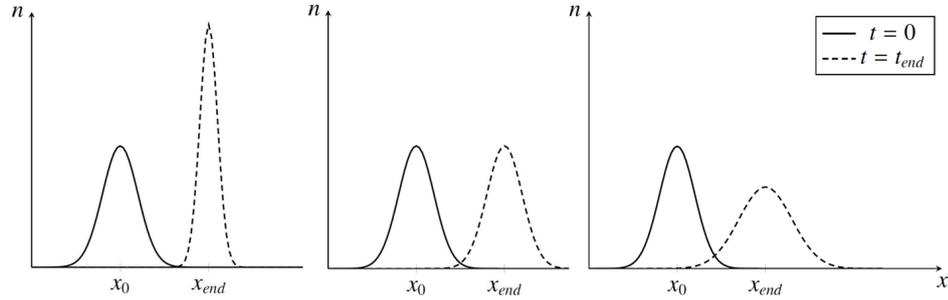


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer Verteilungsdichtenänderung mit der Zeit bei umgekehrte Proportionalität $G \sim \frac{1}{x}$ (links), eigenschaftsunabhängigem Wachstum $G \sim x$ (Mitte) und direkter Proportionalität $G \sim x$ (rechts)

der Eigenschaftskordinate dar, wobei auch die Partikelanzahl je nach Ereignis steigt oder fällt. Durch Bruch entstehen Partikel in anderen Klassen einer Verteilung, deren Größe kleiner ist als die des Ausgangspartikels, welches aus seiner Klasse verschwindet. Die Gesamtanzahl der Partikel steigt in diesem Fall.

Da sich Partikel während des Prozesses jeweils ihrer Eigenschaften ξ_i (z.B. Partikelgröße) entsprechend individuell verhalten können, kann sich die Verteilung, wie in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt, auch in ihrer Form verändern. Im Diagramm wird die Anzahldichte n über der Partikelgröße dargestellt und zeigt die Veränderung einer Verteilung mit der Prozesszeit für unterschiedliche Wachstumsraten. Besteht eine umgekehrte Proportionalität zwischen Wachstumsrate und Partikelgröße, verringert sich die Verteilungsbreite, wie im linken Diagramm von Abbildung 2.11 gezeigt wird. Bei eigenschaftsunabhängigem Wachstum bleibt die Form erhalten (mittleres Diagramm), da sich alle Partikel gleichermaßen verändern. Dementsprechend beschreibt das rechte Diagramm von Abbildung 2.11 die Auswirkungen einer direkten Proportionalität zwischen Wachstumsrate und Eigenschaft, welche sich weiter um den Median streut als zu Prozessbeginn.

2.5.3 Momente

Momente dienen der Charakterisierung von Verteilungen. Sie sind integrale Eigenschaften dieser und werden für die Bewertung der zeitlichen Entwicklung eines Partikelkollektivs herangezogen. Dabei wird die Summe über die gesamte Verteilung, die zum Zeitpunkt t vorliegt, gebildet, wobei der Eigenschaftswert gewichtend einfließen kann. Entsprechend der Definition des Momentes einer eindimensionalen Verteilung der Eigenschaft ξ

$$\mu_i = \int_0^{\infty} \xi^i n(t, \xi) d\xi \quad (2.39)$$

geht dies mit dem Verzicht auf einen Großteil der Informationen, die in einer Verteilung enthalten sind, einher. Die Indizierung differenziert zwischen den jeweiligen Mengenarten, wobei die resultierenden Momente einer Partikelgrößenverteilung für $i = 1 - 3$ eine physikalische Bedeutung innehaben. Für kugelförmige Partikel entspricht das nullte Moment μ_0 der Gesamtanzahl und das erste Moment μ_1 der Gesamtlänge aller Partikel. Unter Berücksichtigung der Partikelform mithilfe entsprechender Formfaktoren können dem zweiten und dritten Moment die Gesamtoberfläche und das Gesamtvolumen aller Partikel zugeschrieben werden. Unter der Voraussetzung konstanter Dichte kann daraus auch die Gesamtmasse des Partikelkollektivs berechnet werden.

2.5.4 Mehrdimensionale Populationsbilanzen

Für viele Prozesse liegt jedoch nicht nur eine Eigenschaft verteilt vor. Müssen mehr als eine Partikeleigenschaft betrachtet werden, um ein Individuum des Kollektivs zu charakterisieren, ist es notwendig, diese in der Gesamtbilanz zu berücksichtigen. Wenn es sich bei den zusätzlichen Eigenschaften um extensive Größen handelt, können diese laut Peglow u. a. (2009) als integrale Größen einer Klasse der verteilten Eigenschaft angesehen und ohne eigene Änderungsraten mitgeführt werden. Jedoch ist dies nicht anwendbar, wenn die weiteren Merkmale unabhängig voneinander sind, wie z.B. bei Li u. a. (2013), die für einen Spray-Coating-Prozess Kern- und Schichtmasse betrachten. In einem solchen Fall sind Änderungsraten G_{ξ_i} für alle Eigenschaftsrichtungen erforderlich. In den Abbildungen 2.12 und 2.13 ist als Beispiel die Bewegung einer zweidimensionalen Verteilung mit ihren eigenschaftsabhängigen Änderungsraten G_d und G_m qualitativ dargestellt.

Die Verwendung eines solchen Ansatzes ist für die energetische Umwandlung von Brennstoffpartikeln notwendig und wird in Kapitel 3 ausführlich beleuchtet. Die Momente einer mehrdimensionalen Verteilung berechnen sich unter Verwendung des Eigenschaftensvektors \vec{e} und des Zählvariablenvektors \vec{i} für die Mengenarten der Momente entsprechend mit

$$\mu_{\vec{i}} = \int^{\omega} \Pi^e \vec{e}^{\vec{i}} n(t, \vec{e}) d\vec{e}, \quad (2.40)$$

woraus sich für einen zweidimensionalen Bilanzraum

$$\mu_{k,l} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \xi_1^k \xi_2^l n(t, \xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \quad (2.41)$$

ergibt, worin k und l die Zählvariablen der Momente für die Eigenschaften ξ_1 und ξ_2 sind.

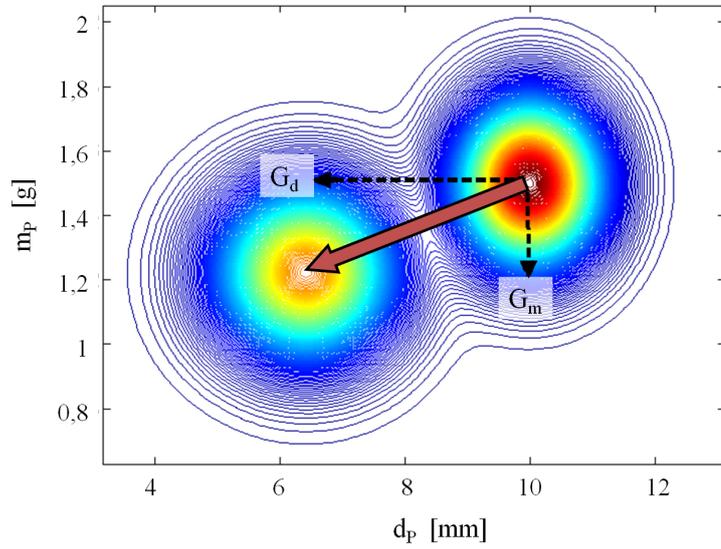


Abbildung 2.12: 2D-Ansicht der Bewegung einer 2D-Verteilung in der Eigenschaftsebene mit der Zeit

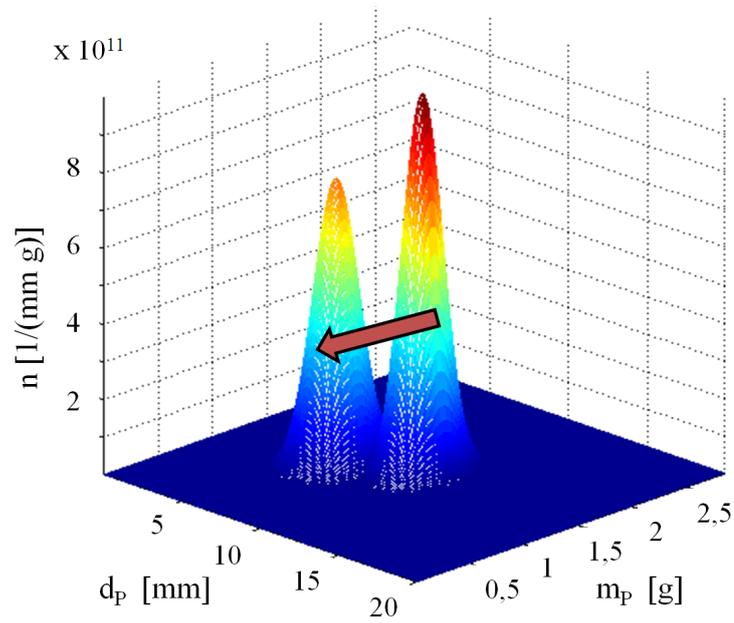


Abbildung 2.13: Zeitliche Änderung einer 2D-Verteilung im Eigenschaftsraum

2.6 Konversionsprozesse in der Wirbelschicht

Im Jahr 1926 von Winkler (1926) zur Braunkohlevergasung erstmalig eingesetzt, entwickelte sich die Wirbelschichttechnologie über das letzte Jahrhundert zu einem vielseitig einsetzbaren Verfahren. Es handelt sich um eine Prozessrealisierung, bei der ein disperses Material durch einen Gasstrom in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand versetzt wird. Bereits in den 1940er Jahren wird dieser Apparatetyp in der Mineralölindustrie für Crackingverfahren und ab 1960 auch zur Verbrennung von Steinkohlen eingesetzt. Nach und nach nutzten auch andere Industriezweige die Vorteile dieser Technologie, sodass inzwischen Wirbelschichtanlagen auf unterschiedlichste Art industriell genutzt werden. Wichtige Anwendungen neben der Energiegewinnung sind die Trocknung und die Partikelbildung in diversen Industriezweigen (Lebensmittel-, Kunststoff-, Düngemittel- und chemische Industrie). Die grundlegenden Eigenschaften dieser Technologie und Besonderheiten zur Wirbelschichtfeuerung werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

2.6.1 Apparatetechnische Charakterisierung

Das Phänomen der Fluidisierung bildet die Grundlage für das Wirbelschichtverfahren und birgt ebenso die Besonderheit dieses Apparatetyps in sich, die in einer starken Durchmischung und der damit einhergehenden Intensivierung der Transportvorgänge zwischen den beteiligten Phasen liegt. Im Allgemeinen sind bei derartigen Prozessen zwei Phasen beteiligt. Die partikuläre Phase wird im meist zylindrischen Reaktionsraum, der Wirbelschichtkammer, von einem Gas, der kontinuierlichen Phase, durchströmt und ab dem Erreichen der Lockerungs- bzw. Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} fluidisiert. Das durch ein Gebläse bereitgestellte Fluidisierungsgas wird mithilfe eines Anströmbodens über den gesamten Apparatequerschnitt gleichmäßig verteilt und versetzt die Partikel in einen Schwebезustand. Die dafür notwendige Gasgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Kräftegleichgewicht zwischen der um den Auftrieb korrigierten Gewichtskraft der Feststoffschüttung und den durch das aufwärts strömende Fluid unter der Berücksichtigung der Schichtporosität hervorgerufenen Widerstandskräften. Das Wirbelbett als Reaktionsraum bietet eine sehr hohe Austauschoberfläche zwischen Partikeln und Gas, gute Durchmischung der potentiellen Reaktionspartner, gleichmäßige Temperaturverteilung, einfache Feststoffhandhabung und hohe Austauschraten für Wärme- und Stofftransport. Diese Vorteile gegenüber anderen Feuerungsarten machen die Technologie äußerst interessant für schadstoffbelastete oder schlackeanfällige Prozesse.

Eine wichtige charakteristische Größe zur Beschreibung von Wirbelschichten ist die Bettporosität ε_B , die das Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen der Schüttung darstellt. Die Minimalfluidisierung wird für zufällige monodisperse Schüttungen sphärischer Partikel bei einer Porosität

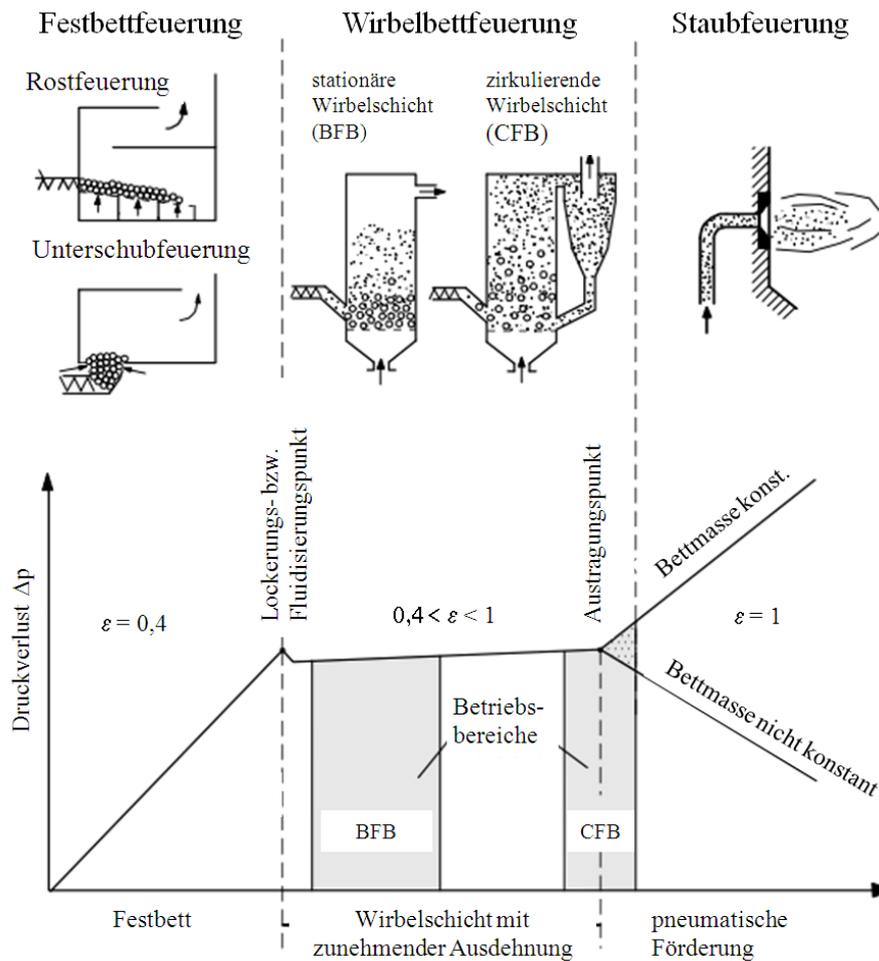


Abbildung 2.14: Druckverlust der Schüttung mit steigender Gasgeschwindigkeit und Zuordnung entsprechender Feuerungsarten angelehnt an Tepper (2005) und Nussbaumer (1999)

$\varepsilon_B \sim 0,4$ erreicht (Schlünder und Tsotsas (1988)). Liegt ein polydisperses Partikelsystem vor, kann eine Korrelation von (Tsotsas (1991)) verwendet werden, die die Partikelgrößenverteilung berücksichtigt. Diese Bettporosität erhöht sich, wie in Abbildung 2.14 gezeigt wird, mit steigender Gasgeschwindigkeit bis zum Erreichen des Austragspunktes ($u_g = u_A$), ab dem für eine monodisperse Schüttung pneumatische Förderung stattfindet und ε_B den Wert 1 annimmt. Das Phänomen des Austrags aus dem Wirbelbett und aus dem Apparat wird unter anderem von Wen und Chen (1982) in den Fokus gerückt. Die zur Fluidisierung aufzubringende Kraft verursacht bis zum Lockerungspunkt einen Druckverlust Δp längs der Anlagenhöhe. Bezogen auf die Betthöhe h_{WS} der ruhenden Schüttung ist dafür die Ergun-Gleichung

$$\frac{\Delta p}{h_{WS}} = \frac{150 (1 - \varepsilon_B)^2 \rho_g \nu_g}{\varepsilon_B^3 d_P^2} u_g + \frac{1,75 (1 - \varepsilon_B) \rho_g}{\varepsilon_B^3 d_P} u_g^2 \quad (2.42)$$

zu verwenden. Wie aus Gleichung 2.42 ersichtlich wird, ist dieser Druckverlust eine Funktion der Gasgeschwindigkeit u_g . Nach Erreichen des Lockerungspunktes bei $u_g = u_{mf}$ gilt jedoch

$$\Delta p = const. \quad (2.43)$$

bis zum Erreichen der pneumatischen Förderung, wobei sich der Druckverlust bei konstanter Bettmasse mit steigender Gasgeschwindigkeit weiter erhöht. In der Abbildung 2.14 sind die unterschiedlichen Feuerungsarten bezüglich des Zustandes der Brennstoffphase dargestellt, welche sich durch die Gasgeschwindigkeit und dem daraus resultierenden Verhalten der dispersen Phase unterscheiden. Die Rost- und Unterschubfeuerung gehören demnach in die Kategorie der Festbettfeuerungen. Die Staubfeuerung wird durch die pneumatische Förderung charakterisiert, die sich bei einer Sinkgeschwindigkeit der Brennstoffpartikel unterhalb der Gasgeschwindigkeit einstellt. Die Wirbelschichtfeuerung lässt sich dazwischen einordnen und wird nachfolgend genauer charakterisiert.

Für eine quantitative Charakterisierung einer fluidisierten Partikelschüttung bezüglich ihrer Ausprägung kann die Fluidisierungs- oder Wirbelzahl f_{WZ} als dimensionslose Kennzahl herangezogen werden. Diese stellt mit

$$f_{WZ} = \frac{u_g}{u_{mf}} \quad (2.44)$$

das Verhältnis der Leerrohrgeschwindigkeit zur Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit dar, welche nach Hillgardt (1996) (siehe Gleichung B.1 in Anhang B) berechnet wird. Sie ist demnach eine systembeschreibende Größe, die Eigenschaften und Einflüsse von Gas- und Feststoffphase in Beziehung setzt. Somit kann die Wirbelzahl Aufschluss über das Fluidisationsverhalten geben.

Eine Kategorisierung fluidisierter Schüttungen kann außerdem anhand der Größen- und Dichteverhältnisse von disperser Phase zur Gasphase vorgenommen werden. Diese Charakterisierung des Wirbelgutes wurde durch Geldart (1973) mithilfe einer Einteilung in vier Klassen (A-D) durchgeführt, welche der Abbildung 2.15 zu entnehmen ist. In einem doppel-logarithmischen Diagramm wird dafür die Dichtedifferenz zwischen Feststoff und Fluid über der Partikelgröße aufgetragen. Die Kombination dieser Größen entscheidet über die Zugehörigkeit. Die Kategorisierung dient vor allem phänomenologischer Einordnung, weshalb typische Verhaltensweisen nachfolgend zugeordnet werden:

- A Bevor in einem Wirbelbett dieser Gruppe Blasenbildung entsteht, expandiert die Schicht auf das 2-3-fache der Schichthöhe am Lockerungspunkt. Zu dieser Gruppe zählen die meisten pulverförmigen Katalysatormaterialien.
- B Bei dieser Gruppe setzt die Blasenbildung direkt nach Überschreitung des Lockerungspunktes ein.
- C Handelt es sich um äußerst kleine und damit oft sehr kohäsive Partikel, treten starke Kohäsionskräfte auf, wodurch sich die Schüttung nur sehr schwer oder z.B. nur unter Zuhilfenahme von mechanischen Rührern fluidisieren lässt. Derartige Wirbelgüter gehören der Geldart-Klasse C an.
- D Klasse D charakterisiert Schüttungen von Partikeln ab einer Größe von $600 \mu\text{m}$. Zur Vermischung wird ungeachtet der Dichtedifferenz ein sehr großer Volumenstrom benötigt.

2.6.2 Wirbelschichtfeuerung

Der Einsatz der beschriebenen Wirbelschichttechnologie zur energetischen Umwandlung biogener Stoffe erfordert die Verwendung eines Inertmaterials als Hauptbestandteil der dispersen Phase, welches als Trägermedium fungiert. Es dient angesichts sehr heterogener Brennstoffe der Prozessstabilisierung. Dieses Material, meist Quarzsand, das je nach Prozesstyp bis zu 97 % des Wirbelbetts ausmachen kann, ist chemisch träge und nimmt demzufolge nicht an den stattfindenden Reaktionen teil. Der über ein Eintragsystem (z.B. Schnecke) meist im unteren Bereich des Wirbelbetts kontinuierlich zugegebene Brennstoff bildet mit dem Trägermaterial bei genügend hohen Gasgeschwindigkeiten, ca. ab einer Fluidisierungszahl $f_{WZ} = u_0/u_{mf} > 5$, eine gut durchmischte Wirbelschicht, in der die thermochemische Konversion abläuft. Im darüberliegenden Freiraum können die entstandenen Gase und die aus dem Wirbelbett ausgetragenen Restkokspartikel weiter reagieren. Dies kann durch eine Sekundärlufteinspeisung unterstützt werden.

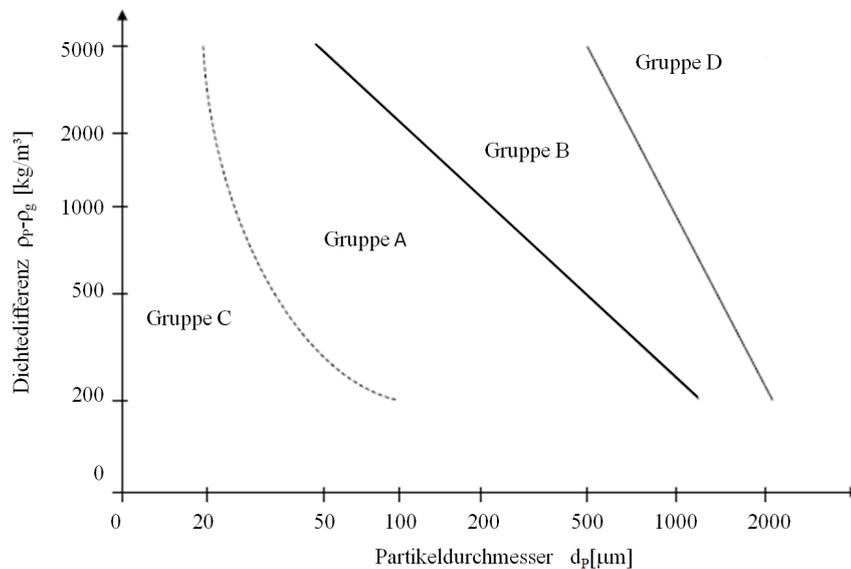


Abbildung 2.15: Darstellung der Geldart-Klassen nach Geldart (1973)

Der nachgeschaltete Zyklon, der als Abscheider für Asche- und Kokspartikel dient, kann ebenfalls mit zusätzlicher Luft versorgt werden und für die nachgeschaltete Energieabfuhr so als Ausbrandzyklon gestaltet werden. Es wird damit eine vollständige Nutzung des Brennstoffs angestrebt. Einen umfangreichen Überblick zu Entwicklungen und Anwendungsbereiche geben unter anderem Koornneef u. a. (2007) und Miller und Miller (2008).

2.6.2.1 Ausführungen

Die von den Bedingungen der Fluidisierung abhängenden Zustände der Wirbelschicht sind in Abbildung 2.16 zu sehen. Je nach Geschwindigkeit stellen sich unterschiedliche Zustände für die Wirbelschicht bis hin zur teilweisen pneumatischen Förderung ($u_g > u_A$) ein. Unterschieden wird jedoch hauptsächlich zwischen den zwei Prozessführungen blasenbildende bzw. stationäre Wirbelschicht (BFB) und zirkulierende Wirbelschicht, die bereits im Zusammenhang mit der Gasgeschwindigkeit in Abbildung 2.14 gezeigt wurden.

Bei der **blasenbildenden Wirbelschicht** (BFB) verbleibt der Brennstoff bis zur vollständigen Umsetzung im Reaktionsraum. Die in den Freiraum ausgetragenen Partikel fallen hierbei wegen der geringer werdenden Gasgeschwindigkeit in das Wirbelbett zurück und reagieren auf diese Weise so lange im Apparat, bis deren Sinkgeschwindigkeit kleiner als die Austragsgeschwindigkeit u_A ist. Mit dieser Art der Prozessführung setzten sich Sriramulu u. a. (1996) und Srinivasan u. a. (1998) anhand der unterschiedlichen Reaktionstypen für Kohleverbrennung auseinander. Ravelli u. a. (2008)

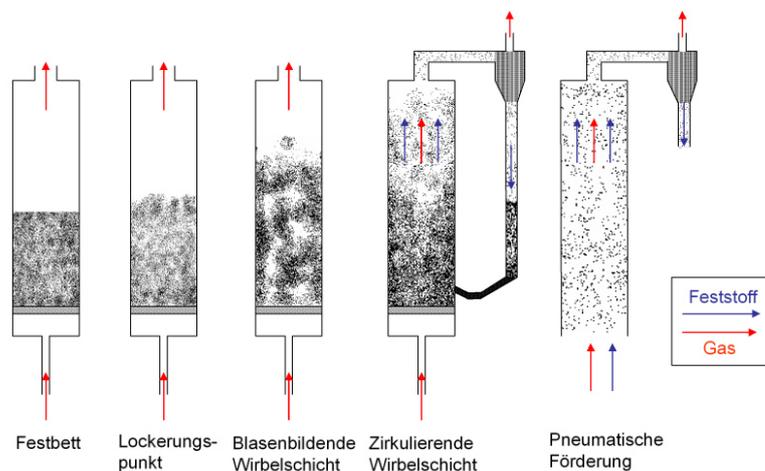


Abbildung 2.16: Verschiedene Zustände einer Wirbelschicht in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit (Wirth (1990))

befassen sich mit den Anwendungsgebieten und entsprechender mathematischer Beschreibung derartiger Prozesse für die energetische Nutzung von Reststoffen.

Im Fall der **zirkulierenden Wirbelschicht** (CFB) werden unvollständig verbrannte kleine Partikel ausgetragen, durch einen Zyklon abgeschieden und in den Prozessraum zurückgeführt. Für derartige Prozesse liegt eine Vielzahl von Modellierungsansätzen vor, die sich hauptsächlich auf die Brennstoffe Kohle oder Koks beziehen. Anwendungsbeispiele sind unter anderem den Arbeiten von Huilin u. a. (2000) sowie Hartge u. a. (2007) zu entnehmen.

2.6.2.2 Vorteile für Biomassekonversion

Die Wirbelschichttechnologie bietet wie in vielen anderen Stoffwandlungsprozessen auch bei der Konversion von biogenen Brennstoffen entscheidende Vorteile, wie Khan u. a. (2009) anhand von vor allem stofflichen Herausforderungen beschreiben. Durch die Verwendung des im Reaktor verbleibenden Inertmaterials wird eine große Austauschfläche zur Wärmeübertragung zur Verfügung gestellt. Ein erhöhter Wärmeübergang wird durch die relativ hohen Gasgeschwindigkeiten in der Wirbelschicht begünstigt. Infolge der starken Durchmischung wird die durch exotherme Reaktionen freigesetzte sowie im Bettmaterial gespeicherte Wärme homogen verteilt, wodurch Temperaturspitzen und -senken vermieden werden. Außerdem können dadurch niedrigere Prozesstemperaturen sowohl im Verbrennungs- als auch im Vergasungsprozess realisiert werden, die durchschnittlich zwischen 700°C und 900°C liegen. Damit wird zum einen die Verschlackung und Verschmutzung im Feuerraum vermindert und andererseits die Bildung problemati-

scher Luftschadstoffe verringert. Zusätzlich können als Primärmaßnahme zur Luftreinhaltung Additive, wie Kalkstein oder Dolomit, zugeben werden, um eine Entschwefelung und Chlorabscheidung schon im Reaktionsraum zu erreichen. Außerdem lässt sich durch eine Luftstufung ein positiver Effekt auf die Vermeidung von Stickoxiden erzielen, wie Klason und Bai (2007) beschreiben.

Ein weiterer Vorteil der starken Turbulenz ist ein erhöhter Stoffumsatz, wodurch eine verringerte Aufenthaltsdauer des biogenen Festbrennstoffs im Reaktor auch in kleinen Anlagen realisiert werden kann. Weiterhin bietet die Wirbelschichttechnik eine höhere Flexibilität bei der Brennstoffauswahl, insbesondere in Bezug auf die Partikelgröße und den Asche- und Wassergehalt.

2.6.3 Einflussparameter der WS auf Konversion

Aus den vorangegangenen Beschreibungen lassen sich mehrere Einflussparameter der Wirbelschicht auf die Umsatzkinetik ableiten. Dazu gehören

- Gasgeschwindigkeit bzw. Fluidisationszahl als dimensionslose Größe,
- Partikelgröße des Brennstoffs,
- Betttemperatur,
- Luftverhältnis λ und
- Art und Größe des Inertmaterials.

Diese genannten Parameter stellen auch die limitierenden Größen als Eckpunkte einer Steuerung bzw. Regelung dar.

2.7 Vorangegangene Untersuchungen

Die Vielzahl der Arbeiten, die sich mit der thermochemischen Konversion von Biomasse befassen, spiegelt die Diversität der möglichen Aspekte, die diesbezüglich bearbeitet werden können, wider. Die hier verwendete Literatur lässt sich in vier Kategorien einteilen, wobei der Fokus jeweils auf folgenden Ausschnitten der Thematik lag:

1. Prozessmodelle zur thermochemischen Konversion fester Brennstoffe (Pyrolyse, Vergasung, Verbrennung)
2. Kinetiken zur Biomassekonversion inkl. TGA-Studien
3. Einzelpartikelbetrachtungen zur Konversion bezüglich unterschiedlicher Aspekte (Wärmeeintrag, Bruchverhalten, aktive Zentren etc.)
4. Populationsbilanzierung von Verbrennungsprozessen von Kohlen, Biomassen und deren Kokse

Tabelle 2.4: Übersicht zur Anwendung von Populationsbilanzmodellen zur Beschreibung von Wirbelschichtverbrennungsprozessen

Autor	Modell für Eigenschaften	eingehende Prozesse	Anlagen-typ	Brennstoff
Wang u. a. (2003), Wang u. a. (1999)	2D PBM Dichte Größe	Abrieb Oxidation	CFB	Kohle, Koks
Adanez u. a. (2001), Adanez u. a. (2003), Gayán u. a. (2004)	1D PBM Größe	Bruch Oxidation	CFB (turb.)	Kohle,Bio- massekoks
Scala u. a. (2006)	1D PBM Größe	Bruch Oxidation	BFB	Biomasse- -koks
Khan u. a. (2007)	1D PBM Größe	Abrieb Oxidation	BFB	Biomasse- -koks
Gungor (2008)	1D PBM Größe	Bruch Abrieb Oxidation	CFB	Biomasse- -koks
Hartge u. a. (2007)	dyn. 1D PBM PAPSD	Abrieb	CFB	Kohle

Die wichtigsten Beiträge zum letztgenannten Schwerpunkt sind derzeit noch überschaubar und werden aufgrund der Spezialisierung der vorliegenden Arbeit näher erläutert. Dies vereinfacht die Einordnung und deutet auf verwendete Ansätze hin. Tabelle 2.4 gibt einen entsprechenden Überblick.

Um eine Abgrenzung zur vorliegenden Arbeit zu ermöglichen, werden die in Tabelle 2.4 gelisteten Modelle kurz erläutert. Alle populationsdynamischen Modelle, die Abrieb beinhalten, gehen von einer entstehenden Feinfraktion aus.

In der Arbeit von Wang u. a. (2003) wird ein zweidimensionales Populationsbilanzmodell für die Verbrennung von Kohle in einer zirkulierenden Wirbelschicht aufgestellt, welches Partikelgröße und -dichte als interne Eigenschaftskordinaten enthält. Die Größenänderung wird darin durch Abrieb und die Dichteänderung durch Reaktion und Abrieb hervorgerufen. Die Abbrandkinetik setzt sich aus chemischer Reaktionskinetik und der Sauerstoffdiffusion durch die Ascheschicht zusammen. Die Abriebsrate wird nach Chirone u. a. (1991) berechnet. Bruch wird als Eintragsphänomen mit ei-

ner Korrelation von Bellgardt u. a. (1987) behandelt und geht deshalb nicht in die Populationsbilanz ein. Der Anwendung für eine zirkulierende Wirbelschicht entsprechend werden Austrag aus der Schicht, aus dem Freiraum und die Abtrennung im Zyklon getrennt betrachtet. So werden für verschiedene Bereiche des Systems Populationsbilanzen erstellt und deren Gültigkeit an einer Technikumsanlage überprüft.

Die Betrachtungen von Adanez u. a. (2003) und Gayán u. a. (2004) beziehen sich ebenfalls auf das Prozesssystem der zirkulierenden Wirbelschicht und beinhalten daher die gleichen Ansätze bezüglich der hydrodynamischen Modellierung wie das zuvor beschriebene Modell. Jedoch wurde in den genannten Arbeiten das Populationsbilanzmodell auf die Verbrennung von Holz und damit unter Berücksichtigung des Entgasungsprozesses anhand einer Verweilzeitverteilung angewendet. Es ergibt sich hierfür über die Wirbelschichtbedingungen eine Unterteilung der Biomasse in feine, austragbare Brennstoffpartikel und solche, die aufgrund ihrer Größe im Wirbelbett befindlich sind. Die Aufenthaltsorte der jeweiligen Fraktion stellen auch den Entgasungs- bzw. Generierungsort der flüchtigen Bestandteile dar. Die Entgasungsrate wird hierbei über den Ansatz der verteilten Aktivierungsenergie berechnet.

Des Weiteren präsentieren Scala u. a. (2006) eine Möglichkeit, neben der Koksverbrennung selbst den Einfluss primären und sekundären Bruchs auf die Populationsbilanz für Biomassenverbrennung in der Wirbelschicht zu berücksichtigen. Es wurden ausschließlich die Kokse der untersuchten Biomassen betrachtet, weshalb das verwendete Partikelmodell auf dem Shrinking Particle Model beruht. Experimentelle Untersuchungen wurden mit Holzhackschnitzel, Pinienkernschalen und Olivenbaumrinde durchgeführt.

Bei Khan u. a. (2007) wird ein Modell für eine stationär betriebene Wirbelschichtanlage mit einer thermischen Leistung von 1 MW_{th} vorgeschlagen, welches die während der Verbrennung von Altholz durch Abrieb entstandene Feinfraktion in die diskretisierte Populationsbilanzgleichung integriert. Dadurch ist die Berechnung von Austragsraten möglich. Dies stellt eine Weiterentwicklung der bis dato neu erschienen Modelle dar. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Koksoxidation wird aus diffusivem und chemischem Anteil berechnet. Die dazu benötigte Partikeltemperatur wird nach einem Ansatz von Wenden (2001) mit einer Korrelation für die Nusselt-Zahl nach Leckner und Anderson (1992) bestimmt.

Gungor (2008) bezieht ebenfalls eine verteilte Partikelgröße des Biomassekokes in das entwickelte Wirbelschichtverbrennungsmodell mit ein, in dem primärer Bruch nach Bellgardt u. a. (1987), Verbrennungsreaktion in Form des Dual Shrinking Core Models und Abrieb mit Verweis auf Chirone u. a.

(1991) eingehen. Der Übergang von der Wirbelkammer zum Freiraum wird, wie auch bei Wang u. a. (2003), in eine Kern- und eine Randzone unterteilt, da diesen jeweils der Betaustrag bzw. der Betteintrag an dieser Stelle zugeordnet werden.

Bei Hartge u. a. (2007) wurde die massenbezogene Partikelgrößenverteilung der Asche in den Fokus gerückt. Deshalb ist die Produktion von feinen Partikeln durch Abrieb hier Hauptgegenstand der Untersuchung. Dabei wird in drei Systembereiche (Wirbelbett, Jetbereich und Zyklon) unterschiedlicher Abriebskinetiken unterteilt, welchen jeweils eine partikelgrößen-unabhängige Produktionsrate für feine Partikel zugeordnet wurde.

Außer den oben beschriebenen Arbeiten, die sich mit Verbrennung von Kohlen, Biomassen und deren Koksen befassen, wurden auch Untersuchungen zur Vergasung unter Anwendung populationsdynamischer Ansätze unter anderem von Chejne und Hernandez (2002) und Detournay (2011) veröffentlicht. Der große Nutzen einer Populationsbilanzierung liegt vor allem darin, heterogene Eingangsströme des Brennstoffs mit ihren verteilten Eigenschaften berücksichtigen zu können. Aus diesem Grund findet die populationsdynamische Herangehensweise hier immer mehr Anklang. Auch die mögliche Abschätzung der Brennstoffmasse im Bett und damit eine Sicherstellung der Prozessstabilität stellen einen großen Vorteil dieser Modellierungsmethode dar.

Das nachfolgend hergeleitete Modell für eine stationäre Wirbelschichtverbrennung sieht die Berücksichtigung der Entgasung als wichtigen Teilprozess vor. Es erweitert damit das aufgezeigte Spektrum der aufgestellten Populationsbilanzmodelle und bedient sich dazu einer zweidimensionalen Betrachtungsweise, worin Partikelgröße und -masse die veränderlichen Eigenschaften der Biomassepartikel darstellen.

Kapitel 3

Modellierung der Wirbelschichtverbrennung

Zur Beschreibung von Prozessen und zur Auslegung von entsprechenden Anlagen sind Prozessmodelle unerlässlich. Auch für eine angestrebte Effizienzsteigerung von Anlagen mithilfe modellbasierter Regelungsverfahren ist eine realitätsnahe Modellierung von großer Bedeutung. Im folgenden Kapitel wird die Modellierung der Wirbelschichtverbrennung vorgestellt, in der die Heterogenität des Brennstoffs bezüglich der Partikelgröße berücksichtigt wird. Sie ist als Kombination aus einem Modell für die Wirbelschicht, bestehend aus Inertmaterial und Gasphase, und einem partikelbasierten Umsatzmodell für die Brennstoffumsetzung gestaltet. Für Zweiteres wird ein Populationsbilanzmodell (PBM) abgeleitet und entsprechend dem Kopplungsansatz in Abbildung 3.1 in die Prozessmodellierung integriert.

Der Kopplungsansatz sieht vor, dass die Modellebenen über Prozessgrößen im Austausch stehen. Das fluidisierte Inertbett stellt als Umgebung der Brennstoffpartikel mit den bereits erwähnten Einflussgrößen Betttemperatur, Gasgeschwindigkeit und -temperatur die externen Bedingungen für die Partikelkonversion. Die stattfindenden Reaktionen wirken wiederum mit frei werdender Wärmeenergie und Gasproduktion auf den Zustand der Wirbelschicht ein. Es wird demnach erforderlich

- die **Reaktionstöchiometrie** zu analysieren und zur Komponentenbilanzierung zu hinterlegen,
- eigenschaftsabhängige **Einzelpartikelkinetiken** zu ermitteln,
- die allgemeine **Populationsbilanz** nach Gleichung 2.38 mit geeigneten Eigenschaften und angepassten Umsatzraten für die Wirbelschichtverbrennung zu modifizieren
- und ein **Modell für das Verhalten der Wirbelschicht** zu erstellen,

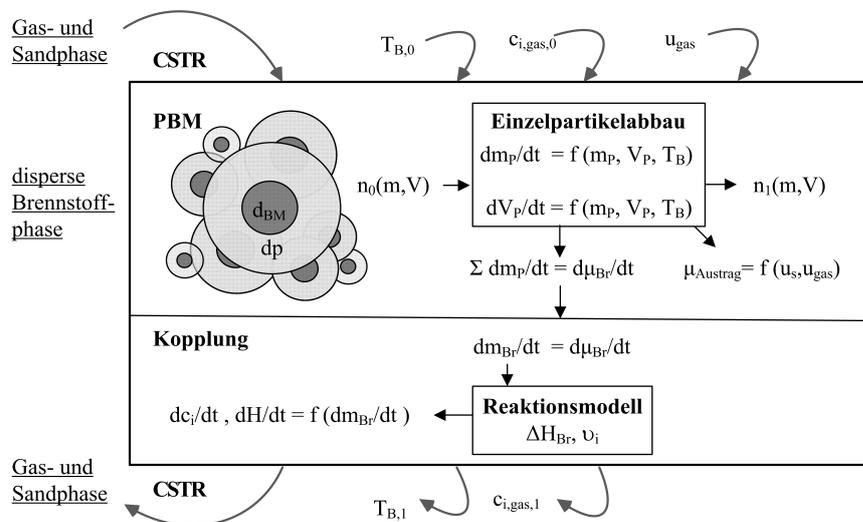


Abbildung 3.1: Konzeptskizze zur kombinierten Modellierung des Konversionsprozesses

in das die Ergebnisse einer Partikelbilanzierung für den Brennstoff integriert werden können,

Es handelt sich bei dieser Konzeption um eine vereinfachte Multi-Scale-Modellierung. Diese berücksichtigt die Ebenen

- kontinuierlicher Gesamtprozess - Bilanzmodell als Makroebene,
- Partikelprozess - Einzelpartikelmodell / PBM als Mesoebenen und
- Reaktionsstöchiometrie - chemische Bilanzierung als Mikroebene.

Die jeweiligen Ansätze und Modellvereinbarungen für die unterschiedlichen Ebenen werden nachfolgend abschnittsweise ausführlich vorgestellt und verknüpft. Zunächst werden die chemischen Prozesse anhand der stattfindenden Reaktionen analysiert und für die Modellierung vereinfacht. Der darauffolgende Abschnitt zur Einzelpartikelmodellierung umfasst phänomenologische sowie quantitative Betrachtungen zu den wichtigsten Modellgrößen (Partikelmasse und -größe) und Kinetiken. Anschließend werden die Stoff- und Energiebilanzen für das Wirbelbett aufgestellt. Abschließend wird die darauf basierende Populationsbilanzierung vorgestellt und diskutiert.

3.1 Reaktionsmodell

Der hier betrachtete Prozess ist ein Zusammenspiel verschiedener Vorgänge, die sich gegenseitig beeinflussen. Es finden eine Vielzahl chemischer Reaktionen statt, die zum Teil noch unbekannt sind, wie z.B. die heterogenen

Reaktionen der Pyrolysegase in den Poren, wie Ismailoglu (2013) zeigt. In diesem Abschnitt werden deshalb die Beschränkungen bzw. die Vereinfachungen des Reaktionsmodells dargelegt und die verwendete Brutto-Stöchiometrie hergeleitet. Diese dient im Gesamtmodell des Wirbelschichtprozesses der Komponentenbilanzierung der Gasphase

3.1.1 Herleitung der Summenformel für Holzpellets

Da die oft verwendete Annahme, dass Holz mit $C_6H_9O_4$ beschrieben werden kann (Tepper (2005)), nicht ausreichend genau ist, wird zunächst aus der durchgeführten Elementaranalyse (siehe Abschnitt 4.1) eine entsprechende Summenformel für das Edukt abgeleitet. Dafür werden die ermittelten Massenanteile für Kohlenstoff C, Sauerstoff O und Wasserstoff H mithilfe der Molmassen nach

$$\tilde{x}_i = x_i \cdot \frac{\tilde{M}_{BM}}{\tilde{M}_i} \quad (3.1)$$

in Stoffmengenanteile umgerechnet. Da jedoch eine Berechnung der Teilchenanzahl eines Elementes innerhalb eines Moleküls erforderlich ist, wird der Molanteil $\tilde{x}_i = n_i/n_{ges}$ dem Anteil der Atome eines Elementes $\gamma_i = N_i/N_{ges}$ innerhalb eines Moleküls gleichgesetzt. So lassen sich aus dem Gleichungssystem

$$\gamma_C = x_C \cdot \frac{\tilde{M}_{BM}}{\tilde{M}_C} \quad (3.2)$$

$$\gamma_H = x_H \cdot \frac{\tilde{M}_{BM}}{\tilde{M}_H} \quad (3.3)$$

$$\gamma_O = x_O \cdot \frac{\tilde{M}_{BM}}{\tilde{M}_O} \quad (3.4)$$

die Verhältnisse der atomaren Teilchen untereinander aufstellen. Wird eine Atomanzahl festgelegt, ergeben sich daraus die Atomanzahlen der anderen Elemente. In diesem Fall wurden die Atomzahlen des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs auf die des Sauerstoffs bezogen, woraus sich $\gamma_H/\gamma_O = 2,51$ und $\gamma_C/\gamma_O = 1,61$ berechnen lassen. Auf ganze Zahlen erweitert, wie es der Standard für Reaktionsgleichungen erfordert, ergibt sich die entsprechende Summenformel für das verwendete Material zu $C_{13}H_{20}O_8$. Dafür muss für eine fixe Anzahl von acht Sauerstoffatomen die der Wasserstoffatome von 20,07 auf 20 ab- und die der Kohlenstoffatome von 12,88 auf 13 aufgerundet werden, wobei eine ausreichende Genauigkeit erhalten bleibt. Die Molmasse dieses repräsentativen Biomasse-moleküls wird mit

$$\tilde{M}_{BM} = \sum \gamma_i \cdot \tilde{M}_i \quad (3.5)$$

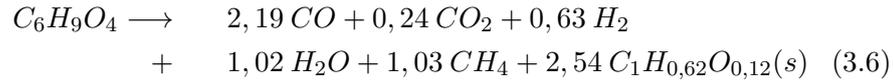
zu $\tilde{M}_{BM} = 304 \text{ kg/kmol}$ berechnet. Auf dieser Grundlage wird die stöchiometrische Berechnung des Gesamtmodells durchgeführt.

3.1.2 Herleitung der Stöchiometrie

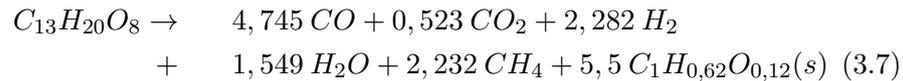
Für die verwendete Stöchiometrie werden nur die für eine vollständige Verbrennung wichtigen chemischen Umwandlungsschritte und -produkte berücksichtigt. Dazu gehören die pyrolytische Zersetzung und die Oxidation aller dabei entstehenden Produkte, wie es im Abschnitt 2.2.2 für die Verbrennung bereits erläutert wurde.

Für die Komponentenbilanzierung wird die Molmenge des Endprodukts mithilfe aufsummierter Teilschritte auf die anfängliche Holzmenge bezogen. Dazu werden die Molmengenänderungen der Reaktionen aufsummiert und der Umwandlungsprozess in einer Bruttogleichung zusammengefasst. Die jeweiligen stöchiometrischen Faktoren sind dabei für die Edukte negativ und für die Produkte positiv definiert.

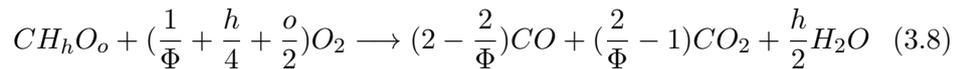
Die von Tepper (2005) verwendete Zersetzungsgleichung für den Teilschritt der Entgasung, die aus der allgemeinen Gleichung 2.7 zur pyrolytischen Zersetzung zu



abgeleitet wurde, kann aufgrund der abweichenden Summenformel nicht angewendet werden. Unter Beibehaltung der Verhältnisse zwischen den kohlenstoffhaltigen Verbindungen CO , CO_2 , CH_4 und Koks können die stöchiometrischen Faktoren der anderen Produkte berechnet werden, womit sich die Reaktionsgleichung r_1



erstellen lässt. Aus dieser Zersetzungsgleichung gehen Edukte für die nachfolgende Oxidation hervor. Um das Produktgas und die freiwerdende Energie auf die Biomasse beziehen zu können, müssen die stöchiometrischen Faktoren der Zersetzung in die Oxidationsgleichungen übertragen werden. Es reagieren demnach die aus einem Mol Biomasse entstandenen 5,5 Mol Koks in einer langsamen Oberflächenreaktion nach der allgemeinen Formulierung



zu Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Wasser weiter. Diese erweiterte Koksoxidation mit dem Mechanismusfaktor Φ nach Di Blasi (2008) kann als Oberflächenreaktion erster Ordnung gesehen werden. Der Mechanismusfaktor beinhaltet bereits eine diskrete Berücksichtigung der Partikelgröße und ist im Anhang A dargestellt. Für die vollständige Verbrennung

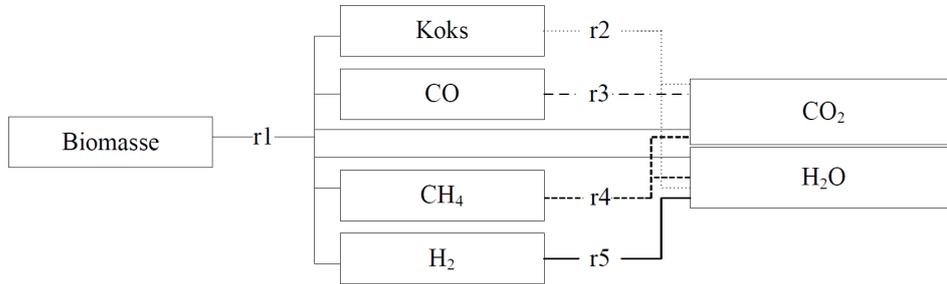


Abbildung 3.2: Reaktionsnetzwerk zur vollständigen Verbrennung von Holz

von Koks mit der Summenformel $C_1H_{0,62}O_{0,12}$ laut Tepper (2005) und einer Partikelgröße von 1 mm wird Gleichung 3.8 mit $\Phi = 1$ zu Reaktion r_2 :

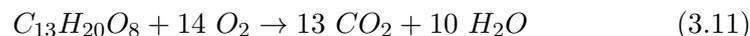


Damit und unter Anwendung der Reaktionsgleichungen, die die Umsetzung der Brenngase zu Kohlenstoffdioxid und Wasser beschreiben (siehe Gleichungen 2.14, 2.15 und 2.16), lässt sich das in Abbildung 3.2 dargestellte Reaktionsnetzwerk aufbauen. Eine entsprechende Übersicht zu den stöchiometrischen Faktoren bietet Tabelle 3.1.

Für alle beteiligten Komponenten sind hier die stöchiometrischen Faktoren, nach Reaktionen aufgeschlüsselt, gelistet. Es ist anhand dieser tabellarischen Zusammenfassung möglich die Gleichung

$$\nu_i = \nu_{i,r1} + \sum_{r=2}^5 \nu_{1,r} \left(\sum_{i=1}^5 |\nu_{i,r}| \nu_{i,r1} \right) \quad (3.10)$$

abzuleiten. Damit können die biomassebezogenen Stoffmengen der an der Gesamtreaktion beteiligten Komponenten berechnet werden, wobei die Reaktionsprodukte CO_2 und H_2O unabhängig voneinander betrachtet werden müssen. Die Stoffmengen der Brenngase addieren sich dabei zu Null, wodurch die Bruttostöchiometrie nach der Gesamtreaktionsgleichung



für den vollständigen Verbrennungsprozess bestimmt ist.

Die molare Reaktionsenthalpie für den Verbrennungsprozess \tilde{h}_{Comb} berechnet sich aus der Summe der Reaktionsenthalpien der stattfindenden Oxidationsreaktionen r_2 bis r_5 . Mithilfe der molaren Reaktionsenthalpien (siehe Tabelle 3.1) und den ermittelten stöchiometrischen Faktoren der jeweils zu oxidierenden Komponente i bezogen auf ein Mol Biomasse ($\nu_{i,r1}$) ergibt sich

$$\tilde{h}_{Comb} = \sum_{r=2}^5 \tilde{h}_r \nu_{i,r1}. \quad (3.12)$$

Tabelle 3.1: Stöchiometrische Faktoren des Reaktionsnetzwerkes

Spezies i	$\nu_{i,r1}$ (pyrolyt. Zerfall)	$\nu_{i,r2}$ (Koks- oxid.)	$\nu_{i,r3}$ (CO- oxid.)	$\nu_{i,r4}$ (CH_4 - oxid.)	$\nu_{i,r5}$ (H_2 - oxid.)	$\nu_{i,\Sigma}$ n_i/n_{BM}
BM	-1	-	-	-	-	-1
Koks	5,5	-1	-	-	-	0
CO	4,745	-	-1	-	-	0
CH_4	2,232	-	-	-1	-	0
H_2	2,282	-	-	-	-1	0
O_2	-	-1,095	-0,5	-2	-0,5	-14
CO_2	0,523	1	1	1	-	13
H_2O	1,549	0,31	-	2	1	10
mol. Reaktions- enthalpie $\tilde{h}_r[\frac{kJ}{mol_E}]$	0	-393	-283	-802	-285	
Enthalpieände- rung $[\frac{kJ}{mol_{BM}}]$	0	-2161	-1342,8	-1604	-650,4	-5758,2

Die Koksverbrennung r_2 setzt beispielsweise mit $5,5 \text{ mol}_K/\text{mol}_{BM}$ und der spezifischen Reaktionsenthalpie von $393 \text{ kJ}/\text{mol}_K$ rund $2160 \text{ kJ}/\text{mol}_{BM}$ frei. Insgesamt lässt sich eine molare Reaktionsenthalpie von $5758 \text{ kJ}/\text{mol}_{BM}$ berechnen. Für eine massenspezifische Angabe wird auf die sich ergebene Molmasse der Biomasse von $\tilde{M}_{BM} = 304 \text{ kg}/\text{kmol}_{BM}$ bezogen, womit sich ein Brennwert von

$$H_{o,BM} = \frac{\tilde{h}_{comb}}{\tilde{M}_{BM}} = 18941 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_{BM}} \quad (3.13)$$

ergibt. Zur Berechnung des für die Prozessbilanzierung notwendigen Heizwertes $H_{u,BM}$ wird die Verdampfungswärme, die für den im Rauchgas enthaltenen Wasserdampf aufgewendet wurde, vom Brennwert abgezogen. Demnach ist

$$H_{u,BM} = H_{o,BM} - x_{H_2O,rea} \cdot H_{Evp} \quad (3.14)$$

zu definieren, worin der Massenanteil von Wasserdampf nach

$$x_{H_2O,rea} = \nu_{H_2O} \frac{\tilde{M}_{H_2O}}{\tilde{M}_{BM}} \quad (3.15)$$

berechnet werden kann. Es wird so ein theoretischer Heizwert von $H_{u,BM} = 17461 \text{ kJ}/\text{kg}$ ermittelt.

Bei dieser global-reaktiven Betrachtung, das wird ebenfalls aus der Tabelle 3.1 deutlich, wird die Dissoziation von Komponenten wie CO_2 und H_2O vernachlässigt, da sich das Dissoziations-Gleichgewicht erst ab einer Temperatur von $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ diesbezüglich bemerkbar macht, wie in den Ausführungen von Specht (2010) beschrieben.

3.1.3 Reaktionskinetik der Feststoffe

Für die chemischen Reaktionen des Feststoffes lassen sich entsprechend ihrer Ordnung Masse-Zeit-Gesetze aufschreiben. Bei der Zersetzung eines Feststoffes i , handelt es sich um eine chemische Zerfallsreaktion, die formal mit

$$\left. \frac{dm_i}{dt} \right|_{Zerfall} = -k_{Zerfall} \cdot m_i(t) \quad (3.16)$$

beschrieben werden kann. Die Koksoxidation ist eine heterogene Reaktion, die wie Rumpel (2000) herleitet, durch

$$\left. \frac{dm_K}{dt} \right|_{Rea} = -k_{Rea} \cdot m_K(t) \cdot \tilde{M}_K \cdot c_{O_2}^{n_{O_2}} \quad (3.17)$$

ausgedrückt werden kann. Darin wird die momentane Koksmasse $m_K(t)$ und die Sauerstoffkonzentration c_{O_2} berücksichtigt. Rumpel (2000) ermittelte die chemische Limitierung für Partikel einer Größe von rund $50 \text{ } \mu\text{m}$ bei

ca. 300 °C mit dem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Koksoxidation

$$k_{Rea} = 4,8 \cdot 10^9 \frac{\text{m}^{3\nu}}{\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{\nu-1}} \cdot \exp\left(-\frac{139100 \text{ J/mol}}{RT_K}\right). \quad (3.18)$$

Bei höheren Temperaturen muss jedoch der Porenwirkungsgrad und der äußere Stoffübergangskoeffizient zur Berechnung eines effektiven Geschwindigkeitskoeffizienten herangezogen werden, da zunächst Porendiffusion und anschließend Grenzschichtdiffusion bestimmend werden, wie im Abschnitt 2.3.2 bereits gezeigt wurde. Für die nachfolgende Modellierung der Reaktionen am Einzelpartikel wird jedoch aufgrund der Inhomogenität der Partikelstruktureigenschaften während der Konversion ein weniger stoffgebundenes Modell angesetzt. Es basiert auf einem formalkinetischen Ansatz und verwendet darin einen halbempirischen Geschwindigkeitskoeffizienten, der auf Basis des gewählten Partikelmodells und experimentellen Untersuchungen bestimmt wird.

3.2 Einzelpartikelkonversion

Die Modellierung des individuellen Partikels bezüglich seiner Eigenschaftsänderungen gilt als Baustein einer partikelorientierten Prozessmodellierung, die eine Populationsbilanzierung beinhaltet. Die Umsetzung des Brennstoffpartikels wird zunächst im Allgemeinen hinsichtlich der ablaufenden Prozesse analysiert. Anschließend wird die Partikelkonversion in der Wirbelschicht anhand verschiedener Aspekte charakterisiert und ein Abbaumodell in Abschnitt 3.2.2 entwickelt. Dementsprechend werden Berechnungsmodelle für die Zielgrößen, Partikelmasse und Partikelgröße, und verwendete Kinetikansätze präsentiert. Weitere genannte Aspekte, wie Partikeltemperatur und -dichte stellen dazu eine Ergänzung dar. Abschließend und auf Basis der Einzelpartikelmodellierung werden bezüglich des Brennstoffpartikels dimensionslose Kennzahlen berechnet, die ebenfalls der Charakterisierung und Beurteilung des Partikelprozesses dienen.

3.2.1 Charakterisierung der Einzelpartikelkonversion

Nachfolgend wird eine Einzelpartikel-Prozessanalyse durchgeführt, um den Konversionsvorgang des Brennstoffpartikels nachzuvollziehen. Die zu berücksichtigenden Teilprozesse sind, wie in Abschnitt 2.2.2 erwähnt, je nach Prozessmodus die Partikeltrocknung, die Ausgasung der flüchtigen Bestandteile und ggf. die Oberflächenreaktion des Kokes bis zum vollständigen Abbrand. Es handelt sich demnach um einen sehr komplexen Vorgang, bei dem sich mit dem Umsatz sowohl die strukturellen als auch die stofflichen Eigenschaften des Partikels ändern. In Abbildung 3.3 ist das Verhalten eines solchen

Brennstoffpartikels verweilzeit- bzw. temperaturabhängig dargestellt.

Zunächst setzt dabei die Trocknung des Brennstoffpartikels ein, welche eine Partikelmassenänderung um die enthaltene Wassermasse bewirkt. Die Entgasung vollzieht sich mit steigender Feststofftemperatur ab 160-180°C und hinterlässt nach vollständiger Zersetzung und Transport der flüchtigen Bestandteile aus dem Partikel porösen Koks. Dabei findet neben der Massenänderung auch eine Volumenänderung statt wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wird. Koks wird ab einer Partikeloberflächentemperatur von ca. 400°C, je nach Prozess, sequentiell oder parallel zur Entgasung durch Oxidations- bzw. Redoxreaktionen an der Oberfläche des Partikels abgebaut. Wie aus der Abbildung 3.3 deutlich wird, verändern sich die Partikelgröße und Partikelmasse mit voranschreitender Konversion. Die zur Beschreibung verwendeten Eigenschaften sind jedoch laut den Abbaumodellen in Abschnitt 2.4.1 die Partikeldichte und die Partikelgröße. Die experimentelle Bestimmung der Partikeldichte, die sowohl für die Determinierung eines Geschwindigkeitskoeffizienten als auch für eine Validierung des Modells von Nöten wäre, besitzt jedoch eine hohe Fehleranfälligkeit, da sie aus zwei bereits mit Messfehlern behafteten Messgrößen berechnet werden würde. Aus diesem Grund werden die Partikelgröße und die Partikelmasse zur Beschreibung der Partikelhistorie herangezogen.

Die Massenänderung eines Partikels setzt sich aus den in den unterschiedlichen Teilprozessen stattfindenden Massenänderungen entsprechend

$$\frac{dm_P}{dt} = \frac{dm_P}{dt}|_{Dry} + \frac{dm_P}{dt}|_{Py} + \frac{dm_P}{dt}|_{Oxi} \quad (3.19)$$

zusammen. Eine sequentielle Abfolge der Teilprozesse findet bei homogener Aufheizung von Partikeln und damit einhergehender thermischer Trennung der Teilprozesse statt. Dies ist annähernd bei einer thermogravimetrischen Analyse mit geringer Heizrate bis ca. 20 K/min bzw. sehr kleiner Partikelgröße (ca. $d_p < 50 \mu m$) der Fall und erlaubt die Beschreibung der Einzelprozesse in den jeweiligen Zeit- bzw. Temperaturabschnitten. Auf die verschiedenen Interpretations- und Bestimmungsmöglichkeiten für kinetische Parameter von Teilprozessen aus Daten thermogravimetrischer Analysen wird in Abschnitt 5.1 ausführlich eingegangen.

Für einen überlagerten Prozess müssen jedoch andere Charakterisierungsansätze verwendet werden, welche im nachfolgenden Abschnitt 3.2.2 erläutert werden. Zur generellen Beurteilung des Konversionsgrades und zum Vergleich individueller Einzelpartikelprozesse, deren explizite Bemessungsgrößen unterschiedlich sind, wird der Umsatz α aus Gleichung 2.7 als dimensionsloser Partikelmassenverlust

$$\alpha = \frac{m_{P,0} - m_P(t)}{m_{P,0} - m_a} \quad (3.20)$$

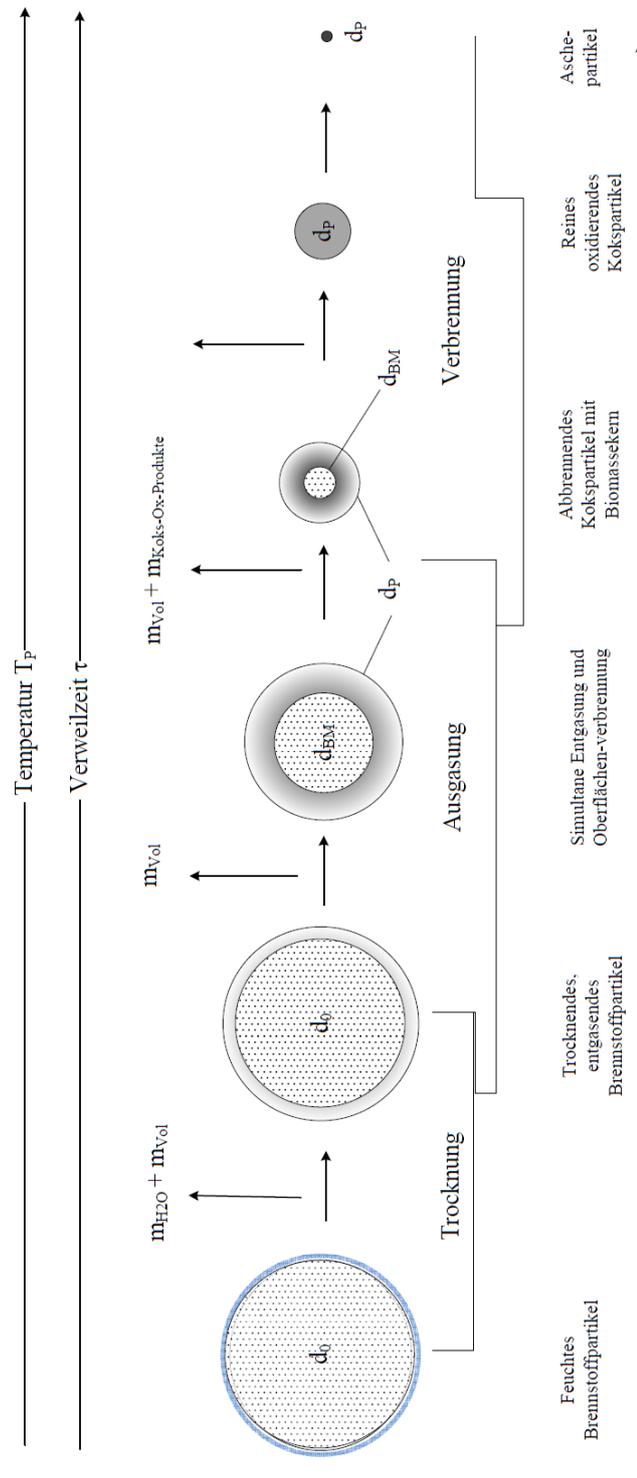


Abbildung 3.3: Vorgänge am Brennstoffpartikel während der thermochemischen Konversion

beschrieben und gibt die bis zum Zeitpunkt t bereits umgesetzte Masse im Verhältnis zur maximal umsetzbaren Masse $m_{P,0} - m_a$ wieder. Zusätzlich kann der Pyrolysegrad α_{Dev} eingeführt werden, um den Fortschritt der Entgasung als Teilschritt mit

$$\alpha_{Dev} = \frac{m_{P,0} - m_P(t)}{m_{P,0} - m_{RK}} \quad (3.21)$$

zu quantifizieren. Für die folgenden Ausführungen ist zu beachten, dass die Masse der Asche m_a in der Restkoksmasse m_{RK} enthalten ist und der beschriebene Entgasungsprozess den Teilschritt der Trocknung mit umfasst.

3.2.2 Einzelpartikelmodell für die Wirbelschicht

Ziel der Einzelpartikelmodellierung für die Konversion in der Wirbelschicht ist die Möglichkeit, die Eigenschaftsänderung aller Individuen eines Partikelkollektivs in der Wirbelschichtkammer entsprechend ihres Zustandes zu berechnen. Dazu muss ein Partikelmodell zur Beschreibung des Massenverlustes und der Volumenänderung aufgestellt werden, welches zunächst den Anfangszustand $(m_{P,0}, V_{P,0})$ berücksichtigt. Im Fall eines Wirbelschichtprozesses ist mit hohen Heizraten von 250 - 400 K/s zu rechnen, aufgrund derer keine einheitliche Partikeltemperatur vorliegt und demnach eine inhomogene Konversion stattfindet. Einzelpartikeluntersuchungen an einer Laborwirbelschicht, beschrieben in Abschnitt 4.4, lassen ebenfalls den Schluss einer starken Überlagerung der Teilprozesse zu, da die zeitlichen Abschnitte der Teilprozesse, Trocknung, Entgasung und Oxidation, in einem Masse-Zeit-Verlauf nicht mehr zu identifizieren sind.

Das führt bei dem gänzlichen Verzicht auf Differenzierung zwischen unterschiedlichen Prozesseinflüssen zu einem globalkinetischen Konversionsmodell, dessen Geschwindigkeitskonstante alle Umwandlungs- und Transportphänomene umfasst. Dieser Parameter kann nur empirischer Natur sein und muss anhand von Messdaten ermittelt werden. Die Beschreibung des Partikelvolumens während des Gesamtprozesses setzt sich aus Schrumpfung aufgrund von Strukturänderungen und Abbrand der Koksschicht zusammen. Ersteres benötigte eine genaue Betrachtung des molekularen Aufbaus des Materials und dessen Veränderung durch Wärmeeinwirkung und Herauslösen von Teilen dieser Struktur. Dies ist nicht Analysegegenstand und wird demnach ebenfalls nur empirisch berücksichtigt.

Wird jedoch für beide Größen ein physikalisch orientierter Ansatz bevorzugt, können weitere Voruntersuchungen Hinweise geben, welcher der in Abschnitt 2.4.1 vorgestellten Modelle für die Wirbelschichtkonversion von Brennstoffpartikeln angewendet werden kann. Nachfolgend werden sowohl das globalkinetische als auch ein kombiniertes Partikelmodell näher erläutert, um nach der experimentellen Parametrierung einen Vergleich der Modelle vornehmen zu können. Für beide Beschreibungsansätze werden ausschließlich effektive

Geschwindigkeitskoeffizienten verwendet, weshalb auf eine Indizierung diesbezüglich nachfolgend verzichtet wird.

3.2.2.1 Globalkinetisches Modell

Eine globalkinetische Modellierung ermöglicht es, alle umsatzrelevanten Vorgänge am Partikel kinetisch zusammenzufassen, weshalb eine globale Geschwindigkeitskonstante, die neben den chemischen Vorgängen auch Transportvorgänge beinhaltet, für die Beschreibung des Konversionsprozess verwendet wird.

Für die reine **Entgasung** wird vorausgesetzt, dass nur die flüchtige Masse des Partikels m_{Vol} umgesetzt werden kann und eine Restkoksmasse m_{RK} entsprechend

$$m_{P,Dev}(t) = m_{Vol}(t) + m_{RK} \quad (3.22)$$

zurück bleibt. Die Änderung der Partikelmasse ist damit der Änderung der Flüchtligenmasse gleichzusetzen, wobei das als Partikelfeuchte enthaltene Wasser Teil der Flüchtligenmasse $m_{Vol}(t)$ ist. Wird der formalkinetische Ansatz für Zerfallsprozesse unterstellt, leitet sich, angelehnt an Gleichung 3.16, für die globale Abbaukinetik der Partikelmasse während der Entgasung

$$\left. \frac{dm_P}{dt} \right|_{Dev} = \frac{dm_{Vol}}{dt} = -k_{m,Dev} \cdot m_{Vol}(t) \quad (3.23)$$

ab. Integriert zu

$$m_{Vol}(t) = m_{Vol,0} \cdot \exp(-k_{m,Dev} \cdot t) \quad (3.24)$$

und in Gleichung 3.22 eingesetzt, ergibt sich mithilfe der Definition $m_{Vol,0} = m_{P,0} - m_{RK}$ für den zeitlichen Massenverlauf während der Entgasung

$$m_{P,Dev}(t) = (m_{P,0} - m_{RK}) \cdot \exp(-k_{m,Dev} \cdot t) + m_{RK}. \quad (3.25)$$

Der Ascheanteil ist hierbei in der Masse des Restkokes m_{RK} enthalten. Für das Volumen des Brennstoffpartikels wird der gleiche formelle Ansatz gewählt, wodurch sich die Berechnungsgleichung zu

$$V_{P,Dev}(t) = (V_{P,0} - V_{RK}) \cdot \exp(-k_{V,Dev} \cdot t) + V_{RK} \quad (3.26)$$

ergibt. Darin wird statt eines massebezogenen ein volumenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient $k_{V,Dev}$ verwendet.

Im Fall der **Verbrennung** muss aufgrund des vorhandenen Sauerstoffs der Abbau des entstehenden Kokes für die Partikelmassenänderung berücksichtigt werden. Dies erfolgt in einer globalkinetischen Betrachtung über die Verwendung einer verbrennungsspezifischen globalen Geschwindigkeitskonstante $k_{m,Comb}$, wodurch sich, den formalkinetischen Ansatz aus Gleichung 3.16 vorausgesetzt,

$$\left. \frac{dm_P}{dt} \right|_{Comb} = -k_{m,Comb} \cdot (m_P(t) - m_a) \quad (3.27)$$

ergibt. Darin stellt m_a die Masse der Asche dar. Integriert ergibt sich der globalkinetische Ausdruck für den zeitlichen Verlauf der Partikelmasse

$$m_P(t) = (m_{P,0} - m_a) \cdot \exp(-k_{m,Comb} \cdot t). \quad (3.28)$$

Zur Beschreibung des Partikelvolumens wird vorausgesetzt, dass das Aschevolumen vernachlässigbar klein ist und das gesamte Partikel umgesetzt wird, wodurch sich nach selbigem Ansatz, wie er für die Masse Verwendung findet, für die Volumenänderung während der Verbrennung

$$\left. \frac{dV_P}{dt} \right|_{Comb} = -k_{V,Comb} \cdot V_P(t) \quad (3.29)$$

ergibt. Die zeitliche Entwicklung des Volumens lässt sich demnach mit

$$V_P(t) = V_{P,0} \cdot \exp(-k_{V,Comb} \cdot t) \quad (3.30)$$

berechnen.

3.2.2.2 Sharp Interface Shrinking Core und Particle Model - SI-SCP-Modell

Um ein prozessnahes Modell auszuwählen und die dafür entscheidenden Bedingungen des betrachteten Partikelprozesses zu identifizieren, werden experimentelle Erkenntnisse herangezogen.

Die fotografischen Aufnahmen in Abbildung 4.16 sowie die Aufnahmen von μ -CT-Untersuchungen in den Abbildungen 3.4, 3.5 und 3.6, in denen Partikel verschiedener Stadien der Konversion sichtbar sind, zeigen eindeutig das Vorhandensein einer Konversionsfront (Sharp Interface) und simultaner Oberflächenreaktion. Eine dynamische Modellierung der Partikelmasse mit einem örtlich auflösenden Ansatz kann für derartige Vorgänge sehr genaue Ergebnisse erzielen, wie es zum Beispiel von Gomez-Barea und Leckner (2010) für die Vergasung beschrieben wird. Da sich der partikelintern auflösende Ansatz für eine umfassende Prozessbetrachtung im Rahmen dieser Arbeit zu komplex gestaltet, nach überlagerten Prozessen dennoch unterschieden werden soll, wird hier ein Modell zur Berücksichtigung der Komponenten und deren Umsatzes entwickelt.

Aus den genannten Beobachtungen leitet sich die Festlegung des gewählten Partikelmodells ab. Es kommt demnach ein kombiniertes Modell aus *Shrinking Core Model* und *Shrinking Particle Model* zum Einsatz und wird nachfolgend mit SI-SCP-Modell bezeichnet.

Dabei findet die pyrolytische Zersetzungsreaktion an der internen Reaktionsfront statt, von der aus die Pyrolysegase bis zur Randschicht diffundieren und der entstandene Koks an der Oberfläche oxidiert. Die Abbildung 3.7 macht die Modellvorstellung anschaulich, worin Bild a) die Entwicklung des Partikels mit der Verweilzeit im Reaktor darstellt, b) seinen Aufbau mit den

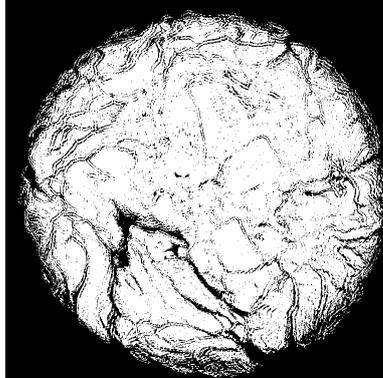


Abbildung 3.4: μ -CT-Aufnahme eines 6 mm-Pellets nach 3 s in Laborwirbelschicht mit $T_{WS} = 750^{\circ}C$

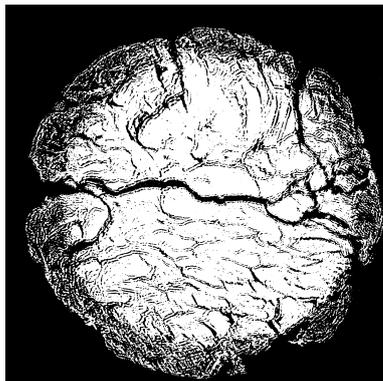


Abbildung 3.5: μ -CT-Aufnahme eines 6 mm-Pellets nach 10 s in Laborwirbelschicht mit $T_{WS} = 750^{\circ}C$

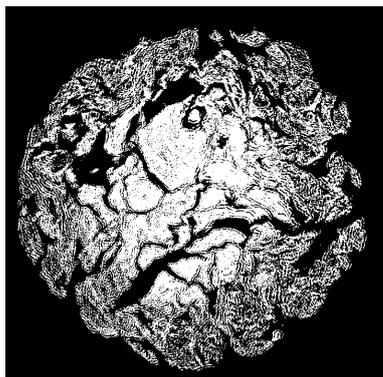


Abbildung 3.6: μ -CT-Aufnahme eines 6 mm-Pellets nach 30 s in Laborwirbelschicht mit $T_{WS} = 750^{\circ}C$

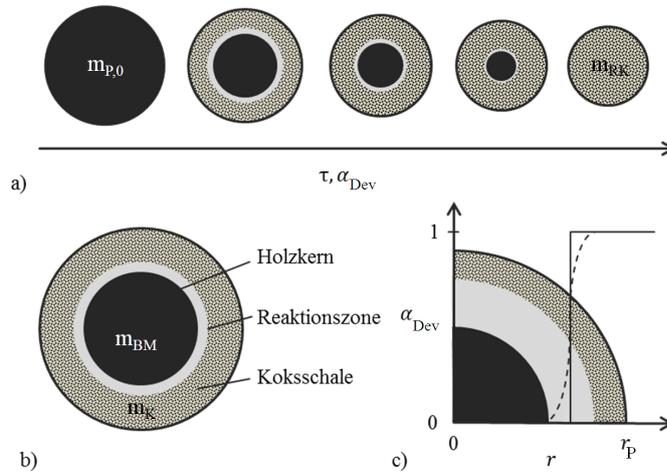


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung zum verwendeten Modellansatz

Komponenten Holz kern und Koksschicht und der dazwischenliegenden Reaktionszone erklärt und c) einen qualitativen Schnitt durch das Partikel zur Darstellung des pyrolytischen Umsatzgrades über dem Partikelradius zeigt. In Letzterem soll hervorgehoben werden, dass die Änderung des Umsatzgrades nahezu vollständig in der Reaktionszone stattfindet.

Die Biomasse wird während der Verbrennung in drei Arten von Produkten umgesetzt. Dazu gehören die sich um den Biomasse kern bildende Koksschicht, das gasförmige Pyrolyseprodukt, welches durch diese Schicht entweicht, und die gasförmigen Reaktionsprodukte der Koksoxidation. Wird davon ausgegangen, dass der Wärmetransport innerhalb der Partikel im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit limitierend ist, so kann eine scharfe Konzentrationsgrenze zwischen dem Holz- und Koksanteil angenommen werden, weshalb die Betrachtung auf diese zwei Feststoffkomponenten beschränkt werden kann. Die Partikelmasse setzt sich demnach für beide Prozesse, pyrolytische Zersetzung und Verbrennung, entsprechend

$$m_P(t) = m_{BM}(t) + m_K(t) \quad (3.31)$$

aus der Masse des Biomasse kerns und der Koksschale zusammen. Das gilt analog für das Partikelvolumen, welches unter der Annahme konstanter Dichten der zwei Bestandteile mit

$$V_P(t) = V_{BM}(t) + V_K(t) = \frac{m_{BM}(t)}{\rho_{BM}} + \frac{m_K(t)}{\rho_K} \quad (3.32)$$

beschrieben werden kann. Die zeitliche Massenänderung kann mit

$$\frac{dm_P}{dt} = \frac{dm_{BM}}{dt} + \frac{dm_K}{dt} \quad (3.33)$$

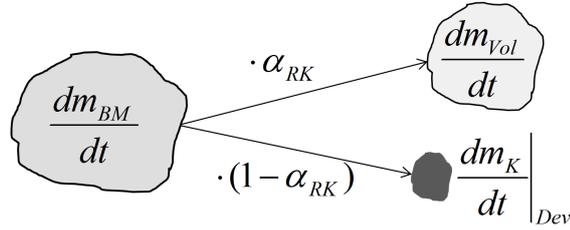


Abbildung 3.8: Darstellung der massebezogenen Aufteilung beim pyrolytischen Biomasseabbau bezüglich der Produktmassenänderungen

als Summe der Massenänderungen dieser Anteile formuliert werden. Der Umsatz der Biomasse dm_{BM}/dt in Pyrolysegase und Koks wird für beide betrachteten Prozesse ausschließlich durch den Vorgang der Entgasung bestimmt. Hierfür wird die Festlegung getroffen, dass die Eduktmasse über den Zeitraum der Konversion anteilig gleichbleibend in die beiden Produktmassen zerfällt, wie das Abbildung 3.8 verdeutlicht.

Daraus leitet sich die Annahme ab, dass die Masse des entweichenden Gases dem Anteil der umgesetzten Biomasse entspricht, der durch den stoffspezifischen Restkokumsatz α_{RK} (siehe Gleichung 2.8) festgelegt ist.

Für die zeitliche Änderung der Koksmasse im Partikel wird die Entstehung durch Entgasung dementsprechend mit der Gewichtung $(1 - \alpha_{RK})$ des Biomassenabbaus beschrieben, womit sich

$$\frac{dm_K}{dt} = -(1 - \alpha_{RK}) \frac{dm_{BM}}{dt} + \frac{dm_{P,Oxi}}{dt} \quad (3.34)$$

ergibt. Die Vorzeichenwahl basiert darin auf Gleichung 3.33. Wird Gleichung 3.34 in diese eingesetzt, kann für die Änderung der Partikelmasse

$$\frac{dm_P}{dt} = \alpha_{RK} \frac{dm_{BM}}{dt} + \frac{dm_{P,Oxi}}{dt}. \quad (3.35)$$

aufgeschrieben werden. Da die anteilige Massenänderung $\alpha_{RK} dm_{BM}/dt$, die der entweichenden Flüchtigenmasse entspricht, gleichzusetzen ist mit der Partikelmassenänderung dm_P/dt , die für die Entgasung globalkinetisch mit der Gleichung 3.23 beschrieben wird, lässt sich Gleichung 3.35 zu

$$\frac{dm_P}{dt} = \frac{dm_{P,Dev}}{dt} + \frac{dm_{P,Oxi}}{dt} \quad (3.36)$$

umformen.

Bevor Gleichung 3.36 zur Berechnung der Partikelmasse während der Verbrennung durch Integration gelöst werden kann, müssen für die Differentialquotienten auf der rechten Seite geschwindigkeitsbestimmende Ausdrücke erstellt werden. Für beide Teilprozesse wird ein globalkinetischer Beschreibungsansatz genutzt. Für die Massenänderung durch Entgasung wird der in

Gleichung 3.23 hergeleitete Zusammenhang zu Grunde gelegt, in dem die Flüchtigenmasse entsprechend Gleichung 3.24 ersetzt wird, und sich somit

$$\frac{dm_P}{dt}|_{Dev} = -k_{m,Dev} \cdot m_{Vol,0} \cdot \exp(-k_{m,Dev} \cdot t) \quad (3.37)$$

ergibt. Auch für die zeitliche Änderung der Partikelmasse durch Koksoxidation wird der vereinfachte Potenzansatz entsprechend einer Zerfallskinetik gewählt, so dass

$$\frac{dm_P}{dt}|_{Oxi} = -k_{m,Oxi} \cdot (m_P(t) - m_a) \quad (3.38)$$

abgeleitet werden kann. Ein entsprechender Geschwindigkeitskoeffizient $k_{m,Oxi}$ wird zur Beschreibung der Oxidation herangezogen. Setzt man die Gleichungen 3.37 und 3.38 in Gleichung 3.36 ein, lautet der Ausdruck zur Massenänderung für ein Brennstoffpartikel während der Verbrennung

$$\begin{aligned} \frac{dm_P}{dt} = & - k_{m,Dev} \cdot m_{Vol,0} \cdot \exp(-k_{m,Dev} \cdot t) \\ & - k_{m,Oxi} \cdot (m_P(t) - m_a). \end{aligned} \quad (3.39)$$

Dafür kann mithilfe der Laplace-Transformation eine Lösung bestimmt werden. Die sich mit

$$m_{Vol,0} = m_{P,0} - m_{RK} \quad (3.40)$$

daraus ergebende empirische Modellgleichung

$$\begin{aligned} m_P(t) = & (m_{P,0} - \frac{k_{m,Dev}(m_{P,0} - m_{RK})}{k_{m,Oxi} - k_{m,Dev}} - m_a) \cdot \exp(-k_{m,Oxi} \cdot t) \\ & + \frac{k_{m,Dev}(m_{P,0} - m_{RK})}{k_{m,Oxi} - k_{m,Dev}} \cdot \exp(-k_{m,Dev} \cdot t) + m_a \end{aligned} \quad (3.41)$$

kann für Prozesse mit und ohne Sauerstoff verwendet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Feststoffabbrand $k_{m,Oxi}$ bei Sauerstoffausschluss gleich null ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sind darin unter einheitlichen Betriebsbedingungen und für gleiche Partikelausgangsgröße während des Konversionsverlaufes konstant.

3.2.2.3 Komponentenbilanzierung

Nachfolgend werden zum besseren Verständnis und zur Berechnung dimensionsloser Kennzahlen die Komponenten Biomasse und Koks separat bilanziert. Die zeitlichen Umsatzverläufe beschreiben jeweils Masse und Volumen

des Holzkerns und der Koksschicht. So ist es möglich, den Partikelprozess zu beurteilen und zusätzlich die gewählten Ansätze zu überprüfen.

Die **Koksschichtdicke** s_K , die für sphärische Partikel mit

$$s_K = \frac{d_P - d_{BM}}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{6}{\pi} V_P \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \left(\frac{6}{\pi} V_{BM} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.42)$$

berechnet werden kann, spielt vor allem für den Diffusionsprozess während der pyrolytischen Zersetzung und damit für die Damköhler-Zahl zweiter Art eine entscheidende Rolle. Hier geht laut Gleichung 2.35 der Stofftransportweg quadratisch ein und wird nachfolgend mithilfe des SI-SCP-Modells berechnet.

Zur Berechnung des erforderlichen Partikelvolumens V_P sind laut Gleichung 3.32 die zeitlichen Verläufe der Holzkernmasse und der Koksmasse erforderlich. Für erstere wird das globalkinetische Entgasungsmodell in differentieller Form, wie in Gleichung 3.23 gezeigt, angewendet.

Der Annahme folgend, dass die Umwandlung der Biomasse in Koks massenanteilig mit $(1 - \alpha_{RK})$ beschrieben wird (siehe Abbildung 3.8), kann in der Summe der Massenänderungen (siehe Gleichung 3.33) die Koksmassenänderung substituiert werden, wodurch sich

$$\frac{dm_{BM}}{dt} = \frac{1}{\alpha_{RK}} \frac{dm_{P,Dev}}{dt} \quad (3.43)$$

ergibt. Unter Verwendung der Gleichung 3.37, die den Entgasungsprozess beschreibt, lässt sich mit der Definition der anfänglichen Flüchtigemasse (siehe Gleichung 3.40) der Biomasseabbau

$$\frac{dm_{BM}}{dt} = -k_{m,Dev} \cdot \frac{m_{P,0} - m_{RK}}{\alpha_{RK}} \cdot \exp(-k_{m,Dev}t) \quad (3.44)$$

ableiten, woraus sich nach Integration und der Definition von α_{RK} (siehe Gleichung 2.8) der Masse-Zeit-Verlauf für die Biomasse

$$m_{BM}(t) = \frac{m_{P,0} - m_{RK}}{\alpha_{RK}} \cdot \exp(-k_{m,Dev}t) = m_{P,0} \cdot \exp(-k_{m,Dev}t) \quad (3.45)$$

ergibt. Es ist dafür festgelegt, dass die ursprüngliche Masse der Biomasse der Anfangsmasse des Partikels gleicht. Die zeitliche Funktion bezüglich der Biomasse in Gleichung 3.45 ist sowohl für die Entgasung als auch für Verbrennung gültig.

Die zeitliche Massenänderung des Koksmantels kann unter Verwendung von Gleichung 3.34 und der zeitlichen Massenänderung des Biomassekerns (siehe Gleichung 3.44) berechnet werden. Unter inerten Bedingungen ergibt sich demnach

$$\left. \frac{dm_K}{dt} \right|_{Dev} = -(1 - \alpha_{RK}) m_{P,0} \cdot k_{m,Dev} \cdot \exp(-k_{m,Dev}t), \quad (3.46)$$

woraus sich der Masse-Zeit-Verlauf für Koks während der pyrolytischen Zersetzung

$$m_K(t) = m_{RK}(1 - \exp(-k_{m,Dev}t)) \quad (3.47)$$

ableiten lässt.

Für den Verbrennungsprozess bleibt die Massenänderung durch Oxidation nicht unberücksichtigt, weshalb dm_P/dt_{Oxi} mit Gleichung 3.38 einfließt. Damit werden Entstehung und Abbau des Kokes zu

$$\begin{aligned} \frac{dm_K}{dt}|_{Comb} = & - (1 - \alpha_{RK})m_{P,0} \cdot k_{m,Dev} \cdot \exp(-k_{m,Dev}t) \\ & - (m_{P,0} - m_a) \cdot \exp(-k_{m,Oxi}t) \end{aligned} \quad (3.48)$$

zusammengefasst.

Unter Verwendung der ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,Dev}$ und $k_{m,Oxi}$ für die Teilprozesse ergeben sich aus den hergeleiteten Gleichungen für die beiden Komponentenmassen die je nach Prozessmodus in Abbildung 3.9 (Entgasung) oder Abbildung 3.10 (Verbrennung) dargestellten, zeitlichen Verläufe. Aus dem SI-SCP-Model (siehe Gleichung 3.41) lässt sich die Masse des gesamten Partikels $m_P(t)$ berechnen, welche jeweils zur Kontrolle ebenfalls über der Prozesszeit aufgetragen ist. Die Masse des Ausgangsmaterials $m_{BM}(t)$ nimmt, Gleichung 3.45 folgend, in beiden Varianten gleich stark ab, da der Einfluss von vorhandenem Sauerstoff auf die Entgasung als Teilprozess vernachlässigt wurde. Während der Entgasung, wie Abbildung 3.9 zeigt, fällt die Partikelmasse innerhalb der Entgasungszeit auf den Restkokswert m_{RK} herab, während die Koksmasse (siehe Gleichung 3.47) auf jenen heranwächst. In der Darstellung bezüglich der Verbrennung (siehe Abbildung 3.10) ist eine andere Konversionszeit dargestellt, da die Oxidation im Vergleich zur Entgasung sehr langsam verläuft, die Entstehung sowie der Abbau des Kokes aber deutlich gemacht werden sollen.

Für beide Prozesse ist anhand der Massenverläufe und Komponentendichten eine Berechnung der Komponenten-Volumina und damit entsprechend Gleichung 3.42 der Schichtdicke für die Kokshülle möglich. Die Ergebnisse für den zeitlichen Verlauf $s_K(t)$ sind für unterschiedliche Temperaturen und Partikelgrößen in Abbildung 3.11 dargestellt. Zu Vergleichszwecken sind zwei Partikelgrößen herangezogen worden, die auch zur experimentellen Bestimmung der Kinetik verwendet wurden. Die jeweilige Bezeichnung mit ld1 und ld2 leitet sich aus dem Durchmesser-Länge-Verhältnis der Versuchspartikel ab. Trotz dessen, dass die Partikelmodellierung auf sphärischen Partikeln mit äquivalentem Kugelvolumen basiert, steht die Angabe hier stellvertretend für die Zuordnung der modellhaften Berechnung zu den experimentell genutzten Pellets mit 6 mm Durchmesser und 6 mm Länge (ld1) bzw. 12 mm (ld2) Länge mit ihren jeweiligen Anfangs-, Restkoks- und Aschemassen. Die für die Simulation dieser Verläufe verwendeten Parameter sind der Tabelle 3.2 zu entnehmen.

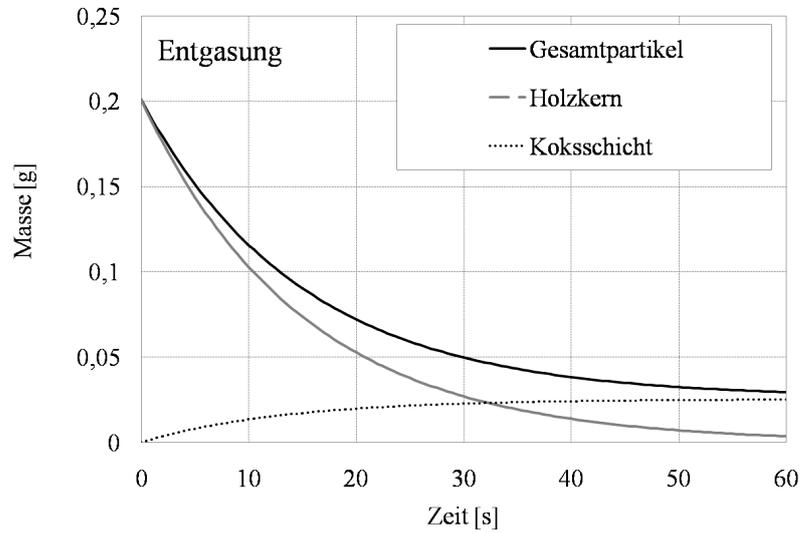


Abbildung 3.9: Berechneter zeitlicher Verlauf der Komponentenmassen und der Partikelmasse eines ld_1 - Partikels während der Entgasung bei $750\text{ }^\circ\text{C}$

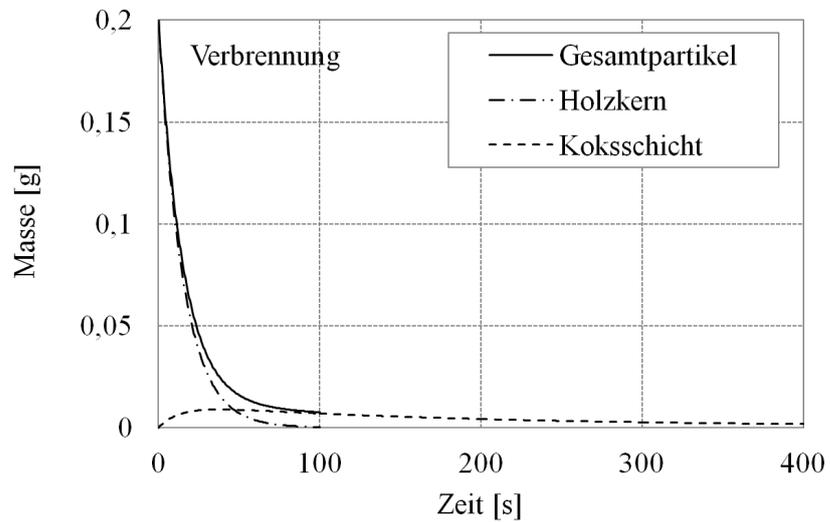


Abbildung 3.10: Berechneter zeitlicher Verlauf der Komponentenmassen und der Partikelmasse eines Partikels mit $l_P/d_P = 1$ während der Verbrennung bei $750\text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 3.2: Simulationsparameter für die Komponentenbilanz und die Schichtdickenberechnung

Parameter	Simulationswert			
α_{RK}	0,87			
$\rho_{BM} [kg/m^3]$	1160			
$\rho_K [kg/m^3]$	213,1			
	ld1		ld2	
$m_{P,0} [g]$	0,201		0,428	
$m_{RK} [g]$	0,0263		0,0611	
$m_a [mg]$	0,482		1,027	
$T_B [^\circ C]$	750	850	750	850
$k_{m,Dev} [1/s]$	0,06686	0,05403	0,09797	0,06799
$k_{m,Oxi} [1/s]$	0,00512	0,00517	0,003475	0,005116

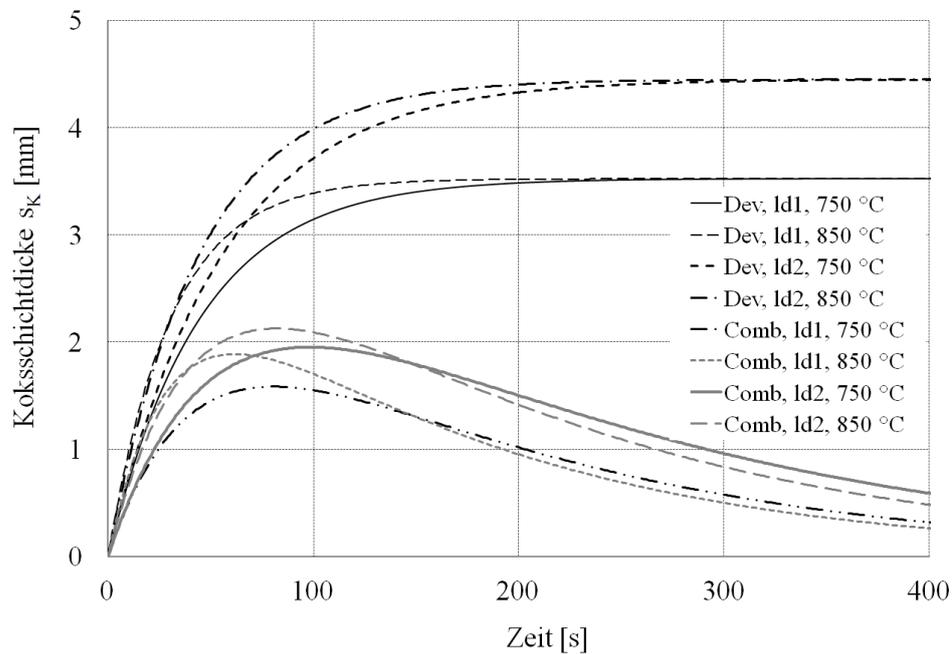


Abbildung 3.11: Berechnete Schichtdicken der Kokshülle für unterschiedliche Prozesstemperaturen und Partikelgrößen

Ganz eindeutig stimmt der qualitative Verlauf der Komponentenmassen und Schichtdicken mit den Modellvorstellungen für beide Prozesse überein. Während der Entgasung entsteht eine Koksschicht, die für den Grenzfall der Pyrolyse den Radius des Kokspartikels darstellen würde. Im Gegensatz dazu setzt bei dem Verbrennungsmodus nach wenigen Sekunden der simultane Abbau der Koksschicht ein, dessen Kinetik nach der vollständigen Entgasung bei ca. 200 Sekunden allein für die Veränderung der Koksschichtdicke und des Gesamtpartikelradius verantwortlich ist, wie das qualitativ bereits der Massenverlauf von Koks und Partikel in Abbildung 3.10 zeigt. Vergleicht man die berechneten Schichtdickenverläufe eines Prozessmodus und einer Partikelgröße für die zwei untersuchten Temperaturen wird außerdem deutlich, dass der Aufbau der Koksschicht bei höherer Temperatur ($T_B = 850 \text{ }^\circ\text{C}$) jeweils schneller von Statten geht als der bei niedrigerer Temperatur ($T_B = 750 \text{ }^\circ\text{C}$). Der Einfluss der Partikelgröße auf die anfängliche Dynamik scheint hingegen eher gering auszufallen. Die Prozesstemperatur beeinflusst außerdem die Lage des Maximums der Schichtdicke bei gleicher Ausgangspartikelgröße. Die schnellere Koksbildung bei höheren Temperaturen sorgt für eine Verschiebung des Maximums nach oben und auf einen späteren Zeitpunkt.

3.2.2.4 Effektive Geschwindigkeitskoeffizienten

Für beide Herangehensweisen der Partikelumsatzmodellierung, die globalkinetische sowie die halb-empirische nach dem kombinierten SI-SCP-Modell, müssen die bereits erwähnten Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmt werden, die die chemischen und physikalischen Prozessdynamiken widerspiegeln. Dies wird durch die Nutzung experimenteller Daten zum Masse- und Volumenverlauf einzelner Partikel während der Wirbelschichtkonversion realisiert, wie es Gomez-Barea u. a. (2007) empfehlen. Die Versuche zur Ermittlung der erforderlichen Messpunkte und eine entsprechende Versuchsübersicht über Temperaturen und Partikelgrößen sind dem Abschnitt 4.4 zu den Untersuchungen an der Laborwirbelschicht zu entnehmen. Eine detaillierte Beschreibung zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeitskoeffizienten für alle Modelle und deren Ergebnisse ist im Abschnitt 5.3 zur Parametrierung zu finden. Abbildung 3.12 zeigt beispielhaft das Ergebnis einer solchen Regression zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,Comb}$ für den globalen Beschreibungsansatz des Verbrennungsprozesses anhand der entsprechenden Modellgleichung 3.28). Dies geschieht auf Basis der ebenfalls dargestellten Messpunkte für die Verbrennung eines Id2-Partikels ($m_{P,0} = 0,428 \text{ g}$) bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und weist generell auf eine gute Anpassung hin. Jedoch wird für den Bereich der ausschließlichen Koksverbrennung am Ende der Umsetzung ab ca. 40 Sekunden deutlich, dass die globale Kinetik dafür nicht optimal ist. Dies unterstützt die Notwendigkeit, das SI-SCP-Modell, nachfolgend auch Schalenmodell genannt, anzuwenden.

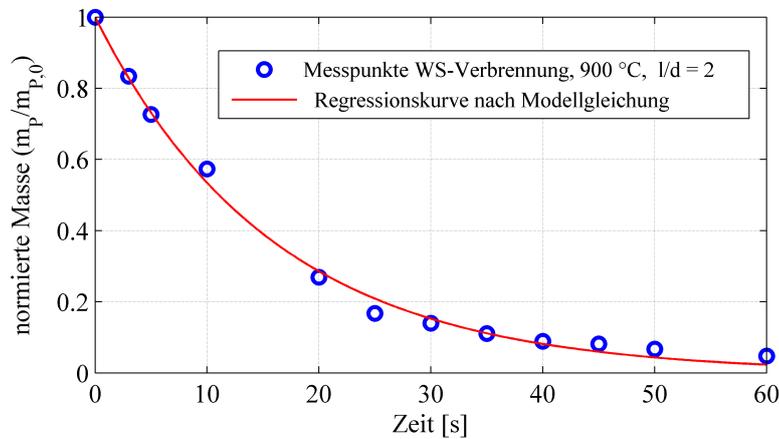


Abbildung 3.12: Messpunkte eines Masse-Zeit-Verlaufs mit Parametrierungskurve zur Identifizierung des Umsatzgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,Comb}$

3.2.2.5 Partikeltemperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten nach Arrhenius, die auch für alle verwendeten Koeffizienten angenommen wird, setzt die Kenntnis der Partikeltemperatur nach Gleichung 2.28 voraus. Die Partikeltemperatur ist jedoch nicht, wie bereits erläutert, als konstante Größe anzusehen. Eine instationäre Berechnung der Partikeltemperatur ist in diesem Rahmen aufgrund der hohen Variabilität der eingehenden Parameter ($c_P, \varepsilon_P, d_P, d_{pore}$) nicht möglich. Erschwert wird die Beschreibung der Aufheizung durch die simultane Massenänderung, in deren Berechnung die Partikeltemperatur eingeht und welche ihrerseits Einfluss auf die Temperaturberechnung nimmt. Für den Fall der Verbrennung kommt außer der instationären Aufheizung noch die Wärmeentwicklung durch Reaktion hinzu. Sobald die Koksoxidation an der Partikeloberfläche einsetzt, erfährt das Partikel durch die exothermen Reaktionen eine Erhitzung über die Reaktortemperatur hinaus. Diese Übertemperaturen, wie sie von Borghardt (1996) dokumentiert werden, können bis zu 100 K betragen. Es kann demnach keine exakte Reaktionstemperatur angenommen werden. Für die Modellierung der Partikelmasse bzw. des Umsatzes wird deshalb die Wirbelschichttemperatur als Prozessvariable verwendet. So können empirisch ermittelte Kinetiken als Funktion der Wirbelschichttemperatur bestimmt werden ohne Temperaturverteilungen oder Aufheizraten berücksichtigen zu müssen.

3.2.3 Dimensionslose Kennzahlen zur Einzelpartikelkonversion

Über die Ursache und die Auswirkungen der offensichtlichen Ausbildung eines großen Konversionsgradienten können dimensionslose Kennzahlen de-

taillierter Aufschluss geben und somit die Auswahl des vorgestellten Ansatzes des Einzelpartikelmodells untermauern. Zusammenhängende Phänomene des Wärme- bzw. Stofftransportes ins Verhältnis zu setzen, macht es generell möglich jeweils einen dominanten, bestimmenden Vorgang herauszuarbeiten. Die Biot-Zahl gibt das Verhältnis von äußerem Wärmeeintrag zu innerem Wärmetransport wieder. Die Da_{II} -Zahl gibt Aufschluss über das Geschwindigkeitsverhältnis von Diffusion und Reaktion. Wie ein Prozess innerhalb des Partikels abläuft, hängt laut der Definition dieser Größen (siehe Abschnitt 2.4.2.1) von verschiedenen Bedingungen ab. Dazu gehören die ausgeprägte Heizrate, die der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{P,B}$ mitbestimmt, die Partikelgröße, die Wärme- bzw. Stofftransportfähigkeiten des Materials, sowie die Reaktionskinetik selbst. Um Aussagen zu diesen Prozessbeurteilungskriterien machen zu können, werden nachfolgend die Berechnungen der Biot-Zahl, sowie der Damköhler-Zahl zweiter Ordnung erläutert und interpretiert.

3.2.3.1 Biot-Zahl

Mithilfe der Biot-Zahl lässt sich ein aufzuheizendes Partikel als thermisch dick oder thermisch dünn charakterisieren. Die dafür kritische Biot-Zahl für Kugeln ist laut Di Blasi (2008) $Bi = 0,1$. Berechnet wird die dimensionslose Kennzahl hierbei mit

$$Bi = \frac{\alpha_{P,B} \cdot r_P(t)}{\lambda_P}. \quad (3.49)$$

Die charakteristische Länge soll dem Partikelradius des sphärischen Brennstoffpartikels entsprechen. $\alpha_{P,B}$ ist der Wärmeübergangskoeffizient, der unter Wirbelschichtbedingungen vorliegt. Am Beispiel der Entgasung soll in diesem Abschnitt ein zeitlicher Verlauf der Biot-Zahl während des Vorgangs berechnet werden.

Bei der thermochemischen Biomassekonversion ändern sich die stofflichen Eigenschaften der Holzpellets im Verlauf der Umsetzung. So ist die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes λ_P zeitabhängig zu bestimmen. Deshalb muss ein Ansatz gefunden werden, mit dem die Wärmeleitfähigkeit näherungsweise berechnet werden kann. Hierzu wird die Masse des Holzpellets für den Konversionsvorgang auf die zwei verschiedenen Komponenten (Holz und Koks) aufgeteilt, wodurch über Massenanteile eine mittlere Wärmeleitfähigkeit nach

$$\lambda_P(t) = \lambda_{BM}(T) \cdot x_{BM}(t) + \lambda_K(T) \cdot x_K(t) \quad (3.50)$$

bestimmt werden kann. Darin sind $x_{BM}(t)$ und $x_K = 1 - x_{BM}(t)$ die Massenanteile von Holz bzw. Koks, welche von der Konversionszeit abhängen. Für das Zwei-Stoff-System gilt somit

$$x_{BM}(t) + x_K(t) = 1. \quad (3.51)$$

Für die Bestimmung der Massenanteile wird der pyrolytische Umsatz α_{Dev} , der die Umwandlung des Holzmaterials in porösen Koks beschreibt, herangezogen. Aus seiner Definition in Gleichung 3.21, den beschriebenen Modellgleichungen aus Abschnitt 3.2.2.1 und der Beziehung zwischen dem Umsatz und dem Pyrolysegrad

$$\alpha_{Dev} = \frac{\alpha}{\alpha_{RK}} \quad (3.52)$$

kann die Umsatz-Zeit-Kurve

$$\alpha_{Dev}(t) = 1 - \exp(-k_{m,Dev} \cdot t) \quad (3.53)$$

dimensionsunabhängig aufgestellt werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Wert von α_{Dev} dem Koksanteil entspricht. Wegen der Schließbedingung wird die Differenz $1 - \alpha_{Dev}$ dem Holzanteil zugewiesen, woraus sich

$$x_{BM}(t) = 1 - \alpha_{Dev}(t), \quad (3.54)$$

$$x_K(t) = \alpha_{Dev}(t) \quad (3.55)$$

ergeben, die zur Gewichtung der Wärmeleitfähigkeiten der Komponenten eingesetzt werden. Die Schwierigkeit zur Abschätzung der spezifischen Wärmeleitfähigkeiten besteht hierbei in der unbekanntem Temperaturverteilung im Feststoff, welche sich ebenfalls zeitlich ändert. Zur Vereinfachung und ersten Näherung der gesamten Wärmeleitfähigkeit λ_P werden die variablen Wärmeleitfähigkeiten durch konstante Größen für die Grenzfälle ersetzt. Dabei wird unterstellt, dass die Wärmeleitfähigkeit zu Beginn ausschließlich durch Holz bei Raumtemperatur bestimmt wird und sich am Ende aus den Bedingungen eines heißen, porösen Kokspartikels ergibt, womit die Ausdrücke

$$\begin{aligned} \lambda_P(t = 0) &= \lambda_P(\alpha_{Dev} = 0) \\ &= \lambda_{BM}(T_0), \end{aligned} \quad (3.56)$$

$$\begin{aligned} \lambda_P(t \rightarrow \infty) &= \lambda_P(\alpha_{Dev} = 1) \\ &= \lambda_K(T_B) \end{aligned} \quad (3.57)$$

gelten. Aufgrund der stark steigenden Porosität, nimmt die Wärmeleitfähigkeit des Partikels ab. Damit ist der Endwert $\lambda_P(t \rightarrow \infty)$ für hohe Temperaturen und Umsatzgrade stets kleiner als der Anfangswert $\lambda_P(t = 0)$.

Die durch Temperaturzunahme steigende Wärmeleitfähigkeit der nicht umgesetzten Holzbestandteile wird vernachlässigt. Aus den angegebenen Beziehungen ergibt sich

$$\lambda_P(t) = (1 - \alpha_{Dev}(t)) \cdot \lambda_{BM}(T_0) + \alpha_{Dev}(t) \cdot \lambda_K(T_B) \quad (3.58)$$

für den zeitlichen Verlauf der mittleren partikulären Wärmeleitfähigkeit, wie er in Abbildung 3.13 dargestellt ist.

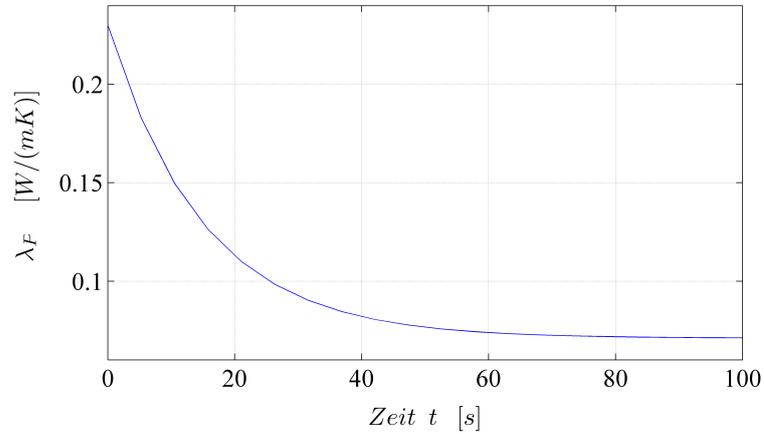


Abbildung 3.13: Wärmeleitfähigkeit des Partikels mit der Zeit

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
λ_{BM}	0,23	W/mK	Guo u. a. (2013)
λ_K	0,071	W/mK	Sreekanth u. a. (2008)
$\alpha_{P,B}$	250	W/m ² K	abgeschätzt nach Wunder (1980)
$k_{m,Dev}$	0,0668	1/s	eigene Untersuchung
$\alpha_{RK}[-]$	0,87	-	eigene TGA
T_{WS}	750	°C	

Tabelle 3.3: Zur Berechnung des Verlaufs der Biot-Zahl verwendete Parameter

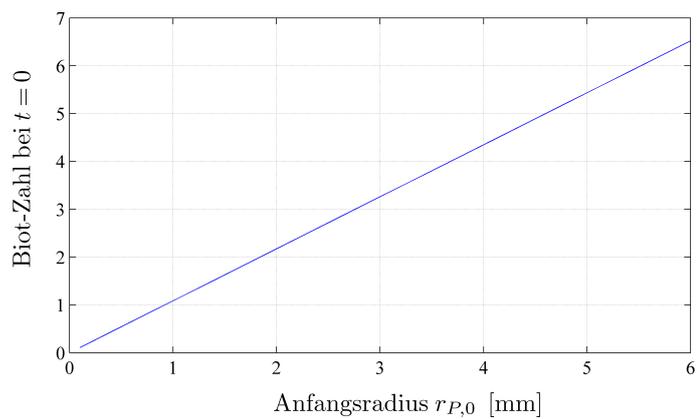


Abbildung 3.14: Biot-Zahlen für verschiedene Ausgangspartikelgrößen $r_{P,0}$

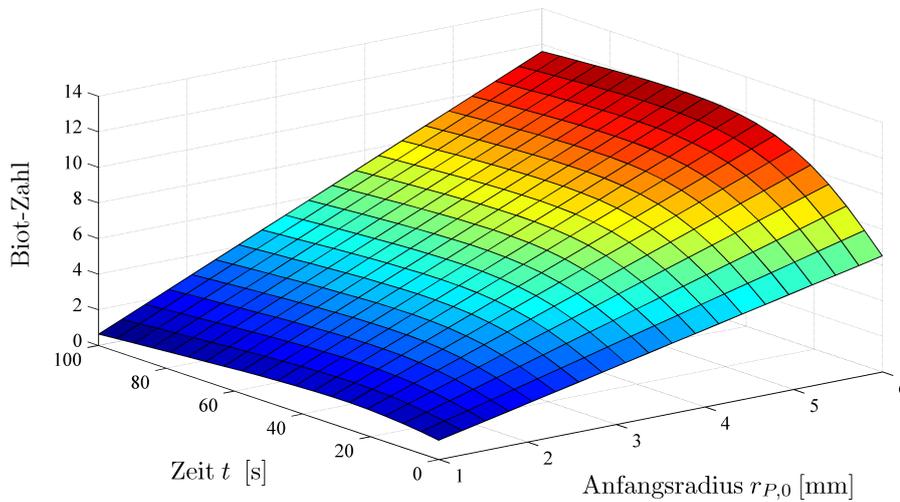


Abbildung 3.15: Biot-Zahlen für die Partikelkonversion von Holz verschiedener Partikelgrößen

Der Partikelradius für den überlagerten Aufheiz- und Entgasungsprozess als Funktion der Zeit wird aus den Volumina der beschriebenen Partikelmodelle berechnet. Die verwendeten Berechnungsparameter sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Für Holz als Biomasse und eine angenommene Partikelgröße zwischen 0,01 und 5 mm lässt sich die in Abbildung 3.14 gezeigte Funktion der Biot-Zahl vom Ausgangsdurchmesser $r_{P,0}$ generieren. Es wird deutlich, dass die Wärmeleitung im Brennstoffpartikel den Wärmetransport limitiert und damit auch die Konversion selbst. Das entspricht den Überlegungen von Gomez-Barea und Leckner (2010), welche für Wirbelschichtprozesse zur Pyrolyse von feuchten Biomassen eine Biot-Zahl $Bi \gg 1$ einteilen.

Um Aussagen zur Biot-Zahl für den gesamten Prozess zu treffen, kann Abbildung 3.15 herangezogen werden. Darin wird deutlich, dass mit fortschreitender Prozesszeit, mit der zwar die Partikelgröße abnimmt, die Biot-Zahl jedoch trotz dessen zunimmt. Dafür ist der sich von Holz zu Koks wandelnde Stoff und die sich damit verringernde effektive Wärmeleitfähigkeit des Partikels verantwortlich (siehe Abbildung 3.13). Ganz klar geht aus den grafischen Darstellungen zur Biot-Zahl hervor, dass es sich um thermisch dickes Material handelt und demnach ein Gradient bezüglich der Partikeltemperatur vorliegen muss, womit die Ergebnisse der Berechnungen die Annahmen des entwickelten SI-SCP-Modells bestätigen.

3.2.3.2 Damköhler-Zahl

In diesem Abschnitt wird die Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Damköhler-Zahl für Brennstoffpartikel während der Verbrennung in der Wirbelschicht erläutert. Ausgangsgleichung für die Damköhler-Zahl zweiter Art

$$Da_{II} = \frac{k s_K^2}{D_{eff}} \quad (3.59)$$

ist Gleichung 2.35, die dem vorliegenden Prozess angepasst ist. Hierbei soll die Kennzahl das Verhältnis der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit der pyrolytischen Zersetzung zur Diffusionsgeschwindigkeit der Pyrolysegase durch den Koksmantel während der Verbrennung darstellen.

Darin ist s_K die Schichtdicke des Koksmantels, die als charakteristische Länge für diesen Vorgang gesehen wird und D_{eff} der effektive Porendiffusionskoeffizient einer bestimmten Gaskomponente innerhalb der Koksporen. Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den Koeffizienten k charakterisiert und über den Arrhenius-Ansatz (siehe Gleichung 2.28) berechnet. Die dabei verwendete Temperatur soll der Reaktortemperatur bzw. der Prozesstemperatur in der Wirbelschicht entsprechen, da keine Informationen vom Inneren des Partikels vorliegen. Die Arrhenius-Parameter werden unter Annahme einer Reaktionsordnung von $n = 1$ aus einer TGA des Brennstoffs gemäß der Maximalumsatzmethode nach Huang u. a. (2011) bestimmt und in Gleichung 2.28 zu

$$k = 74000 \frac{1}{s} \cdot \exp\left(-\frac{88000 \frac{J}{mol}}{R \cdot T}\right) \quad (3.60)$$

eingesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der pyrolytischen Zersetzung entlang der Reaktionsfront im Partikel ist damit definiert. Der zeitliche Verlauf der Schichtdicke $s_K(t)$ wird entsprechend den Herleitungen des letzten Abschnitts 3.2.2.3 mit Gleichung 3.42 berechnet.

Zusätzlich muss der effektive Diffusionskoeffizient mit

$$D_{eff} = D_{i,M} \cdot \frac{\epsilon}{\tau} \quad (3.61)$$

berechnet werden, wofür der polynäre Diffusionskoeffizient $D_{i,M}$ mithilfe der Porosität und der Tortuosität entsprechend den Feststoffverhältnissen angepasst wird.

Welchem Mechanismus die Porendiffusion unterliegt, kann laut Bielza u. a. (2002) anhand der Knudsen-Zahl entschieden werden, die mit

$$Kn = \frac{\Lambda}{d_{pore}} \quad (3.62)$$

das Verhältnis zwischen der freien Weglänge der Gasmoleküle Λ und dem Porendurchmesser des Feststoffes wiedergibt. Die Einteilung sieht drei Bereiche

vor, wobei $Kn > 1$ für eine Knudsen-Diffusion steht, mit $Kn < 1$ grundsätzlich eine molekulare Porendiffusion zu assoziieren ist und für $Kn < 1/3$ der Einfluss der Gewundenheit der Poren vernachlässigt werden kann, da sogenannte Zylinderporen vorliegen. Für einen minimalen Porendurchmesser wird zur überschlägigen Berechnung der vorliegenden Knudsen-Zahl der kleinste in der Literatur für Holzfasern angegebene Wert von $d_{pore} = 1 \mu m$ verwendet, der von Hösli und Bosshard (1979) für Buchenholz angegeben wird. Die freie Weglänge der Moleküle hängt von dem Moleküldurchmesser d_{Mol} und der Temperatur ab. Mit einer Größe von $d_{Mol} = 0,46 nm$ für Kohlenstoffdioxid (aus Moore (1990)) als maximalen Moleküldurchmesser der beteiligten Spezies und einer angenommenen Temperatur von $T = 800^\circ C$ kann unter Verwendung der kinetischen Gastheorie $\Lambda = 133 nm$ ermittelt werden, womit sich eine Knudsen-Zahl von $Kn = 0,133$ ergibt. Entsprechend den Erläuterungen zur Einteilung weist die Berechnung darauf hin, dass die Tortuosität τ , die als Verhältnis zwischen effektiver Porenlänge und der Körperdicke gilt, gleich eins zu setzen ist, da für Zylinderporen, diese Größen gleich sind. Da nach Sreekanth u. a. (2008) die Porengröße von Koks bis auf $100 \mu m$ ansteigen kann, gilt entsprechend der indirekten Proportionalität in Gleichung 3.62 die Annahme $\tau = 1$ für den gesamten Prozess der Partikelwandlung.

Der Diffusionskoeffizient einer Komponente i innerhalb eines Gasgemischs $D_{i,M}$, auch polynärer Diffusionskoeffizient genannt, kann durch die von Wilke (1950) entwickelte Mittelwertgleichung

$$D_{i,M} = \frac{1 - \tilde{x}_i}{\sum \frac{\tilde{x}_j}{D_{i,j}}} \quad (3.63)$$

berechnet werden. Dabei fließen die binären Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ der im Gasgemisch beteiligten Komponenten und deren jeweiliger Stoffmengenanteil \tilde{x}_j ein. Es ist zu bedenken, dass die binären Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ temperaturabhängig sind. Durch einen Potenzansatz nach Müller (zitiert in Specht (2010)) und den binären Diffusionskoeffizienten bei Standardbedingungen können sie je nach Temperatur mit

$$D_{i,j} = D_{i,j,N} \cdot \left(\frac{T}{T_N} \right)^n \quad (3.64)$$

berechnet werden, wobei die Temperaturen hier in Kelvin angegeben werden müssen.

Die Berechnung des polynären Diffusionskoeffizienten erfordert eine Bezugs-komponente i , die hier anhand der Molanteile gewählt wird.

Die Stoffmengenanteile \tilde{x}_i und \tilde{x}_j werden entsprechend der Bruttoreaktionsgleichung der Pyrolyse aus den stöchiometrischen Faktoren $\nu_{i,r1}$ ermittelt. Die dominierende Komponente im Gasgemisch stellt mit $\tilde{x}_{CO} = 0,419$ Kohlenstoffmonoxid CO, wie Tabelle 3.4 zeigt. Die in den Poren vorhandene

Tabelle 3.4: Molanteile, binäre Diffusionskoeffizienten bei Standardbedingungen und Faktor zur Temperaturkorrektur für beteiligte Gaskomponenten

Komponente	$\nu_{i,r1}$	\tilde{x}_i	$D_{CO,j,N} [cm^2/s]$ aus Specht (2010)	n
<i>CO</i>	4,745	0,419		
<i>H₂O</i>	1,549	0,137	0,221	1,75
<i>CO₂</i>	0,523	0,046	0,135	1,72
<i>H₂</i>	2,282	0,201	0,66	1,66
<i>CH₄</i>	2,232	0,197	0,19	1,67

Luft wird hierbei vernachlässigt, da sie verdrängt wird. Die erforderlichen Parameter zur Berechnung des polynären Diffusionskoeffizienten sind der Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Die Berechnungsparameter für den eingehenden Schichtdickenverlauf sind bereits im entsprechenden Abschnitt 3.2.2.3 in Tabelle 3.2 aufgelistet. Auch die Parametervariationen bezüglich der Temperatur und der Partikelgröße gleichen den dort angegebenen Werten. Damit können die Damköhler-Zahlen berechnet und Vorgänge am Einzelpartikel hinsichtlich des dominierenden Prozesses während der Umsetzung beurteilt werden. Die Ergebnisse und zugrunde liegenden Schichtdickenverläufe sind in den Abbildungen 3.16 bis 3.21 temperatur- und partikelgrößenabhängig dargestellt.

Die Schichtdicke des zu durchdringenden Kokes steigt bei den größeren ld2 Partikeln länger an als die der ld1-Partikel wie die Abbildungen 3.16 und 3.17 zeigen. Auch der simultane oxidative Abbau des Kokes kann dem nur begrenzt entgegenwirken, da er langsamer abläuft. Dies wird auch im Vergleich der Anstiegsbeträge offensichtlich. Der Abstieg nach dem Peak, welcher den Abschluss der Entgasung darstellt, ist in beiden Fällen und für alle untersuchten Temperaturen langsamer als der Anstieg der Koksbildungsphase. Die Damköhler-Zahlen der beiden verglichenen Partikelgrößen ld1 und ld2 weisen bezüglich der Dynamik keine gravierenden Unterschiede auf. Eindeutig ist hingegen die Differenz der maximalen Werte. Einen erheblichen Einfluss auf die Damköhler-Zahl und auch auf die Lage des Maximums hat die Reaktortemperatur, da sie ausschlaggebend für den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,Dev}$ ist (siehe Tabelle 3.2). Die Verläufe machen deutlich, dass mit steigender Temperatur die Schichtdicke schneller steigt. Sie geht quadratisch in die Berechnung der Damköhler-Zahl ein, weshalb sich der Einfluss derartig auswirkt, wie die entsprechenden Abbildungen 3.18 und 3.19 zeigen. Eindeutig ist außerdem, dass schon nach kurzer Verweilzeit im Reaktor je nach Bedingungen die Damköhler-Zahl von eins überschritten wird, die laut Definition (siehe Gleichung 3.59) und den ausführlichen Angaben von Gomez-Barea und Leckner (2010) die Grenze für einen kinetikbestimmten Massenverlust darstellt. Die detaillierte Ansicht für den

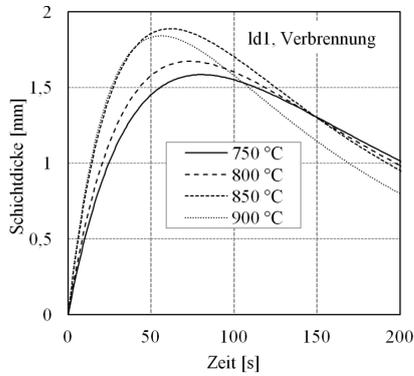


Abbildung 3.16: Koksschichtdicke während der Verbrennung von ld1-Partikeln

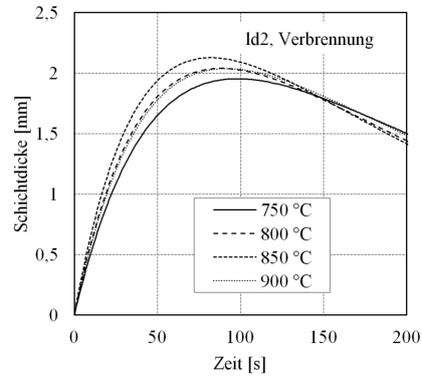


Abbildung 3.17: Koksschichtdicke während der Verbrennung von ld2-Partikeln

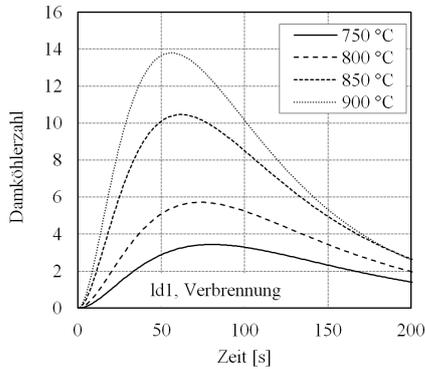


Abbildung 3.18: Damköhler-Zahl während der Verbrennung von ld1-Partikeln

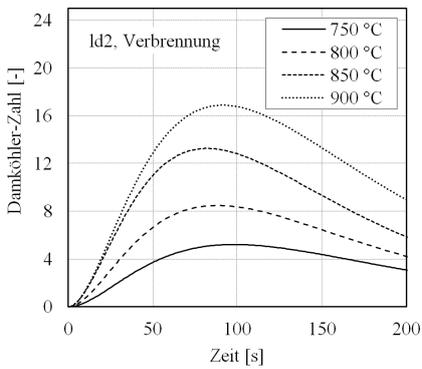


Abbildung 3.19: Damköhler-Zahl während der Verbrennung von ld2-Partikeln

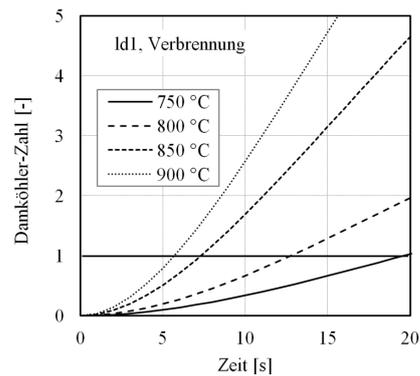


Abbildung 3.20: Anfangswerte der Damköhler-Zahl für Verbrennung von ld1-Partikeln

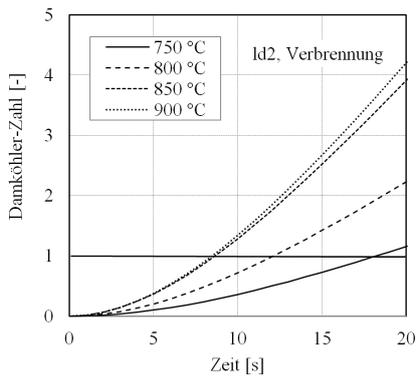


Abbildung 3.21: Anfangswerte der Damköhler-Zahl für Verbrennung von ld2-Partikeln

Beginn der Konversion (siehe Abbildungen 3.20 und 3.21) zeigt den Übergang vom kinetikbestimmten zum transportbestimmten Regime anhand der Trennungslinie bei $Da_{II} = 1$.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Ausprägung eines Konversionsgradienten hauptsächlich auf eine Wärmeeintragshemmung zurückzuführen ist, wie die Berechnungen zur Biot-Zahl zeigen. Die stoffliche Umwandlung hängt über den Arrhenius-Ansatz (Gleichung 2.28) von den thermischen Bedingungen ab, wodurch die Temperaturfront auch zur Umsatzfront wird. Außerdem stellt die Diffusion der Zersetzungsprodukte nach kurzer Umwandlungszeit ebenfalls einen limitierenden Prozess dar, was die Darstellungen zur Damköhler-Zahl zweiter Ordnung schließen lassen.

Die Vielzahl der während des Prozesses veränderlichen Partikeleigenschaften erfordert für die Gesamtbetrachtung einige Vereinfachungen. Diese sind nachfolgend aufgelistet:

- Interne Gradientenbildung bzgl. Temperatur, Porenausdehnung und Konzentration wird innerhalb der jeweiligen Geschwindigkeitskoeffizienten für den Partikelabbau berücksichtigt.
- Globale Kinetiken für Gesamtprozess und überlagerte Teilprozesse sind als Funktionen der Wirbelschichttemperatur T_{WS} und der Partikelgröße aus experimentellen Ergebnissen in Kapitel 5 abgeleitet.
- Stofflich gleichverteilte Zersetzung der Biomassepartikel: Umsatzkinetik entspricht der Entstehungskinetik aller Produktkomponenten.

3.3 Populationsbilanzmodell

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Anpassung der im Kapitel 2.5 vorgestellten Populationsbilanzierung für den Verbrennungsprozess in der Wirbelschicht vorgestellt. Die Bestimmung der enthaltenen Terme sowie ihre Bedeutung im Prozessmodell werden umfassend erläutert.

3.3.1 Populationsdynamische Bilanzierung des Brennstoffs

Während bei formulierenden Prozessen, wie der Granulation oder Aggregation, die für das Partikelkollektiv geltenden Änderungsraten G_i mit Wachstum verbunden sind, wie es unter anderem Rieck u. a. (2015) und Hampel u. a. (2013) beschreiben, müssen sie im Anwendungsfall der thermochemischen Konversion fester Brennstoffe deren Abbau widerspiegeln. Die allgemein formulierte Gleichung 2.38 muss demnach mit Eigenschaften und Änderungsraten ausgestattet werden, welche den Partikelumsatz quantitativ abbilden können. Gemäß den Darstellungen dieses Vorgangs in Abschnitt 3.2, ergeben sich mehrere Partikeleigenschaften deren Verteilungsänderung Fortschritte des Prozesses beschreiben:

- Partikelfeuchte
- Partikelgröße
- Partikeldichte
- Partikelmasse
- Partikelenthalpie

Die Partikelfeuchte würde nur einen kleinen Abschnitt des Gesamtprozesses widerspiegeln und wird demnach nicht explizit berücksichtigt. Zahlreichen Quellen (u.a. Di Blasi (2008), Detournay (2011), Altun u. a. (2004)) ist gleichermaßen zu entnehmen, dass die Partikelgröße bzw. die Verteilung der Partikelgröße des Brennstoffs einen erheblichen Einfluss auf die Kinetik der Konversionsprozesse hat. Dies hat den Hintergrund, dass die Konversion größerer Brennstoffpartikel mehr einer thermischen sowie diffusionsverursachten Hemmung ('thermal thick particle' (Di Blasi (2008))) unterliegt, als die kleiner Partikel, die als thermisch dünn einzuschätzen sind ($Bi < 0,1$). Bis auf die Staubfeuerung trifft die thermisch dicke Charakterisierung auf die meisten Konversionsprozesse von Festbrennstoffen zu, weshalb eine **partikelgrößenabhängige Kinetik** eine höhere Genauigkeit der Prozessbeschreibung verspricht. Neben der Verringerung des Partikelvolumens, welches zur Größencharakterisierung genutzt wird, findet während der Umwandlung auch eine Dichteänderung bis zum Zustand des Kokspartikels statt. Dies erfordert für eine eindeutige Zuordnung aller Individuen im Kollektiv die Berücksichtigung einer weiteren Partikeleigenschaft. Aus messtechnischen Gründen wird jedoch die Partikelmasse anstelle seiner Dichte verwendet, da sie in Anbetracht der bekannten Partikelgröße berechenbar ist. Deshalb werden in Gleichung 2.38 die Partikelmasse und das Partikelvolumen als unabhängige Eigenschaftskordinaten berücksichtigt, womit sich für einen kontinuierlichen Wirbelschichtprozess zur thermochemischen Umsetzung von Biomasse ohne Berücksichtigung von Bruch und Abrieb die **zweidimensionale Populationsbilanzgleichung**

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial m_P}(G_{m_P} \cdot n) - \frac{\partial}{\partial V}(G_{V_P} \cdot n) + \dot{n}_{in} - \dot{n}_{out} \quad (3.65)$$

ergibt. Darin stellt der erste Term der rechten Seite den Einfluss der Massenänderungsrate und der zweite Term den Einfluss der Volumenänderungsrate auf die zweidimensionale Anzahlverteilungsdichte n dar. Die Partikel befinden sich demnach immer in einer Eigenschaftsklasse mit zwei Dimensionen. Jede Klasse als Kombination einer Partikelvolumenklasse und einer Partikelmassenklasse weist zwei Änderungsgeschwindigkeiten, je eine in jede Eigenschaftsrichtung auf, wie Abbildung 3.22 zeigt.

Grundsätzlich spannen die beiden Eigenschaften mit ihrer Anzahlldichte eine Fläche im Raum auf, wobei jeder Kombination von Eigenschaftswerten ($m_i -$

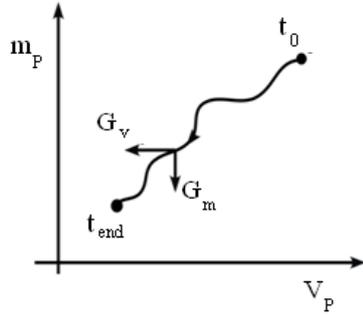


Abbildung 3.22: Schematische Darstellung der Pelletgeschichte in der Masse-Volumenebene

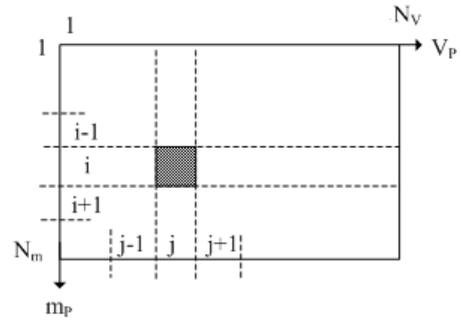


Abbildung 3.23: Eigenschaftsfeld für Brennstoffpartikelklassen zur Diskretisierung

V_j) eine Anzahldichte $n_{i,j}$ zugeordnet werden kann. Als Eigenschaftssystem wird dafür das in Abbildung 3.23 dargestellte Feld etabliert, worin i für die Klasse der Partikelmasse und j für die Klasse des Partikelvolumens stehen. Die maximale Klassenanzahl ist darin für die jeweilige Eigenschaft mit N_m und N_v angegeben. Während der Konversion bewegt sich ein Partikel bzw. dessen Zustand entlang der jeweiligen Eigenschaftskordinaten Masse und Volumen. Nutzt man die Darstellung von Abbildung 3.23, ergibt sich aus Gleichung 3.65 die Integration

$$\begin{aligned}
 \int_{m_{P,i}}^{m_{P,i+1}} \int_{V_{P,j}}^{V_{P,j+1}} \frac{\partial n}{\partial t} dV_P dm_P &= - \int_{m_{P,i}}^{m_{P,i+1}} \int_{V_{P,j}}^{V_{P,j+1}} \frac{\partial}{\partial m_P} (G_m \cdot n) dV_P dm_P \\
 &- \int_{m_{P,i}}^{m_{P,i+1}} \int_{V_{P,j}}^{V_{P,j+1}} \frac{\partial}{\partial V_P} (G_v \cdot n) dV_P dm_P \quad (3.66) \\
 &+ \int_{m_{P,i}}^{m_{P,i+1}} \int_{V_{P,j}}^{V_{P,j+1}} (\dot{N}_{in} - \dot{N}_{out}) dV_P dm_P,
 \end{aligned}$$

welche entsprechend der Diskretisierung in Anhang D.2 für alle

$$i = 1, \dots, N_m \quad (3.67)$$

$$j = 1, \dots, N_v \quad (3.68)$$

durchgeführt, die zweidimensionale Anzahlverteilungsdichte $n_{i,j}$ ergibt.

3.3.2 Wachstumsraten G_m und G_V

Für jede mögliche Klasse [i,j], charakterisiert durch eine Kombination aus Partikelvolumen und Partikelmasse, muss eine Volumenänderungsrate G_V und eine Massenänderungsrate G_m zur Verfügung stehen, um die Konversionsmodellierung aller Partikel von ihrem Ursprungszustand lösen zu können. Die Zustandsänderung findet mit den durch die Änderungsraten definierten Geschwindigkeiten statt. Von einer Klasse [i,j] aus, welche durch das grau unterlegte Feld in Abbildung 3.23 repräsentiert wird, bewegt sich das Partikel in eine der drei möglichen Nachbar-Klassen [i-1, j-1], [i-1, j] oder [i, j-1] je nach dem, wie stark das Wachstum bzw. der Abbau in die jeweilige Richtung ausgeprägt ist. Die Abhängigkeit der Änderungsraten besteht hier nicht nur zu der jeweils betrachteten, sondern auch zur zweiten in der Populationsbilanz berücksichtigten Eigenschaft. Die verwendeten Änderungsraten müssen neben den Eigenschaftsabhängigkeiten auch die Einflüsse der Wirbelschicht mit berücksichtigen. Da das Partikelmodell auf empirische Daten zurückgreift, die bereits andere beeinflussende Bedingungen wie den Prozessmodus (Verbrennung oder Entgasung), die Wirbelzahl, die Sandgröße u.a. beinhalten, sind auch die Änderungsraten von empirischem Charakter und jeweils für entsprechende Simulationsszenarien einsetzbar. Im Fall der thermochemischen Konversion ist die Prozesstemperatur eine sehr einflussreiche externe Größe, weshalb diese Größe als Prozessvariable erhalten bleibt. Damit stellen sich die Eigenschaftsänderungsraten mit

$$G_m = \frac{dm_P}{dt} = f(m_P, V_P, T_{WS}), \quad (3.69)$$

$$G_V = \frac{dV_P}{dt} = f(V_P, m_P, T_{WS}) \quad (3.70)$$

als halbempirische Funktionen von Partikelmasse, Partikelvolumen, Prozesstemperatur dar, wobei zusätzlich zwischen den Änderungsraten für Verbrennung oder pyrolytischer Zersetzung unterschieden werden muss. Zur Bestimmung dieser Funktionen kommt das Schalenmodell aus Abschnitt 3.2.2.2 zum Einsatz, welches anhand der Einzelpartikeluntersuchungen in einer Laborwirbelschicht (siehe Abschnitt 4.4) bezüglich seiner Geschwindigkeitskoeffizienten für die Masse- und Volumenänderung parametrisiert wird. Durch die zeitliche Kopplung der damit erstellten Eigenschaftsverläufe können die beiden Größen in Zusammenhang gebracht und so eine gegenseitige Abhängigkeit der Änderungsraten ermittelt werden, wie es in Abschnitt ?? ausführlich beschrieben wird.

3.3.3 Anzahldichtestrom der Eingangsverteilung

Der Brennstoffeintrag wird in der Populationsbilanzierung als Quellterm verstanden und mit dem Anzahldichtestrom \dot{n}_{in} berücksichtigt. Dieser bein-

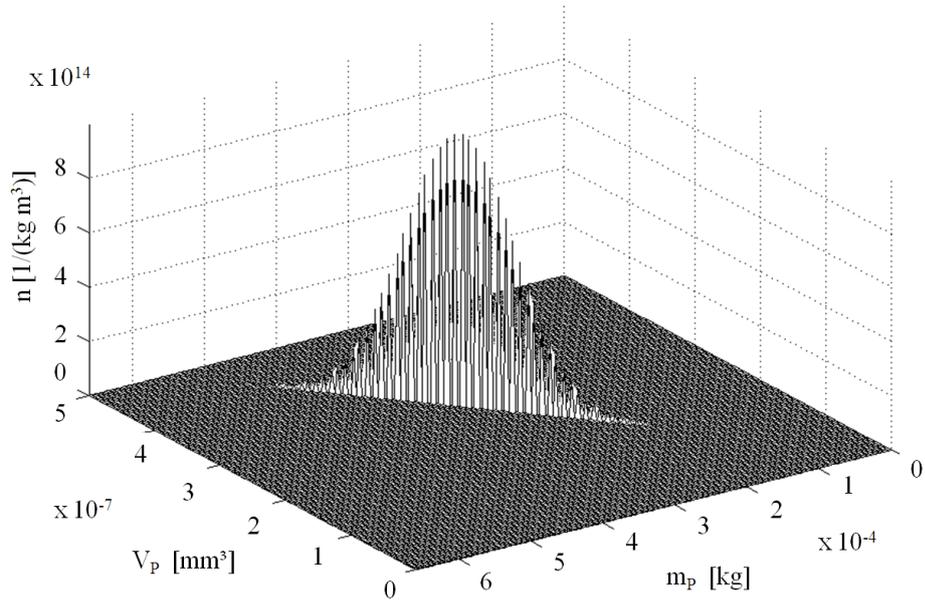


Abbildung 3.24: Qualitative Darstellung einer Eingangsverteilung als Gaußsche Funktion auf einer Geraden konstanter Dichte im Masse-Volumen-Eigenschaftsfeld

hält Informationen zum Brennstoffmassenstrom und dessen zweidimensionale Anzahlverteilungsdichte. Es ist demnach erforderlich, die eindimensionale Partikelgrößenverteilung des Brennstoffs, die entsprechend Abschnitt 4.1 messtechnisch bestimmt wird, für die Verwendung in einer zweidimensionalen Populationsbilanz aufzubereiten, wie es nachfolgend erläutert wird. Die normierte Volumendichteverteilung des Partikeldurchmessers

$$q_{3,d} = \frac{V_j/V_{ges}}{\Delta d_j}, \quad (3.71)$$

die sich durch die Messung ergibt, stellt den Volumenanteil V_j/V_{ges} einer Durchmesserklasse d_j pro Durchmesserklassenbreite Δd_j dar. Die Messwertausgabe basiert auf dem Formmodell der kugeläquivalenten Querschnittsfläche x_{area} , welches angesichts der starken Formunterschiede gewählt wurde und in Abschnitt 4.1 detaillierter erklärt wird. Trotz der Eindimensionalität dieser Verteilung wird die Indizierung des Durchmessers, entsprechend dem zweidimensionalen Ausdruck in Gleichung 3.68 nach der Eigenschaft des Volumens mit j vorgenommen, da das Volumen aus dem Durchmesser berechnet wird. Unter der Festlegung gleicher Klassenanzahl und eines darin jeweils konstanten Volumenanteils wird mit

$$q_{3,v} = \frac{q_{3,d}\Delta d_j}{\Delta V_j} \quad (3.72)$$

in eine volumenklassenbezogene Verteilung umgerechnet. Aus dem Volumen eines Partikels der Klasse j $V_{P,j}$ und der Anzahl der Partikel in dieser Klasse N_j kann das Gesamtvolumen einer Klasse

$$V_j = N_j \cdot V_{P,j} \quad (3.73)$$

ausgedrückt werden. Unter Verwendung der Gleichungen 3.71, 3.72 und 3.73 wird mit

$$N_j = \frac{q_{3,V} \Delta V_j V_{ges}}{V_{P,j}} \quad (3.74)$$

die Partikelanzahl der Volumenklasse N_j berechnet. Mit dem Ziel einen zweidimensionalen Ausdruck für die Anzahldichte $n_{in,i,j}$ zu erhalten, wird diese Partikelanzahl einer Volumenklasse j mit

$$n_{in,i,j} = \frac{N_j}{\Delta m \Delta V} \quad (3.75)$$

auf eine Masse-Volumen-Klasse $[i,j]$ bezogen. Dabei sei vorausgesetzt, dass die Klassen einer Eigenschaft äquidistant sind und deshalb nachfolgend nicht weiter indiziert werden. Wird Gleichung 3.74 mit der Biomassendichte ρ_{BM} erweitert, wodurch gemäß $m_{BM} = V_{BM} \cdot \rho_{BM}$ Gesamt- sowie Partikelvolumen in entsprechende Massen umgerechnet werden, und in Gleichung 3.75 eingesetzt, ergibt sich

$$n_{in,i,j} = \frac{q_{3,V} m_{ges} \Delta V}{m_{P,i}} \cdot \frac{1}{\Delta m \Delta V} \quad (3.76)$$

$$= \frac{q_{3,V} m_{ges}}{m_{P,i} \Delta m}. \quad (3.77)$$

In Abbildung 3.24 ist eine solche eindimensionale Verteilung im zweidimensionalen Eigenschaftsraum $n(m, V)$ qualitativ dargestellt. Als Kontinuum betrachtet, wie es für die Populationsbilanzierung eines kontinuierlichen Prozesses notwendig ist, ergibt sich durch die Verwendung des Massenstroms \dot{m}_{Br} anstelle einer Gesamtmasse m_{ges} für den Brennstoff die Formulierung

$$\dot{n}_{in} = \frac{q_{3,V} \dot{m}_{Br}}{m_{P,i} \Delta m}, \quad (3.78)$$

die die Verbindung zum Brennstoffmassenstrom als Prozessparameter herstellt. In den Lösungsalgorithmus muss die gemessene Eingangsverteilung, bestehend aus diskreten Werten, als eine stetige Funktion eingehen, um die Klassenbreite der jeweils gewählten Diskretisierungsschärfe verwenden zu können. Dafür werden die diskreten Werte der $q_{3,d}$ -Verteilung einer bimodalen Gaußverteilung angepasst und so die Parameter für eine Funktion ermittelt, die im Berechnungsprogramm hinterlegt wird. Ein Vergleich der gemessenen und der zur Simulation angepassten Partikelgrößenverteilung ist dem Validierungsdiagramm in Abbildung 7.11 in Abschnitt 7.2.2 zu entnehmen.

3.3.4 Austragsfunktion

Der in der Populationsbilanz (Gleichung 3.65) mit \dot{n}_{out} bezeichnete Austragssterm quantifiziert die Partikel, die das System verlassen. Da kein direkter Abzug aus dem Wirbelbett genutzt wird um Material aus dem Reaktor zu befördern, liegt ausschließlich Austrag durch den Gasstrom vor, der durch die Eigenschaft der Partikel bestimmt wird. Die Sinkgeschwindigkeit ist dabei das ausschlaggebende Kriterium. Bei Unterschreitung der Gasgeschwindigkeit im Freiraum ($u_{s,P} < u_{g,FR}$) werden die Partikel mit dem Gasstrom mitgerissen. Auch hier gilt die Gegebenheit, dass Partikel unterschiedlicher Dichte vorliegen und somit neben dem Durchmesser auch die Masse berücksichtigt werden muss. Mit

$$u_{s,P} = \frac{m_P g}{3\pi\eta_g(6V_P/\pi)^{1/3}} \quad (3.79)$$

kann aus dem Partikelzustand (V_P und m_P) die stationäre Sinkgeschwindigkeit berechnet werden, wobei der Auftrieb im Zähler vernachlässigt wird. Es ist für die Population $n_{i,j}$ eine Trennfunktion E einzuführen, deren Funktionswert zwischen 1 und 0 liegt. Dabei beschreibt der Zustand $E = 1$ die Austragung. Um numerische Fehler zu verringern, wird eine lineare Funktion um den Austragspunkt verwendet, statt der numerisch ungünstigen Sprungfunktion. Es wird

$$E = \begin{cases} 0 & u_{s,P} > u_{g,FR} + \Delta u \\ 1 - \frac{u_{s,P} - (u_{g,FR} - \Delta u)}{2\Delta u} & u_{g,FR} - \Delta u < u_{s,P} < u_{g,FR} + \Delta u \\ 1 & u_{s,P} < u_{g,FR} - \Delta u \end{cases} \quad (3.80)$$

definiert, wodurch sich qualitativ eine in Abbildung 3.25 dargestellte zweidimensionale Trennfunktion ergibt. Es gilt für die vom Austrag betroffene Verteilung

$$n_{i,j,out} = E \cdot n_{i,j}, \quad (3.81)$$

die auf den zu berechnenden Zeitintervall bezogen $\dot{n}_{i,j,out}$ ergibt.

3.3.5 Momentenberechnung für das Partikelkollektiv des Brennstoffs

In der Prozessmodellierung soll das Populationsbilanzmodell für den Brennstoff mit der Modellierung der Wirbelschicht gekoppelt werden. Für die Berechnung der freigesetzten Reaktionswärme $\dot{H}_{Br,rea}$ und der entstehenden Gasmassen der Komponenten $m_{g,i}$ wird der Massenverlust an Brennstoff im Wirbelbett herangezogen. Dieser ist mit der Änderung des massenbezogenen Momentes der Brennstoffpartikel-Verteilung gleichzusetzen. Das eins-nullte Moment $\mu_{1,0}$ steht für die im Bett vorhandene Brennstoffmasse und wird

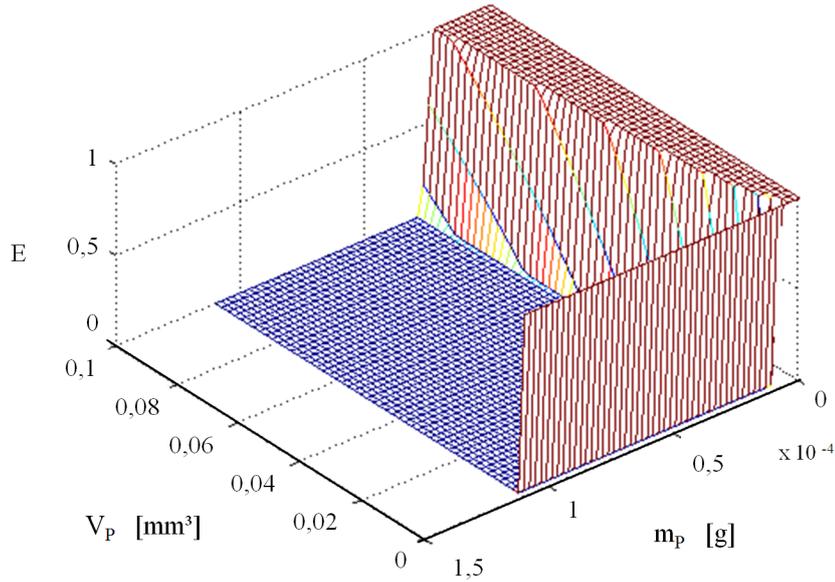


Abbildung 3.25: Grafische Darstellung der zweidimensionalen Trennfunktion E anhand eines relevanten Ausschnittes des Masse-Volumen-Eigenschaftsfelds für $u_{g,FR} = 0,24 \text{ m/s}$ und $\Delta u = 0,005 \text{ m/s}$

durch die Aufsummierung der Anzahldichte über alle Volumenklassen entsprechend der allgemeinen Definition zweidimensionaler Momente in Gleichung 2.41

$$\mu_{1,0}(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty m_{P,i} n_{i,j} dm dV \quad (3.82)$$

berechnet. In diskreter Form betrachtet ergibt sich

$$\mu_{1,0} = \sum_{i=1}^{N_m} m_{P,i} \left(\sum_{j=1}^{N_V} n_{i,j} \Delta m \Delta V \right). \quad (3.83)$$

Aufgrund der Berechnung der Partikelanzahl in einer Klasse $N_{i,j}$, die durch die Eliminierung der Klassenbreiten als Bezugsgrößen mit

$$N_{i,j} = n_{i,j} \Delta m \Delta V \quad (3.84)$$

durchgeführt wird, kann im inneren Schritt von Gleichung 3.83 von einer Summe der Partikelanzahl über alle Volumenklassen j für jeweils eine Massenklasse i gesprochen werden. Diese Partikelanzahl N_i wird zunächst mit der jeweiligen Klassenmitte $m_{P,i}$ multipliziert um die Gesamtmasse der Klasse i zu ermitteln, woraus sich über i aufaddiert die Gesamtmasse der Partikel ergibt. Für die Abschätzung von Austragsverlusten wird diese Vorgehensweise ebenfalls angewendet.

Für die Beurteilung der zeitlichen Änderungen der Population während der Prozesssimulation wird außerdem einerseits das volumenbezogene Moment $\mu_{0,1}$, berechenbar als die Aufsummierung aller Partikelvolumina mit

$$\mu_{0,1} = \int_0^\infty \int_0^\infty V_{P,j} n_{i,j} dm dV \quad (3.85)$$

bzw.

$$\mu_{0,1} = \sum_{j=1}^{N_V} V_{P,j} \cdot \left(\sum_{i=1}^{N_m} n_{i,j} \Delta m \Delta V \right), \quad (3.86)$$

benötigt. Andererseits ist die Gesamtanzahl N an Brennstoffpartikeln, definiert nach

$$\mu_{0,0} = \int_0^\infty \int_0^\infty n_{i,j} dm dV \quad (3.87)$$

bzw.

$$\mu_{0,0} = \sum_{i=1}^{N_m} \left(\sum_{j=1}^{N_V} n_{i,j} \Delta m \Delta V \right) \quad (3.88)$$

von Interesse.

3.3.6 Eindimensionale Populationsbilanz für Koksabbrand

Setzt man eine konsekutive Abfolge der Teilschritte voraus, ist es möglich, die Eigenschaftsänderung für die Teilschritte getrennt zu definieren. Im folgenden Abschnitt soll dies für Koksverbrennung demonstriert werden.

Für die reine Koksverbrennung lässt sich die Populationsbilanzgleichung auf ein eindimensionales Problem zusammenfassen, weil hierbei keine Dichteänderung mehr stattfindet und somit Partikelmasse und Partikelgröße keine unabhängigen Koordinaten darstellen. Abbildung 3.26 verdeutlicht diesen Sonderfall.

Es werden dafür folgende Bedingungen festgelegt:

- ausschließlich Koksreaktion,
- keine Ascheschichtbildung,
- Kugelform der Brennstoffpartikel,
- Abrieb und Bruch vernachlässigbar.

Die allgemeine Populationsbilanzgleichung vereinfacht sich damit auf den Ausdruck

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d(G_d \cdot n)}{dd_P} + \dot{n}_{in} + \dot{n}_{out}. \quad (3.89)$$

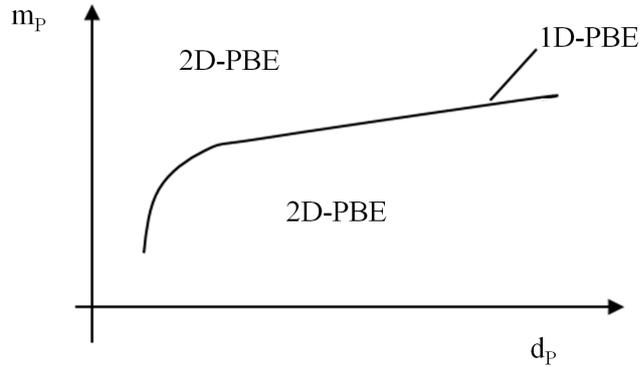


Abbildung 3.26: Abhängigkeit der Koordinaten m_P und d_P für die Koksverbrennung als Sonderfall

Die Schrumpfung der Kokspartikel, deren Rate mit

$$G_d = \frac{dd_P}{dt} \quad (3.90)$$

beschrieben wird, ist ausschließlich durch die Reaktion des Feststoffs mit Sauerstoff verursacht.

Ersetzt man darin den Durchmesser eines Kokspartikels anhand der Definition

$$d_P = \left(m_P \frac{6}{\pi \rho_K} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.91)$$

für sphärische Partikel mit konstanter Koksichte ρ_K und leitet den Ausdruck nach der Zeit ab, ergibt sich die partikelmassenabhängige Schrumpfrate

$$G_d = \frac{d}{dt} \left(\frac{6}{\rho_K \pi} m_P \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{3} \left(\frac{6}{\rho_K \pi} m_P \right)^{-\frac{2}{3}} \frac{6}{\rho_K \pi} \frac{dm_P}{dt}, \quad (3.92)$$

mit der es möglich ist, den in Gleichung 3.38 definierten Massenverlust für Oxidation

$$\frac{dm_P}{dt} = -k_{m,Oxi} \cdot m_P(t) \quad (3.93)$$

anzusetzen. Eine Berücksichtigung der entstehenden Asche findet nicht statt, da sie in der Wirbelschicht einem starken Abriebeffekt unterliegt und vernachlässigt werden kann. Der verwendete Geschwindigkeitskoeffizient $k_{m,Oxi}$ steht auch hier für einen effektiven Faktor, der sich aus den verschiedenen Transporteinflüssen ableitet. Es wird auf eine entsprechende Herleitung, wie sie bei Tepper (2005) gezeigt wird, verzichtet, da ein von Borghardt (1996)

Tabelle 3.5: Simulationsparameter für die Verweilzeitberechnung und die eindimensionale Populationsbilanz

Parameter	Simulationswert	Einheit
$k_{m,Oxi}$ ¹	0.009	1/s
$d_{P,0}$	0,1 - 1	mm
d_{crit}	0,1	mm
1: aus Borghardt (1996)		

für Kokse ermittelter Wert für eine beispielhafte Berechnung verwendet wird.

Mit dieser Definition des Massenverlustes resultiert aus Gleichung 3.92 unter Verwendung der Definition des Durchmessers (siehe Gleichung 3.91) die Schrumpfrate

$$G_d = \frac{dd_P}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot k_{m,Oxi} \cdot d_P, \quad (3.94)$$

womit sich der zeitliche Verlauf des Partikeldurchmessers mit

$$d_P(t) = d_{P,0} \cdot \exp\left(-\frac{k_{m,Oxi}}{3} \cdot t\right) \quad (3.95)$$

berechnen lässt. Unter Berücksichtigung eines Austragskriteriums kann der Austragsdurchmesser d_{crit} abgeleitet und mit

$$d_{crit} = d_{P,0} \cdot \exp\left(-\frac{k_{m,Oxi}}{3} \cdot \tilde{\tau}\right) \quad (3.96)$$

in Abhängigkeit vom Ausgangsdurchmesser ausgedrückt werden. Darin entspricht $\tilde{\tau}$ der maximalen Verweilzeit des Partikels, die die Zeitspanne bis zum Erreichen der Austragsgröße demnach mit

$$\tilde{\tau} = \ln\left(\frac{d_{crit}}{d_{P,0}}\right) \cdot \frac{3}{k_{m,Oxi}} \quad (3.97)$$

quantifiziert. Mit den in Tabelle 3.5 angegebenen Simulationsparametern ergibt sich mit einem vorgegebenen kritischen Durchmesser d_{crit} der in Abbildung 3.27 gezeigte Verlauf für den Durchmesser eines Partikels bezogen auf den Austragsdurchmesser über der relativen Verweilzeit $\tau/\tilde{\tau}$.

Für einen verteilten Partikeleintragsdurchmesser ergibt sich dementsprechend eine verteilte Verweilzeit. Dies ist der Grafik in Abbildung 3.28 zu entnehmen, worin die maximale Verweilzeit $\tilde{\tau}$ über dem Verhältnis des Anfangsdurchmessers zum Austragsdurchmesser $d_{P,0}/d_{crit}$ aufgetragen ist. Es ist zu beobachten, dass mit steigenden Anfangsdurchmessern die maximale Verweilzeit größer, deren Anstieg jedoch immer kleiner wird. Dies ist der Proportionalität $d_P \sim m_P^{1/3}$ und der verwendeten massebezogenen Kinetik geschuldet.

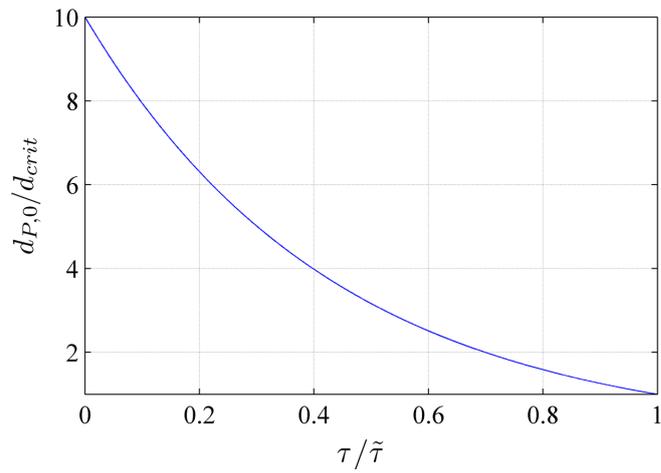


Abbildung 3.27: Dimensionslose Größenänderung eines Partikels mit der relativen Verweilzeit im Reaktor

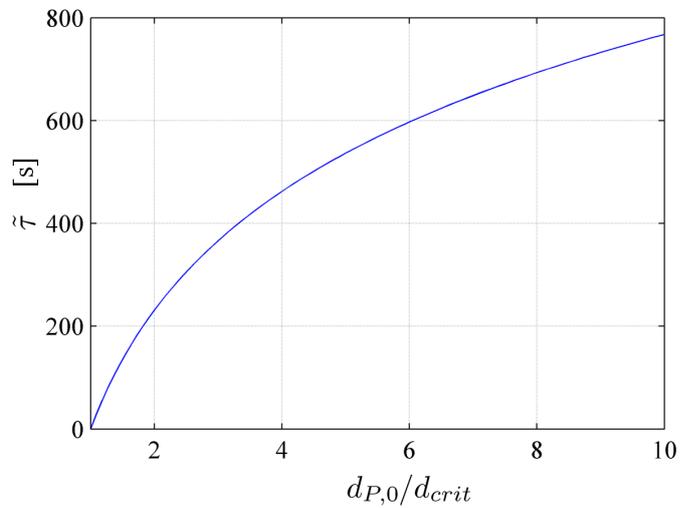


Abbildung 3.28: Verweilzeitverteilung über dem Verhältnis des Anfangsdurchmessers zum Austragsdurchmesser

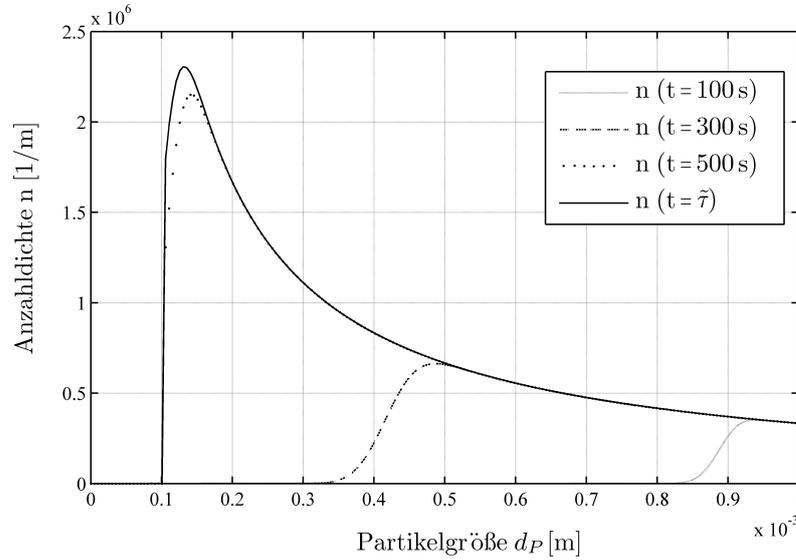


Abbildung 3.29: Anzahldichteverteilung für unterschiedliche Prozesslaufzeiten für einen konstanten Partikeleintragsdurchmesser $d_{P,0} = 1 \text{ mm}$ und festgelegtem Austragsdurchmesser $d_{crit} = 0,1 \text{ mm}$

Mit einer eindimensionalen Populationsbilanzierung ergibt sich unter der Verwendung der partikelgrößenabhängigen Schrumpfrate G_d (siehe Gleichung 3.94), einem monodispersen Eintragsstrom und einem festgelegten kritischen Durchmesser für den Austrag die in Abbildung 3.29 gezeigte zeitliche Veränderung der Anzahldichteverteilung.

Es ist zu beobachten, dass, wie bereits in Abschnitt 2.5.2 erläutert, die Standardabweichung der Verteilung durch die Proportionalität $G_d \sim d_P$ kleiner wird, was sich in einer schmaleren Verteilung widerspiegelt. Nach einer Laufzeit, die der maximalen Verweilzeit entspricht, stellt sich das stationäre Profil für die Verteilung ein. Dieses lässt sich entsprechend

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (3.98)$$

mit

$$0 = \frac{d(G_d \cdot n)}{dd_P} + \dot{n}_{in} + \dot{n}_{out}. \quad (3.99)$$

berechnen. Dieser Ausdruck ist analytisch lösbar und beschreibt mit seiner Lösung $n(d_P)$ den Gleichgewichtszustand der Population nach einer Prozesszeit $t > \tilde{\tau}$ der größten beteiligten Partikel.

3.4 Wirbelschichtmodell

In diesem Abschnitt wird das angewendete Prozessmodell beschrieben, welches die Makroebene der Gesamtmodellierung darstellt. Zunächst werden Annahmen und Festlegungen für das Prozessmodell getroffen. Dann werden Massen- und Energiebilanzen für die beteiligten Medien erstellt und deren Lösungsansätze erläutert. Darin finden sich die Kopplungsterme zur Integration des Populationsbilanzmodells und des Reaktionsmodells wieder. Anschließend macht eine Parameterstudie anhand des stationären Modells die Einflüsse verschiedener Prozessparameter deutlich. Zuletzt wird die rechen-technische Umsetzung des Modells vorgestellt.

3.4.1 Modellannahmen

Für die Modellierung der im Wirbelbett stattfindenden thermochemischen Konversion findet das für andere Prozesse in diesem Apparatetyp etablierte Konzept des idealen Rührkessels (CSTR) Anwendung. Das Reaktormodell geht von einem ideal durchmischten System aus, in dem keine lokalen Gradienten für die Betttemperatur oder Gaskonzentrationen auftreten. Die starke stochastische Partikelbewegung im Wirbelbett erlaubt diese Annahme. Die weiteren für das vorliegende Modell angesetzten Annahmen und Randbedingungen sind nachfolgend aufgelistet:

- **Drei-Phasen-Bilanzierung für Wirbelbett**
Das Reaktionssystem besteht phänomenologisch aus drei relevanten Phasen. Das Gas ist dabei als die kontinuierliche Phase des Systems zu betrachten. Das inerte Bettmaterial in Form von Quarzsand und der Brennstoff liegen in disperser Form vor und stellen damit die zwei Bestandteile der festen Phase dar. Jedoch besteht zwischen diesen keinerlei Austausch, da der Partikelabbau des Brennstoffs über die Populationsbilanz berechnet wird, die bereits alle Einflüsse des Bettmaterials enthält. Die Gasphase gibt die dafür erforderliche Umsatztemperatur vor.
- **Vernachlässigung Blasenbildung**
Auf das für die Wirbelschicht etablierte Blasen-Suspensions-Modell (z.B. in Burgschweiger (2000)) wird verzichtet, da die partikelorientierte Modellierung der Konversion im Fokus dieser Arbeit steht.
- **Ideale Brennstoffverteilung im Bett**
Aus Gründen der Vereinfachung wird auch für die Brennstoffphase, so wie für die Gas- und die Sandphase, trotz der Konzentration am Brennstoff-eintragsstutzen und einer anzunehmenden Segregation an der Bett-oberfläche ebenfalls eine ideale Durchmischung angenommen. Damit handelt es sich für die Reaktionszone um ein null-dimensionales Modell.

- **Verweilzeiten der Komponenten**
Die Aufenthaltsdauer der Brennstoffpartikel ergibt sich durch die Konversionszeit bis die Partikel Austragseigenschaften haben (siehe Abschnitt 3.3.4). Für das Inertmaterial ist eine unbegrenzte Verweilzeit anzunehmen. Die Verweilzeit der Gaskomponenten entspricht der des inerten Stickstoffs, da dieser den Hauptbestandteil des Trägerstroms durch den Apparat darstellt.
- **Wärmeaustausch ausschließlich in Reaktionszone**
Der Wärmeaustausch zwischen Wirbelbett und Apparatewand wird ausschließlich für die Reaktionszone des Wirbelbetts betrachtet. Dafür ist die Betthöhe (siehe Anhang B) ausschlaggebend. Es werden Strahlung, Partikel- und Gaskonvektion berücksichtigt.
- **Keine Modellierung für Freiraumreaktionen**
Alle Reaktionen des Verbrennungsprozesses finden vollständig im Wirbelbett statt. Deshalb wird auf eine Prozessmodellierung im Freiraum verzichtet.
- **Verdampfung der Brennstofffeuchtigkeit am Eintrag**
Das im Brennstoff enthaltene Wasser wird aus Gründen der Vereinfachung im Eingangsmassenstrom der Gaskomponente Wasserdampf mitberücksichtigt. Die entsprechende Verdampfungsenthalpie wird mit Eintritt des Brennstoffs in das System direkt dem Gas entzogen.
- **Indizierung der Gaskomponenten**
Für die Modellierung der Gasphase werden die beteiligten Komponenten des getrennt voneinander bilanziert. Um bei gleich bleibender mathematischen Beschreibung verallgemeinern zu können, wird eine Indizierung mit $i = 1, \dots, 4$ vorgenommen, wobei Sauerstoff (1), Stickstoff (2), Wasserdampf (3) und Kohlenstoffdioxid (4) berücksichtigt werden.

3.4.2 Dynamische Massen- und Energiebilanzen

Für eine dynamische Modellierung werden zunächst entsprechend den in Abbildung 3.30 dargestellten Enthalpie- und Massenströmen die differentiellen Modellgleichungen aufgestellt. Die Akkumulationsterme auf der linken Seite dieser Bilanzgleichungen, die die zeitliche Änderung der betrachteten Prozessgröße darstellen, spiegeln dabei die Dynamik des Systems wider. Anschließend werden die Einbindung der Populationsbilanz erläutert und alle einfließenden Ströme definiert.

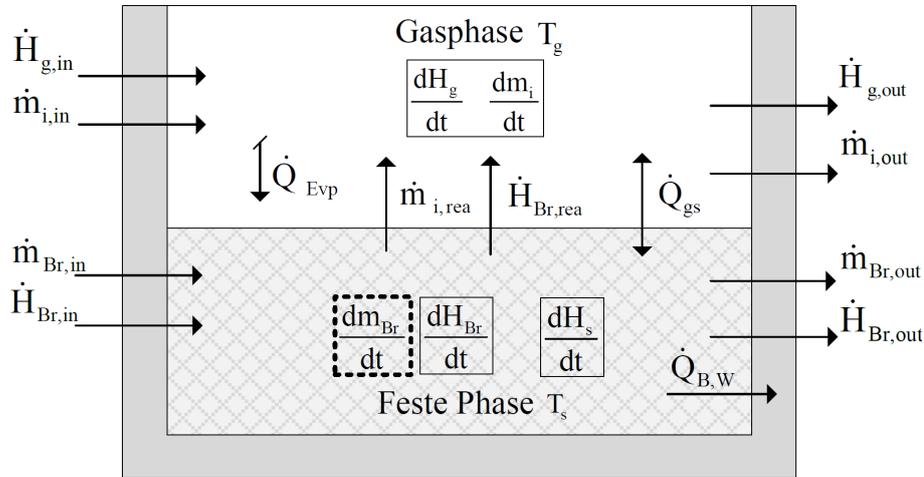


Abbildung 3.30: Schema zur dynamischen Modellierung von Stoff- und Enthalpieströmen

3.4.2.1 Differentielle Modellgleichungen

Bilanzgleichungen Gasphase: Die Massenbilanzierung für die einzelnen Gaskomponenten des Systems gilt mit $i = \{1, \dots, 4\}$ für alle Spezies der Gasphase entsprechend

$$\frac{dm_i}{dt} = \dot{m}_{i,in} - \dot{m}_{i,out} + \dot{m}_{i,rea}. \quad (3.100)$$

Der Ausdruck ist angelehnt an Gleichung 2.25 und berücksichtigt dementsprechend die jeweiligen Flüsse über die Systemgrenze und die Quell- bzw. Senkterme, die in diesem Fall die Reaktion abbilden.

Für die energetische Bilanzierung der Gasphase lässt sich entsprechend der Abbildung

$$\frac{dH_g}{dt} = \dot{H}_{g,in} - \dot{H}_{g,out} + \dot{H}_{Br,rea} - \dot{Q}_{gs} - \dot{Q}_{Evp} \quad (3.101)$$

definieren. Die Enthalpie des Gases im System ändert sich zeitlich demnach mit den Eingangs-, Austritts- und Reaktionsenthalpieströmen, dem Wärmeaustausch zwischen Bettmaterial und Gas \dot{Q}_{gs} und der Verdampfungsenthalpie der Brennstofffeuchte \dot{Q}_{Evp} .

Bilanzgleichungen feste Phase: Für die feste Phase ist einerseits der Sand als Inertmaterial zu betrachten, der im Reaktor unverändert bleibt, weshalb auf eine Massenbilanzierung verzichtet wird. Da eine Reaktionsbeteiligung ausgeschlossen werden kann, ändert sich dessen Enthalpie mit

$$\frac{dH_s}{dt} = \dot{Q}_{gs} - \dot{Q}_{B,W}, \quad (3.102)$$

nur durch den Wärmeaustausch mit dem Gas und dem Verlustwärmestrom an die Wand.

Andererseits ist der Brennstoff der festen Phase zuzuordnen, dessen Massenänderung mit

$$\frac{dm_{Br}}{dt} = \dot{m}_{Br,in} - \sum_{i=1}^4 \dot{m}_{i,rea} - \dot{m}_{Br,out} \quad (3.103)$$

beschrieben werden kann. Dabei wird die Massenänderung durch Reaktion anhand der Summe der dabei entstehenden Gasmassen ausgedrückt.

In der energetischen Bilanzierung des Brennstoffs

$$\frac{dH_{Br}}{dt} = \dot{H}_{Br,in} - \dot{H}_{Br,rea} - \dot{H}_{Br,out} \quad (3.104)$$

werden die Energie der eintretenden und austretenden Feststoffströme, sowie der durch die Verbrennungsreaktion frei werdende Enthalpiestrom berücksichtigt, der hier als Senkterm zu verstehen und für die Enthalpieänderung der Gasphase als Quellterm von Bedeutung ist.

Zur Lösung dieser Bilanzgleichungen werden die eingehenden Stoff- und Enthalpieströme nachfolgend definiert, wofür zunächst die Kopplung der Populationsbilanzierung an das Prozessmodell erläutert wird.

3.4.2.2 Kopplung mit Populationsbilanzmodell

Die Bilanzierung des partikulären Brennstoffs in Gleichung 3.103 und die eingehenden **Massenströme des Brennstoffs** bieten die nötigen Kopplungsgrößen für die Integration des PBM. Hier fließen Ergebnisse der partikelbasierten Umsatzmodellierung, wie in Abschnitt 3.3 vorweggenommen, ein.

Der Brennstoffmassenstrom $\dot{m}_{Br,in}$ wird als Eingangsgröße der Populationsbilanzierung zur Verfügung gestellt, sodass die Berechnung der Anzahldichteverteilung des Eingangstromes \dot{n}_{in} möglich ist, wie in Abschnitt 3.3.3 dargestellt. Als ein Ergebnis der Populationsbilanzierung wird die Änderung der Brennstoffmasse im Bett in Form von $d\mu_{1,0}/dt$ zurückgegeben und entspricht damit der in Abbildung 3.30 gekennzeichneten Massenänderung dm_{Br}/dt . Auch der Austragsmassenstrom wird aus der kontinuierlichen Populationsbilanz über eine massenbezogene Momentenberechnung quantifiziert. Dafür wird der entsprechenden Gleichung 3.83 der berechnete Austragsstrom der Anzahldichteverteilung $\dot{n}_{i,j,out}$ zu Grunde gelegt, womit sich

$$\dot{m}_{Br,out} = \dot{\mu}_{1,0,out} \quad (3.105)$$

ergibt.

Das eigentliche Kopplungsglied der Modelle stellt der umgesetzte Brennstoff dar. Es wird dafür vorausgesetzt, dass der Brennstoff vollständig und ausschließlich in die vier berücksichtigten Komponenten umgewandelt wird und somit

$$\sum_{i=1}^4 \dot{m}_{i,rea} = \dot{m}_{Br,rea} \quad (3.106)$$

gilt. Die Massenbilanz des Brennstoffs nach Gleichung 3.103 kann so mit Ergebnissen aus der Populationsbilanz nach dem erforderlichen Umsatzmassenstrom für die Reaktion

$$\dot{m}_{Br,rea} = \dot{m}_{Br,in} - \frac{d\mu_{1,0}}{dt} - \dot{\mu}_{1,0,out} \quad (3.107)$$

umgestellt werden. Dieser ist von großer Bedeutung, da er sowohl für die Definition des durch Reaktion freiwerdenden Enthalpiestromes $\dot{H}_{Br,rea}$ (siehe Gleichung 3.110) als auch für die Berechnung der Reaktionsmassenströme $\dot{m}_{i,rea}$ der Gaskomponenten (siehe Gleichung 3.118) ausschlaggebend ist, wie im anschließenden Abschnitt 3.4.2.3 dargelegt wird.

3.4.2.3 Definition der Stoff- und Enthalpieströme

Zur Integration des PBM war der Brennstoff bereits Gegenstand der Betrachtung, weshalb zunächst die erforderlichen Ströme zur Bilanzierung der Brennstoffphase vervollständigt werden sollen. Neben dem Umsatz- und dem Austragsmassenstrom ist laut der dynamischen Bilanzgleichung 3.103 noch der **Eingangsmassenstrom des Brennstoffs** erforderlich. Da in das Gesamtmodell der Massenstrom des feuchten Brennstoffs $\dot{m}_{Br,f}$ als Prozessparameter eingeht, wird der trockene Brennstoffmassenstrom $\dot{m}_{Br,in}$ unter Verwendung der Brennstofffeuchte mit

$$\dot{m}_{Br,in} = \dot{m}_{Br,f} \cdot (1 - x_{Br}) \quad (3.108)$$

berechnet. Für die **Enthalpieströme des Brennstoffs** werden nachfolgend die in Abbildung 3.30 dargestellten Einflussgrößen definiert. Der Eingangstrom beinhaltet mit

$$\dot{H}_{Br,in} = \dot{m}_{Br,in} \cdot (H_{u,BM} + c_{p,BM} \cdot T_{Br,in}) \quad (3.109)$$

die chemische Energie und die Enthalpie des eingebrachten Brennstoffs. Für die Definition des Reaktionsenthalpiestromes, der sich unter Verwendung des populationsdynamisch bestimmten Reaktionsmassenstromes $\dot{m}_{Br,rea}$ und des Heizwertes der umgesetzten Biomasse zu

$$\dot{H}_{Br,rea} = \dot{m}_{Br,rea} \cdot H_{u,BM} \quad (3.110)$$

ergibt, wird vorausgesetzt, dass die freiwerdende Energie sich gleichmäßig auf den Massenverlust verteilt.

Die Enthalpie des Brennstoffaustragsstromes, d.h. der Energieverlust durch nicht umgesetzten, ausgetragenen Brennstoff wird mit

$$\dot{H}_{Br,out} = \dot{m}_{Br,out} \cdot (H_{u,BM} + c_{p,BM} \cdot T_{Br,out}) \quad (3.111)$$

über den Energie- und Enthalpieinhalt des entsprechenden Massenstromes berechnet. Die Brennstoffaustragstemperatur kann dafür gleich der Gastemperatur angenommen werden.

Die Gasphase setzt sich aus den vier Komponenten Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid zusammen, weshalb die **Massenströme der Gasphase** jeweils einzeln bilanziert werden. Als Eintrittsgasmassenstrom des realen Prozesses ist die feuchte Primärluft $\dot{m}_{PL,f}$ zu berücksichtigen, die Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf enthält. Nach Abzug der Luftfeuchtigkeit, die mit X_{PL} als Beladung bekannt ist, lässt sich der trockene Luftmassenstrom

$$\dot{m}_{PL} = \frac{\dot{m}_{PL,f}}{(1 + X_{PL})} \quad (3.112)$$

mithilfe seiner Massenanteile $x_{i,PL}$, die für Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid gleich null sind, auf die Eintrittsmassenströme der Komponenten $i = \{1; 2\}$ mit

$$\dot{m}_{i,in} = x_{i,PL} \cdot \dot{m}_{PL} \quad (3.113)$$

aufteilen. Für Wasserdampf (3) wird eine gesonderte Betrachtung durchgeführt, da zusätzlich die Feuchtigkeit des Brennstoffs durch sofortige Verdampfung in die Gasphase übergeht und sich der Eintrittsmassenstrom für Wasserdampf entsprechend

$$\dot{m}_{3,in} = \dot{m}_{PL} \cdot X_{PL} + \dot{m}_{Br,f} \cdot x_{Br} \quad (3.114)$$

aus Luft- und Brennstofffeuchte zusammensetzt. Da in keiner Form Kohlenstoffdioxid (4) in das System eingebracht wird, ist

$$\dot{m}_{4,in} = 0 \quad (3.115)$$

zu setzen.

Die Austrittsmassenströme der Gaskomponenten werden mit berechneten momentanen Massen der jeweiligen Spezies im Reaktor und der Verweilzeit des Gases τ_g nach

$$\dot{m}_{i,out} = \frac{m_i}{\tau_g} \quad (3.116)$$

berechnet. Die Verweilzeit der Gasphase τ_g wird dafür der des Stickstoffs (2) gleichgesetzt, da dieser an keinerlei Umwandlungsprozessen beteiligt ist und als Trägergasstrom fungiert. Daher ist die Verweilzeit des Gases mit

$$\tau_g = \frac{m_2}{\dot{m}_2} \quad (3.117)$$

zu definieren.

Die bei der Reaktion freiwerdenden Stoffströme hängen direkt von der berechneten umgesetzten Brennstoffmasse $\dot{m}_{Br,rea}$ ab. Unter Nutzung der molaren Massen \tilde{M}_i der Gaskomponenten und mit den in Tabelle 3.1 generierten stöchiometrischen Faktoren ν_i lassen sich so die Reaktionsmassenströme $\dot{m}_{i,rea}$ für $i = \{1; \dots; 4\}$ anhand

$$\dot{m}_{i,rea} = \dot{m}_{Br,rea} \cdot \nu_i \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}_{BM}} \quad (3.118)$$

berechnen. Durch Addieren derer wird der Gesamtmassenstrom des Rauchgases nach

$$\dot{m}_{g,out} = \sum_{i=1}^4 \dot{m}_{i,out} \quad (3.119)$$

bestimmt.

Die **Enthalpieströme der Gasphase** werden anhand der zuvor berechneten Massenströmen angegeben. Die Gaseintrittsenthalpie umfasst mit

$$\dot{H}_{g,in} = (c_{p,L} + X_{PL} \cdot c_{p,3}) \cdot \dot{m}_{PL} \cdot T_{g,in} \quad (3.120)$$

die durch den feuchten Primärluftmassenstrom eingebrachte Energie. Die Enthalpie der im Gaseintrittsmassenstrom berücksichtigten Brennstofffeuchte wird hierbei vernachlässigt.

Die Enthalpie des austretenden Produktgasstromes ist die Summe der Enthalpieströme aller enthaltenen Komponenten bei der Rauchgastemperatur T_g und kann demnach mit

$$\dot{H}_{g,out} = \sum_{i=1}^4 c_{p,i} \cdot \dot{m}_{i,out} \cdot T_g \quad (3.121)$$

ausgedrückt werden. Die Energiebilanz in Gleichung 3.101 beinhaltet außerdem den Senkterm \dot{Q}_{Evap} , welcher mit der Definition

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{Evap} = & \dot{m}_{Br} \cdot x_{H_2O,Br} \cdot (c_{p,H_2O}(T_{Evap} - T_U) \\ & + \Delta H_{Evap} + c_{p,3}(T_g - T_{Evap})) \end{aligned} \quad (3.122)$$

die Aufheizung und Verdampfung des Brennstoffwassers abbildet.

Zur Beschreibung des **Wärmeaustauschs der Sandphase** werden, da stofflich weder Zu- noch Abfluss stattfindet, nur der Wärmeaustausch mit

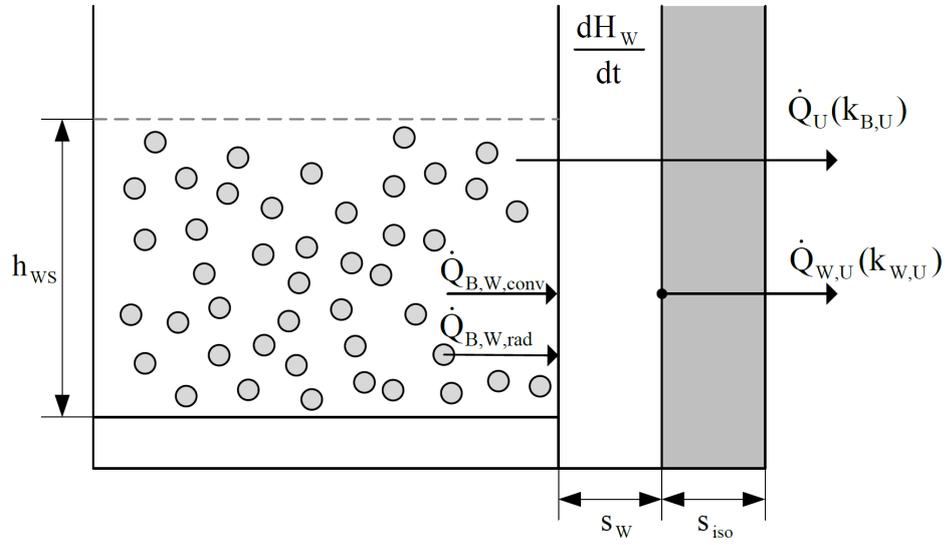


Abbildung 3.31: Schema zum Wärmeverlust an die Umgebung

der Gasphase und der Wärmeverlust an die Wand berücksichtigt. Die Berechnung des Wärmeaustauschs zwischen dem Bettmaterial und dem durchströmenden Gas erfolgt mit

$$\dot{Q}_{g,s} = \alpha_{g,s} A_s (T_g - T_s), \quad (3.123)$$

worin der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{g,s}$ nach der Approximation von Gnielinski (1980) genutzt wird, die dem Anhang B.2 zu entnehmen ist. Der **Wärmeverlust an die Wand** spielt insbesondere bei Hochtemperaturprozessen eine entscheidende Rolle in der Energiebilanz. Dieser wird für das dynamische Modell anhand einer separaten Bilanzierung der Apparatewand

$$\frac{dH_W}{dt} = m_W \cdot c_{p,W} \frac{dT_W}{dt} = \dot{Q}_{B,W} - \dot{Q}_{W,U} \quad (3.124)$$

berechnet. Zur Verdeutlichung der mathematischen Beschreibung wird auf Abbildung 3.31 verwiesen.

Es wird hierbei nur der über die Höhe des Bettes h_{WS} übertragene Wärmestrom berücksichtigt. Der vom Wirbelbett an die Wand abgegebene Wärmestrom $\dot{Q}_{B,W}$ setzt sich aus Strahlung und der konvektiv vom fluidisierten Zwei-Stoffgemisch im Reaktor übertragenen Wärme zusammen. Der in der Definition

$$\dot{Q}_{B,W} = A_{WS} \cdot \alpha_{B,W} \cdot (T_B - T_W) \quad (3.125)$$

verwendete Wärmeübergangskoeffizient spiegelt mit

$$\alpha_{B,W} = \alpha_{rad} + \alpha_{conv} \quad (3.126)$$

diese beiden Einflüsse wider. Die Berechnungen der einzelnen Koeffizienten werden nach etablierten Korrelationen (Martin (1994), Shi (1997)) ermittelt und sind dem Anhang B zu entnehmen. Die Übertragungsfläche A_{WS} stellt dabei die Summe aus Mantel- und Bodenfläche des Reaktionsraumes dar. Für die Bilanzierung der Wand muss außerdem der Wärmestrom von der Wand an die Umgebung bestimmt werden, wofür

$$\dot{Q}_{W,U} = A_{WS} \cdot k_{W,U} \cdot (T_W - T_U) \quad (3.127)$$

angesetzt wird. Der Wärmedurchgangskoeffizient $k_{W,U}$ ist darin mit

$$\frac{1}{k_{W,U}} = \frac{s_{iso}}{\lambda_{iso}} + \frac{1}{\alpha_{L,con}}, \quad (3.128)$$

definiert.

3.4.3 Parameterstudie am stationären Modell

Um die Einflüsse verschiedener Prozessparameter auf den stationären Zustand und entsprechend ihrer Berücksichtigung im Modell auch auf die Berechnungsergebnisse einschätzen zu können, werden einige grundlegende Zusammenhänge hergestellt. Die Simulationsanalysen fokussieren sich auf Eintrittsparameter, da nur diese für den zu steuernden Anlagenbetrieb von Interesse sind. Zunächst werden Modellgleichungen für den stationären Zustand abgeleitet, um anschließend die Simulationsergebnisse darstellen und interpretieren zu können.

3.4.3.1 Stationäre Bilanzgleichungen

Aus den dynamischen Modellgleichungen lassen sich durch Nullsetzen der Akkumulationsterme und unter Verwendung der in Abschnitt 3.4.2.3 genannten Definitionen vereinfachte Zusammenhänge ableiten. Zielgrößen der Berechnungen sind die Massenanteile der Komponenten und die Gastemperatur bei Austritt aus dem Wirbelbett. Die stationäre Komponentenbilanz gilt für $\{i = 1; \dots; 4\}$ mit

$$\dot{m}_{i,out} = \dot{m}_{i,in} + \dot{m}_{i,rea} \quad (3.129)$$

als ein Gleichgewicht zwischen dem Ausgangsmassenstrom und der Summe aus Eintrags- und Reaktionsmassenstrom der Komponente i . Über die Gesamtmassenbilanz des Wirbelbetts, die die Eingangsmassenströme aller Gaskomponenten und den des trockenen Brennstoffs laut

$$\dot{m}_{g,out} = \sum_{i=1}^4 \dot{m}_{i,in} + \dot{m}_{Br,in} \quad (3.130)$$

beinhaltet, lässt sich der Gasmassenaustrittsstrom bestimmen. Im Hinblick auf die Ermittlung der Gasaustrittstemperatur wird eine energetische Bilanzierung des Gesamtsystems vorgenommen. Dabei werden die Enthalpien der eingebrachten Stoffströme sowie die Wärmeverluste an die Umgebung und durch Verdampfung des im Brennstoff enthaltenen Wassers berücksichtigt. Aufgrund der konstanten Wandtemperatur im stationären Zustand entspricht der Wärmestrom von der Wand an die Umgebung $\dot{Q}_{W,U}$ in Gleichung 3.124 dem Wärmestrom vom Bett an die Wand $\dot{Q}_{B,W}$. Dieser ist für $dH_s/dt = 0$ dem Wärmeaustauschterm \dot{Q}_{gs} gleichzusetzen, sodass sich aus Gleichung 3.101 für den Enthalpiestrom des Rauchgases

$$\dot{H}_{g,out} = \dot{H}_{g,in} + \dot{H}_{Br,in} - \dot{Q}_{Evap} - \dot{Q}_U \quad (3.131)$$

ergibt. Der Wärmeverlust des Bettes an die Umgebung wird hier als \dot{Q}_U bezeichnet und, wie in Abbildung 3.31 dargestellt, als Wärmedurchgangsstrom nach

$$\dot{Q}_U = A_{WS} \cdot k_U \cdot (T_g - T_U) \quad (3.132)$$

definiert. Darin ist der Wärmedurchgangskoeffizient mit

$$\frac{1}{k_{B,U}} = \frac{1}{\alpha_{B,W}} + \frac{s_W}{\lambda_W} + \frac{s_{iso}}{\lambda_{iso}} + \frac{1}{\alpha_{L,con}} \quad (3.133)$$

zu berechnen.

Da im stationären Modell auf die Berechnung der Wandtemperatur verzichtet wird, die für eine Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{B,W}$ nach Martin (1994) und Shi (1997) erforderlich ist, wird hier eine Abschätzung anhand der Messwerte von Wunder (1980) vorgenommen. Diese basieren auf Versuchen mit Glaspartikeln, die dem verwendeten Quarzsand in ihrer stofflichen Beschaffenheit sehr ähnlich sind. In Abbildung 3.32 ist die Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten von der Partikelgröße und der Bettporosität dargestellt. Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{B,W}$ entspricht demnach für eine angenommene Sandpartikelgröße von 0,8 mm und einer Porosität von $\epsilon_B \approx 0,7$ ca. $200 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$.

In dem aus Messwerten interpolierten Wärmeübergangskoeffizienten sind Partikelkonvektion und Partikel-Gas-Strahlung bereits enthalten und müssen nicht zusätzlich berücksichtigt werden.

3.4.3.2 Auswertung der Parameterstudie

Bei den analysierten Parameterkombinationen werden die eintretenden Ströme der Primärluft und des Brennstoffs mit ihren Eigenschaften Luft Eintrittstemperatur, Luftfeuchtigkeit und Brennstofffeuchte berücksichtigt. Die angegebenen Werte des Primärluftvolumenstroms sind dabei für alle Berechnungen als wasserfrei zu betrachten. Es sind für alle Parameter Simulationsbereiche

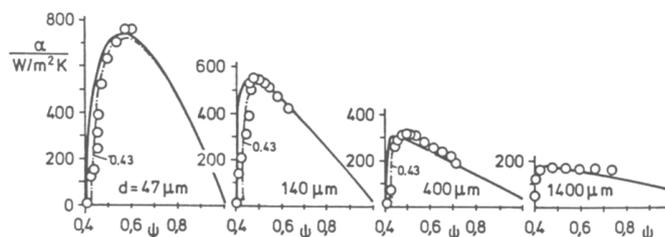


Abbildung 3.32: Messwerte zum Wärmeübergangskoeffizienten der Wirbelschicht als Funktion der Porosität und der Partikelgröße [Wunder 1980]

Tabelle 3.6: Variationsbereiche der Eingangsgrößen der Parameterstudie

Parameter	Bereich		Einheit
	Minimum	Maximum	
Volumenstrom Primärluft	73	180	m ³ /h
Brennstoffmassenstrom	6,5	11	kg/h
Eintrittstemperatur der Primärluft	100	400	°C
Beladung der Primärluft	4	12	g/kg
Brennstofffeuchte	0,05	0,09	kg/kg

genutzt worden, die den möglichen Wertebereichen der zur Validierung des Modells durchgeführten Versuche entsprechen. Tabelle 3.6 zeigt eine entsprechende Übersicht.

Die zur Simulation verwendeten konstanten Parameter sind der Tabelle 3.7 zu entnehmen. Die Wärmekapazitäten der Gaskomponenten sind temperaturabhängig und werden nach der Approximation laut Gleichung A.1 anhand der im Anhang A in Tabelle ?? gezeigten Parameter berechnet.

Die Haupteingangsparameter des Verbrennungsprozesses sind **Primärluftvolumenstrom** und Brennstoffmassenstrom. Deren Zusammenspiel in Hinblick auf die resultierende Gas- bzw. Betttemperatur stellt Abbildung 3.33 dar. Bei großen Brennstoffmassenströmen stellt sich demnach naturgemäß für den Verbrennungsprozess eine höhere Temperatur im Verbrennungsraum ein. Mit steigendem Primärluftvolumenstrom fällt die Betttemperatur ab. Dies ist der vergleichsweise geringen Lufttemperatur geschuldet, die erheblichen Einfluss auf die eingebrachte Enthalpie $\dot{H}_{g,in}$ hat. Diese spielt entsprechend Gleichung 3.101 eine entscheidende Rolle für die resultierende Gas- bzw. Betttemperatur und stellt somit einen wichtigen Eingangsparameter dar.

Zur Verdeutlichung dieses Einflusses ist in Abbildung 3.34 der Zusammenhang zwischen Primärluftvolumenstrom und der Betttemperatur für verschiedene **Gaseintrittstemperaturen** dargestellt. Bei geringen Volumenströmen der Fluidisierungsluft und hohen Betttemperaturen ist der Kühlungseffekt durch eine Verringerung der Eintrittstemperatur um 100 K mit einer

Tabelle 3.7: Konstante Eingangsgrößen der Parameterstudie

Parameter	Symbol	Wert	Einheit
Anlagenparameter			
Durchmesser	d_{WS}	300	mm
Wanddicke	s_W	12	mm
Wärmeleitfähigkeit Wand	λ_W	80	W/(K·m)
Dicke Isolierung	s_{iso}	60	mm
Wärmeleitfähigkeit Isolierung	λ_{iso}	0,0380	W/(K·m)
Sand			
Sandmasse	m_s	25	kg
Partikeldurchmesser	$d_{P,s}$	0,8	mm
Wärmeübergangskoeffizient	$\alpha_{B,W}$	200	W/(K·m ²)
Partikeldichte	ρ_s	2700	kg/m ³
Prozessluft			
Massenanteil Stickstoff	$x_{1,PL}$	0,768	–
Massenanteil Sauerstoff	$x_{2,PL}$	0,232	–
Biomasse			
Heizwert	$H_{u,BM}$	16,983	MJ/kg
Partikeldichte	ρ_{BM}	1100	kg/m ³
Molare Masse	\tilde{M}_{BM}	304	kg/kmol
Umgebung			
Temperatur	T_U	293	K
Wärmeübergangskoeffizient	$\alpha_{L,conv}$	5,5	W/(K·m ²)

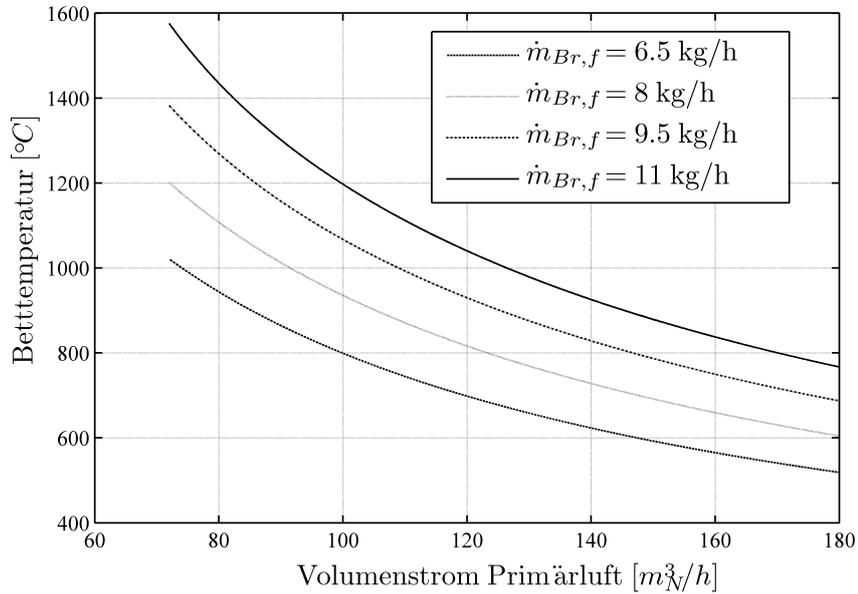


Abbildung 3.33: Einfluss der Kombination von Primärluftvolumenstrom und Brennstoffmassenstrom auf die Betttemperatur bei $T_{g,in} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_{Br} = 0,0665 \text{ kg/kg}$ und $X_{PL} = 0,01 \text{ kg/kg}$

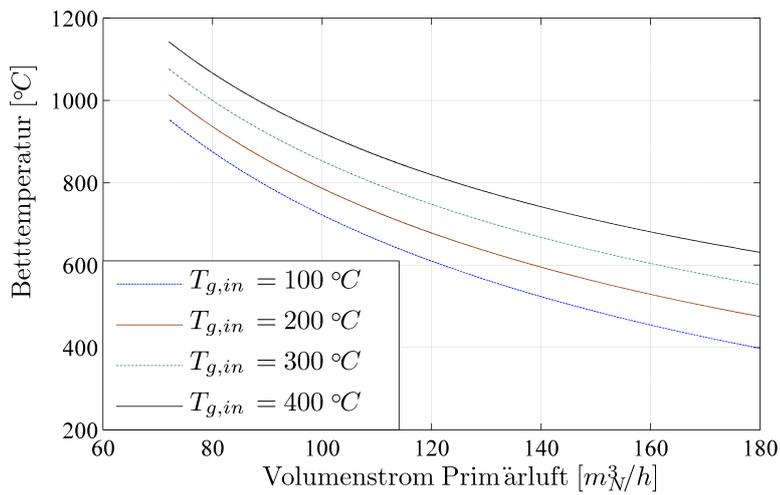


Abbildung 3.34: Abhängigkeit der Betttemperatur vom Volumenstrom bei unterschiedlichen Luftertrittstemperaturen mit $\dot{m}_{Br,f} = 9 \text{ kg/h}$, $x_{Br} = 0,0665 \text{ kg/kg}$ und $X_{PL} = 0,01 \text{ kg/kg}$

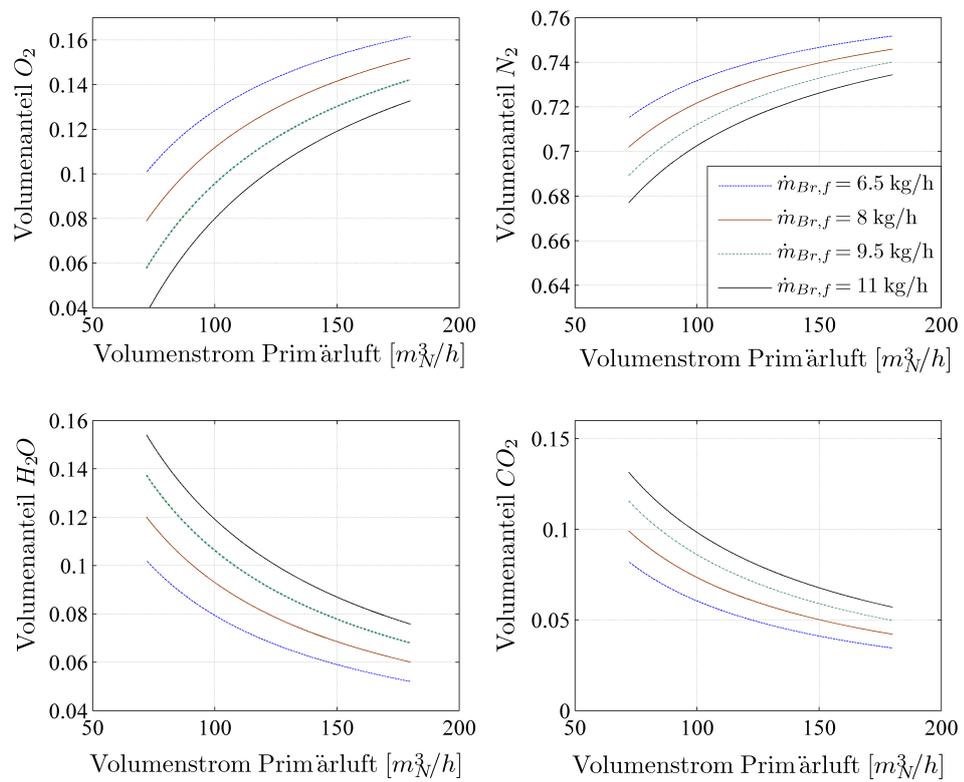


Abbildung 3.35: Abhängigkeit der Volumenanteile der Hauptkomponenten des Abgases vom Primärluftvolumenstrom für unterschiedliche Brennstoffmassenströme bei $T_{g,in} = 200 \text{ °C}$, $x_{Br} = 0,0665 \text{ kg/kg}$ und $X_{PL} = 0,01 \text{ kg/kg}$

Absenkung der Betttemperatur um ca. 65 K etwas geringer ausgeprägt als die Änderung um 80 K, die bei großen Primärluftvolumenströmen und niedrigeren Temperaturen zu beobachten ist. Das ist mit dem größeren Enthalpiestrom zu erklären, der sich durch den zunehmenden Volumenstrom ergibt und im Verhältnis zur konstanten Reaktionsenergie an Einfluss auf das energetische Gleichgewicht gewinnt. Die Menge der bereitgestellten Verbrennungsluft hat außerdem Einfluss auf die Gaszusammensetzung. Für unterschiedliche **Brennstoffmassenströme** wird dies anhand der Volumenanteile der Hauptkomponenten des Abgases über dem Primärluftvolumenstrom in Abbildung 3.35 deutlich. Hier wird klar, dass mit höheren Brennstoffmassenströmen die Volumenanteile der Produktgase für einen konstanten Volumenstrom jeweils größer ausfallen, wohingegen der Volumenanteil des Eduktes Sauerstoff kleiner wird, wie es der Chemie der Verbrennung entspricht. Mit steigendem Primärluftvolumenstrom nehmen sowohl Wasserdampf als auch Kohlenstoffdioxid ab, da die eingebrachte Luft, abzüglich des verbrauchten Sauerstoffs, das Rauchgas verdünnt.

Die Berechnungen zum Einfluss der **Luftbeladung** auf die Betttemperatur ergaben keine bedeutenden Abhängigkeiten, weshalb auf eine Darstellung dieses Zusammenhangs verzichtet wird. Dies ist damit zu erklären, dass das in der Luft enthaltene Wasser sich bereits im gasförmigen Zustand befindet und keine Verdampfungswärme aufgewendet werden muss. Jedoch verändert die eingebrachte Luftfeuchtigkeit das Verhältnis der Komponenten im Rauchgas, wie den Diagrammen zu den jeweiligen Volumenanteilen über dem Volumenstrom für unterschiedliche Luftbeladungen in Abbildung 3.36 zu entnehmen ist. Erwartungsgemäß ergeben sich für höhere Luftbeladungen größere Volumenanteile für den Wasserdampf. Auch hier nimmt der relative Effekt mit ansteigendem Volumenstrom zu, da der Reaktionsmassenstrom für den Wasserdampf gleich bleibt und der mit dem Luftstrom eintretende Wasserdampf an Bedeutung gewinnt.

Bei der **Brennstofffeuchte** handelt es sich um noch zu verdampfendes Wasser, weshalb dessen Auswirkungen auf den Prozess auszugsweise gezeigt werden sollen. In Abbildung 3.37 ist die Betttemperatur über der Luftzahl für verschiedene Brennstofffeuchten dargestellt. Die Verläufe zeigen, dass vor allem bei geringen Luftzahlen wie $\lambda = 1,7$ der Einfluss bei einer Erhöhung der Brennstofffeuchte von 5 % auf 9 % mit ca. 100 °C erheblich sein kann. Des Weiteren ist für die Interpretation der Versuchsergebnisse die Abhängigkeit der Volumenanteile vom Wassergehalt des Brennstoffs von Interesse. Diese kann den Grafiken in Abbildung 3.38 entnommen werden.

Zunächst ist hierfür festzustellen, dass die Brennstofffeuchte sich deutlich auf den Volumenanteil des Wasserdampfes im Rauchgas auswirkt. Auf eine Erhöhung der Feuchte von 5 % auf 9 % reagiert das hier berechnete System mit einer Steigerung um 2 Vol. – %. Zu beobachten ist außerdem, dass der Volumenanteil des Wasserdampfes stark mit zunehmendem Primärluftvolumenstrom abnimmt, also sensibel auf diesen reagiert. Die volumetri-

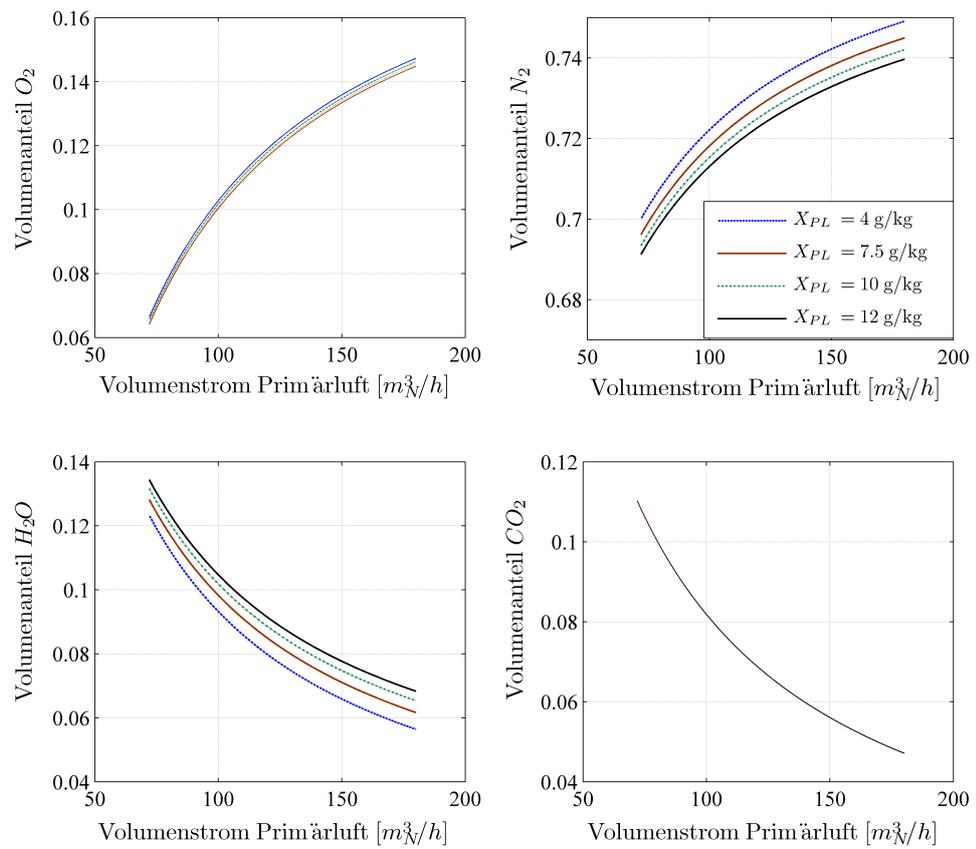


Abbildung 3.36: Abhängigkeit der Volumenanteile der Hauptkomponenten des Abgases vom Primärluftvolumenstrom für unterschiedliche Luftbelastungen bei $T_{g,in} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{m}_{Br,f} = 9 \text{ kg/h}$ und $x_{Br} = 0,0665 \text{ kg/kg}$

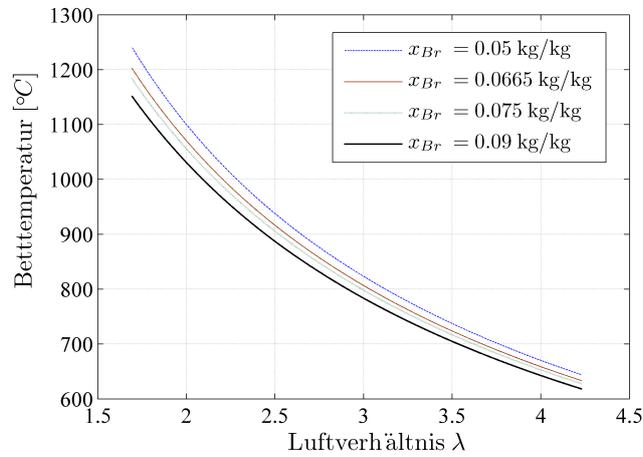


Abbildung 3.37: Einfluss der Brennstofffeuchte auf die Betttemperatur, dargestellt über der Luftzahl, bei $T_{g,in} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{m}_{Br,f} = 9\text{ kg/h}$ und $X_{PL} = 0,01\text{ kg/kg}$

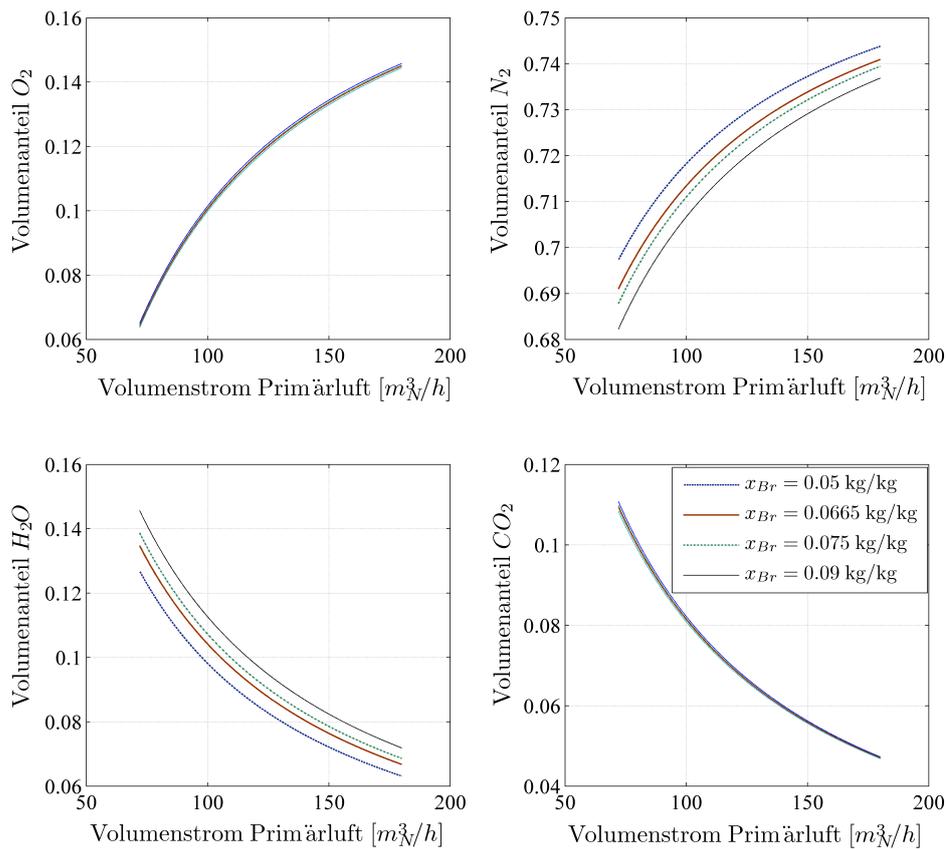


Abbildung 3.38: Abhängigkeit der Volumenanteile der Hauptkomponenten des Abgases vom Primärluftvolumenstrom für unterschiedliche Brennstofffeuchten bei $T_{g,in} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{m}_{Br,f} = 9\text{ kg/h}$ und $X_{PL} = 0,01\text{ kg/kg}$

schen Anteile des Kohlenstoffdioxids und des Sauerstoffs sind kaum von einer Änderung der Brennstofffeuchte betroffen.

3.4.4 Alternatives Konzept zur Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung

Nachfolgend wird ein vereinfachtes Konzept zur Berücksichtigung der Eingangverteilung des Brennstoffs präsentiert. Dabei wird der polydisperse Brennstoff in zwei Gruppen aufgeteilt, für die unterschiedliche Umsatzdynamiken angesetzt werden. Zum einen wird dafür die Fraktion der feinen Brennstoffpartikel definiert ($d_{P,0} < 1,5 \text{ mm}$) und mit ermittelten Reaktionskinetiken umgesetzt. Zum anderen werden für grobe Partikel ($d_{P,0} > 1,5 \text{ mm}$) größenabhängige Umsatzkinetiken angewendet. Diese liegen aus experimentellen Untersuchungen des Masseverlustes mit der Zeit und einer Parametrierung nach dem globalkinetischen Partikelmodell (siehe Gleichung 3.28) als Funktion von Ausgangspartikelgröße und Betttemperatur vor. Die ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,Comb}(d_{P,0}, T_B)$ bilden demnach den gesamten Partikelumsatzprozess mit all seinen Einflüssen ab und können entsprechend der Abbildung 3.39 über der Betttemperatur und der Ursprungsgröße der Brennstoffpartikel dargestellt werden, wobei sich durch eine multiple lineare Regression eine Fläche ergibt. Bei einer Einteilung der groben Fraktion in i Klassen kann ausgehend von einem Referenzfall ($k_{ref} = 0,058 \text{ 1/s}$) für eine Wirbelschichttemperatur von $T_B = 750 \text{ °C}$ und eine Eintrittspartikelgröße von $d_{ref} = 6 \text{ mm}$ der Geschwindigkeitskoeffizient $k_{m,Comb,i}(d_{P,0,i}, T_B)$ mit

$$k_{m,Comb,i} = k_{ref} + \frac{dk_{m,Comb}}{dT_B} \cdot (T_B - T_{ref}) + \frac{dk_{m,Comb}}{dd_{P,0,i}} \cdot (d_{P,0} - d_{ref}) \quad (3.134)$$

berechnet werden.

Damit kann die gesamte Masse einer Klasse i m_i wie ein Einzelpartikel betrachtet und mit dem jeweiligen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,Comb,i}$ abgebaut werden. Der für die Änderung des Systems entscheidende Umsatzstrom der Brennstoffmasse $\dot{m}_{Br,rea}$ (siehe Abschnitt 3.4.2.3) berechnet sich aus der Summe der Massenänderungen der Fraktionen i , die aus der Einzelpartikelbilanzierung nach

$$\frac{dm}{dt} = \sum_i \frac{dm_i}{dt} = \sum_i k_{m,Comb,i} \cdot m_i(t) \quad (3.135)$$

abgeleitet wird.

Demnach ist dieser Ansatz unabhängig vom momentanen Zustand der Verteilung im Reaktorbett anwendbar. Jedoch ist das globalkinetische Modell für die Verbrennung, vor allem jedoch für die Koksoxidation am Ende der

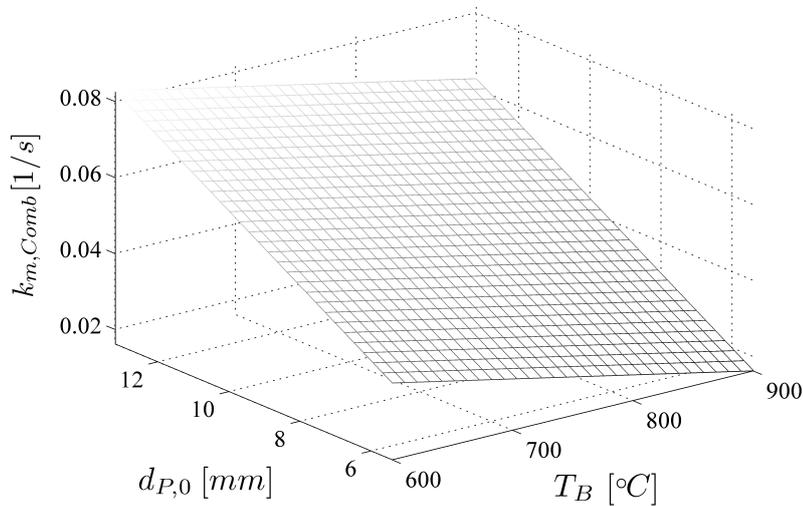


Abbildung 3.39: Zweidimensionale Funktion für die Abhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,Comb}$ von Partikelgröße und Betttemperatur

Umsetzung nicht aussagekräftig genug, weshalb dieser Exkurs keine weitere Rolle für die Prozessmodellierung spielen soll. Eine derartige Herangehensweise ist aber unter Umständen für eine Echtzeitsimulation zur Prozessregelung interessant, da die rechentechnische Realisierung gegenüber der des gekoppelten Modells nur einen Bruchteil an Zeit benötigt.

3.4.5 Rechentechnische Umsetzung

Zur Prozesssimulation anhand des vorgestellten Wirbelschichtmodells zur Verbrennung kommt die Software MATLAB zum Einsatz.

Der zugrundeliegende Programm-Ablauf-Plan ist in Abbildung 3.40 dargestellt. Es handelt sich demnach um ein prozedurales Lösungsverfahren, für das die festen Parameter und die Anfangsbedingungen durch die Eingabe bereitgestellt werden. Daraus werden die vom Prozesszustand unabhängigen Größen für alle beteiligten Modellierungsebenen berechnet. Auf Basis dessen und der angegebenen Anfangsbedingungen für die Integration sind die für jeden Zeitschritt veränderlichen Modellparameter anhand von zustandsabhängigen Funktionen zu ermitteln.

Durch die Lösung aller Differentialgleichungen, die im Gleichungssystem dz/dt zusammengefasst sind, wird der Ausgangszustand für den nächsten Zeitschritt berechenbar. Für alle Zeitschritte wird der Lösungsvektor z zwischengespeichert, um nach Abschluss der Integration bei $t = t_{end}$ eine Rekonstruktion der zeitlichen Verläufe relevanter Größen vornehmen zu können. Die Integration des Gleichungssystems wird durch den hinterlegten Lösungsal-

gorithmus ode15s für gewöhnliche Differentialgleichungen durchgeführt. Dieser eignet sich besonders für Systeme sogenannter steifer Differentialgleichungen und ist deshalb vor allem für die Lösung der Populationsbilanzgleichungen geeignet. Diese Art von mathematischen Zusammenhängen verursacht in expliziten Solvern, zum Beispiel nach dem Verfahren von Runge-Kutta, eine erhebliche Verringerung der Schrittweite, die in keinem Verhältnis zum betrachteten Zeitintervall steht. Die Annäherung an den Zielwert kann deshalb sehr hohe Rechenzeiten verursachen. Der ode15s-Solver hingegen setzt eine große Schrittweite an, wodurch die Simulationsstabilität erhalten bleibt. Dem ODE-Solver sind die zu lösenden Gleichungen in diskretisierter Form bereitzustellen. Für die Populationsbilanzgleichung wird für jede Eigenschaftskordinate auf ein Downwind-Schema nach der Finite-Volumen-Methode (FVM) zurückgegriffen. Die diskretisierte Form der Gleichung 3.67 sowie die diskretisierten Randbedingungen sind dem Anhang C.1 zu entnehmen.

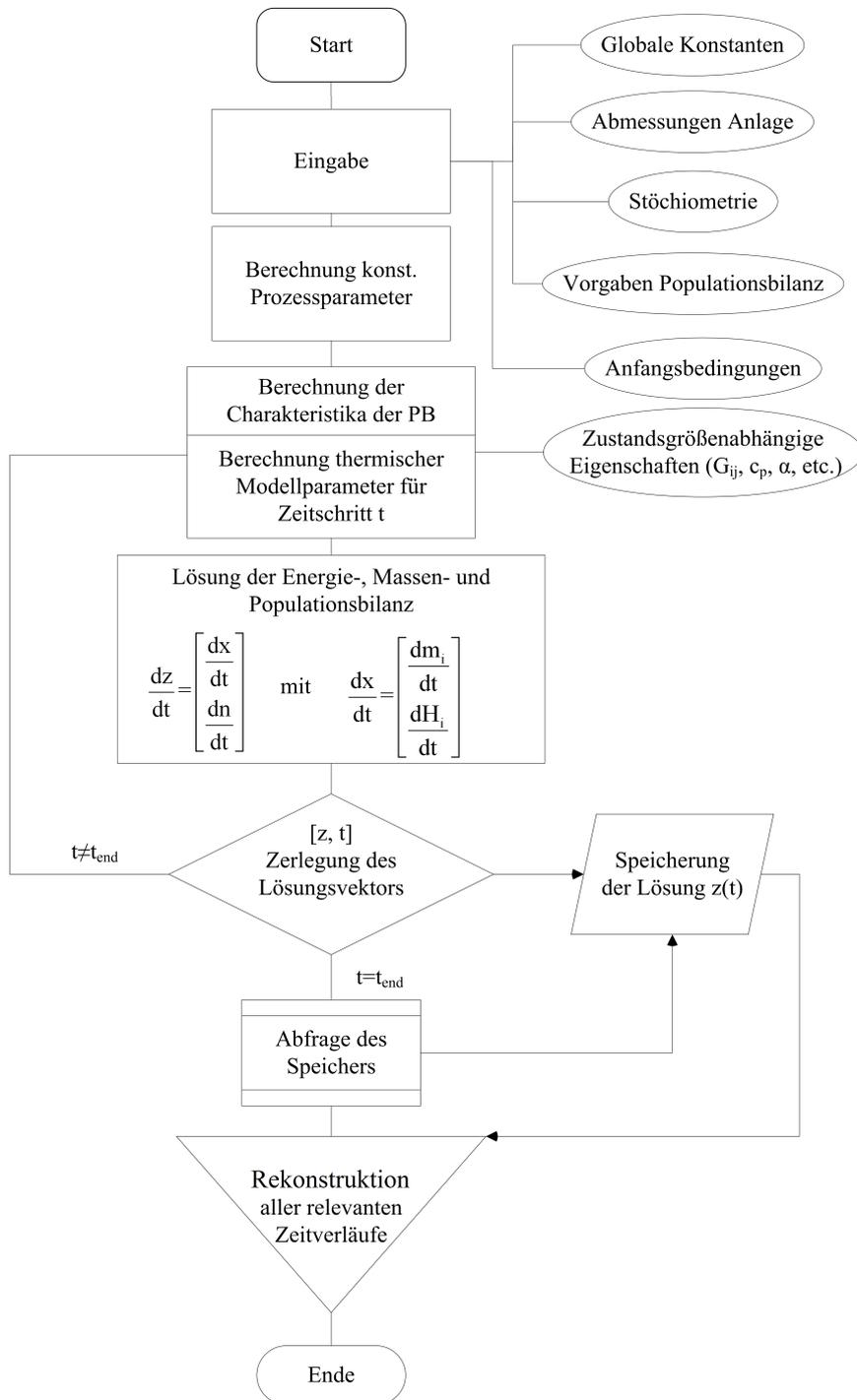


Abbildung 3.40: Schema des Algorithmus zur Lösung des Differentialgleichungssystems

Kapitel 4

Experimentelle Einzelpartikeluntersuchung

Die experimentellen Untersuchungen am Einzelpartikel haben zum Ziel, die Vorgänge an jenem besser zu verstehen, Annahmen für ein Modell treffen zu können und Einflüsse von Prozessparametern abzuschätzen. Für das Prozessmodell sollen Umsatzkinetiken in Abhängigkeit von der Wirbelbetttemperatur, der Partikelgröße und Partikelmasse ermittelt werden. Diese werden als entsprechende Funktionen im Gesamtmodell hinterlegt und stehen so einer Prozesssimulation zur Verfügung. Für eine partikelbezogene Betrachtung der thermochemischen Zersetzung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Vielzahl von Einzelpartikeluntersuchungen an Holzpellets durchgeführt, die Aufschluss über das Zersetzungsverhalten geben können. Da es sich bei der Umsetzung von Holz um einen sehr komplexen Vorgang handelt, wurden kinetische Analysen mit mehreren Methoden, für unterschiedliche (Teil-)Prozesse und verschiedene Konversionsbedingungen vorgenommen. Dies ermöglichte einen tieferen Einblick in die Zusammenhänge zwischen Konversionskinetik und Prozessbedingungen. Es wurden volumenbezogene Messdaten durch Untersuchungen im Strömungsrohr ermittelt sowie Versuche in einer Laborwirbelschicht durchgeführt, die für die Umsatzkinetik des Prozessmodells von großer Bedeutung sind.

4.1 Modellpartikel

Zunächst wurden die im Wirbelschichtprozess zu verwendenden Brennstoffpartikel charakterisiert. Um repräsentative Ergebnisse zu erzielen, wurden sowohl für Versuche an der halbtechnischen Wirbelschichtanlage sowie für die Einzelpartikeluntersuchungen Holzpellets einer Charge benutzt, die laut dem Hersteller Schellinger KG eine ähnliche Zusammensetzung hinsichtlich der eingesetzten Holzarten aufweisen. Einer beim Thünen-Institut für Holzforschung beauftragten Kohlenhydratanalyse nach wurden ca. 95 % Fich-



Abbildung 4.1: Holzpellets im Rohzustand in verschiedenen Größen

Tabelle 4.1: Charakterisierung von Holzpellets der Größenklasse D06 und der Wassergehaltsklasse M10 laut DIN ISO 17225-2

Heizwert	Feuchte	Schüttdichte	Partikeldichte
H_{BM}	x_{Br}	ρ_b	ρ_{BM}
$[kJ/kg]$	$[Ma-\%]$	$[kg/m^3]$	$[kg/m^3]$
> 16500	max. 10	660-690	1100-1150

tenholz und 5 % Laubholz verarbeitet. Dies geht unter anderem aus dem Klasonligningehalt hervor, der für das Pelletmaterial dem für Fichtenholz typischen Wert von 28 % entspricht. Die detaillierten Analyseergebnisse sind dem digitalen Anhang zu entnehmen. Es handelte sich dabei um handelsübliche Pellets, mit einem Durchmesser $d_P = 6 \text{ mm}$ und einer Länge zwischen $l_P = 3\text{-}40 \text{ mm}$, wie sie in Abbildung 4.1 gezeigt werden.

Die durch Extrusion und anschließenden zufälligen Bruch produzierten Pellets besitzen die nach DIN ISO 17225-2 normierten stofflichen Eigenschaften, die für die verwendete Holzpelletsart der Tabelle 4.1 zu entnehmen sind. Da es sich hierbei um Richtwerte und Toleranzbereiche handelt, wurden einige Eigenschaften der verwendeten Pellets experimentell bestimmt, wie nachfolgend erläutert. Die Pellets wurden je nach Untersuchungsmethode geschnitten und geschliffen oder aufgemahlen. Damit ließen sich gewünschte Anfangsabmaße und -massen einstellen.

Stoffliche Analysen

Die für die Interpretation der Versuchsergebnisse wichtigen stofflichen Untersuchungen wurden an unterschiedlichen Analysegeräten vorgenommen. Die wichtigste Untersuchung zur Charakterisierung des Brennstoffs ist die Immediatanalyse, die Aufschluss über Wasser-, Flüchtig- und Aschege-

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Immediatanalyse der Holzpellets

	Wasser [Ma-%]	Asche [Ma-%]	Flüchtige [Ma-%]	Restkoks [Ma-%]
roh	8,65	0,24	76,5	14,6
wf	-	0,26	83,77	15,94
waf	-	-	83,99	16,01

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Elementaranalyse der Holzpellets

Element	prozentualer Massenanteil [Ma-%]		
	roh	wf	waf
Kohlenstoff (C)	46,78	47,52	50,95
Wasserstoff (H)	6,08	6,17	6,62
Stickstoff (N)	0,10	0,10	0,11
Sauerstoff (O)	38,75	39,36	42,2
Schwefel (S)	0,11	0,11	0,12

halt gibt. Dabei wird die Probe zunächst getrocknet, um die Feuchtigkeit zu bestimmen. Zur Ausgasung der flüchtigen Bestandteile wird sie unter Sauerstoffabschluss erhitzt. Die dabei verbleibende Koksmasse wird vollständig verbrannt, wodurch der Aschegehalt bestimmt werden kann. Die Elementaranalyse, wobei die Massenanteile der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt werden, wurde mithilfe der multiplen Analysatoren LECO CHN 628 und LECO CS 230 durchgeführt. Die Probe wird in beiden Geräten unter reinem Sauerstoff bei $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ verbrannt, um anschließend nach einer Gasaufbereitung die Verbrennungsprodukte zu analysieren und daraus die gewünschten elementaren Bestandteile der Probe zu berechnen. Die Bestimmung des Wasser- und Kohlenstoffdioxidgehalts im LECO CHN 628 erfolgt mit einer Infrarotmesszelle (NDIR), wohingegen die Stickstoffbeladung in einer Wärmeleitfähigkeits-Messzelle (WLD) bestimmt wird. Das im LECO CS 230 verwendete Nachweisverfahren für Schwefel und Kohlenstoff ist die Infrarotabsorption (IF). Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Um die enthaltene chemische und damit potentiell nutzbare Energie unter Berücksichtigung der nachfolgenden Energiewandlungsschritte abschätzen zu können, wird standardisiert auch der Heizwert des Materials bestimmt. Dazu wird eine kalorimetrische Bombe genutzt, in der unter Druck und Sauerstoffüberschuss die Probe verbrannt wird. Die freiwerdende Wärme wird über die resultierende Temperaturdifferenz eines Referenzmediums (Wasser) berechnet. Das schließt die Verdampfungswärme des entstandenen Wassers mit ein, da die Abgase auf Umgebungstemperatur zurück gekühlt werden. Es ergab sich hierbei ein Brennwert von $H_{o,BM} = 18,46\text{ MJ/kg}$, der

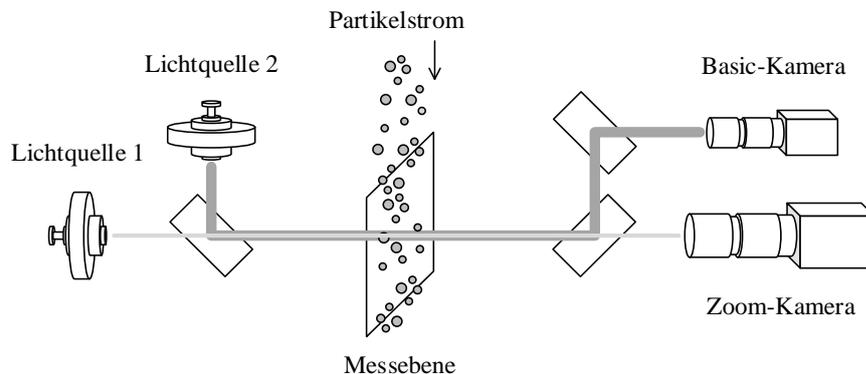


Abbildung 4.2: Funktionsprinzip des CAMSIZERS nach Retsch (2008)

nicht stark von dem in Abschnitt 3.1 theoretisch berechneten Wert von $H_{o,BM} = 18,94 \text{ MJ/kg}$ abweicht. Mit Gleichung 3.14 kann für den experimentell ermittelten Heizwert $H_{u,BM} = 16,983 \text{ KJ/kg}$ angegeben werden, welcher in alle weiteren Berechnungen eingeht.

Charakterisierung der Wirbelgüter

Aufgrund der großen Partikeldurchmesser sind die verwendeten Holzpellets der Geldartklasse D zugeordnet. Jedoch wird kein sehr hoher Volumenstrom zur Fluidisation benötigt, da die Partikeldichte verhältnismäßig gering ist. Das Bettmaterial Quarzsand hat einen mittleren Durchmesser von $0,8\text{-}1 \text{ mm}$ und besitzt eine Dichte von $\rho_s = 2650 \text{ kg/m}^3$, weshalb es laut Abbildung 2.15 der Geldart Klasse D zuzuordnen ist, wobei im Grenzfall für etwas kleineres Bettmaterial auch eine Zuordnung zur Klasse B möglich sein kann.

Messung der Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des Brennstoffs, wie auch die der Brennstoffproben aus dem Technikums-Wirbelschichtreaktor, erfolgte mit dem Messsystem CAMSIZER der Fa. Retsch, dessen Funktionsprinzip in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Der Messbereich des Gerätes liegt zwischen $0,02 \text{ mm}$ und 30 mm .

Es handelt sich um ein Messgerät, welches die über eine Rüttelschiene dosiert eingebrachte Partikelschüttung berührungslos, optisch vermisst. Dafür wird der Probeschacht, durch den das zu untersuchende Material hindurch fällt, aus zwei LED-Lichtquellen beleuchtet, wodurch auf der gegenüberliegenden Seite Partikel-Silhouetten entstehen. Diese werden durch zwei CCD-Kameras unterschiedlicher Brennweiten aufgenommen. Die hinterlegte Software interpretiert diese Projektionen und berechnet aus den Zoom-Aufnahmen Partikelabmaße. Die Basis-Kamera hingegen zählt die jeweiligen Partikel. Die angewendete Auswertung der optischen Daten beschreibt Ab-

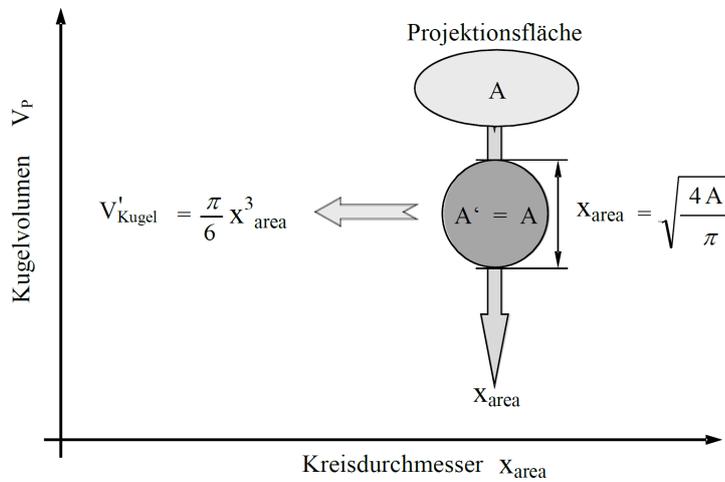


Abbildung 4.3: Umrechnung der Projektionsfläche in ein Kugelvolumen mit zugehörigem Partikeldurchmesser x_{area} nach Retsch (2008)

Abbildung 4.3. Die Schattenfläche eines Partikels A wird demnach in eine äquivalente Kreisfläche $A' = A$ umgewandelt, deren Durchmesser x_{area} die Bezugsgröße auf der Partikelgrößenachse dargestellt. Eingeteilt nach Klassen mit d_i als unteren Klassengrenzwert, kann jeweils eine Anzahl N_i zugeordnet werden, woraus sich mit der Normierung auf die Gesamtanzahl N_{tot} die Anzahlsumme

$$Q_0(d_i) = \frac{\sum_{1=1}^i N_i}{N_{tot}} \quad (4.1)$$

ergibt. Diese nimmt zwischen den Normierungswerten $Q_0(d \leq d_{min}) = 0$ und $Q_0(d \geq d_{max}) = 1$ monoton zu.

Aus Q_0 ist durch die Bildung von Differenzenquotienten die Anzahldichteverteilung q_0 mit

$$q_0(\tilde{d}_i) = \frac{Q_0(d_{i+1}) - Q_0(d_i)}{d_{i+1} - d_i} \quad (4.2)$$

zu berechnen, worin \tilde{d}_i den arithmetischen Mittelwert der Klassengrenzen darstellt. Da die Betrachtung des Volumenanteils pro Klasse hier interessanter ist und diese Art der Verteilungscharakterisierung den Vergleich zwischen den Klassen deutlicher darstellen kann, wird das Messergebnis für die Eingangsverteilung des Brennstoffs in Abbildung 4.4 als $q_3(\tilde{d}_i)$ gezeigt. Diese wurde für das Material ermittelt, welches bereits die Eintragschnecke des Reaktors passiert hat. Es liegt demnach eine bimodale Verteilung vor, die in der Prozessmodellierung berücksichtigt werden muss.

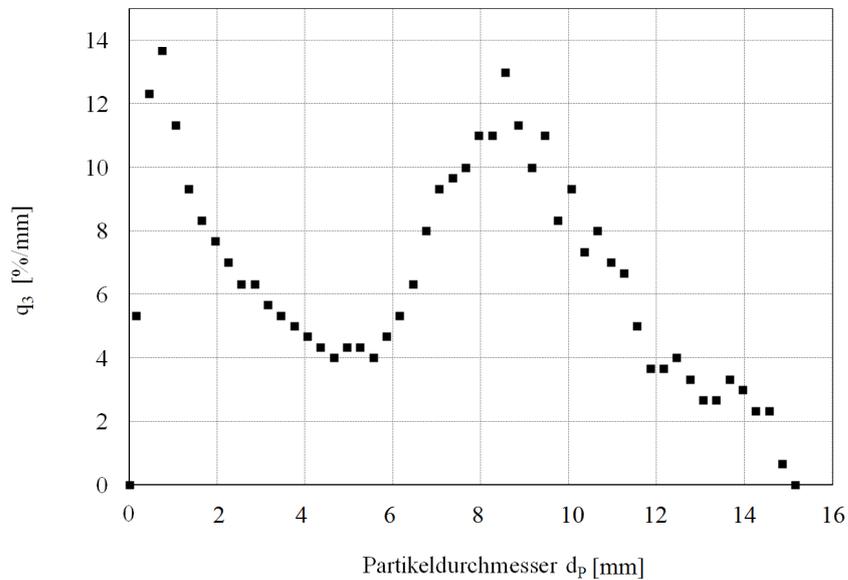


Abbildung 4.4: Normierte Volumendichteverteilung $q_{3,d}$ des in den Reaktor eingebrachten Brennstoffs

Funktionsweise μ -CT

Da im Abschnitt 3.2 zur Veranschaulichung der Konversionsfront innerhalb des Partikels Aufnahmen gezeigt wurden, die mit dem Röntgentomographiesystem CT-Alpha der Fa. Procon X-Ray gemacht worden sind, soll an dieser Stelle eine kurze Erklärung zum Messsystem erfolgen. Dieses Messsystem ist vor allem zur zerstörungsfreien Bestimmung von Porositäten geeignet. Das auf einem drehbaren Probenhalter gelagerte Messobjekt befindet sich während der Messung zwischen Strahlungsquelle und Detektor. Dichteunterschiede im Material ergeben verschiedene Grauwerte, wodurch eine Darstellung von Poren ermöglicht wird. Durch Rotation der Probe während der Messung kann eine Software-Rekonstruktion durchgeführt werden, aus der die gezeigten Querschnittsbilder extrahiert wurden.

4.2 Thermogravimetrische Analysen (TGA)

Ziel der thermogravimetrischen Untersuchungen war die Abschätzung des chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_m (siehe Gleichung 2.31). Bei der Thermogravimetrie handelt es sich um ein etabliertes Laborverfahren, bei dem die zeitliche Massenänderung eines Stoffes während einer thermischen Belastung als Funktion der Temperatur erfasst wird. Dabei wird die Probe einem vordefinierten Temperaturprogramm unterworfen. Es wird hier zwischen einer isothermen und nicht-isothermen Durchführung unterschieden, wobei entweder Haltezeiten bei konstanter Temperatur oder eine

definierte Heizrate $\beta = dT/dt$ festgelegt werden. In Abbildung 4.5 ist beispielhaft der Aufbau eines der verwendeten Geräte zur Thermogravimetrischen Analyse (TGA) schematisch dargestellt. Eine Brennstoffprobe wird in einem Keramiktiegel gravimetrisch gelagert und dem gewählten Temperaturprogramm ausgesetzt. Die Verweilzeit, die Ofentemperatur und die Partikelmasse, die mit einer internen Waage gemessen wird, werden kontinuierlich aufgezeichnet. Damit werden der Masse-Temperatur-Verlauf ($m = f(T)$) und der Masse-Zeit-Verlauf erfasst. In Abbildung 4.6 sind diese für eine nicht-isotherme Analyse mit einer Heizrate von $\beta = 10 \text{ K/min}$ dargestellt.

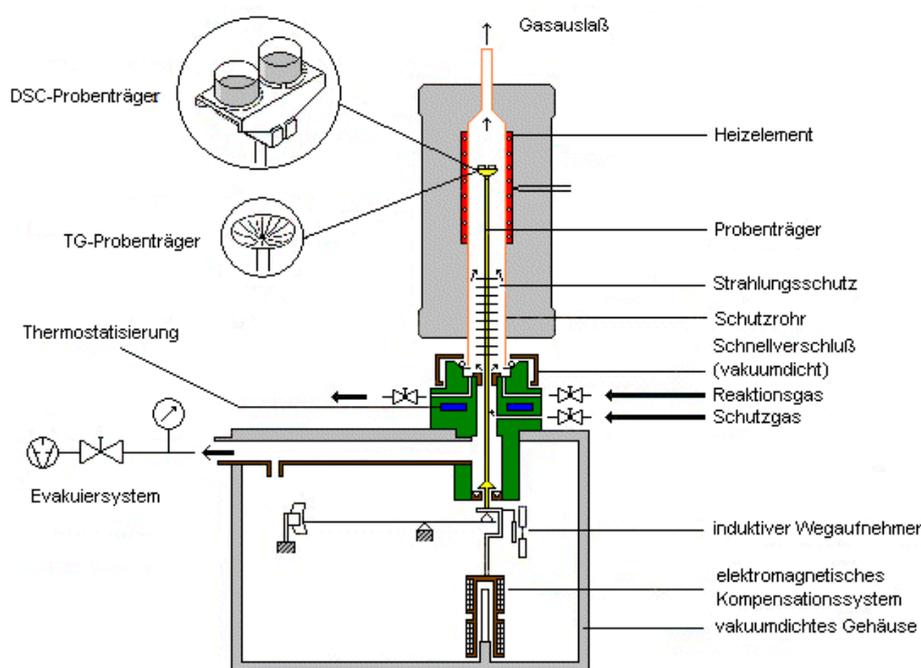


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Thermogravimetrischen Analyse am Bsp. des Netzsch STA 409 cell

Im Rahmen der Brennstoffcharakterisierungen wurden ausschließlich nicht-isotherme Versuche mit Heizraten zwischen 5 und 50 K/min durchgeführt. Damit sollte eine Betrachtung der chemischen Kinetik der Zersetzungsprozesse ermöglicht werden, da eine langsame Erwärmung zu einem geringen Temperaturgradienten im Partikel und damit zu einer gering ausgeprägten Hemmung durch Wärmeleitung und Diffusion führt. Um etwaige Einflüsse solcher Effekte tatsächlich ausschließen oder sie zumindest abschätzen zu können, wurden Partikel unterschiedlicher Größe untersucht. Dazu kamen zwei verschiedene TGA-Geräte zum Einsatz, deren Handhabung und Besonderheiten nachfolgend beschrieben sind.

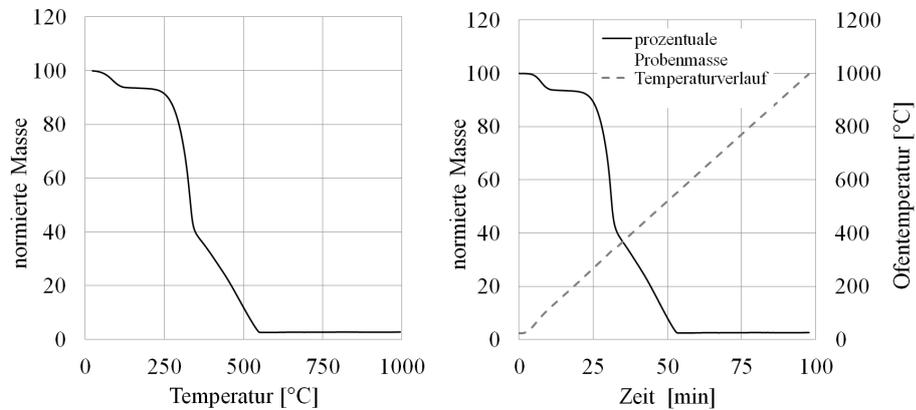


Abbildung 4.6: Probenmasse mit Ofentemperatur (links) und Zeit (rechts) während der TGA mit einer Heizrate von $\beta = 10 \text{ K/min}$ unter Luftatmosphäre

Tabelle 4.4: Matrix der TGA im Analysator Netzsch STA 409 cell

Nr.	Heizrate [K/min]	Gas	Partikelgröße [mm]
1	5	Argon	0,25 - 1,12
2	5	Luft	0,25 - 1,12
3	10	Luft	0,125 - 0,25
4	10	Luft	0,25 - 1,12
5	10	Argon	0,25 - 1,12
6	20	Argon	0,25 - 1,12
7	50	Argon	0,25 - 1,12

TGA in Netzsch STA 409 cell Um thermogravimetrische Daten für den chemischen Umwandlungsprozess und seiner Temperaturabhängigkeit zu erhalten, wurde das fein auflösende Analysegerät STA 409 cell der Firma Netzsch verwendet. Der Keramiktiegel kann mit einer maximalen Probenmasse von $10 \text{ mg} \pm 0,001 \text{ mg}$ beladen werden, weshalb eine Zerkleinerung der Holzpellets von Nöten war. Daraus ließen sich zwei Größenklassen bilden, die untersucht wurden, wie der Tabelle 4.4 zu entnehmen ist. Das Gerät lässt sich mit verschiedenen Spülgasen (sauerstoffhaltige bzw. Inertgase) und unterschiedlichen Gasmassenströmen betreiben. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden 70 ml/min Argon beziehungsweise Luft verwendet, um sowohl die pyrolytische Zersetzung als auch die Verbrennung kinetisch zu beurteilen. Die Versuche wurden mit unterschiedlichen Heizraten durchgeführt. Die maximale Ofentemperatur betrug dabei 1000 °C .

Für eine vergleichende Darstellung der Masse-Verläufe werden die Messwerte auf die jeweilige Probeneinwaage bezogen. Die relativen Massenverläufe der zwei feinen Fraktionen sind in Abbildung 4.7 dargestellt und werden mit der

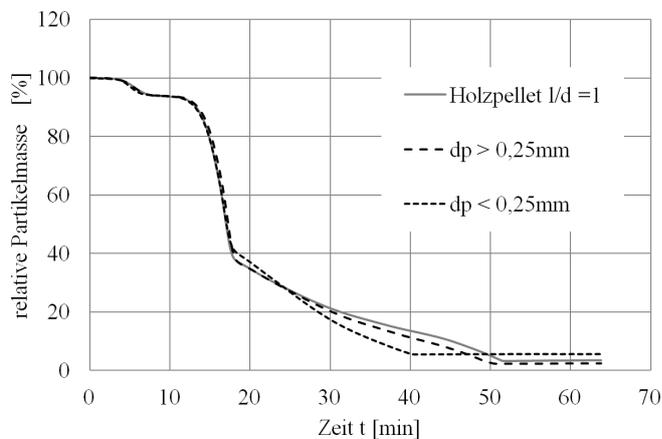


Abbildung 4.7: Masse-Zeitverlauf für verschiedene Partikelgrößen bei einer Heizrate von 10 K/min und einem Luftstrom von 70 ml/min im Netsch STA 409 cell

Messung eines Pellets (im LECO TGA-701) verglichen. Eine erste phänomenologische Interpretation der gezeigten Verläufe lässt für den Umsatz bis ca. 80 % keinen gravierenden Trend erkennen. Jedoch besteht im Bereich der Verbrennung ein geringer Unterschied zwischen den Masse-Verläufen der Proben verschiedener Partikelgrößen. Die Fraktion der kleinen Partikel ($d < 0,25 \text{ mm}$) wird im letzten Abschnitt der Konversion etwas schneller umgesetzt als die größeren Holzfasern ($d > 0,25 \text{ mm}$). Dies spiegelt eventuell den Unterschied im Diffusionswiderstand für den benötigten Sauerstoff und die austretenden Produkte wider.

TGA in LECO TGA-701 Um den Einfluss der Partikelgröße auf die Kinetik der Konversion für die brennstofftypische Fraktionen näher zu beleuchten, wurden weitere thermogravimetrische Analysen mit dem weniger sensiblen Gerät LECO TGA-701 durchgeführt, welches mit einer zulässigen Probenmasse von ($m_{max} = 5 \text{ g}$) für ganze Holzpellets geeignet ist. Durch einen rotierenden Probenhalter können damit mehrere Proben gleichzeitig gemessen werden. Durch eine geringe Aufheizrate sollen die ablaufenden Teilprozesse beobachtet werden. Jedoch wird die Anzahl der Messungen pro Temperatureinheit mit zunehmender Heizrate geringer, weshalb für eine Kinetikbestimmung auf ausreichend Datenpunkte geachtet werden muss. Um die optimale Heizrate zu wählen, wurde zunächst die entsprechende Abhängigkeit ermittelt. Dafür wurden ld1-Pellets ($d_{P,0} = 6 \text{ mm}$, $l_{P,0} = 6 \text{ mm}$) unterschiedlichen Heizraten ausgesetzt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 anhand von Umsatzraten dargestellt.

Hierin ist zu erkennen, dass mit höherer Heizrate der Betrag des Maximums der Umsatzrate steigt und es sich gleichzeitig zu höheren Temperaturen verschiebt. Dies kann der Diffusionshemmung zugeordnet werden, da bei

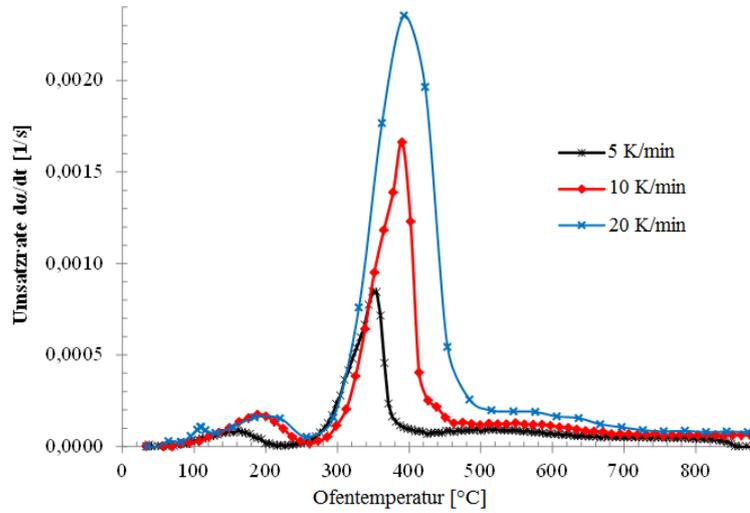


Abbildung 4.8: Umsatzraten von ld1 - Pellets über die gemessene Ofentemperatur im LECO TGA-701 für verschiedene Heizraten

Tabelle 4.5: Analysematrix für die TGA im LECO TGA-701 von Partikeln unterschiedlicher Länge mit einem Durchmesser von $d_p = 6 \text{ mm}$ bei einer Heizrate von $\beta = 10 \text{ K/min}$

Partikellänge	[mm]	6	9	12	15	18	21
Anzahl/Tiegel		4	3	3	2	1	1
Einwaage	[mg]	808	909	808	1010	606	707

derartig geringen Heizraten von einer homogenen Partikeltemperatur ausgegangen werden kann. Mit zunehmenden Heizraten gehen außerdem aufgrund der wenigen Messwerte und einer stärkeren Überlagerung der Komponentenzersetzung Informationen verloren, sodass die sogenannte Schulter vor dem Umsatz-Maximum, die für die Biomassekonversion vielfach beobachtet werden kann (Grønli u. a. (2002)), nur bei der Heizrate von $\beta = 5 \text{ K/min}$ noch gut zu erkennen ist. Es wurde dennoch eine Heizrate von $\beta = 10 \text{ K/min}$ für die Partikelgrößenvariation gewählt. Hier ist noch mit einem Einfluss von Stofftransporteffekten zu rechnen, die Anzahl von Messwerten ist aber noch ausreichend für eine Ermittlung kinetischer Parameter. Um für alle Partikelgrößen gleiche Bedingungen zu schaffen, wurden die einzelnen Fraktionen, die in Tabelle 4.5 aufgelistet sind, gleichzeitig untersucht.

So wurden partikelgrößenabhängige Verläufe aufgenommen, um den Einfluss von Diffusionswegen einschätzen zu können. Die in Abbildung 4.9 dargestellten normierten Massenverläufe zeigen jedoch, dass der Einfluss der Partikelgröße sehr gering ist und nur im Abschnitt der Verbrennung eine Rolle spielt, wie bereits bei den Messungen im Netzsch-STA-409 beobachtet wurde. Dies ist vermutlich auf die Abhängigkeit der Reaktionsrate von

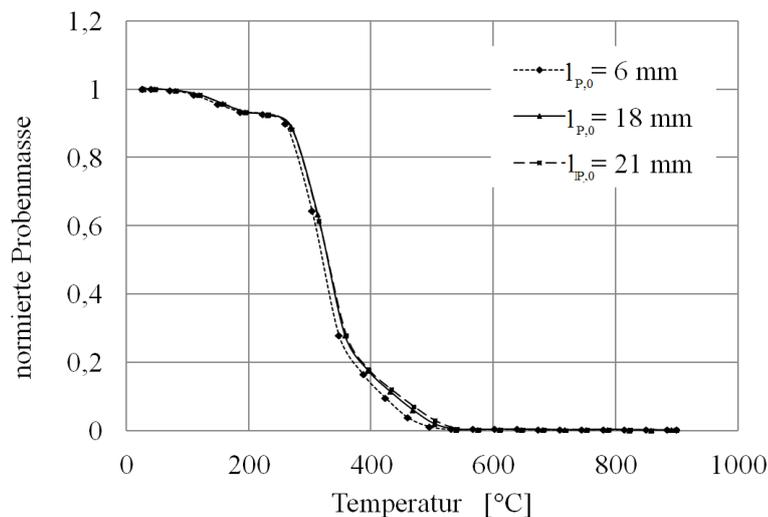


Abbildung 4.9: Normierte Massenverläufe mit der Ofentemperatur für unterschiedliche Partikelgrößen bei einer Heizrate von $\beta = 10 \text{ K/min}$ im LECO TGA-701

der Partikeloberfläche zurückzuführen. Alle entsprechenden Messdaten sind dem digitalen Anhang zu entnehmen.

4.3 Untersuchung zur Änderung des Partikelvolumens

Bei dieser Versuchsreihe stand das Ziel im Vordergrund, erste Erkenntnisse über das Verhalten der Partikelgröße während der thermochemischen Konversion zu sammeln. Dafür kam ein Rohrreaktor mit regelbarer Mantelheizung zum Einsatz, wie er in Abbildung 4.10 dargestellt ist. Zur Durchführung der Versuche wurden die Partikel mit einer definierten Heizrate aufgeheizt und dementsprechend umgesetzt. Der Laborreaktor hat einen Innendurchmesser von 35 mm und schließt nach oben hin mit einem Blindflansch ab, in den eine Glasscheibe integriert ist. So ist es möglich, die auf dem Siebboden liegend positionierte Probe zu beobachten. Die darüber montierte Kamera zeichnete den Zersetzungs- bzw. Umsetzungsprozess zeitlich auf. Das entstandene Abgas wurde durch einen gering gehaltenen Gasstrom nach unten ausgetragen, um die optische Analyse nicht zu stören. Dabei wurde je nach untersuchtem Umsatzprozess Stickstoff oder Luft gewählt.

Das Partikelvolumen kann damit als Funktion der Zeit während der thermochemischen Umwandlung optisch festgehalten werden, um daraus volumenkinetische Parameter abzuleiten. Die Bedingungen entsprechen denen der TGA, weshalb die Volumenströme, die Heizraten und Partikel der gleichen Größenordnung gewählt wurden. So ist ein Vergleich mit der Massenabnah-

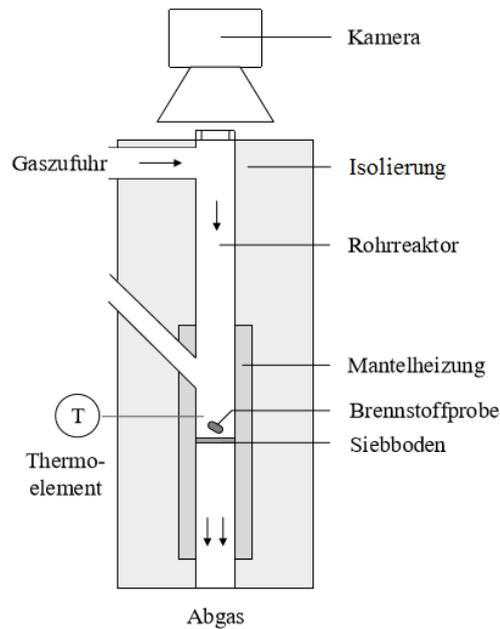


Abbildung 4.10: Schema des Strömungsreaktors zur experimentellen Analyse der Volumenänderung unter TGA-Bedingungen

me realisierbar. Es wurden die Prozessbedingungen

- Partikellänge,
- Strömungmedium und
- Heizrate

variiert, wie es die Übersicht in Tabelle 4.6 wider spiegelt. Die Partikellängen sind darin als ein Gruppenmerkmal zu verstehen, wobei die genauen Abmaße eines jeden verwendeten und aufbereiteten Pellets zuvor bestimmt wurden.

4.3.1 Optische Auswertungsmethoden der Messdaten

Da es sich bei den Rohdaten dieser Messmethode um Bildmaterial handelt, mussten die Datenpunkte $V(t)$ zunächst daraus extrahiert werden. Dazu wurden die in kurzem Abstand ($\Delta t \approx 2 \text{ s} - 5 \text{ s}$) gemachten Aufnahmen je nach erwarteter Änderung auszugsweise mit dem Analysetool im Programm PHOTOSHOP händisch ausgemessen. Die Messergebnisse zur Länge und zum Durchmesser wurden in das entsprechende Zylindervolumen umgerechnet und dem jeweiligen Zeitpunkt zugeordnet. Damit ließen sich unter Einwirken der oben genannten Parameter Volumenverläufe über die Zeit rekonstruieren. Am Beispiel der Entgasung wird in Abbildung 4.11 die

Nr.	Heizrate [K/min]	Partikellänge [mm]	Volumenstrom [l/min]
Stickstoff			
1	21	12	0,6
2	21	12	0,85
3	21	12	1
4	10	12	0,6
5	21	12	0,6
6	25	12	0,6
7	30	12	0,6
8	35	12	0,6
9	25	12	0,6
10	21	6	0,6
11	21	10	0,6
12	21	12	0,6
13	21	14	0,6
14	21	18	0,6
Sauerstoff			
15	21	5	0,6
16	21	6	0,6
17	21	8	0,6
18	21	10	0,6
19	21	12	0,6
20	21	16	0,5
21	21	18	0,5
22	21	14	0,6
23	21	14	0,85
24	21	14	1,0
25	21	14	1,2

Tabelle 4.6: Versuchsübersicht zur Untersuchung der Volumenänderung unter TGA-Bedingungen

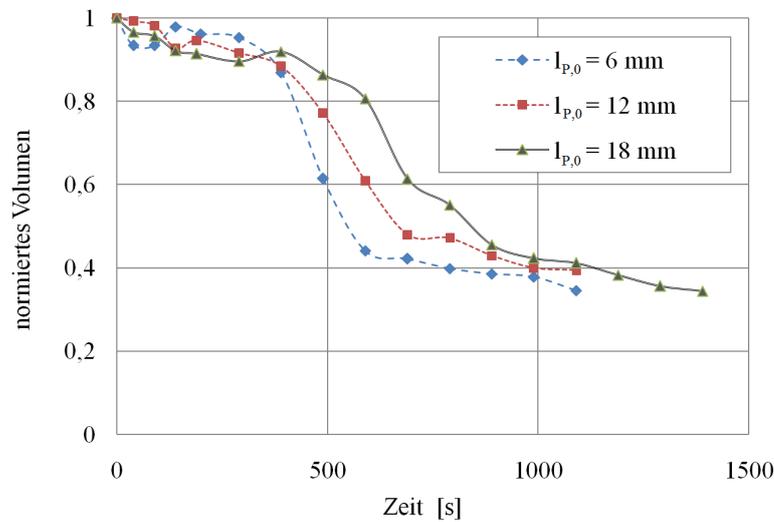


Abbildung 4.11: Messdaten zur Volumenänderung bei $\beta = 21 \text{ K/min}$, $T_{max} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Stickstoffpülstrom von $0,6 \text{ l/min}$ über der Verweilzeit im Rohrreaktor

zeitliche Volumenänderung von Partikeln mit verschiedenen Ausgangspartikellängen gezeigt. Dabei handelt es sich um Ergebnisse von Versuchen mit einer Heizrate von $\beta = 21 \text{ K/min}$ bis maximal $450 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Stickstoffvolumenstrom von $0,6 \text{ l/min}$. Um eine schnellere Auswertung grundsätzlich möglich zu machen, sollte das Prozedere der Auswertung automatisiert werden. Dafür wurde testweise ein Programm in der Software MATLAB entworfen, welches in der Lage ist, die Bilder selbständig zu analysieren und die Partikelgröße zu berechnen, in dem es schrittweise, entsprechend der Abbildung 4.12, aus den Fotos binäre Darstellungen generiert.

Darin werden jeweils, nach Bestimmung eines Eckpunktes, die Anzahl an weißen Pixeln entlang der Kanten ausgezählt und mit einer hinterlegten Kalibrierung Breite und Höhe des weißen rechteckigen Bereichs ermittelt. Über einen zuvor festgelegten Maßstab werden die Pixelmaße in Millimeter umgerechnet, womit nun Länge und Durchmesser bekannt sind. Werden alle Bilder einer Messung mit der oben genannten Methode verarbeitet, ergibt sich eine optische Datenreihe (siehe auszugsweise in Abbildung 4.13), womit die jeweiligen Volumen berechnet und damit auch Verläufe über die Zeit oder die Temperatur erstellt werden können. Am Beispiel der Verbrennung eines Pellets mit einer Länge von $l_{P,0} = 5 \text{ mm}$ ist dies in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Bereiche der Entgasung und der Koksoxidation sind hier eindeutig zu erkennen, wobei zwischen den klar definierbaren Abschnitten ein Übergangsbereich liegt, der der längeranhaltenden Ligninzerersetzung (siehe 2.7) zuzuordnen ist.

Da jedoch die Abweichungen zwischen der händischen Auswertung im Ana-



Abbildung 4.12: Vereinfachte Darstellung der automatisierten Umwandschritte vom Foto eines Pellets ($l_{P,0} = 10 \text{ mm}$) hin zur binären Pixelmatrix

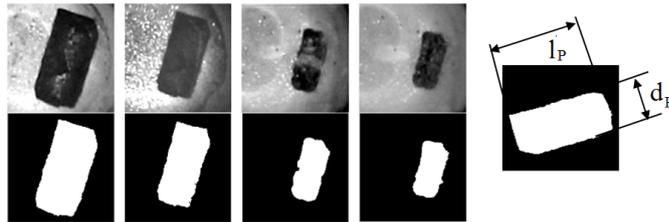


Abbildung 4.13: Binäre Darstellung eines Pellets ($l_{P,0} = 12 \text{ mm}$) während der Konversion zur digitalen Auswertung im Vergleich zum Originalfoto

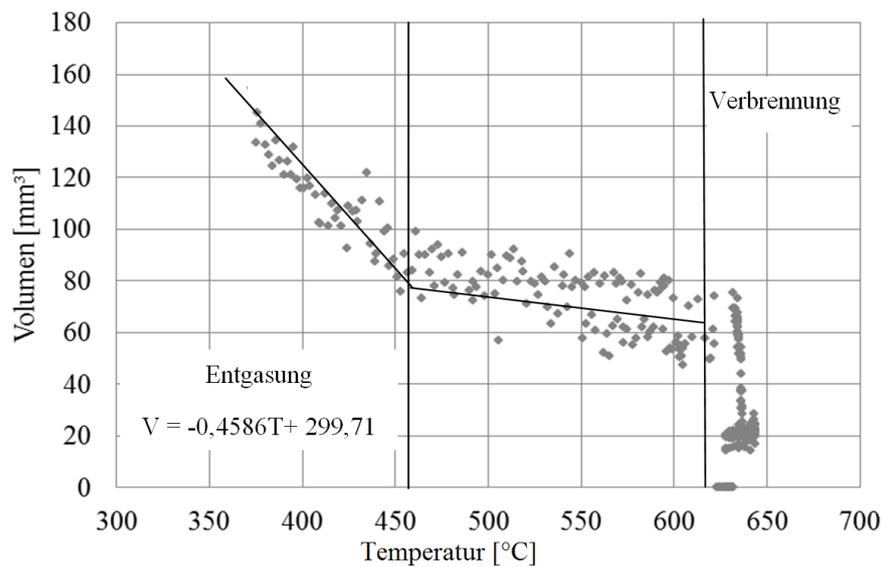


Abbildung 4.14: Partikelvolumen über der Temperatur während der Verbrennung eines Holzpellets ($l_{P,0} = 5 \text{ mm}$) bei einer Heizrate von 21 K/min , ermittelt mit der automatisierten Auswertung der optischen Messdaten

lysetool des Fotobearbeitungsprogrammes PHOTOSHOP und der programmierten automatischen Auswertung mit MATLAB noch zu erheblich waren, sind die Daten der klassischen Vermessung zur Berechnung von Volumenkinetiken im Strömungsrohr verwendet worden.

4.4 Kinetikbestimmung in der Laborwirbelschicht

Das Ziel dieser Messreihe war die Bestimmung von Zersetzungskinetiken für Einzelpartikel unter realen Prozessbedingungen für die Wirbelschichtkonversion in Abhängigkeit von der Betttemperatur T_B , den Partikelausgangsgrößen und dem verwendeten Fluidisierungsmedium, welches über den Prozessmodus, Verbrennung oder Entgasung, entscheidet. Es wurden Konversionsversuche in einer Laborwirbelschichtanlage mit zwei Partikelgrößenklassen durchgeführt, wobei es sich um herkömmliche Pellets mit einem Durchmesser von $d_{P,0} = 6 \text{ mm}$ und den Längen $l_{P,0} = 6 \text{ bzw. } 12 \text{ mm}$ handelte. Daraus ergeben sich auch deren nachfolgend genutzten Kurzbezeichnungen ld1 und ld2, die für das jeweilige Durchmesser-Länge-Verhältnis von $l/d = 1$ bzw. $l/d = 2$ stehen, wie bereits in Abschnitt 3.2.2.3 erwähnt wurde. Mithilfe von Abbruchversuchen für unterschiedliche Verweilzeiten dieser Partikel im Reaktor werden zeitliche Massen- und Volumenverläufe konstruiert. Auf deren Basis sollen kinetische Parameter für die Konversion der Brennstoffpartikel in der Wirbelschicht bezüglich deren Masse und Volumen ermittelt werden. Die Fluidisierungsverhältnisse im Reaktionsraum und das Inertmaterial wurden dabei nicht variiert. Die Wirbelzahl soll demnach annähernd konstant bleiben. Sie ist ein Indikator für die Intensität des Prozesses und soll der angestrebten Fluidisierung eines für die untersuchte Verbrennung angestrebten blasenbildenden Wirbelbettes ($f_{WZ} = 5-8$) entsprechen.

4.4.1 Aufbau und Funktionsweise Laborwirbelschichtreaktor

Für die angestrebten kinetischen Untersuchungen der Wirbelschichtkonversion wurde eine Laborwirbelschichtanlage eingesetzt, welche schematisch in Abbildung 4.15 dargestellt ist. Hauptbestandteil der Anlage ist ein Hochtemperatur-Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von $D_i = 35 \text{ mm}$. Dieser verfügt über eine regelbare Mantelheizung, die eine leistungsgesteuerte Aufheizung des Prozessraums auf maximal $T_B = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ermöglicht. Eine 150 mm dicke Isolierung aus Stahlwolle sorgt für einen geringen Wärmeverlust nach außen. Durch einen Gaseintrittsstutzen wird das Fluidisierungsgas (Stickstoff bzw. Luft) von unten in den Reaktor geleitet und aufgeheizt. Der für die angestrebte Fluidisierung mit einer Wirbelzahl von $f_{WZ} = 6$ benötigte Gasmassenstrom wird über einen vorgeschalteten Massflowmeter eingestellt. Der Reaktionsraum befindet sich oberhalb einer eingesetzten Sintermetallplatte, welche als Anströmboden fungiert. Die darauf befindliche Inertmaterialschüttung aus $m_s = 80 \text{ g}$ Quarzsand mit einem Sauterdurchmes-

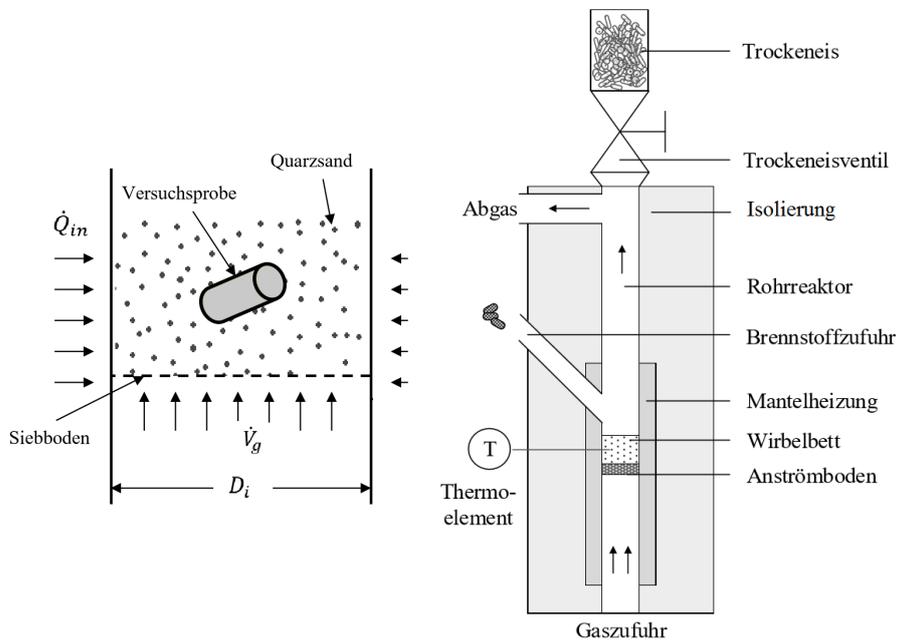


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des eingesetzten Laborwirbelschichtreaktors (rechts) und des Partikels im Reaktionsraum (links)

ser von $d_{SV} = 0,6 \text{ mm}$ bildet ein Wirbelbett aus, in dem die eingebrachten Brennstoffpartikel umgesetzt werden, wie es links in Abbildung 4.15 schematisch dargestellt ist. Hier verbleiben sie über die jeweils vorgegebene Verweilzeit, für die die Eigenschaftsänderungen gemessen werden sollen. Der notwendige Abbruch der Reaktion wird mit der Befüllung des Reaktionsraums mit Trockeneis durch die Verwendung einer Schleuse realisiert. Diese ist auf dem oberen Rohrflansch montiert. Zum gewünschten Zeitpunkt kann über einen Kugelhahn die deponierte Trockeneismenge schlagartig in den Prozessraum abgelassen werden, wodurch sich die Betttemperatur innerhalb von zwei Sekunden auf unter $100 \text{ }^\circ\text{C}$ abkühlen lässt. Das bei der Verdampfung des Trockeneises schlagartig entstehende CO_2 kann nicht über die Abgasleitung abtransportiert werden, weshalb ein gasdurchlässiger Deckel auf den Vorlagebehälter montiert wurde, dessen Maschenweite kleiner ist als der Sandpartikeldurchmesser, sodass er den mitgerissenen Feststoff im Reaktor zurück hält. Die Wirbelbetttemperatur, die sich aus Gas- und Feststofftemperatur zusammensetzt, wird mithilfe eines Thermoelements des Typs K gemessen. Sie ist ausschlaggebend, ob die Probe in der maximal vorgesehenen Zeit (ca. 5 s) ausreichend gekühlt wurde, um als Datenpunkt berücksichtigt zu werden, und wann die Absaugung des Bettinventars gefahrlos ($T_B < 120 \text{ }^\circ\text{C}$) stattfinden kann .

4.4.2 Durchführung der Konversionsanalysen

Die Bestimmung der Massen- und Volumenverläufe basiert auf der diskreten Messung von Massen- bzw. Volumenabnahmen für bestimmte Verweilzeiten. Hierzu wurden die entsprechenden Pelleteigenschaften jeweils vor und nach dem Aufenthalt im Reaktor bestimmt. Versuchsvorbereitend sind Partikel der zwei untersuchten Größenklassen ld1, mit einer Partikellänge von $l_{P,0} = 6 \text{ mm}$, und ld2, mit $l_{P,0} = 12 \text{ mm}$ präpariert worden, indem sie an den zerklüfteten Stirnflächen glatt geschliffen wurden, um eine ideale Zylinderform und annähernd gleiche Ausgangsmassen herzustellen. Die zur Berechnung der einzustellenden Gasmassenströme notwendigen Minimalfluidisierungsgeschwindigkeiten hängen dabei von temperaturempfindlichen Viskositäten und Dichten der Gase ab (siehe Gleichung B.1). Es ergeben sich demnach Werte von $u_{mf} = 0, 108\text{-}0, 128 \text{ m/s}$ für die in Tabelle 4.7 aufgeführten Versuchsvariationen.

Ein Versuchsdurchlauf, welcher einen Messpunkt für den Masse- bzw. Volumen-Verweilzeit-Verlauf liefert, gestaltete sich nach folgendem Ablauf:

1. Einwaage und Vermessung der Rohpartikel
2. Aufheizung des Reaktors und des Inertmaterials auf die untersuchte Prozesstemperatur über Mantelheizung
3. Einstellen des notwendigen Gasstromes über Massflowmeter je nach Medium und Temperatur
4. Partikeleinwurf (ca. 2-3 Stück gleicher Größenklasse)
5. Einbringen des Trockeneises nach bestimmter Verweilzeit
6. Entnahme des gesamten Bettinventars
7. Abtrennung der Brennstoffpartikel
8. Einwaage und Vermessung der Brennstoffpartikel

Das gesamte Prozedere wurde für die in Tabelle 4.7 angekreuzten Variationen von Betttemperatur, Partikelklasse und Prozessmodus durchgeführt. Die jeweiligen Verweilzeiten wurden so gewählt, dass umsatzstarke Bereiche ausreichend aufgelöst sind. Am Anfang der Konversion mussten demnach mehr Messpunkte generiert werden.

Die dem gekühlten Bett entnommenen Brennstoffpartikel sind beispielhaft für unterschiedliche Verweilzeiten in Abbildung 4.16 dargestellt. Klar ist das Fortschreiten des Konversionsprozesses an der sich zur Mitte des Pellets hin bewegenden Reaktionsfront zu erkennen. Dabei ist die Färbung des Materials als Indikator für die Entgasung zu betrachten, die sich von hellbraun für $\tau_1 = 0 \text{ s}$ bis hin zu schwarz im Partikelinneren nach $\tau_3 = 40 \text{ s}$

Tabelle 4.7: Analysematrix der Versuche in der Laborwirbelschicht

Betttemperatur (T_B [°C])	650	700	750	800	850	900
ld1 - Verbrennung	x	x	x	x	x	x
ld1 - Entgasung	x	x	x	x	x	
ld2 - Verbrennung	x	x	x	x	x	x
ld2 - Entgasung	x	x	x	x	x	



Abbildung 4.16: Phänomenologische Darstellung der Entgasungsphase eines ld2-Partikels bei $T_B = 750 \text{ } ^\circ\text{C}$ während des Verbrennungsprozesses bis zu einer Verweilzeit von $\tau = 40 \text{ s}$ im Laborwirbelschichtreaktor

erstreckt. Ebenfalls wird klar, wie groß der Gradient der Konversion im Partikel tatsächlich ist. Wie am Partikel im zweiten Bild von rechts gut zu erkennen ist, fand bereits innerhalb kürzester Zeit von $\tau_2 = 3 \text{ s}$ eine Verbrennung an der Oberfläche statt, während die Entgasung, die mit einer Dunkelfärbung des Materials einhergeht, noch andauert. Diese eindeutige Beobachtung untermauert anschaulich die in Kapitel 3.2 getroffene Annahme einer Konversionsfront innerhalb des Partikels.

4.4.3 Messergebnisse der Untersuchungen im Laborreaktor

Im folgenden Abschnitt werden auszugsweise Messergebnisse der Entgasungs- sowie Verbrennungsversuche für die zwei untersuchten Pelletlängen von 6 mm und 12 mm in der Laborwirbelschicht gezeigt. Die absoluten Messpunkte für Partikelmasse und -volumen sind jeweils gemittelte Werte der 2 - 3 gleichzeitig eingebrachten Pellets.

4.4.3.1 Massenverläufe für Laborreaktor

Die in Abbildung 4.17 gezeigten Diagramme unterscheiden, beispielhaft für drei Temperaturen, zwischen den Messwerten für verschiedene Partikelgrößen und Prozessmodi.

Es ist für alle Variationen festzustellen, dass die Konversion bei geringeren Betttemperaturen erwartungsgemäß langsamer verläuft als bei höheren Temperaturen. Bei der Entgasung stellt sich nach dem Verlust der flüchtigen Bestandteile die Restkoksmasse ein, wohingegen bei der Verbrennung ab diesem Zeitpunkt ein langsam fortschreitender Abbauprozess zu beobachten

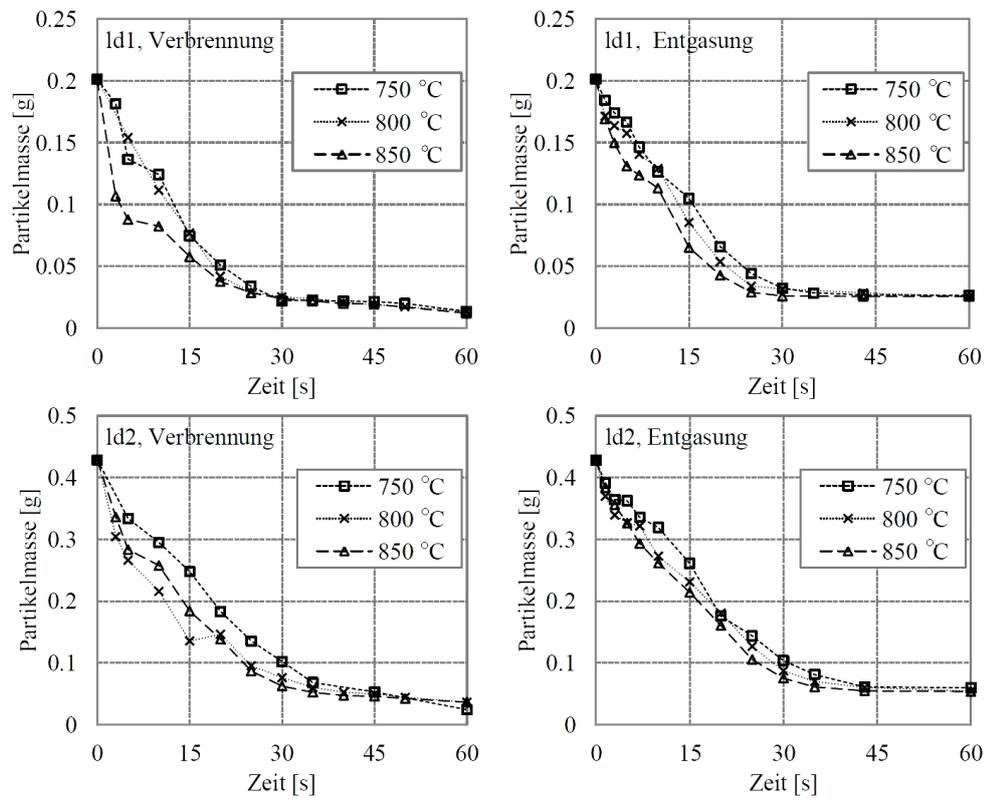


Abbildung 4.17: Messwerte der Massen-Verweilzeit-Analysen für Verbrennung (links) und Entgasung (rechts)

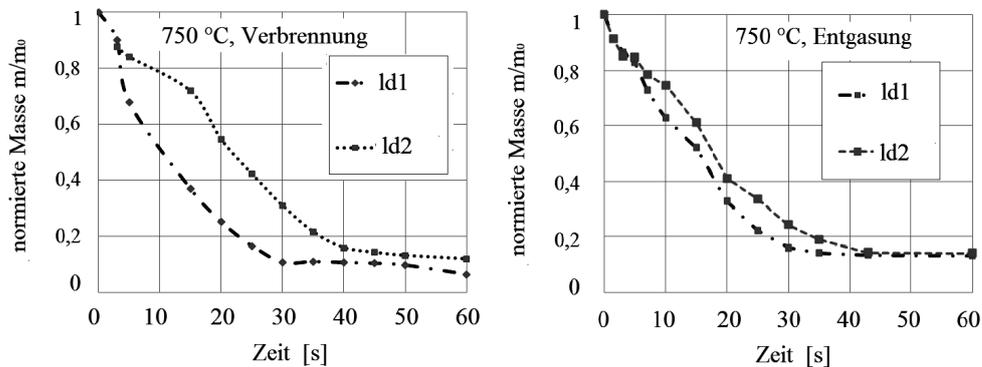


Abbildung 4.18: normierte Massenverläufe der Entgasung (links) und Verbrennung (rechts) für unterschiedliche Partikelgrößen bei 750 °C

ist.

In Abbildung 4.18 sind ausgewählte Massenverläufe dimensionslos dargestellt. Hierdurch ist der Vergleich zwischen Partikeln unterschiedlicher Größe möglich. Dem Mechanismus der Diffusions- und Wärmeleitungshemmung folgend, verläuft die prozentuale Umsetzung bezogen auf die Ausgangspartikelmasse für die großen Partikel langsamer als für die Kleinen. Der Wärme- und für die Verbrennung auch der Sauerstoffeintrag in das Pellet erfolgt für große Partikel langsamer und somit auch die Reaktionen selbst.

Bei vollständiger Verbrennung sollte die verbleibende Masse dem Aschegehalt entsprechen. Eine Messwertaufnahme bis zu diesem Punkt konnte jedoch nicht realisiert werden, weil die Entnahme und Auswertung so kleiner und instabiler Partikel nicht mehr möglich waren. Da jedoch davon auszugehen ist, dass die Kinetik in diesem letzten Bereich ausschließlich durch Koksverbrennung bestimmt wird, könnte der verbliebene Verlauf bis zum Aschegehalt extrapoliert werden.

4.4.3.2 Volumenverläufe für Laborreaktor

Messergebnisse bezüglich des Partikelvolumens, die ebenfalls zur Ableitung von entsprechenden kinetischen Parametern herangezogen werden sollen, werden in Abbildung 4.19 gezeigt. Die zur Berechnung des Volumens notwendigen Abmaße wurden durch eine optische Messmethode mithilfe eines Auflichtmikroskops und entsprechender Software ermittelt, um die teils fragilen Partikel während der Bestimmung nicht zu schädigen.

Die Messdaten zum Partikelvolumen der Brennstoffpartikel sind bedeutend unetlicher als die zur Partikelmasse, was dem doch eher stochastischen Herstellungsprozess bezüglich Faserlängen und -anordnung anzulasten ist. Durch Rissbildung und Aufblähen entstehen sichtbare Schwankungen, weshalb eine eindeutige Temperaturabhängigkeit hier nicht deutlich wird. Offensichtlich und wie erwartet besteht jedoch ein Zusammenhang zwischen

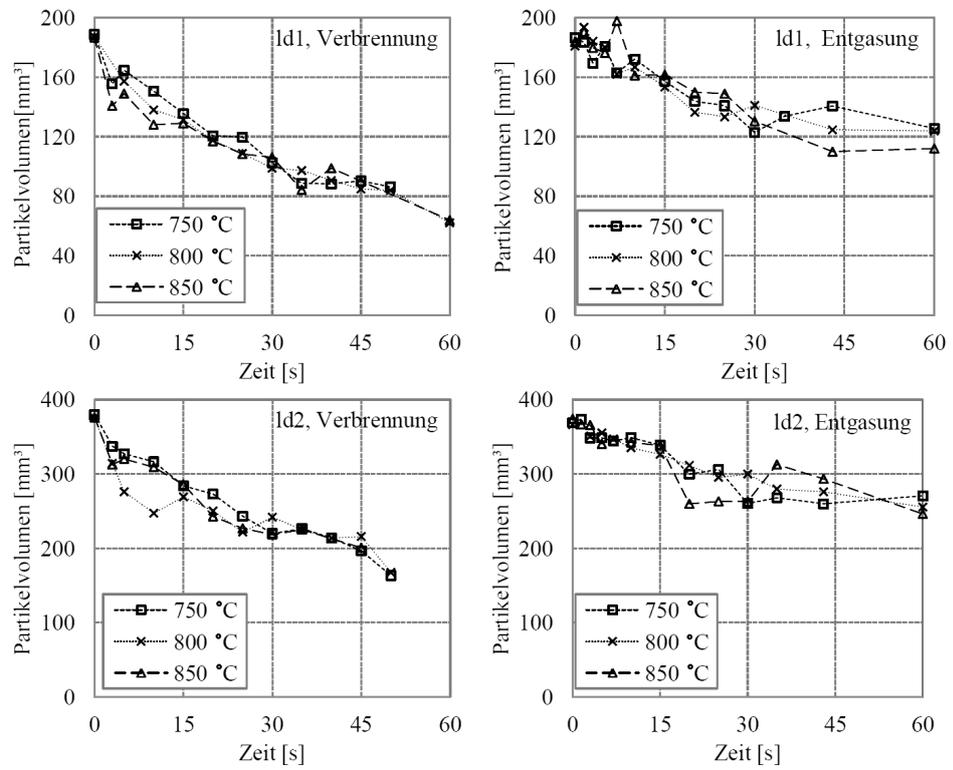


Abbildung 4.19: Volumen-Zeit-Messkurven für Entgasung und Verbrennung bei unterschiedlichen Betttemperaturen und Partikelgrößen

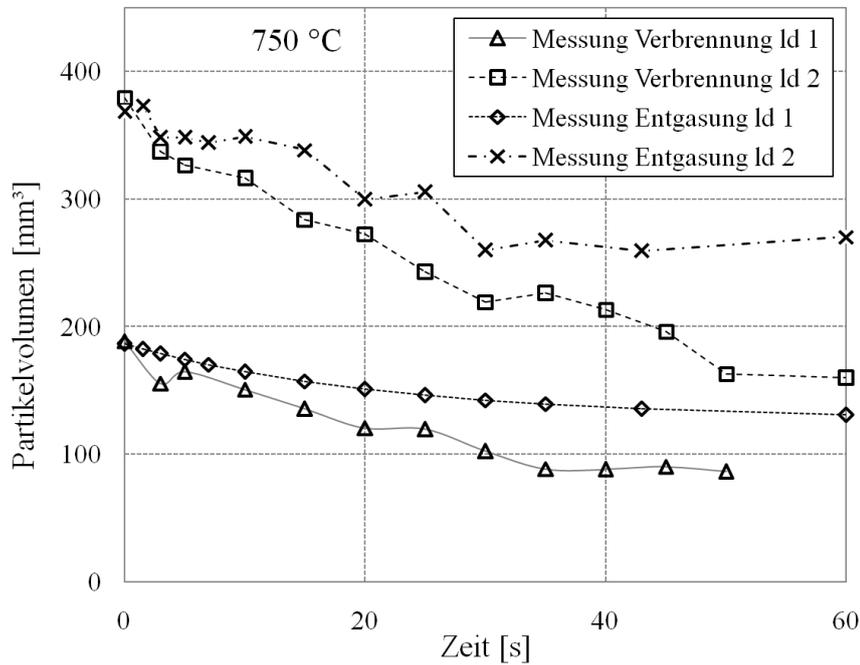


Abbildung 4.20: Vergleich der Volumenabnahme während der Entgasung und der Verbrennung für beide Partikelgrößen und $T_B = 750^\circ C$

der Änderungsrate und dem Prozessmodus, wie die gegenüberstellende Darstellung in Abbildung 4.20 am Beispiel für eine Betttemperatur von $750^\circ C$ zeigt. Bei der Verbrennung verläuft die Volumenabnahme für beide Partikelgrößen eindeutig schneller als bei der Entgasung, was mit der Verbrennung des nach wenigen Sekunden an der Oberfläche entstandenen Restkokes zusammenhängt. Damit lässt sich die Annahme von stark überlagerten Teilprozessen, die zur Modellierung getroffen wurde, untermauern.

Kapitel 5

Parametrierung der kinetischen Modelle

Die Ergebnisse der durchgeführten Laboruntersuchungen aus Kapitel 4 dienen der Parametrierung der jeweils gültigen Umsatzmodelle und werden nachfolgend diesbezüglich ausgewertet. Auf Basis der ermittelten Messdaten werden die unterschiedlichen kinetischen Parameter bestimmt, wobei es sich um die Reaktions- bzw. Umsatzgeschwindigkeitskoeffizienten der entsprechenden Modelle handelt. Eine Übersicht dazu gibt Tabelle 5.1. Nachfolgend werden demnach die Vorgehensweisen erläutert, die den Determinierungen der Parameter zu Grunde liegen.

Es werden zunächst die thermogravimetrischen Messdaten mit unterschiedlichen Ansätzen ausgewertet, um den chemisch limitierten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten zu bestimmen. Anschließend sind die Untersuchungen zur Volumenänderung im Strömungsrohr hinsichtlich funktioneller Zusammenhänge Gegenstand der Betrachtung. Die für das Gesamtmodell relevante Parametrierung der Einzelpartikel-Umsatzmodelle für Masse und Volumen aus Abschnitt 3.2.2 findet mithilfe der Messdaten von Versuchen an der Laborwirbelschicht statt. Im Abschnitt 5.3 werden daraus globalkinetische Parameter für Entgasung $k_{m,Dev}$ und Verbrennung $k_{m,Comb}$ gewonnen, wobei der global kinetische Parameter der Entgasung anschließend in das verwendete Schalenmodell eingeht, wodurch der hierin zusätzlich verwendete Parameter für die überlagerte Oxidation $k_{m,Oxi}$ bestimmt werden kann.

Als konsequente Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung des Brennstoffs werden abschließend aus simulierten Verläufen des Einzelpartikelumsatzes nach dem Schalenmodell die Änderungsraten G_m und G_V ermittelt. Diese beziehen sich auf die beiden in der Populationsbilanz betrachteten Eigenschaften Masse und Volumen des Partikels.

Tabelle 5.1: Übersicht zu den verschiedenen Geschwindigkeitskoeffizienten

Modell/ Anwendung	Abschnitt	Parameter	Gleichung
langsame Umsetzung			
Mehrkomponenten- zersetzung (TGA)	5.1.1	$k_{m,i}$	3.16, 5.8
Volumenkinetik (Strömungsrohr)	5.2	k_V	5.11
Einzelpartikelabbau (WS)			
globalkinetische Entgasung	3.2.2.1	$k_{m,Dev}$	3.25
		$k_{V,Dev}$	3.26
globalkinetische Verbrennung	3.2.2.1	$k_{m,Comb}$	3.28
		$k_{V,Comb}$	3.30
Schalenmodell			
Verbrennung (SI-SCP-Modell)	3.2.2.2	$k_{m,Oxi}$	3.41
		$k_{m,Dev}$	3.25

5.1 Auswertung thermogravimetrischer Analysen

Ziel der Auswertung thermogravimetrischer Analysen ist es, die beiden temperaturunabhängigen Faktoren, die in die Arrheniusgleichung 2.28 einfließen, zu bestimmen. Die Aktivierungsenergie E_A und der Stoßfaktor k_∞ sind demnach ausschlaggebend für die Berechnung des temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_m(T)$. Die Interpretation der thermogravimetrischen Daten stellt hohe Ansprüche an die Kenntnis der zahlreichen Approximationen, die dazu veröffentlicht wurden, weil die bislang zur Verfügung stehenden Ansätze jeweils nur sehr eingeschränkt gültig und damit anwendbar sind. Auch die Vergleichbarkeit der damit gewonnenen kinetischen Parameter für die Umsetzung von Biomassen ist demnach mit Vorbehalt zu betrachten, da es erhebliche Abweichungen für die Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren bei ähnlichen Bedingungen gibt, wie Di Blasi (2008) und Grønli u. a. (1999) zu Bedenken geben. Nachfolgend wird die grundsätzliche Herangehensweise für eine derartige Auswertung umrissen, auf verschiedene Methoden hingewiesen und die gewonnenen Daten für das untersuchte Material mit einem gewählten Ansatz ausgewertet.

5.1.1 Vergleich Auswertungsmethoden

Um die kinetischen Parameter aus dem gemessenen Massenverlauf mit der Zeit $m_P(t)$ bzw. mit der Temperatur $m_P(T)$ ableiten zu können, ist der dimensionslose Massenverlust des abzubauenen Stoffes α , nach Gleichung 2.7 berechenbar, erforderlich. Die Daten werden anschließend, wie Behnisch u. a. (1978) es als Grundlage für eine Vielzahl von Auswertungsmethoden angeben, in Form der Umsatz-Rate $d\alpha/dt$ mit dem Reaktionsgeschwindigkeitsko-

effizienten $k_m(T)$ in Verbindung gebracht. Dies geschieht unter Berücksichtigung des Arrhenius-Ansatzes nach Gleichung 2.28 und einer Einflussfunktion zur Reaktionsordnung des Eduktes $f(\alpha)$, so dass sich

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) = k_\infty \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n, \quad (5.1)$$

ergibt. Für die Funktion $f(\alpha)$ veröffentlichten Heide u. a. (1975) 17 unterschiedliche Ausdrücke für verschieden dominierte Partikelprozesse. Hier wird $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ gewählt, da so eine Vergleichbarkeit mit Literaturwerten ermöglicht wird. Dies stellt den populärsten Ansatz dar, mit dem die Reaktionsordnung berücksichtigt werden kann. Mit der Festlegung einer konstanten Heizrate für nichtisotherme Experimente $\beta = dT/dt = const.$ kann die Reaktionsrate als Funktion der Temperatur mit

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k_\infty \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (5.2)$$

ausgedrückt werden.

Grundsätzlich wird zwischen differentiellen, integralen und Maximal-Umsatz-Methoden (z.B. siehe Huang u. a. (2011)) unterschieden. Dem liegen sowohl modellspezifische als auch mathematische Unterschiede zu Grunde. *Differentielle Auswertemethoden* nutzen die Differentiation der Messkurve. Zu den wichtigsten Verfahren gehören die von Freeman und Carroll (1958) und von Borchardt und Daniels (1957) publizierten Methoden, die später von anderen Autoren je nach Anwendung modifiziert wurden. Ausgangspunkt der differentiellen Methoden ist zunächst ein Logarithmieren der Gleichung 5.1 zu

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k_\infty + E_A \left(\frac{-1}{RT}\right) + n \cdot \ln(1 - \alpha), \quad (5.3)$$

womit sich je nach Verfahren Geradengleichungen mit den Variablen α und T ergeben. Daraus können direkt oder mithilfe multipler linearer Regression (Boy (1978)) die kinetischen Parameter sowie ggf. n ermittelt werden.

Die *Integralen Methoden* basieren auf der integralen Schreibweise des allgemeinen Zeitgesetzes wie es in Gleichung 5.1 vorgestellt wurde. Dabei ergibt sich unter Verwendung von β der Ausdruck

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{\beta} \int_0^T k(T) dT, \quad (5.4)$$

für dessen linke Seite, das sog. Umsatzintegral, eine analytische Lösung vorhanden ist, wohingegen das Temperatur-Integral auf der rechten Seite sich nur durch die Anwendung unterschiedlicher Approximationen bestimmen lässt. Für nacheinander ablaufende Teilreaktionen leisteten neben anderen Horowitz und Metzger (1963) und Zsakó (1988) wichtige Beiträge. Nach

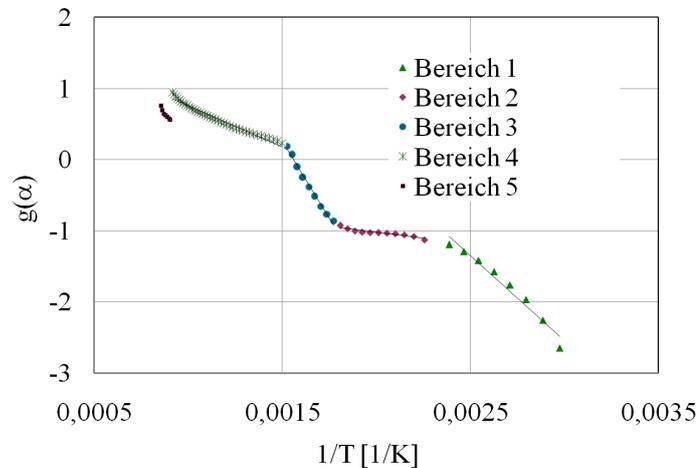


Abbildung 5.1: Arrhenius-Plots für die Abgrenzung der Bereiche gleicher Kinetik für die TGA einer Probe mit $d_{P,0} = 0,25 - 1,12 \text{ mm}$ im Analysator Netzsch STA 409 cell unter Luftatmosphäre

Letzterem ergibt sich durch Reihenentwicklung eine mit $(g(\alpha))$ bezeichnete Funktion, mit der sich, über die reziproke Temperatur aufgetragen, Geradenabschnitte ergeben, wie zur Veranschaulichung in Abbildung 5.1 dargestellt. Diese stehen jeweils für Bereiche einer Kinetik. Der Anfang und Endpunkt gibt, projiziert auf die Abszisse $1/T$, den Gültigkeitsbereich bezüglich der Temperatur an. Die entsprechende Approximation und die detaillierte Vorgehensweise ist der Veröffentlichung von Zsakó (1988) zu entnehmen. Es wird hier auf eine tiefere Beschreibung verzichtet, da für die Ermittlung der kinetischen Parameter die nachfolgend beschriebene Methode angewendet wird.

5.1.2 Integrale Auswertung mit Mehrkomponentenmodell

Zur Auswertung der vorliegenden thermogravimetrischen Daten wurde nach gründlicher Eignungsprüfung die Integrale Auswertungsmethode mit einer Approximation nach Coats und Redfern (1964) gewählt, die in Kombination mit einem erweiterten Mehrkomponentenmodell die höchste Genauigkeit liefert. Bei dieser Methode werden teilweise simultan ablaufende Unterprozesse definiert, die die verschiedenen Reaktionsmechanismen für unterschiedliche Pseudokomponenten berücksichtigen und dementsprechend eigene kinetische Parameter aufweisen. Grundlage ist das von Orfao u. a. (1999) für Kiefern- und Eukalyptusholz angewendete Modell dreier unabhängiger Reaktionen, welches um den Prozess der Trocknung und damit um eine reagierende Pseudokomponente ($i = 1$) erweitert wurde. Die Gesamtumsatzrate der Probe ergibt sich demnach mit

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^4 x_{i,0} \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (5.5)$$

aus der Summe der einzelnen Umsatzraten, gewichtet mit den Massenanteilen $x_{i,0}$ der Pseudokomponenten. Diese entsprechen dabei nicht exakt denen der Biomassebestandteile (siehe Abschnitt 2.1.2.1), jedoch spiegeln sie die Hauptanteile von Hemizellulose ($i = 2$), Zellulose ($i = 3$) und Lignin ($i = 4$) wider. Der vierten Pseudokomponente werden zusätzlich die bei höheren Temperaturen reagierenden Fraktionen der zweiten und dritten Komponente zugeordnet. Unter der Voraussetzung, dass die umzusetzenden Komponenten vollständig abgebaut werden, muss für den inaktiven Anteil der Probe, wie Koks bei Entgasung und Asche bei Verbrennung eine fünfte Komponente ($i = 5$) eingeführt werden, deren Masse über den Verlauf der Reaktion konstant bleibt, womit der absolute Umsatz mit

$$\alpha = \sum_{i=1}^5 x_{i,0} \cdot \alpha_i \quad (5.6)$$

beschrieben werden kann. Die Ermittlung der komponentenbezogenen Parameter erfolgt anhand der verwendeten Approximation nach Coats und Redfern (1964) für das Temperaturintegral nach

$$\ln \left(\frac{g(\alpha_i)}{T^2} \right) = \ln \frac{k_{\infty,i} R}{\beta E_{A,i}} - \frac{E_{A,i}}{RT}, \quad (5.7)$$

worin $g(\alpha_i)$ das Integral von $1/(1 - \alpha_i)^n$ bezeichnet. Je nach Reaktionsordnung lassen sich die Umsatzraten der Pseudokomponenten nach

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \begin{cases} = k_{m,i}(t) \left(\frac{(n_i-1)k_{m,i}(t)RT^2}{\beta E_{A,i}} + 1 \right)^{n_i/(1-n_i)} & n_i \neq 1 \\ = k_{m,i}(t) \exp \left(\frac{-k_{m,i}(t)RT^2}{\beta E_{A,i}} \right) & n_i = 1 \end{cases} \quad (5.8)$$

ableiten, worin $k_{m,i}(t)$ nach Gleichung 2.28 definiert ist. Durch eine multiple nichtlineare Regression anhand der kleinsten Summe der Fehlerquadrate

$$Sum = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_i^{Exp} - \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_i^{Sim} \right]^2 \quad (5.9)$$

für alle Messwerte N mit dem durchschnittlichen, zu minimierenden Fehler von

$$\sigma = \frac{\sqrt{\frac{Sum}{N}}}{\frac{d\alpha}{dt}_{max}} \quad (5.10)$$

Tabelle 5.2: Startparameter für Regression zur Bestimmung kinetischer Parameter

Parameter	Symbol	Startwert
Massenanteile der Pseudo- komponenten	x_1	0,0865 (x_{BM})
	x_2	0,168
	x_3	0,321
	x_4	$1 - x_1 - x_2 - x_3 - x_5$
	x_5	0,13 (α_{RK} - Entgasung)
	x_5	0,0024 (x_a - Verbrennung)
Aktivierungs- energie [kJ/mol]	$E_{A,2}$	88,4
	$E_{A,3}$	201
	$E_{A,4}$	18,1
Stoßfaktor [1/s]	$k_{\infty,2}$	$5,27 \cdot 10^5$
	$k_{\infty,3}$	$1,14 \cdot 10^{15}$
	$k_{\infty,4}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$

ist die Bestimmung der Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren möglich. Für die erste Komponente (H_2O) kann dies zunächst separat mit Gleichung 5.7 durchgeführt werden, da sie bis zu einem Umsatz, der der Brennstoffeuchte entspricht, allein für den Massenverlust verantwortlich ist. Für die Regression ist es grundsätzlich notwendig Startparameter für alle unbekannt Variablen des Gleichungssystems vorzugeben. Dabei sind Massenanteile, Reaktionsordnungen, Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren zu berücksichtigen. Die kinetischen Parameter sowie die Aufteilung der Biomassebestandteile auf die Pseudokomponenten $i = \{2, 3, 4\}$ entsprechen den von Orfao u. a. (1999) für die Pyrolyse von Kiefernholz veröffentlichten Daten. In Tabelle 5.2 sind die entsprechenden Werte zusammengefasst. Die Reaktionsordnungen n_i für $i = \{2, 3, 4\}$ sind entsprechend der dortigen Angabe mit $n_i = 1$ angenommen worden.

Somit lassen sich die jeweiligen Parameter bestimmen, wodurch eine Simulation der Massenverläufe für geringe Heizraten möglich ist.

Links in Abbildung 5.2 sind die jeweiligen Konversionsfortschritte für die Pseudokomponenten während der Verbrennung aufgeschlüsselt und als Summe in Form des Gesamtmassenverlaufs dargestellt. Simulation und Messergebnis werden gegenübergestellt und weisen eine gute Übereinstimmung auf. Rechts in Abbildung 5.2 ist die entsprechende Umsatzrate dargestellt, die ebenfalls nur geringe Abweichungen zeigt.

Nachfolgend in Tabelle 5.3 werden die dafür ermittelten Parameter mit ähnlichen Ansätzen aus der Literatur verglichen. Diese ordnen sich zwischen den Ergebnissen der zitierten Autoren ein, wobei der Fehler in der selben Größenordnung bei ca. 2 % liegt.

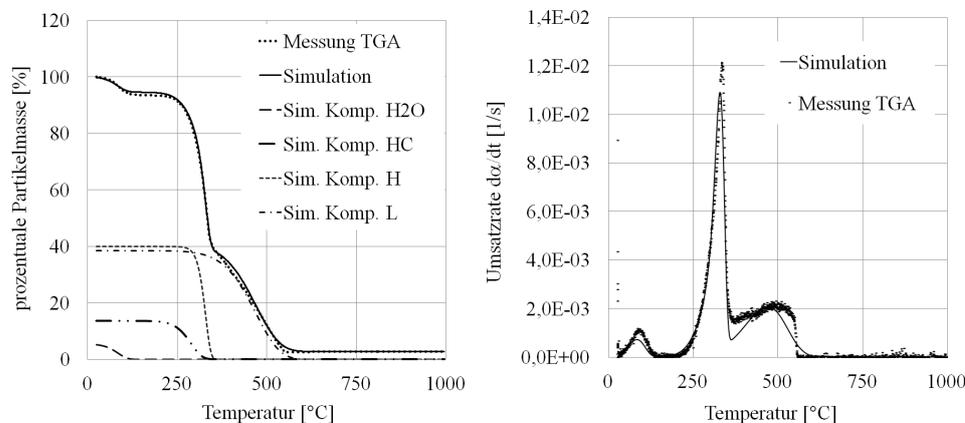


Abbildung 5.2: Vergleich der Simulation der Masse (links) und der Konversionsrate (rechts) anhand des Mehrkomponentenmodells mit TGA-Ergebnissen ($\beta = 10 \text{ K/min}$, $d_p = 1,25 \text{ mm}$)

Tabelle 5.3: Ergebnisse der TGA-Auswertung mit dem Mehrkomponentenmodell im Vergleich zu Ergebnissen anderer Autoren

	Material	Komp.	Mass-%	E_A [kJ/mol]	k_∞ [1/s]	Fit [%]
eigene Untersuchung TGA ¹	Holzpellets (0,24-21 mm)	HC	44	101,0	$4,5 \cdot 10^6$	2,12
		C	22	202,9	$6,9 \cdot 10^{14}$	
		L	21	27,2	$8,0 \cdot 10^{-2}$	
eigene Untersuchung TGA ²	Holzpellets	HC	22	118,7	$2,3 \cdot 10^8$	1,68
		C	36	236,0	$3,0 \cdot 10^{17}$	
		L	17	48,7	7,0	
Hu u. a. (2007) ³	Kirschbaum	HC	19	99	$8,3 \cdot 10^6$	2
		C	35	189	$8,1 \cdot 10^{13}$	
		L	19	35	1,0	
Hu u. a. (2007) ⁴	Kampfer	HC	20	104	$2,4 \cdot 10^7$	1
		C	32	183	$1,8 \cdot 10^{13}$	
		L	21	36	1,2	
Orfao u. a. (1999) ⁵	Kiefer	HC	28	88,4	$5,3 \cdot 10^5$	2
		C	40	201	$1,1 \cdot 10^{15}$	
		L	32	18,1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	
Orfao u. a. (1999) ⁶	Eukalyptus	HC	32	88,4	$5,27 \cdot 10^5$	2
		C	41	210	$1,14 \cdot 10^{15}$	
		L	27	18,1	$1,57 \cdot 10^2$	

(1) 0,24-21 mm, Heizrate 10 K/min, Stickstoff 10 l/min, Leco TGA 701

(2) 0,125 mm, Heizrate 10 K/min, Argon, Netsch STA 409 cell

(3) 0,3 mm, Heizrate 20 K/min, Stickstoff, 0,2 l/min, EXSTAR6000

(4) 0,2 mm, Heizrate 5 K/min, Stickstoff 0,2 l/min, Mettler TA 4000

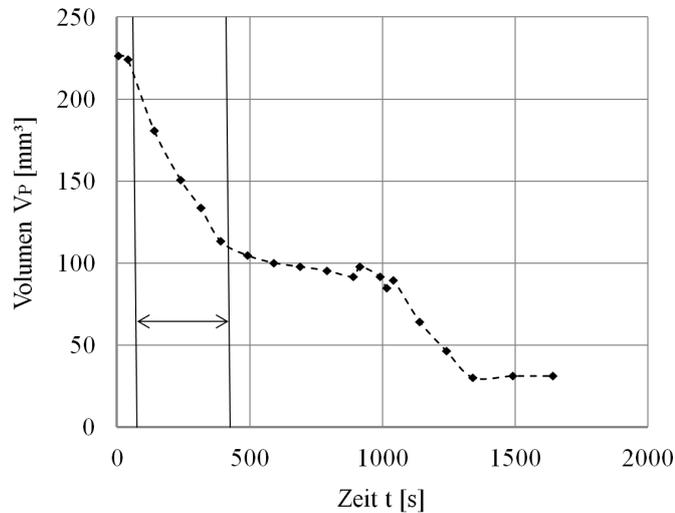


Abbildung 5.3: Exemplarischer Verlauf der gemessenen Volumen-Zeit-Abhängigkeit für die Entgasung eines Pellets ($l_{P,0} = 8 \text{ mm}$) im Strömungsrohr ($\dot{V}_L = 0,6 \text{ l/min}$) bei einer Heizrate von $\beta = 21 \text{ K/min}$ mit Abgrenzung der Bereiche gleicher Kinetik

5.2 Auswertung Volumenkinetik im Rohrreaktor

Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, wurden im Rohrreaktor Untersuchungen zur Volumenänderung unter TGA-Bedingungen durchgeführt, deren Interpretation hier erfolgen soll. Die Untersuchungen im Strömungsreaktor liefern keine auf die Wirbelschicht übertragbaren Umsatzkinetiken. Demnach wird nur auszugsweise und beispielhaft für den umsatzstarken Bereich der Entgasung ausgewertet und interpretiert. Diese Untersuchung dient vor allem dem phänomenologischen Verständnis der Parametereinflüsse und vorherrschenden Mechanismen für thermisch dicke Partikel.

Der zeitliche Volumenverlauf kann, wie aus Abbildung 5.3 ersichtlich wird, in Kinetikabschnitte unterteilt werden. Der untersuchte Abschnitt ist gekennzeichnet und wird einer Einflussstudie unterzogen, für die die Partikellänge, der Volumenstrom, die Heizrate und das Durchströmungsmedium variiert wurden (siehe Tabelle 4.6). Aufgrund der annähernden Linearität des Kurvenabschnittes soll hier ein vereinfachtes Modell zur Auswertung herangezogen werden, in dem der Anstieg der Kurve dV_P/dt bezogen auf das Ursprungsvolumen $V_{P,0}$ nach

$$\frac{dV_P}{dt} = -k_V \cdot V_{P,0} \quad (5.11)$$

den Geschwindigkeitskoeffizienten k_V ergibt. Dieser drückt so die zeitliche Veränderung des normierten Partikelvolumens aus und stellt damit einen Vergleichswert dar. Die Darstellungen in Abbildung 5.4 machen die Ein-

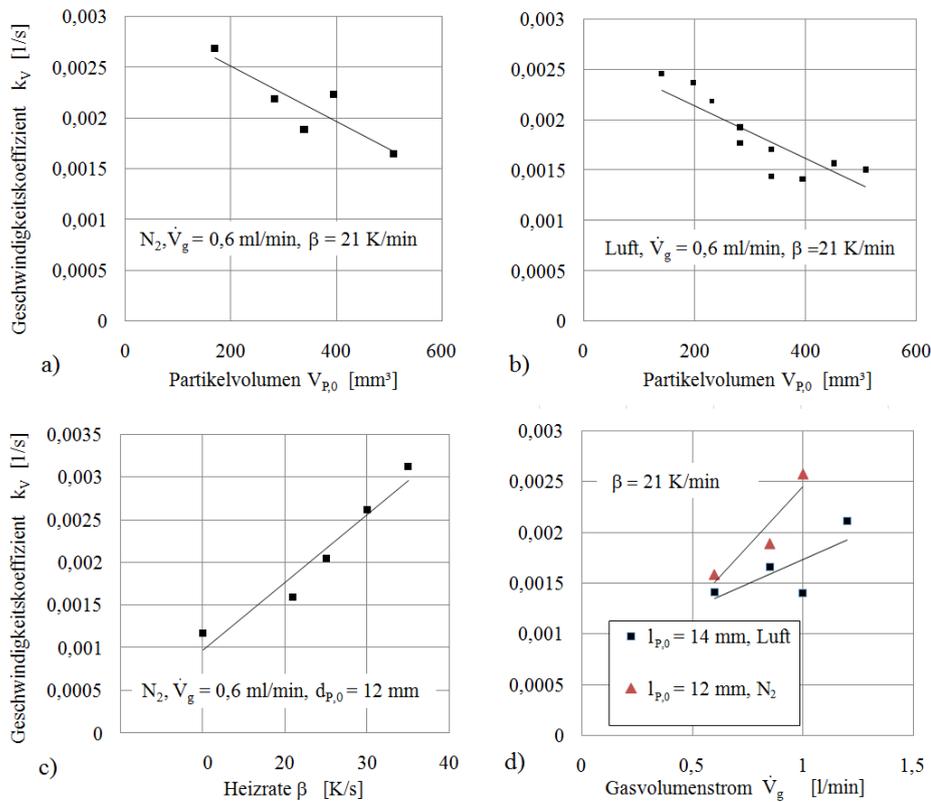


Abbildung 5.4: Geschwindigkeitskoeffizient für die Volumenänderung von Partikeln aufgetragen über a), b) die Partikelgröße, c) die Heizrate und d) den Gasvolumenstrom für die erste Entgasungsphase im Rohrreaktor

flüsse der genannten Faktoren unter den angegebenen Bedingungen auf den Geschwindigkeitskoeffizienten dieses Teilprozesses deutlich.

Der Einfluss der Partikelgröße auf die Volumenkinetik ist in den Diagrammen a) und b) in Abbildung 5.4 dargestellt. Eindeutig ist für den ersten Entgasungsbereich zu erkennen, dass bei größeren Ausgangspartikeln für beide Prozessmodi die Schrumpfungsgeschwindigkeiten kleiner werden. Die aufgetragenen Partikelvolumina berechnen sich bei gleichem Durchmesser von 6 mm aus den Partikellängen von 5-18 mm.

Wie Diagramm c) in Abbildung 5.4 zeigt, ergibt sich mit steigender Heizrate ein größerer Koeffizient, welcher für eine schnellere Schrumpfung des Partikels steht. Dies ist auf eine erhöhte Massenverlustkinetik zurückzuführen, die auch eine entsprechende Volumenänderung mit sich bringt.

Die Abhängigkeit des volumenbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten vom Volumenstrom des überströmenden Gases ist dem entsprechenden Diagramm d) in Abbildung 5.4 zu entnehmen. Erwartungsgemäß steigt die Abbaurrate mit höheren Volumenströmen, da der Abtransport der entstehenden Gase

und die Wärmeübergangsbedingungen damit verbessert wird.

5.3 Auswertung der Messungen an der Laborwirbelschicht

In Hinblick auf die Modellierung des Wirbelschichtprozesses zur Verbrennung von holzartigen Biomassepartikeln mithilfe einer Populationsbilanzierung werden nachfolgend die Messdaten, die für Einzelpartikel im Laborwirbelschichtreaktor aufgenommen wurden, ausgewertet. Es werden, wie der Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, die globalkinetischen Modelle zur Entgasung und Verbrennung und das Schalenmodell aus Abschnitt 3.2.2, die für die Einzelpartikelkonversion in der Wirbelschicht anwendbar sind, parametrisiert. Die zur Modellierung des Umsatzes von Individuen notwendigen Geschwindigkeitskoeffizienten werden als Funktion der Betttemperatur und Partikelgröße ermittelt. Ziel ist es, aus dem damit simulierbaren Einzelpartikelabbau die empirischen Änderungsraten G_m und G_V für die Anwendung im Populationsbilanzmodell abzuleiten.

5.3.1 Bestimmung der massen- und volumenbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten

Es wurden, wie in Abschnitt 4.4 dargelegt, Einzelpartikeluntersuchungen unter Stickstoff- und Luftatmosphäre für typische Wirbelschichttemperaturen von 650 – 900 °C und Pellets zweier Partikelgrößen (ld_1 , ld_2) durchgeführt. Aus den Ergebnissen sollen die massen- und volumenbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmt werden.

Aus den experimentell ermittelten Verläufen für die Partikelmasse und das Partikelvolumen ist es möglich, je nach Modell temperaturabhängige kinetische Parameter zu extrahieren. Entsprechend den vorangegangenen Erklärungen, findet infolge hoher Aufheizraten und thermisch dicker Partikel eine starke Überlagerung der Unterprozesse statt, womit sich im Gegensatz zu den TGA-Verläufen sowohl bei der Entgasung, als auch bei der Verbrennung, exponentielle Kurven für den gesamten Abbau mit der Zeit ergeben. Durch den Abgleich der Messkurve mit der mathematisch vorgegebenen Form des jeweiligen Modells, die in den verwendeten Ansätzen ebenfalls exponentiellen Charakter aufweist, kann der entsprechende Geschwindigkeitskoeffizient unter Einbeziehung der bekannten Restkoksmasse m_{RK} bzw. des Ascherückstands m_a des Partikels bestimmt werden. Dafür wird eine lineare Regression der Variation der freien Variable mit dem Zielwert des kleinsten Fehlerquadrats über alle Messwerte auf Basis des zu parametrierenden Modells durchgeführt.

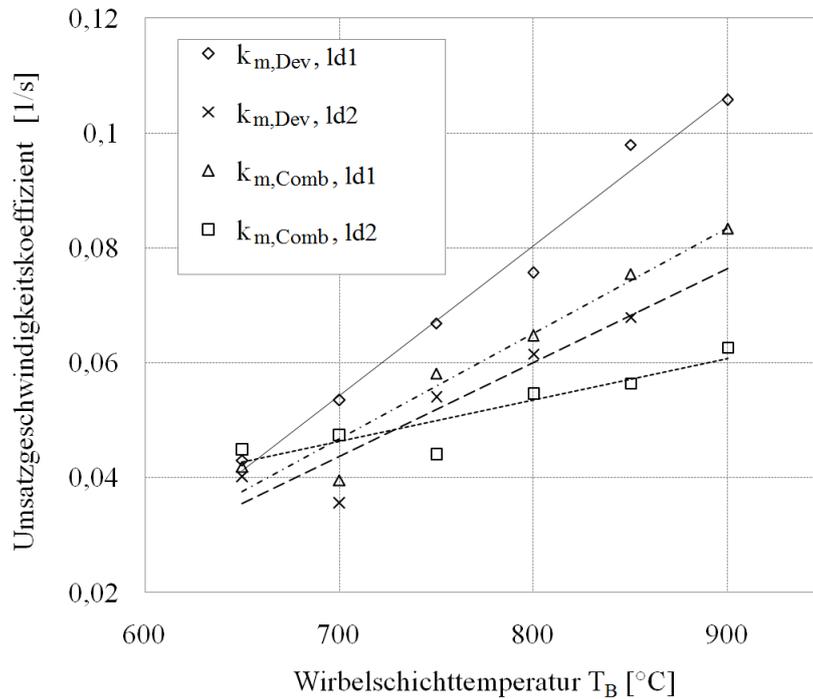


Abbildung 5.5: Globale Geschwindigkeitskoeffizienten zur Masseänderung über der Betttemperatur für die Prozessmodi Entgasung und Verbrennung

Ein **globalkinetisches Modell** hat den Vorteil, dass es sich um einen rein empirischen Interpretationsansatz handelt, bei dem sich der komplexe Gesamtprozess in einem Faktor abbilden lässt. Für die Änderung der Partikelmasse werden $k_{m,Dev}$, verwendet in Gleichung 3.25 für die reine Entgasung, und $k_{m,Comb}$ nach Gleichung 3.28 für die Verbrennung als globale Umsatzgeschwindigkeitskoeffizienten definiert. Beide Ausdrücke stehen für einen kompletten Ablauf der Konversion im jeweiligen Prozessmodus. Für den Verbrennungsprozess wurde bereits in Abschnitt 3.2.2.4 ein Beispiel für eine Regressionskurve (siehe Abbildung 3.12) gezeigt, die zur Bestimmung von $k_{m,Comb}$ für $T_B = 900$ °C und die Partikelklasse ld2 ermittelt wurde.

Dem Diagramm in Abbildung 5.5 sind die so bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wirbelschichttemperatur für beide untersuchten Partikelklassen zu entnehmen. Für den untersuchten Temperaturbereich können daraus jeweils lineare Funktionen abgeleitet werden, die ebenfalls im Diagramm dargestellt sind. Wird die Partikelgröße als zweite Variable hinzugezogen, lässt sich eine zweidimensionale Funktion ableiten. Diese wurde für den globalen Geschwindigkeitskoeffizienten der Verbrennung $k_{m,Comb} = f(T_B, d_{P,0})$ bereits im Rahmen des alternativen Konzeptes zur Berücksichtigung der Eingangsverteilung in Abschnitt 3.4.4 verwendet und ist dort in Abbildung 3.39 dargestellt.

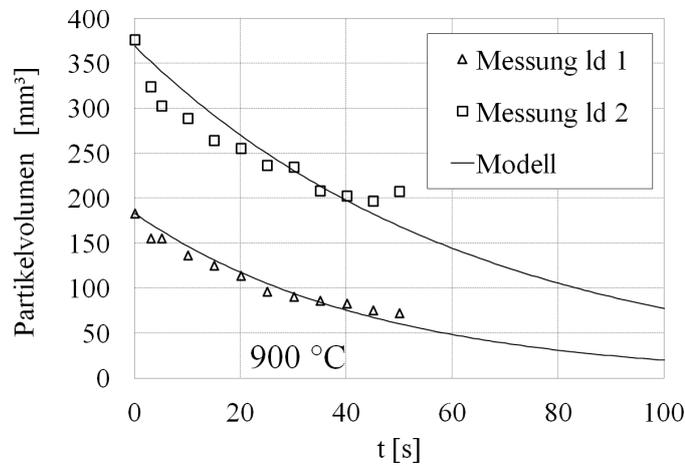


Abbildung 5.6: Zeitliche Entwicklung des Partikelvolumens während der Verbrennung bei einer Wirbelschichttemperatur von $T_B = 900^\circ\text{C}$ als Gegenüberstellung von Messwerten und globaler Modellrechnung

Für die Bestimmung der volumenbezogenen globalen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{V,Dev}(T_B)$ (siehe Gleichung 3.26) und $k_{V,Comb}(T_B)$ (siehe Gleichung 3.30) wird analog vorgegangen, wobei jedoch auf eine zweidimensionale Verknüpfung verzichtet wird. Beispielhaft für darauf basierende Simulationsergebnisse wird in Abbildung 5.6 das zeitliche Volumenverhalten $V_P(t)$ für den Verbrennungsvorgang bei $T_B = 900^\circ\text{C}$ für beide Partikelklassen gezeigt.

Im Gegensatz zum globalen Modell werden im entwickelten **Schalenmodell** für die Verbrennung (siehe Abschnitt 3.2.2.2) die Teilprozesse integrativ berücksichtigt. Dies bedeutet für die Verbrennung eine Abbildung des Gesamtprozesses in Form der hergeleiteten Gleichung 3.41, welche die zu bestimmenden Parameter $k_{m,Dev}$ und $k_{m,Oxi}$ für die Teilprozesse enthält. Dafür muss zunächst aus Messdaten zur pyrolytischen Zersetzung der globale Geschwindigkeitskoeffizient der Entgasung $k_{m,Dev}$ bereitgestellt werden, wofür auf die bereits erläuterte Ermittlung mit dem globalen Modell zurückgegriffen wird. Anschließend wird durch multiple lineare Regression der unbekannte Geschwindigkeitskoeffizient $k_{m,Oxi}$ für den Teilprozess der Oxidation bestimmt. Dafür kam ebenfalls die Anpassung über die kleinsten Fehlerquadrate zum Einsatz. Es ergaben sich in Abhängigkeit von der Betttemperatur die in Abbildung 5.7 dargestellten Werte für $k_{m,Oxi}$ für beide untersuchten Partikelgrößen. Sie werden in Relation zu den ebenfalls in das Schalenmodell eingehenden Koeffizienten der Entgasung $k_{m,Dev}$ gezeigt, um die unterschiedlichen Einflüsse deutlich zu machen. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Oxidation ist dabei geringer und kaum temperaturabhängig. Außerdem ist für den betrachteten Temperaturbereich kein Zusammenhang mit der Partikelgröße auszumachen.

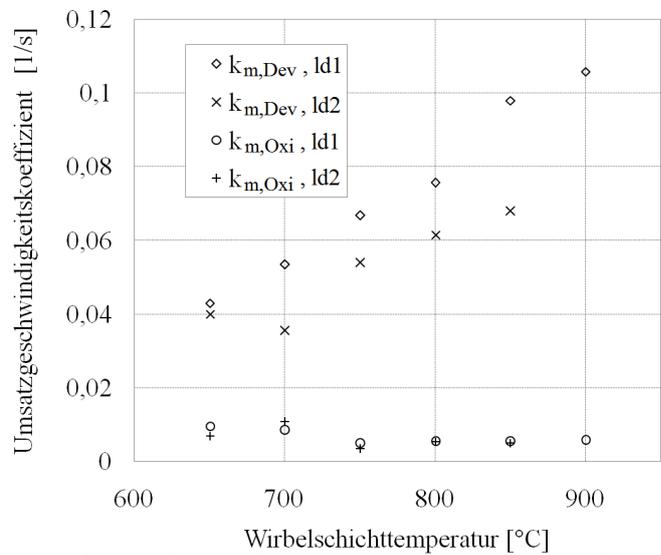


Abbildung 5.7: Übersicht der ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten für das Schalenmodell in Abhängigkeit von der Betttemperatur für zwei Partikelgrößen

In Abbildung 5.8 werden Simulationsergebnisse zu den Masseverläufen während der Verbrennung für beide Modellansätze, globales Modell und Schalenmodell, mit Messdaten verglichen. Daran wird deutlich, dass die berechneten zeitlichen Funktionen der Partikelmassen bis ca. 40 s für beide Modelle nahezu gleich verlaufen. Für die verbleibende Konversionszeit weist das Schalenmodell eine bessere Übereinstimmung auf, da es den Oxidationsprozess des entstehenden Kokes, der entsprechend dem kleineren Geschwindigkeitskoeffizienten langsamer abläuft, mit berücksichtigt.

Die mit dem Schalenmodell nach Gleichung 3.32 auf Basis der Massen der Komponenten, Holzkern und Koksschicht, berechneten Volumenverläufe sind den Diagrammen in Abbildung 5.9 zu entnehmen. Die Messwerte werden hier für drei Betttemperaturen und beide Partikelklassen während der Entgasung und Verbrennung über die Zeit aufgetragen und den Simulationsergebnissen gegenübergestellt.

5.3.2 Parametrierung der Wachstumsraten

Die Ableitung der Änderungsraten $G_m(m_P, V_P, T_B)$ und $G_V(m_P, V_P, T_B)$, die nach Gleichung 3.65 für die Populationsbilanzierung erforderlich sind, erfolgt auf Basis des Schalenmodells und der damit simulierten Einzelpartikelverläufe für Masse und Volumen im untersuchten Temperaturbereich. Die gemeinsame Darstellung der relevanten Größen für eine Temperatur über die Verweilzeit im Reaktor, $m_P(t)$ und $V_P(t)$, liefert die in Abbildung 5.10 gezeigten Kurven zur gekoppelten Zustandsänderung beispielhaft für

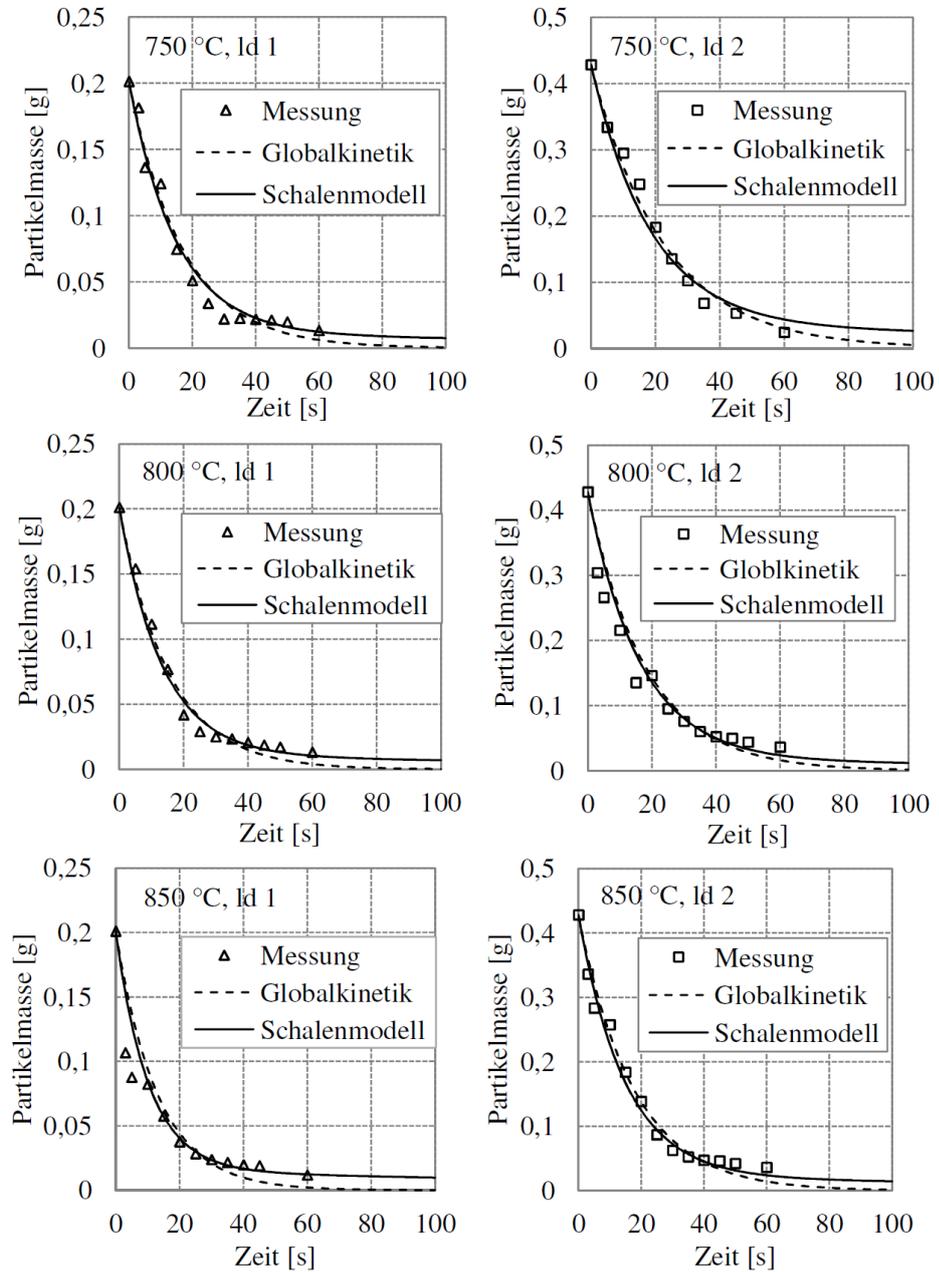


Abbildung 5.8: Gegenüberstellung der simulierten Massenverläufe des globalen Modells und des Schalenmodells zu Messwerten der Partikelmasse während der Verbrennung in der Wirbelschicht für beide Partikelgrößen und Betttemperaturen von $T_B = 750, 800$ und 850 °C

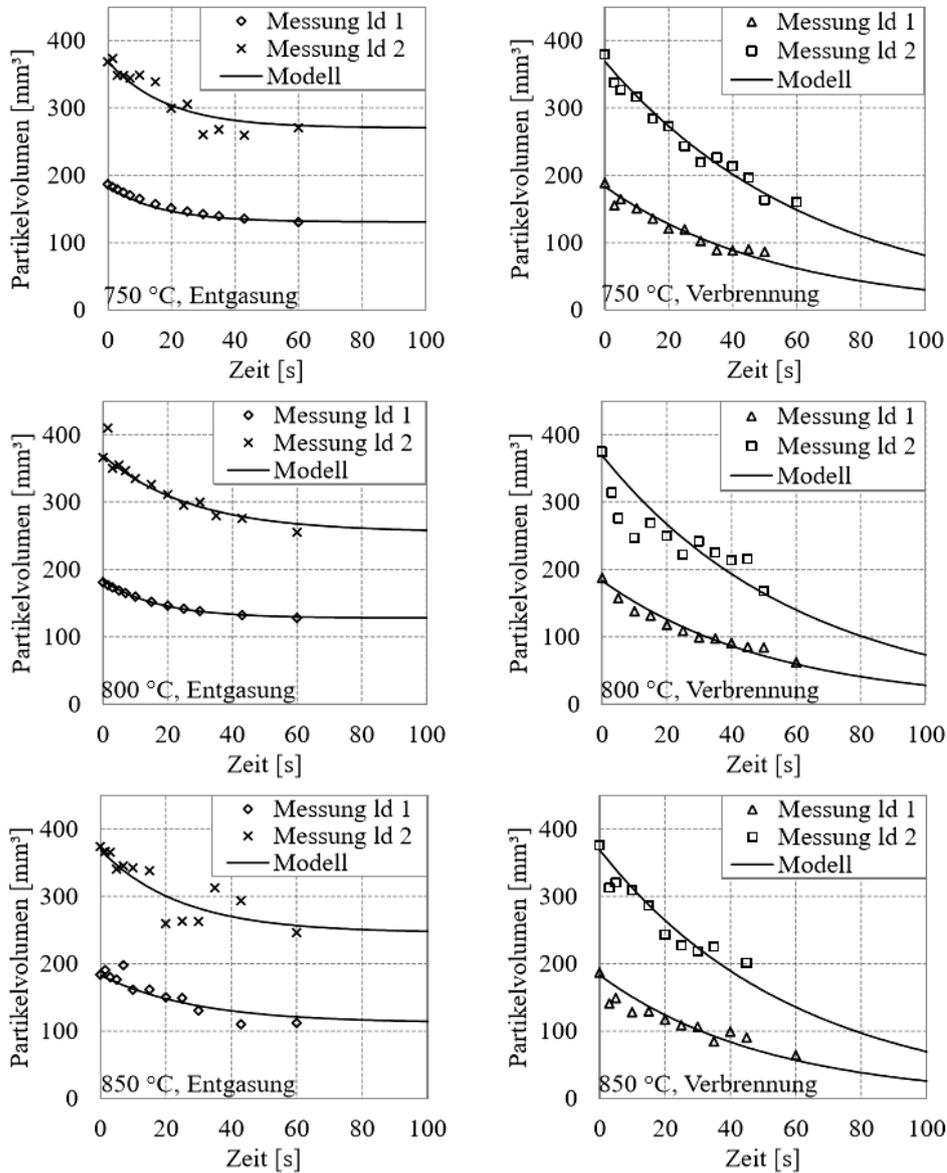


Abbildung 5.9: Gegenüberstellung der simulierten Volumenverläufe nach dem Schalenmodell mit Messwerten des Partikelvolumens während der Verbrennung und Entgasung in der Wirbelschicht für beide Partikelgrößen und Betttemperaturen von $T_B = 750, 800$ und 850 °C

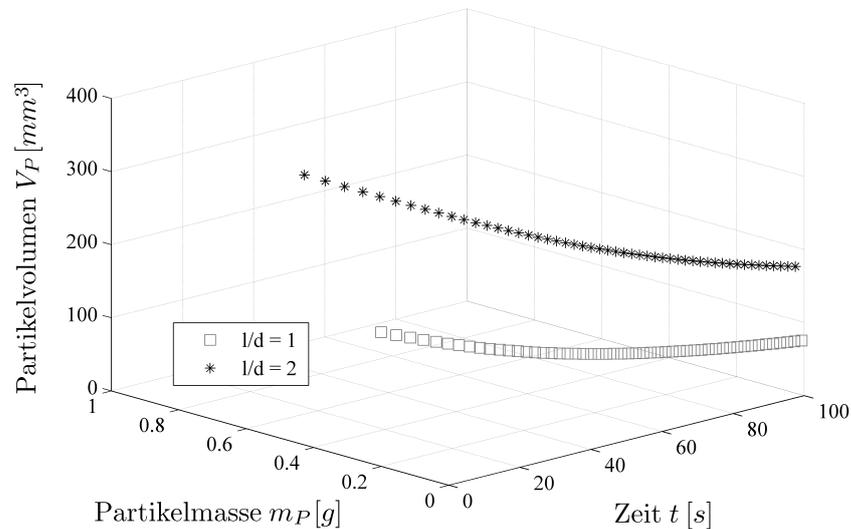


Abbildung 5.10: Kopplung der zeitlichen Änderung der Partikelmasse mit der des Partikelvolumens zur Ableitung von eigenschaftabhängigen Änderungsraten - modellierter Datensatz für $T_B = 750^\circ C$

eine Wirbelschichttemperatur von $T_B = 750^\circ C$ und die zwei Ausgangspartikelklassen ld1 und ld2.

Derartige Verläufe, in denen die beiden Größen miteinander verbunden werden, lassen sich für alle Reaktortemperaturen erstellen. Damit ist laut Definition in Gleichung 3.70 die Bestimmung der erforderlichen Änderungsraten möglich. Die Vorgehensweise ist nachfolgend schrittweise dargelegt:

1. Aus einem konstruierten 3-dimensionalen Datensatz werden m_P und V_P differenziert und auf den Zeitschritt Δt bezogen: Zu jeder differentiellen Massenänderung $\Delta m_P / \Delta t$ gehört demnach eine korrespondierende Volumenänderung $\Delta V_P / \Delta t$. Diese Differenzenquotienten stellen die momentanen Änderungsraten in Abhängigkeit des jeweiligen m-V-Zustands des Partikels für jede Eigenschaftsrichtung dar.
2. Auftragung des jeweiligen Differenzenquotienten über m_P und V_P ergibt jeweils eine Raumkurve, die G_m bzw. G_V als Funktionen der Partikelmasse und Partikelgröße darstellt. Jedoch gelten diese bislang nur für Partikel einer Ursprungsgröße.
3. Analoges Vorgehen mit m_P - V_P - t -Verläufen einer anderen Partikelgröße ergibt eine weitere Kurve im gleichen Raum.
4. Aus den Kurven lassen sich durch eine Software (Surf-Fitting-Tool von MATLAB) Flächenanpassungen durchführen, womit jeweils Funktio-

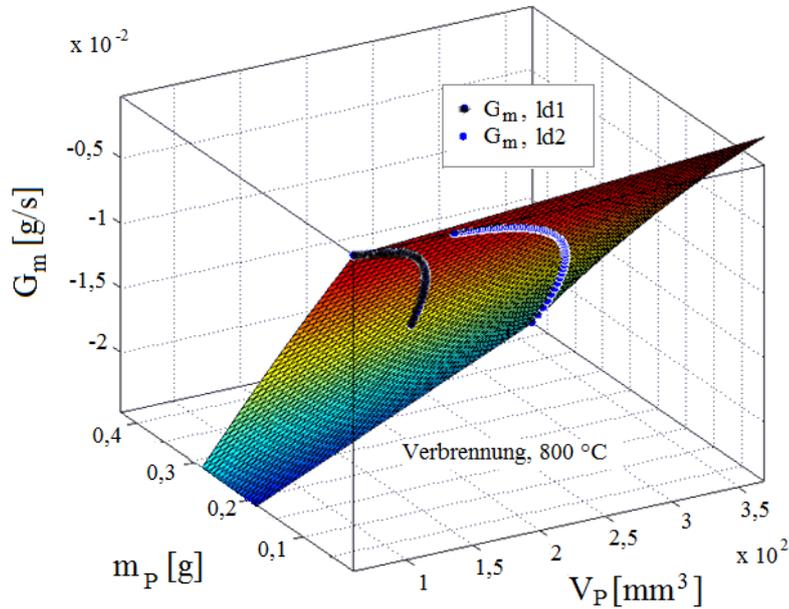


Abbildung 5.11: Gefittete Funktion für die Massenänderungsrate G_m für die Verbrennung von Holzpellets in der Wirbelschicht bei $T_B = 800 \text{ °C}$

nen für $G_\xi = f(m_P, V_P)$ generiert werden, die eine Unabhängigkeit zur Ausgangspartikelgröße schaffen. Diese gelten nun für alle Partikelgrößen und die jeweilige Temperatur.

Dazu werden verschiedene mathematische Zusammenhänge und deren Ausführungen mithilfe des Surf-Fitting-Tools getestet und die beste Anpassung über das kleinste Fehlerquadrat der Kurven als Bestandteil dieser Flächen identifiziert. Die Anpassung folgt demnach der *Linear Model Poly12*-Regression, die der Form

$$G_\xi(V_P, m_P) = p00 + p10 \cdot V_P + p01 \cdot m_P + p11 \cdot V_P \cdot m_P + p02 \cdot m_P^2 \quad (5.12)$$

entspricht. In Abbildung 5.11 ist das Ergebnis einer solchen Regression für die Massenänderungsrate während der Verbrennung in der Wirbelschicht bei 800 °C mit den Raumkurven der beiden Partikelgrößen dargestellt. Für drei typische Temperaturen wurden derartige Approximationen für G_m bzw. G_V abgeleitet. Die sich ergebenden Polynomparameter beinhalten dabei bereits alle sonstigen externen Einflüsse. Diese aufgetragen über die Prozesstemperaturen der zugrundeliegenden Messreihen, wie in den Abbildungen 5.12 und 5.13 bezüglich der Massen- bzw. Volumenänderungsrate gezeigt, ergeben keine klaren Abhängigkeiten, weshalb auf eine weitere Generalisierung der Glei-

chung 5.12 hinsichtlich einer funktionalen Temperaturabhängigkeit verzichtet wird. Für die Prozesssimulation werden deshalb die für $T_B = 750, 800$ und $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelten diskreten Werte der Polynomparameter für festgelegte Temperaturintervalle $T_B < 775 \text{ }^\circ\text{C}$, $775 \text{ }^\circ\text{C} < T_B < 825 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_B > 825 \text{ }^\circ\text{C}$ im Programm hinterlegt. Je nach berechneter Betttemperatur können so die Änderungsraten berechnet werden.

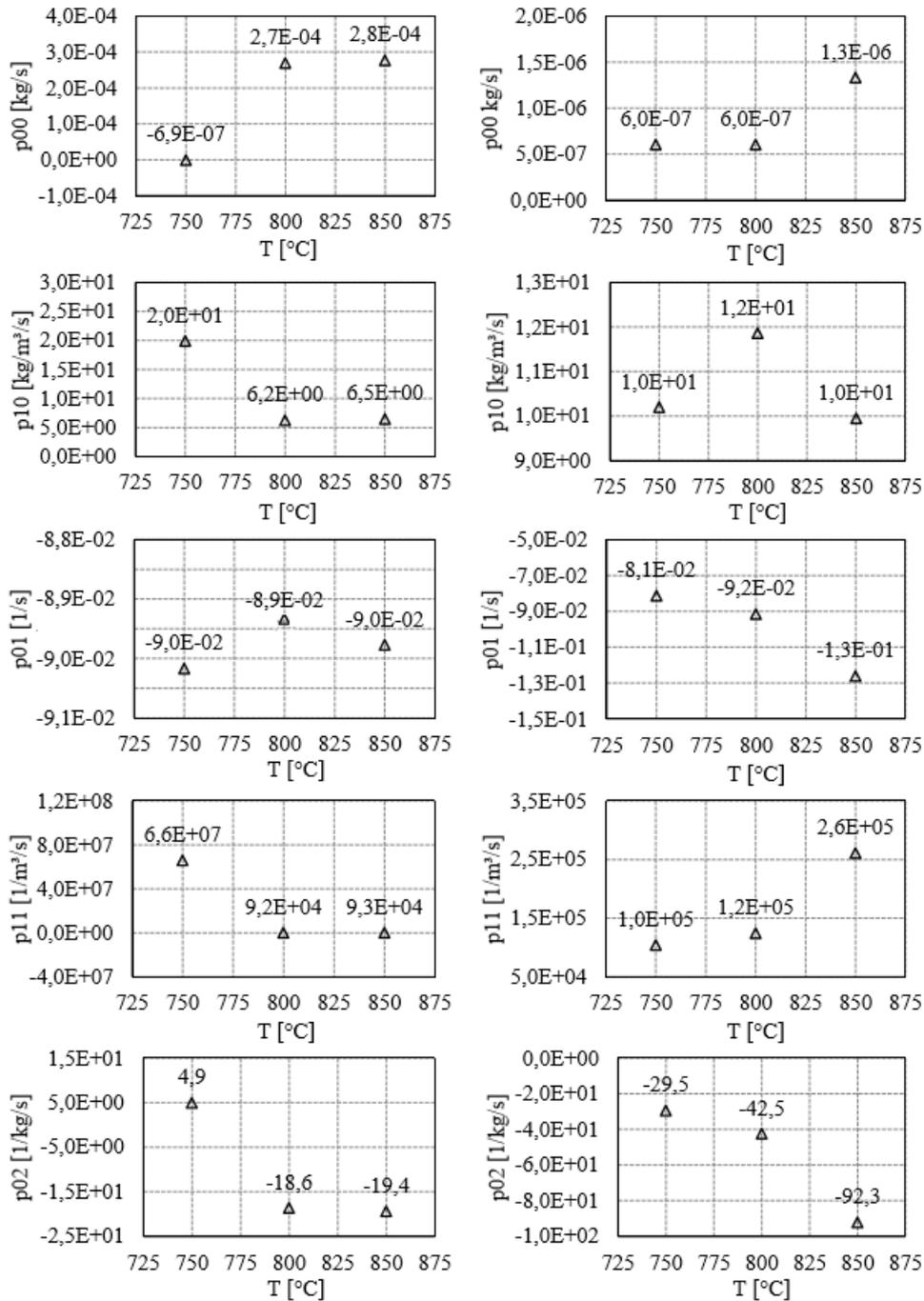


Abbildung 5.12: Parameter der gefitteten Änderungsraten $G_m(m_P, V_P)$ in Abhängigkeit der Betttemperatur

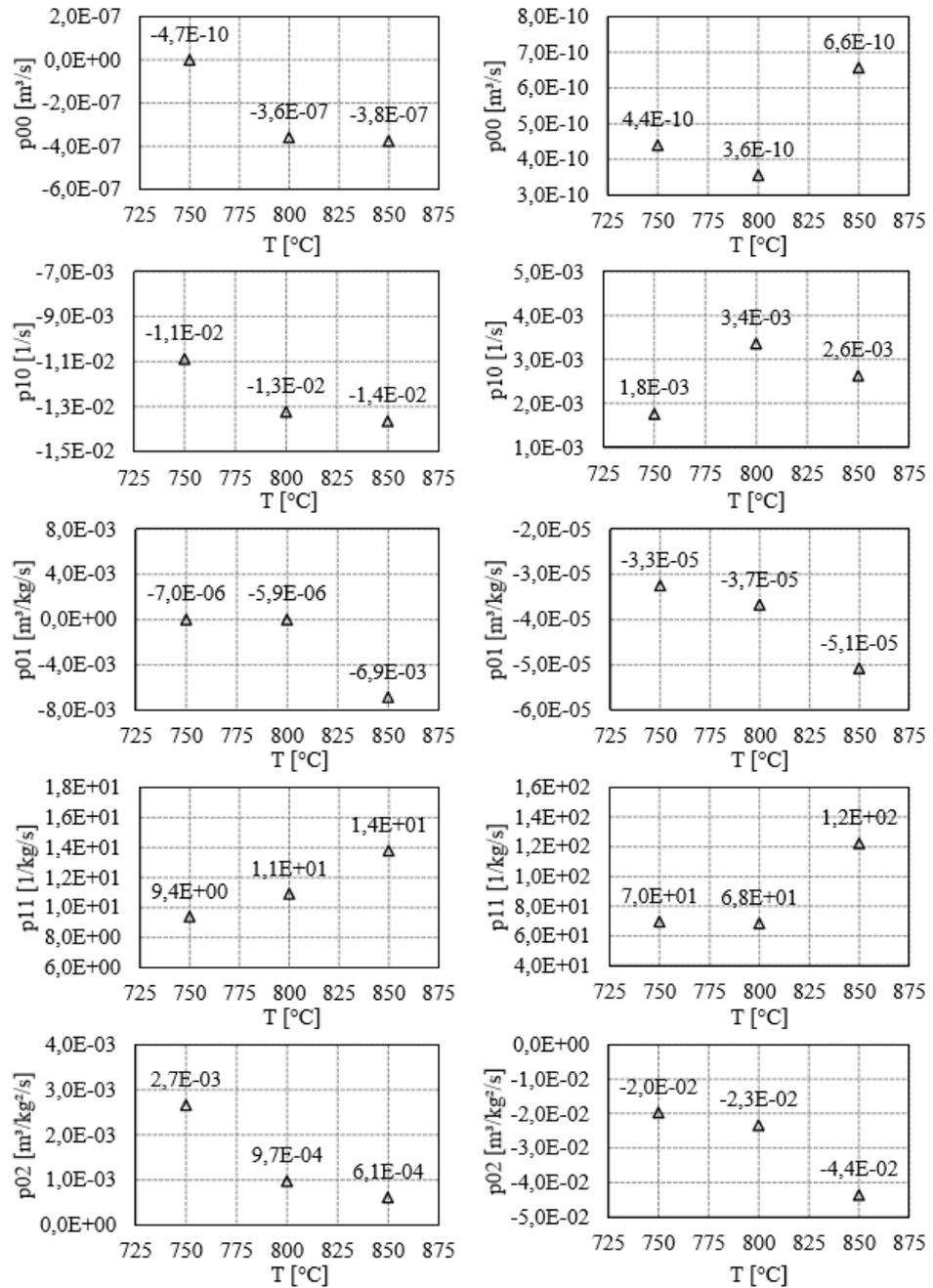


Abbildung 5.13: Parameter der gefitteten Änderungsraten $G_V(m_P, V_P)$ in Abhängigkeit der Betttemperatur

Kapitel 6

Versuchsbetrieb Technikumsanlage

Die im Zuge der bearbeiteten Thematik geplante, erbaute und in Betrieb genommene **Kombi-Kompakt-Wirbel-schichtanlage** für **Verbrennung** mit einem Durchmesser von **300 mm**, nachfolgend als **KKWSV300** bezeichnet, und einer thermischen Leistung von maximal 125 kW kann zur Verbrennung stückiger Brennstoffmaterialien eingesetzt werden. Sie dient der Validierung des erstellten Modells und der Untersuchung des kontinuierlichen Gesamtprozesses bzgl. der Aufwärmphase, der Prozessstabilität und der Dynamik des Verfahrens. Die Anlage ist zur Analyse der Brennstoffpartikel während des Prozesses mit einem eigens entwickelten Probenahmesystem ausgestattet worden, mit dem es möglich ist, Bettmaterial samt Brennstoffpartikeln aus dem Wirbelbett zu entnehmen. Im Folgenden wird die Anlage im Detail beschrieben und die durchgeführten Versuche erläutert.

6.1 Anlagenbeschreibung

Die halbtechnische Versuchsanlage mit einer Höhe von 6 m und einer Grundfläche von 20 m^2 besteht aus dem Wirbelschichtapparat, den peripheren Bauteilen und einer umfassenden Messtechnik. Nachfolgend wird deren Aufbau und Funktionsweise dargestellt und beschrieben.

6.1.1 Aufbau

Das Herzstück der in Abbildung 6.1 schematisch dargestellten Anlage ist eine Wirbelkammer von 300 mm Durchmesser. Der gesamte Reaktionsraum, einschließlich des Freiraums und des Zyklons, ist aus korrosionsbeständigem Hochtemperaturstahl des Typs 1.4828 mit einer Wandstärke von 12 mm gefertigt. Die Anlage verfügt über zwei Brennstoffbeschickungsstränge, wovon jedoch nur eine der Bunkereintrag über zwei senkrechte Schleusen, genutzt

wird. Vom Eintragsbunker aus fördert eine Schnecke, die als Vollschncke ausgeführt ist, das stückige Brenngut in die Wirbelkammer hinein. Um eine vorzeitige Ausgasung oder eine Entzündung des Brennmaterials innerhalb der Schnecke zu verhindern, wird diese wassergekühlt. Die Primärluft, welche als Fluidisierungsmedium fungiert, wird mithilfe des Primärlüfters, ausgeführt als Seitenkanalverdichter mit einer Leistungsaufnahme von 750 W angesaugt und durch einen Glockenboden über den Wirbelkammerquerschnitt verteilt. Mit vorgeschalteten elektrischen Luftkanal-Heizregistern ($3 \times 21\text{ kW}$) ist es möglich, diese auf $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorzuwärmen. Für alle durchgeführten Versuche wurde so das Inertbettmaterial und die Wirbelkammer selbst vorgeheizt. Das notwendige Bettmaterial wird vor dem Versuchsbetrieb über eine Zellenradschleuse dosiert, die oberhalb des Reaktors montiert ist. Um eine Luftstufung zu realisieren, wurden tangentiale Stutzen für Sekundär- und Rezirkulationsluft vorgesehen. Jedoch wurde für die Validierungsversuche auf eine Luftstufung verzichtet. Dem Wirbelschichtreaktor, bestehend aus Wirbelkammer ($D_{WS} = 300\text{ mm}$) und Freiraum ($D_{FR} = 600\text{ mm}$), ist ein Zyklon zur Abtrennung von Staub und Ruß nachgeschaltet, welcher mit einem Tauchrohr ausgestattet ist. Durch dieses kann bei unvollständiger Verbrennung Tertiärluft zugeführt werden, die zu einer eventuellen Nachverbrennung eingesetzt werden kann. Die nachfolgende Rauchgasstrecke besteht aus einem Abhitzekegel, der durch eine Bypassstrecke entlastet werden kann, und dem Gasfilter. Der Wärmeübertrager, der als Prozesswärmesenke dient, ist mit einem Rückkühlwerk gekoppelt, welches die Wärme nach außen abführt. Die nachgeschaltete Feinstaub-Filteranlage besteht aus zwölf einzelnen Keramikfaser-Filterkerzen, die pneumatisch abgereinigt werden können. Der Motor des Saugzuggebläses, welches für einen leichten Unterdruck innerhalb der Wirbelschichtanlage sorgt, hat eine Leistung von $2,9\text{ kW}$. Beschreibungen zu allen Bauteilen und deren Eigenschaften sind der Anlagendokumentation im digitalen Anhang zu entnehmen. Die Anlage ist stark automatisiert und dafür mit einem Prozessleitsystem ausgestattet. Die Benutzeroberfläche der speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS7) der Fa. Siemens, dargestellt in Abbildung 6.2, spiegelt dementsprechend alle prozessrelevanten Anlagenkomponenten wider, die softwaregesteuert bedient werden. Dafür sind zahlreiche Magnetventile, pneumatische Klappen und Antriebe verbaut und mit der Mess-Leitstelle verbunden. Außerdem liefern Sensoren ständig Füllmesstände der Vorratsbehälter. So kann die Anlage bei ordnungsgemäßen Bedingungen ausschließlich von einer Messwarte aus bedient, überwacht und gesteuert werden.

6.1.2 Messtechnik

Für eine Überwachung und eine entsprechende Steuerung des Prozesses ist eine umfangreiche und hochauflösende Messtechnik unverzichtbar. Die benötigten Messwerte werden an allen wichtigen Prozessstellen gesammelt

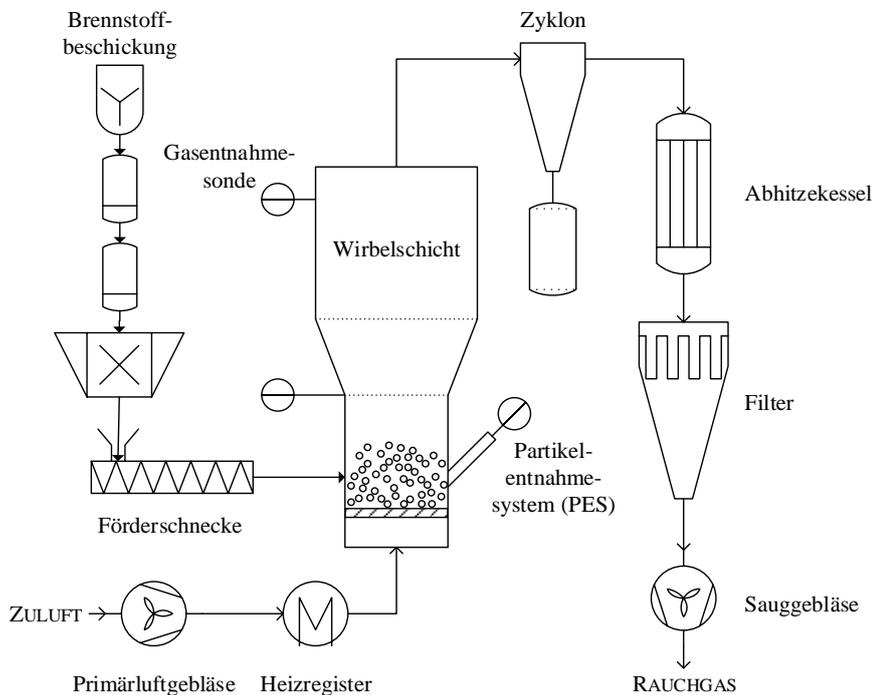


Abbildung 6.1: Vereinfachte schematische Darstellung der Technikumsanlage

und beinhalten Drücke, Temperaturen und Gaskonzentrationen. Außerdem wird neben der nachfolgend erläuterten Bestimmung des Primärluftvolumenstroms der Eintragsmassenstrom des Brennstoffs anhand der kalibrierten Frequenzumrichterantwort gemessen. Aufgrund der online zur Verfügung stehenden Messwerte wird der Prozesszustand eingeschätzt und dem Zielzustand entsprechend angesteuert. Die Abbildung 6.2 basiert auf dem R-I-Fließbild und zeigt damit alle Komponenten und installierte Messinstrumente. Nachfolgend werden die wichtigsten Bestandteile der an der KKWSV300 verbauten Messtechnik kurz charakterisiert.

6.1.2.1 Temperaturmesstechnik

Wie in Abbildung 6.2 der Benutzeroberfläche sichtbar, sind eine Vielzahl von Temperaturmessstellen vorhanden. Im Bereich des Wirbelbettes sind in drei Höhen jeweils drei Thermoelemente installiert. So ist es möglich, auftretende Hotspots zu erkennen und frühzeitig auf destabilisierende Effekte reagieren zu können. Zu Vergleichszwecken wird zur Validierung der Mittelwert der so gemessenen Betttemperaturen herangezogen. Auch der Freiraum wird engmaschig überwacht. Für die Überwachung des anschließenden Gasweges sind ebenfalls im Zyklon, am Ein- und Austritt des Abgaswärmetauschers und im Filter Thermoelemente verbaut. Für alle Hochtemperaturbereiche der Anlage wurden keramisch isolierte Hochtemperatur-Thermoelemente verbaut.

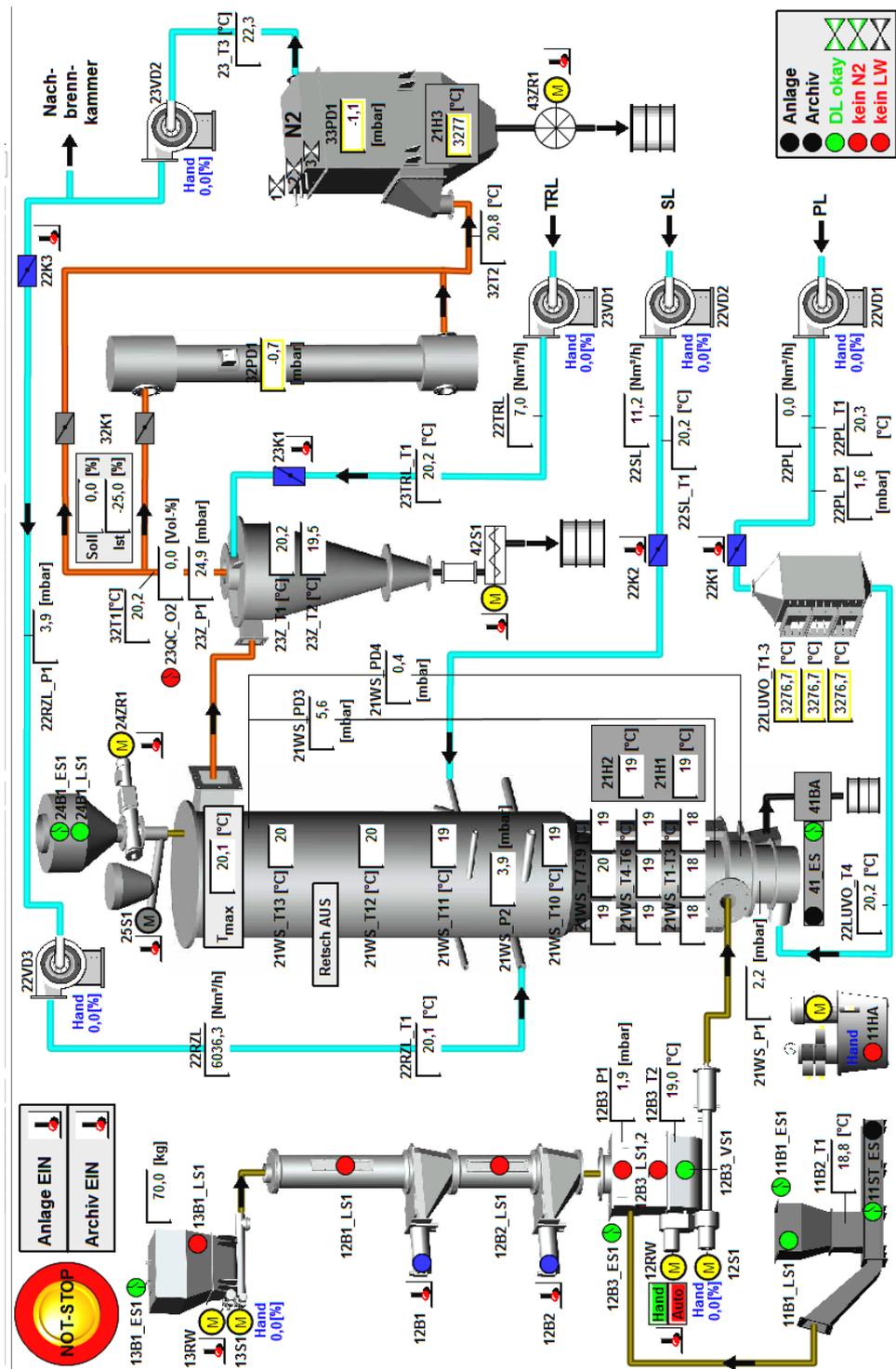


Abbildung 6.2: Benutzeroberfläche der speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) zur Veranschaulichung des Anlagenkomplexes und der verbauten Messtechnik

Für die Messung der Zulufttemperaturen sind Standardausführungen des Typs K installiert.

6.1.2.2 Gasanalyse

Die Analyse des Produktgases ist für die Bewertung und Kontrolle des Verbrennungsprozesses von entscheidender Bedeutung. Hierin spiegeln sich einerseits die Effizienz und Qualität der Verbrennung und andererseits der sicherheitsrelevante Sauerstoffverbrauch der Reaktionen wider. Überhaupt stellt die thermochemische Umsetzung biogener Brennstoffe sicherheitstechnisch einen sehr anspruchsvollen Prozess dar. Die ungewollte bzw. unkontrollierte Produktion von Brenngasen kann in diesem Zusammenhang problematisch werden. Hierfür sowie für die zusätzliche Berücksichtigung von korrosiv wirkenden Verbindungen wurde ein von der Fa. Emerson Process Management entworfenes System zur Gasanalyse installiert, welches in der Lage ist, über die Permanentgasmessung hinaus Kohlenwasserstoffe, Schwefel- und Chlorverbindungen im Abgas zu quantifizieren. Das System setzt sich aus zwei Gasentnahmesonden, einer Analytik für heißes Prozessgas und einer Reihe kommerzieller Analysatoren, die unter Normalbedingungen messen, zusammen. Die Gasentnahmesonden der Fa. M&C / Tech Group bestehen aus einem porösen Entnahmerohr, welches in den Prozessraum ragt und einer außenliegenden Gasreinigungseinheit. Über einen beheizten Messgas-schlauch gelangt das Gas in die ebenfalls beheizte Analyseeinheit EMERSON-MLT2 zur Bestimmung des Wassergehaltes und Ammoniaks. Nach einer Kühlung des Gases unter $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer weiteren Gasreinigung erfolgt die Analyse bei ca. $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ in den Standard-Analysatoren EMERSON-MLT3 und -MLT4, die mit unterschiedlichen Messkanälen ausgestattet sind. Je nach Zielkomponente kommen als Messprinzip die Absorption von Infrarot-(NDIR) und UV-Strahlung (NDUV), die Wärmeleitfähigkeitsmessung (WLD) oder ein paramagnetischer Sensor (PO) zum Einsatz. Außerdem ist eine ergänzende Messeinrichtung installiert, die den Sauerstoffgehalt und den Gehalt der unverbrannten Gase am Reaktoraustritt misst. Es handelt sich hierbei um eine Festelektrolytsonde. Diese weist eine Totzeit von unter einer Sekunde auf, wohingegen das komplexe Messsystem, über beheizte Gas-schläuche mit der Entnahmestelle verbunden, ca. eine halbe Minute verzögert reagiert. Die Tabelle 6.1 zeigt die für die unterschiedlichen Gaskomponenten verwendeten Messprinzipien und die jeweilig wählbaren Messbereiche.

6.1.2.3 Volumenstrombestimmung der Primärluft

Zur Bestimmung des vom Primärluftgebläse geförderten Volumenstroms ist eine Blendenmessstrecke fest installiert. Aufgrund von Messungenauigkeiten, die während der Vorversuche auftraten, wurde eine Korrektur auf Basis einer Komponentenbilanzierung anhand der gemessenen Gaskonzentratio-

Tabelle 6.1: Übersicht zu den Analyseverfahren und den Messbereichen für die Gaskomponenten

Komponente	Messbereiche		Messprinzip
CO_2	0-30 %	0-100 %	NDIR
H_2O	0-50 %		NDIR
CO	0-5000 ppm	0-25 %	NDIR
O_2	0-5 %	0-25 %	PO
CH_4	0-1000 ppm	0-25 %	NDIR
H_2	0-30 %	0-50 %	WLD
NH_3	0-3000 ppm		NDIR
NO_2	0-1000 ppm		NDUV
NO	0-5000 ppm	0-10000 ppm	NDIR
SO_2	0-2000 ppm	0-2500 ppm	NDUV

nen durchgeführt. Es wird für jeden Versuchsabschnitt, der für die Validierung herangezogen wird, ein Korrekturfaktor berechnet. Hierzu stehen vier Gasspezies zur Auswahl, deren Anwendung jeweils Vor- und Nachteile mit sich bringt. Der Volumenanteil des Stickstoffs ist nicht geeignet, da er nur als Differenzwert zur Verfügung steht und nicht explizit gemessen wurde. Die Bilanzierung des Wassers, sowie des Sauerstoffs schließt mehrere Eintritts- und Reaktionsströme ein, wodurch der Fehler in der Bilanzierung steigt. Dahingegen erscheint eine Anpassung mithilfe der Kohlenstoffdioxidbilanzierung am wenigsten anfällig. Hierfür ist, der stationären Bilanzierung entsprechend, der durch Reaktion freiwerdende Massenstrom an Kohlenstoffdioxid nach

$$\dot{m}_{CO_2,rea} = \dot{m}_{g,out} \cdot x_{CO_2,out} \quad (6.1)$$

mit dessen Anteil im Abgas gleichzusetzen, wird von dem gering zu haltenden ausgetragenen Brennstoff abgesehen. Mit Gleichung 3.118 kann der austretende Massenstrom des Kohlenstoffdioxids ersetzt werden, womit die linke Seite von Gleichung 6.1 ein Ausdruck in Abhängigkeit des Brennstoffreaktionsstromes wird, der für stationäre Betrachtung gleich dem Eintrittsmassenstrom des Brennstoffs ist. Auf der rechten Seite wird der Gasmassenstrom des Abgases $\dot{m}_{g,out}$ anhand der Summe der in das System eingehenden Massenströme ausgedrückt, womit sich

$$\dot{m}_{Br,in} \cdot \nu_{CO_2} \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_{BM}} = (\dot{m}_{Br,f} + \dot{m}_{PL,f}) \cdot x_{CO_2,out} \quad (6.2)$$

ergibt. Werden die mit Wasser beladenen Eingangsströme mit

$$\dot{m}_{Br,f} = \dot{m}_{Br,in}(1 + X_{Br}) \quad (6.3)$$

und

$$\dot{m}_{PL,f} = \dot{m}_{PL}(1 + X_{PL}) \quad (6.4)$$

substituiert, kann Gleichung 6.2 zu

$$\dot{m}_{Br,in} \left(\nu_{CO_2} \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_{BM}} - (1 + X_{Br})x_{g,CO_2} \right) = \dot{m}_{PL}(1 + X_{PL})x_{CO_2,out} \quad (6.5)$$

umgestellt werden. Nach dem trockenen Luftmassenstrom \dot{m}_{PL} aufgelöst und entsprechend $\dot{V}_{PL,N} = \dot{m}_{PL}/\rho_{L,N}$ in einen Volumenstrom umgerechnet, wird daraus der korrigierte trockene Primärluftvolumenstrom im Normzustand nach

$$\dot{V}_{PL,N}^* = \frac{\dot{m}_{Br}}{\rho_{L,N}} \left(\frac{\nu_{CO_2} \cdot \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_{BM}} - (1 + X_{Br})x_{CO_2,out}}{(1 + X_{PL})x_{CO_2,out}} \right) \quad (6.6)$$

berechenbar. Darin kann

$$1 + X_{Br} = \frac{1}{1 - x_{Br}} \quad (6.7)$$

gesetzt werden, womit die bekannte Feuchtigkeit des Brennstoffs statt dessen Beladung verwendet werden kann. Wird der so kalkulierte Volumenstrom für alle betrachteten Versuchsabschnitte über dem jeweils gemessenen Volumenstrom aufgetragen, ergibt sich, wie Abbildung 6.3 zeigt, kein klarer funktionaler Zusammenhang für einen systematischen Fehler. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der Fehler des gemessenen Volumenstroms durch einen digitalen Ausgabefehler der Drucksensoren entstand, da aufgrund ungünstiger Blendeninstallation keine optimalen Messbedingungen vorlagen.

6.1.3 Probeentnahmesystem

Die neuartige Möglichkeit eine Probe aus einem bis zu 900 °C heißen Wirbelbett zu entnehmen, stellt eine Innovation dieser Technikumsanlage dar. Das Fließbild des mit der Fa. AVA gemeinsam entwickelten Probenahmesystems (PES) ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Probenahme ist nach einer umfassenden Testphase und der Festlegung des zeitlichen Ablaufs vollautomatisch durchführbar, da eine Steuerung aller Ventile und Ventilatoren in das Prozessleitsystem integriert wurde. Die Probe wird dabei durch Unterdruck aus dem Wirbelbett entnommen, gekühlt und übergeben. Das System arbeitet mit einem technischen Vakuum, welches durch einen entsprechenden Lüfter erzeugt wird. Durch Öffnen des Ventils am Probenahmestutzen wird heißes Bettmaterial, inklusive Brennstoffpartikel, in die Fluidisierungskammer gesaugt, worin die Abkühlung mithilfe von Trockeneis stattfindet. Diese ist ein Wirbelschichtapparat, der mit Stickstoff betrieben wird. Hier

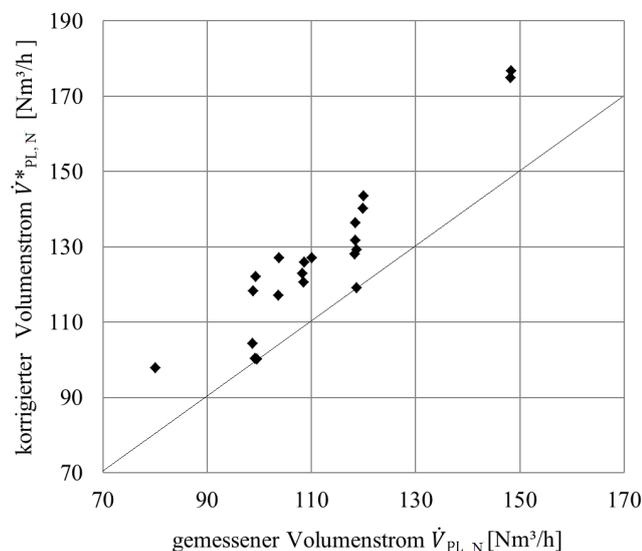


Abbildung 6.3: Korrigierte Volumenströme in Abhängigkeit der gemessenen Volumenströme der Primärluft für alle ausgewerteten Versuchsabschnitte

trifft die Probe auf zuvor eingebrachtes Trockeneis und wird mit diesem gemeinsam fluidisiert, wodurch eine möglichst schnelle Abkühlung der Probe realisiert wird. So wird der Zustand der Brennstoffpartikel außerhalb der Wirbelschicht nicht mehr durch Reaktion verändert und die Probe bleibt repräsentativ. Durch Abtrennung des Quarzsandes mithilfe einer Siebung war anschließend eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Brennstoffpartikel mit dem CAMSIZER-Messsystem möglich.

6.2 Versuchsdurchführung

Das Betreiben einer halbtechnischen Anlage, wie es der eingesetzte Wirbelschichtreaktor ist, erforderte eine strenge Einhaltung der verfahrens- aber vor allem sicherheitstechnischen Vorgaben. Diese wurden bei Inbetriebnahme festgelegt und mit anlagenspezifischen Erfahrungen ergänzt. Im digitalen Anhang ist ein detailliertes Handbuch hinterlegt, da hier nur auf die grobe Vorgehensweise eingegangen werden kann. Grundsätzlich laufen Versuche an der Kombi-Kompakt Wirbelschichtanlage KKWSV300 nach folgenden Schritten ab:

1. Versuchsvorbereitungen: Das Aufheizen der Gasentnahmesonden und deren Peripherie muss ca. 24 Stunden vor Versuchsbetrieb gestartet werden. Die Kalibrierung der Analysatoren sollte ebenfalls am Vortag vorgenommen werden. Zu den vorbereitenden Maßnahmen gehört auch die Bearbeitung der erstellten Checklisten. Die Bereitstellung von

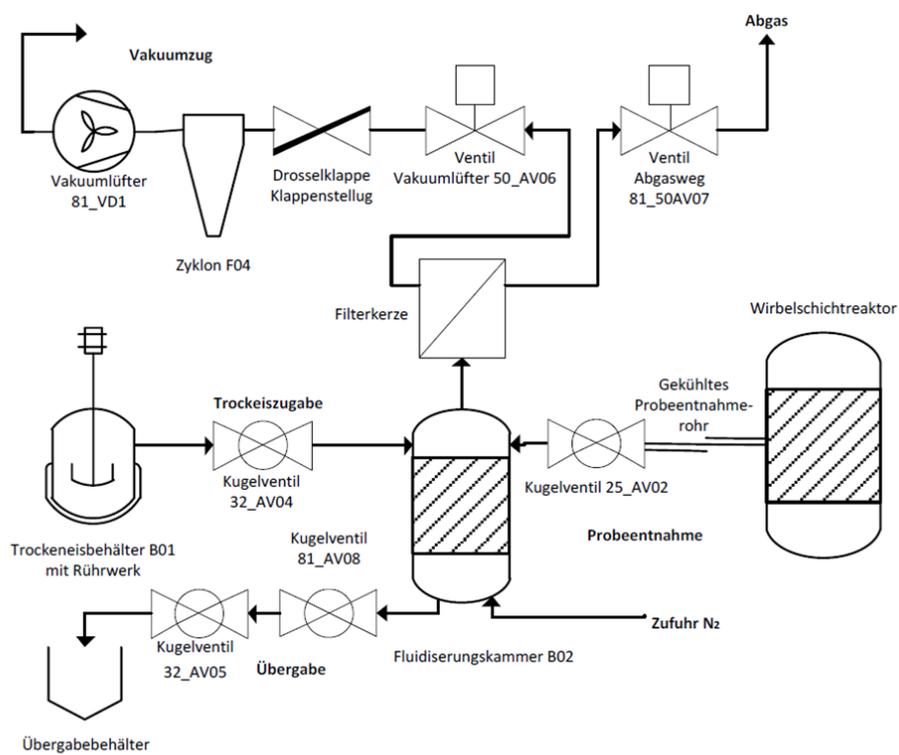


Abbildung 6.4: Fließbild Probenentnahmesystem (PES)

Stickstoff ist dabei hervorzuheben, da dieser für die Bunkerspülung, die Probenahme und zur Spülung der Gasentnahmesonden gebraucht wird.

2. Anfahren: Die mehr als 1,5 Stunden andauernde Aufheizung des Reaktors inkl. Inertmaterial auf eine Zündtempertur von ca. $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird zunächst per Luftherhitzer realisiert, der es ermöglicht, die Primärluft mit maximal $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ einzubringen. Unter der Bedingung, dass eine Betttemperatur von $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht wurde, wird ein gering dosierter Brennstoffmassenstrom von $2\text{-}4\text{ kg/h}$ unter Berücksichtigung eines maximalen CO-Gehaltes des Abgases von 4500 ppm eingefahren. Ab einer Betttemperatur von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann der Massenstrom sukzessive auf den gewünschten Wert erhöht werden. Die Abschaltung des elektrischen Luftherhitzers wird vorgenommen, sobald die Verbrennung bei maximal $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil ist und genügend Reaktionswärme freigesetzt wird, um den Aufheizprozess voranzutreiben.
3. Pseudo-stationärer Zustand: Die Einstellung des Gleichgewichts im Wirbelbett ist an gleichbleibender Betttemperatur und konstanten Gaskonzentrationen zu erkennen. Diese Bedingungen gelten auch für die Abgrenzung der Versuchsabschnitte, die ausgewertet werden sollen. Zu diesem Zeitpunkt, rund 30 Minuten nach Brennstoffzugabe, kann eine Probenahme aus dem Wirbelbett stattfinden. Es ist jedoch zu beachten, dass durch die vorherige Nutzung des Heizregisters, welches sich nur langsam auf Umgebungstemperatur abkühlt, die Lufteintrittstemperatur variabel bleibt. Auch die Aufheizung der Anlage benötigt im Vergleich zur Wirbelkammer selbst eine erheblich längere Zeit, wodurch der Freiraum erst nach ca. 6 Stunden als stationär betrieben gelten kann.
4. Abfahren der Anlage: Nach vollständigem Verbrauch der je nach Gesamtprozesslaufzeit $20\text{-}50\text{ kg}$ Brennstoff im Eintragbehälter fällt auch die Reaktortemperatur erheblich ab. Der Reaktor kann anschließend mit Primär-, Sekundär- und Tertiärluft gekühlt werden. Das Rückkühlwerk muss nach einem Versuch über mehrere Stunden weiter betrieben werden, um einen gefährlichen Wärmestau zu vermeiden.

Grundsätzlich sind außerdem folgende Bedingungen für die Auswahl der Betriebsparameter einzuhalten, um einen sicheren und materialtechnisch unbedenklichen Betrieb zu gewährleisten:

- Keine der Betttemperaturen sollte höher als $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ sein, um den Ascheschmelzpunkt nicht zu unterschreiten und das Material zu schonen.

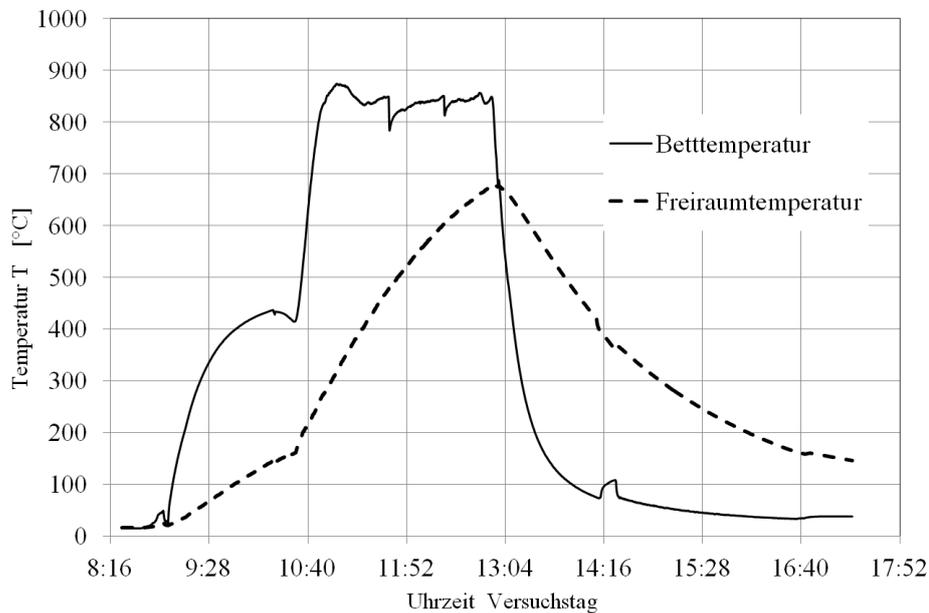


Abbildung 6.5: Betttemperatur und Freiraumtemperatur über der Laufzeit der Anlage an einem Versuchstag

- Der im Rauchgas gemessene Restsauerstoff sollte nicht unter 4% liegen, damit auch bei einer Ungleichverteilung des Sauerstoffs im Bett es nicht zu unterstöchiometrischen Reaktionszonen und damit zur Bildung von Brenngasen kommt.
- Die minimale Fluidisationsgeschwindigkeit des Sandes u_{mf} darf nicht unterschritten werden, da eine Fluidisierung die wichtigste Voraussetzung für einen sicheren und kontrollierten Betrieb darstellt.
- Die Gasgeschwindigkeit im Freiraum sollte in Abstimmung mit allen anderen Parametern so gewählt werden, dass so wenig wie möglich Partikel ausgetragen werden.

In Abbildung 6.5 sind zur Veranschaulichung eines solchen Versuchsablaufs die Betttemperatur und die Freiraumtemperatur über der Laufzeit der Anlage aufgetragen. Es wird deutlich, dass bereits die Aufheizung auf Zündtemperatur ca. 1,5 h in Anspruch nimmt. Nach weiteren ca. 30 Minuten ist eine Betttemperatur von über 850 °C erreicht, wohingegen der Freiraum bis zum Abfahrzeitpunkt nicht auf Betriebstemperatur aufgeheizt werden kann. Innerhalb der zwei Stunden bei gewünschten Betttemperaturen werden verschiedene Betriebspunkte und deren Stabilität getestet. Aus diesen Phasen werden die zu untersuchenden Versuchsabschnitte (siehe Tabelle 6.2) mit festgelegten Prozessparametern herausgelöst und im Kapitel 7 zur Validierung des Modells herangezogen.

6.2.1 Eingangsparmeter für die Versuchsabschnitte

Nachfolgend werden die angefahrenen Betriebspunkte mit den korrespondierenden Einstellungen zusammengefasst. Sie stehen jeweils für einen Versuchsabschnitt konstanter Eingangsparmeter. Für die Luftentrittstemperatur wird die zu Beginn des Versuchsabschnitts gemessene Temperatur angegeben. Die prozessrelevanten Steuerungsparmeter Brennstoffmassenstrom sowie Luftvolumenstrom sind die Haupteinflussfaktoren auf den Konversionsprozess, deren Variation unterschiedliche Betriebspunkte ermöglicht. Die Parameterkombination für die Versuchsabschnitte umfasst zusätzlich die Luftbeladung, da sie einen messbaren Einfluss auf die Rauchgaszusammensetzung hat. Tabelle 6.2 gibt ebenfalls Aufschluss darüber, ob das Probenentnahmesystem (PES) zum Einsatz kam und dementsprechend Daten zur Partikelgrößenverteilung im Wirbelbett gemessen werden konnten. Für alle Versuche wurde die gleiche Pelletart eingesetzt, wie sie in Abschnitt 4.1 stofflich, wie auch bzgl. der Partikelgrößenverteilung (siehe Abbildung 4.4) charakterisiert wurde.

Tabelle 6.2: Übersicht zu den Variationen der Prozesseingangsparameter der untersuchten Versuchsabschnitte

Nr.	Versuchsabschnitt	Primärluft-Volumenstrom $\dot{V}_{PL,N}^*$ [Nm ³ /h]	Brennstoffmassenstrom \dot{m}_{Br} [kg/h]	Lufttrittstemperatur $T_{g,in,0}$ [°C]	Luftbeladung X_L [-]	PES
1	V1.A2	119,08	9	305	0,01	
2	V2.A2	129,17	9,75	174	0,01	
3	V2.A3	104,24	8,23	119	0,01	
4	V4.A1	97,75	9	118	0,004	
5	V5.1.A1	118,26	9	593,5	0,004	
6	V5.1.A2	143,41	9	473	0,004	
7	V5.1.A3	140,18	9,85	185	0,004	x
8	V5.2.A1	127,13	10,2	94	0,004	x
9	V6.1.A1	122,01	9	585	0,004	x
10	V6.2.A1	100,15	9,3	348	0,004	x
11	V6.3.A1	100,35	6,8	167	0,004	
12	V8.A1	122,96	9	440	0,012	
13	V8.A2	128,12	12	148	0,012	x
14	V9.1.A2	136,33	9	350	0,012	
15	V9.2.A1	131,70	11,3	166	0,012	x
16	V9.3.A1	120,52	10,5	82	0,012	
17	V10.2.A2	125,95	9	590	0,012	x
18	V10.2.A3	117,08	9	210	0,012	
19	V11.2.A1	127,09	9,8	154	0,012	x
20	V1.A1	174,90	9	525	0,01	
21	V2.A1	176,68	9	283	0,01	
22	V10.2.A1	123,64	6,5	590	0,012	
23	V9.1.A1	115,87	6	554	0,012	

Kapitel 7

Modellvalidierung und Diskussion

Das nachfolgende Kapitel dient vornehmlich der Beurteilung, in wieweit eine partikelorientierte Herangehensweise der Prozessbeschreibung in der Lage ist, den Verbrennungsprozess gut abzubilden und zusätzliche Erkenntnisse aus berechneten Verteilungscharakteristika der Brennstoffphase zu ziehen. Zunächst werden dafür zwei Teilmodelle unabhängig vom Gesamtprozessmodell validiert, um deren Eignung für das Prozessmodell zu prüfen. Darauf folgt die Einschätzung bezüglich des dynamischen Gesamtmodells. Die im vorangegangenen Kapitel 6 beschriebenen Versuche an der Technikumsanlage KKWSV300 werden zur Validierung des erstellten Prozessmodells herangezogen. Diese erfolgt durch einen Vergleich der Simulationsergebnisse mit Messwerten für die Temperaturen, die Rauchgaszusammensetzung und die Partikelgrößenverteilung des Brennstoffs im Wirbelbett, die während der Versuche an der Technikumsanlage erfasst wurden. Im darauffolgenden Abschnitt werden Simulationsergebnisse bezüglich der Partikeleigenschaftsverteilung ausgewertet und interpretiert. Anhand der Darstellung unterschiedlicher Größen wird auf Kopplungseffekte hingewiesen und auftretende Phänomene, wie z.B. Partikelaustrag, diskutiert. Abschließend werden grundlegende Trends, Modell-Festlegungen und die experimentelle Basis der Gesamtmodellierung besprochen.

7.1 Validierung von Teilmodellen

Der Aufbau eines partikelbezogenen Prozessmodells erforderte die Kombination verschiedener Modelle zu einem Gesamtkonzept. Wie bereits ausführlich in Kapitel 3 beschrieben, umfasst diese Modellzusammenstellung unterschiedliche Betrachtungsebenen, in denen wiederum für zahlreiche Vorgänge Berechnungsansätze ausgewählt werden mussten. Um die Qualität der hergeleiteten Stöchiometrie und die Funktionsweise der Populationsbilanzierung

zu beurteilen, werden sie nachfolgend vom Gesamtprozess isoliert validiert.

7.1.1 Validierung der Stöchiometrie

Für die Überprüfung des chemischen Modells werden die hergeleiteten stöchiometrischen Faktoren der an Gleichung 3.11 für die vollständige Verbrennung beteiligten Spezies aus Tabelle 3.1 validiert. Dies betrifft demnach ausschließlich die auf die Biomasse bezogenen Gaskomponenten Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid. Unter der Annahme, dass die Biomasse vollständig umgesetzt wird und die Gaszusammensetzung im Rauchgas sich kurzfristig innerhalb von 1-2 Minuten einstellt, werden derartige Messwerte von Versuchen an der Technikumsanlage mit stationären Berechnungen verglichen, wobei der Austritt aus dem Wirbelbett den Vergleichsort darstellt. In den entsprechenden Darstellungen werden dazu die Volumenanteile der einzelnen Komponenten im Rauchgasgas, wie für derartige Zusammenhänge typisch, ins Verhältnis gesetzt und über das Luftverhältnis aufgetragen. Die Relationen werden jeweils aus Messwerten bzw. Simulationsergebnissen berechnet und gegenübergestellt. Der Anteil von Stickstoff bei den Messwerten ist dabei generell als Differenz zu 1 zu verstehen und bleibt deshalb und aufgrund seiner Reaktionsabstinenz unkommentiert.

Die Volumenanteile der Gaskomponenten wurden dabei für alle nachfolgend dargestellten Simulationsergebnisse aus der berechneten Gasmasse m_i nach dem idealen Gasgesetz mit

$$v_i = \frac{m_i/\rho_i(T_g)}{\sum_{i=1}^4 (m_i/\rho_i(T_g))} \quad (7.1)$$

ermittelt.

Für das Verhältnis von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid (siehe Abbildung 7.1) ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen. Dieses Verhältnis ist sehr aussagekräftig, da Kohlenstoffdioxid ein reines Produkt der Konversion darstellt und keine anderen Einflüsse neben der Reaktion auf das Ergebnis einwirken. Die leichte Abweichung der Simulationsergebnisse bei großen λ -Zahlen könnte auf einen verstärkten Austrag von unverbrannten Partikeln bei hohen Volumenströmen zurückzuführen sein. Für das Verhältnis zwischen Sauerstoff und Wasser sind im Vergleich dazu größere Unterschiede zu beobachten, wie Abbildung 7.2 deutlich macht. Tendenziell liegt dabei das mit der Simulation für unterschiedliche Luftfeuchten berechnete Verhältnis unter dem experimentell Ermittelten. Unter der Voraussetzung, dass der Volumenanteil des Sauerstoffs angesichts der Darstellung in Abbildung 7.1 nur einem sehr geringen Fehler unterliegt, bedeutet die gezeigte Abweichung, dass der Wasserdampfanteil zu hoch berechnet wird. Es scheint dafür keine Abhängigkeit zum Luftverhältnis vorzuliegen. Trotzdem kann von einer ausreichenden Genauigkeit ausgegangen werden, da die maximale Abweichung 5% beträgt. Die gleiche Problematik zeigt sich auch im Vergleich der

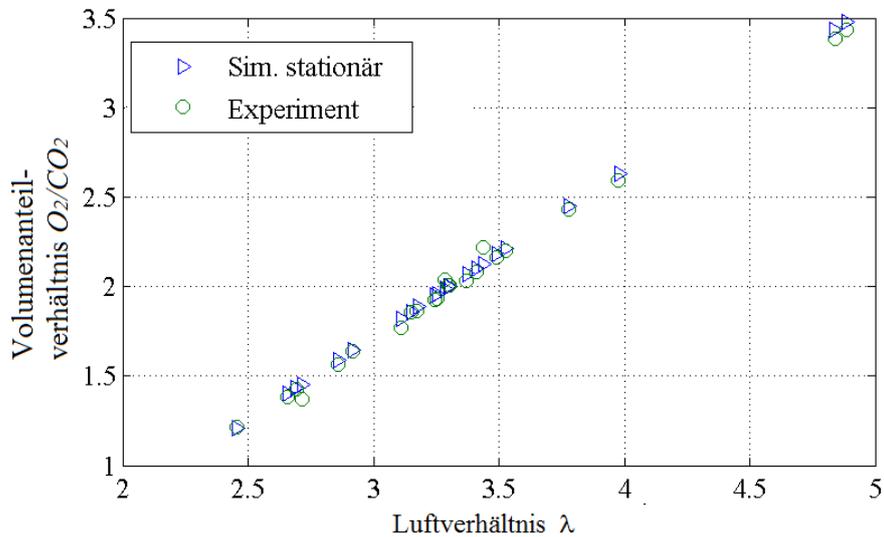


Abbildung 7.1: Vergleich der Verhältnisse der gemessenen bzw. berechneten Volumenanteile der Abgaskomponenten O_2/CO_2

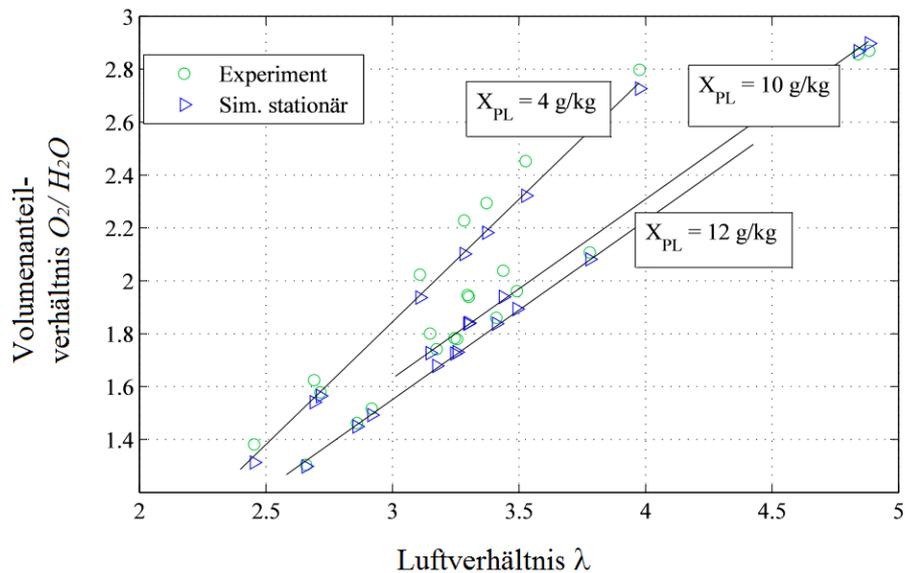


Abbildung 7.2: Vergleich der Verhältnisse der gemessenen bzw. berechneten Volumenanteile der Abgaskomponenten O_2/H_2O

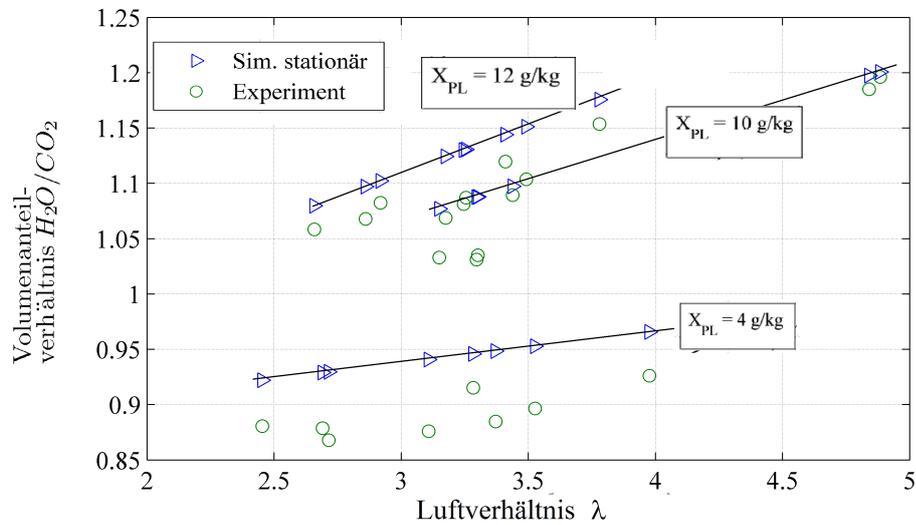


Abbildung 7.3: Vergleich der Verhältnisse der gemessenen bzw. berechneten Volumenanteile der Abgaskomponenten H_2O/CO_2

Wasserdampf-Kohlenstoffdioxid-Verhältnisse in Abbildung 7.3. Hier liegt der berechnete, ins Verhältnis gesetzte Volumenanteil des Wasserdampfes systematisch über dem Gemessenen. Die Abweichungen sind dementsprechend nicht auf die notwendige Rundung der Ordnungszahlen der beiden Komponenten (H_2O bzw. CO_2) im Zuge der Erstellung der Summenformel in Gleichung 3.11 zurückzuführen, da die Rechenergebnisse gegenteilige Abweichungen hervorbringen müssten. In beiden Abbildungen 7.2 bzw. 7.3 lässt sich jedoch eine leichte Abhängigkeit von der Luftfeuchte ausmachen, wobei eine sehr niedrige Luftbeladung ($X_{PL} = 4 \text{ g/kg}$) in den meisten Fällen eine größere Abweichung mit sich bringt. Jedoch ist diese nicht von ausgeprägter Relevanz, wie die Gegenüberstellung in Abbildung 7.4 der berechneten und gemessenen absoluten Volumenanteile v_i zeigt.

Die dargestellten Zusammenhänge weisen insgesamt auf eine gute Übereinstimmung der hergeleiteten Stöchiometrie mit der Realität hin.

7.1.2 Validierung der Populationsbilanz

Für eine Überprüfung der Populationsbilanzierung wird die Berechnung einer batch-weisen Konversion herangezogen, in der ausschließlich eine Anfangsmasse des Brennstoffs mit der definierten zweidimensionalen Verteilung $n_{in,i,j}$ (siehe Gleichung 3.76) umgesetzt wird. Ausgangspunkt dafür ist die gemessene Verteilung $q_{3,d}$ (siehe Abbildung 4.4). Da im Laborwirbelschichtreaktor keine Batch-Versuche mit einer größenverteilten Anfangsmasse möglich waren, wird das Populationsbilanzmodell anhand eines Vergleiches der relativen Massenabnahme vom berechneten Partikelkollektiv mit

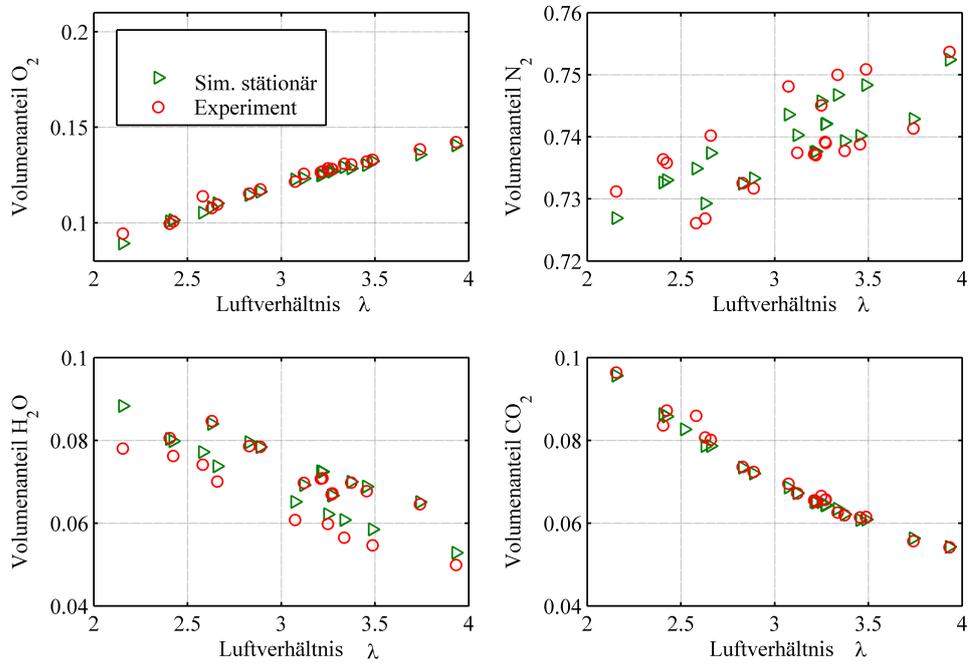


Abbildung 7.4: Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen absoluten Volumenanteile v_i

Tabelle 7.1: Simulationsparameter für Semi-Batch-Konversion

Parameter	Symbol	Wert	Einheit
Brennstoffmasse	m_0	60	g
Prozesstemperatur	T_B	750	$^{\circ}C$
Stützstellenanzahl Masse	N_m	40	-
Stützstellenanzahl Volumen	N_V	40	-
kleinste Klassenmitte Volumen	$V_{P,j,min}$	$1 \cdot 10^{-4}$	mm^3
größte Klassenmitte Volumen	$V_{P,j,max}$	$1 \cdot 10^3$	mm^3

normierten Messwerten von Einzelpartikelproben bewertet. Für die Berechnung der Massenabnahme des polydispersen Brennstoffs wird die angewendete zweidimensionale Populationsbilanz nach Gleichung 3.65 mit den hergeleiteten Eigenschaftsänderungsraten verwendet. Ein- und Austrittsströme fester Biomasse werden entsprechend der absatzweisen Konversion nicht berücksichtigt.

Die Bilanz wird unter Einsatz der in Tabelle 7.1 gelisteten Simulationsparameter gelöst, um die Änderung der Verteilungsdichte n über Masse und Volumen in Abhängigkeit der Prozesszeit zu ermitteln. Auf eine diesbezügliche Darstellung von $n_{i,j}(t)$ wird hier verzichtet, da die entstehenden Grafen ungünstige bzw. schwer zu interpretierende Formen aufweisen. Über die Momentenberechnung nach Gleichung 3.83 ist jedoch die Massenänderung berechenbar, wodurch ein Verlauf mit der Zeit aufgetragen werden kann. In der Abbildung 7.5 ist die Abnahme der Brennstoffmasse mit der Zeit, zu Vergleichszwecken bezogen auf die Ausgangsmasse, dargestellt. Der simulierte Verlauf zeigt eine gute Übereinstimmung zu den Messwerten der Einzelpartikeluntersuchung für Partikel einer Länge von $l_P = 6 \text{ mm}$ (ld1) und $l_P = 12 \text{ mm}$ (ld2). Für die Gesamtmasse des Brennstoffs ist klar ein Abbau zu beobachten, der mit ähnlicher Dynamik von Statten geht, wie für Pellets gemessen wurde. Der simulierte Umsatz verläuft zwischen den beiden Messkurven, was auf die Verteilung der Partikelgröße des Batchs zurückzuführen ist, dessen Peak für die groben Partikel ebenfalls zwischen den beiden untersuchten Einzelpartikelgrößen liegt (siehe Abbildung 4.4). Die Umsetzung der kleinen Partikel der Anfangsverteilung ist hier kaum sichtbar, da sie eine geringe Anfangsmasse aufweisen und dementsprechend nur geringfügig ins Gewicht fallen. Am Ende der Konversion scheint die Simulation einen schnelleren Abbau zu ergeben als die Messwerte es zeigen, da hier die kleineren Partikel des Kollektivs, die sich bereits im reinen Oxidationsprozess befinden, wieder in Erscheinung treten. Nach 60 s beträgt die verbliebene Masse noch ca. 5 %.

Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 3.4 würden bei einer vollständigen kontinuierlichen Prozessmodellierung aus dem mit der Populationsbilanz berechneten umgesetzten Brennstoff die freiwerdende Reaktionsenergie und

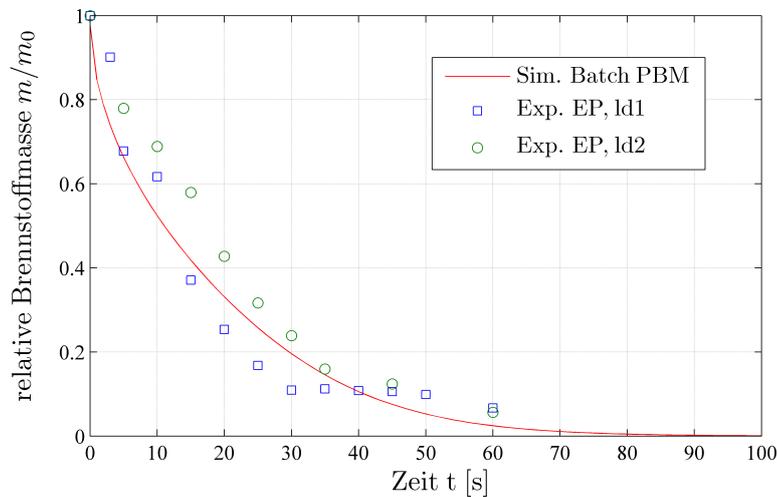


Abbildung 7.5: Simulation des relativen Massenverlaufs während einer batchweisen Verbrennung im Vergleich zu relativen Massenverläufen aus Einzelpartikelmessungen für die zwei Partikelgrößen ld1 und ld2 bei 750 °C Wirbelschichttemperatur

die Entstehung bzw. der Verbrauch der beteiligten Gase ermittelt werden. Daraus ergäben sich einerseits die erforderliche Rauchgaszusammensetzung und andererseits die Betttemperatur, die wiederum für die Bestimmung der geltenden Eigenschaftsänderungsraten G_m und G_V und anderen Prozessgrößen von Bedeutung ist.

7.2 Validierung des dynamischen Prozessmodells

In diesem Abschnitt werden die Funktionalität und die Genauigkeit des verwendeten dynamischen Gesamtmodells für die Verbrennung von Biomasepartikeln überprüft. Messergebnisse zu den Prozessgrößen für die untersuchten Versuchsabschnitte, die entsprechend der Übersicht in Tabelle 6.2 Variationen bzgl. der Eintrittsluft und der Brennstoffzufuhr aufweisen, werden dafür mit simulierten Verläufen der resultierenden Prozessparameter verglichen. Die Brennstofffeuchte wird dabei für alle Versuche als konstant angenommen und entspricht am Eintritt in das Wirbelbett nach Aufenthalt im Brennstoffbunker einem Wert von $x_{Br} = 0,065$. Zunächst werden zur Validierung Temperaturen und Gaszusammensetzung in den Fokus gerückt. Anschließend sind die gewonnenen Daten zur Partikelgrößenverteilung im Bett und zusätzlich berechnete Verteilungsgrößen Thema der Auswertung.

7.2.1 Untersuchung klassischer Prozessgrößen

Für die Simulation des kontinuierlichen Betriebs der Wirbelschichtverbrennung von polydispersen Biomassepartikeln nach dem in Abschnitt 3.4 vorgestellten Prozessmodell mit integrierter zweidimensionaler Populationsbilanzierung für Verbrennung und hergeleiteter Stöchiometrie werden die untersuchten Prozessgrößen, Betttemperatur und Volumenanteile des Rauchgases für Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff, mit Messdaten aus der Technikumsanlage verglichen. Die Anlage weist durch die hohe Kapazität des Wandmaterials ein sehr träges thermisches Verhalten auf. Außerdem musste der sehr stöempfindliche Prozess oft nachgesteuert und stabilisiert werden. Aus diesen Gründen wurde während der Versuchsdurchführung kein vollständig stationärer Zustand erreicht. Jedoch kann für das Wirbelbett allein von stationärem Betrieb ausgegangen werden. Für die Validierung werden Prozessabschnitte gewählt, bei denen die Eingangsgrößen konstant waren.

Nachfolgend wird in Abbildung 7.6 für Versuchsabschnitt Nr.1, beispielhaft für alle ausgewerteten Versuchsabschnitte, ein Vergleich der gemessenen und simulierten Zeitverläufe für die Betttemperatur und die Volumenanteile der Hauptkomponenten im Abgas gezeigt. Die eingehenden Prozessparameter Luftvolumenstrom, Brennstoffmassenstrom und Lufteintrittstemperatur sind den ersten drei Diagrammen der Abbildung zu entnehmen. Die zeitliche Entwicklung der berechneten Gas- und Sandtemperaturen wird in der vierten Grafik mit dem Mittelwert der an unterschiedlichen Stellen im Wirbelbett gemessenen Temperaturen verglichen. Zusätzlich ist der berechnete Verlauf der Wandtemperatur eingetragen, da sie den Einfluss der Kapazitätsträgheit des Apparates verkörpert. Der Startwert dieser Größe ist die gemessene Freiraumtemperatur, die eng mit der Gesamtprozesszeit und mit der thermischen Aufladung der Anlage zusammenhängt. Die Gastemperatur ist für den gezeigten Abschnitt mit einer absoluten Abweichung von 20 K am Ende des betrachteten Abschnitts ausreichend genau berechnet. Da T_g aufgrund des hohen Wärmeaustauschs des Gases mit dem Bettmaterial der Sandtemperatur T_s nahezu entspricht, wird nachfolgend zu Zwecken des Vergleichs mit der experimentell ermittelten Betttemperatur T_B die zusammenfassende Bezeichnung $T_{B,Sim}$ verwendet.

Der Vergleich der experimentell ermittelten Verläufe der Volumenanteile von CO_2 und H_2O mit den entsprechenden Simulationsergebnissen ist dem fünften Diagramm der Abbildung 7.6 zu entnehmen. Die starken Schwankungen der experimentellen Werte werden zwar durch das dynamische Modell nicht wieder gegeben, jedoch ist im Mittel eine gute Übereinstimmung erkennbar. Der berechnete Verlauf des Wassergehaltes liegt für den gezeigten Abschnitt leicht über den Messwerten. Für Kohlenstoffdioxid kann eine leichte Abweichung nach unten festgestellt werden. Der im letzten Diagramm gezeigte Sauerstoffanteil wird durch die Modellierung sehr gut abgebildet, wie

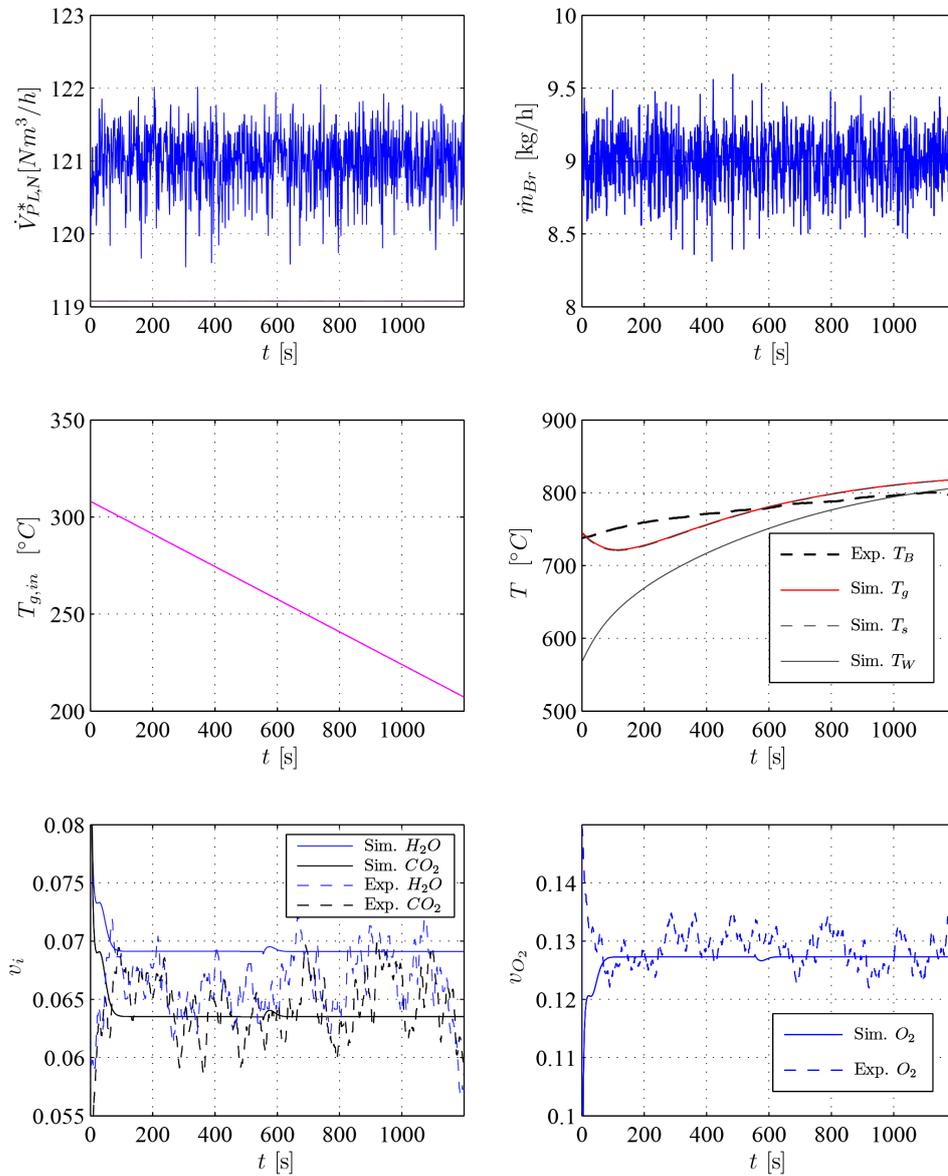


Abbildung 7.6: Darstellung der Eingangsparameter Luftvolumenstrom, Brennstoffeintrag und Lufteintrittstemperatur und Vergleich zwischen entsprechender dynamischer Simulation und Messdaten von Versuchen an der Technikumsanlage für Betttemperaturen und Abgaskomponenten vom Versuchsabschnitt Nr. 1 (V1.A2)

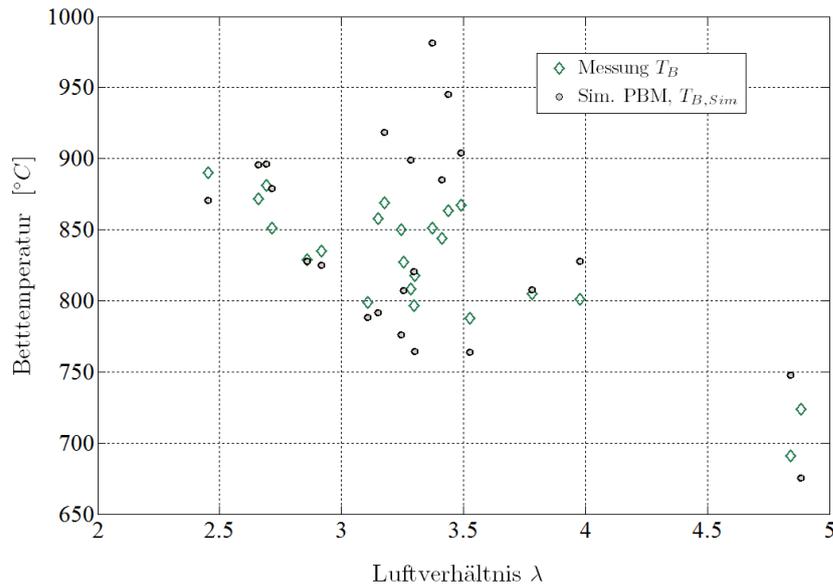


Abbildung 7.7: Vergleichsübersicht für die gemessenen und simulierten Betttemperaturen am Ende des Versuchsabschnitts

der Vergleich der Messwerte mit dem simulierten Verlauf belegt. Alle dynamischen Vergleichsdarstellungen der ausgewerteten Prozessabschnitte dieser Art sind dem Anhang D zu entnehmen.

Die grafischen Darstellungen in Abbildung 7.6 legen eine generelle Problematik offen. Dabei handelt es sich um die Transiente zu Simulationsbeginn, die auf den sehr schnellen Umsatz des Feinanteils zurückzuführen ist. Auch der Einfluss der Wandtemperatur kann gering oder stark sein, je nach Gesamtlaufzeit des Prozesses, die sich darin widerspiegelt. Für die Volumenanteile der Gaskomponenten stellt sich im Vergleich dazu schnell ein stationärer Zustand ein.

Die sichtbaren Sprünge in den simulierten Verläufen der Abgasanteile entstehen durch die Änderung der Temperatur, nach der sich die momentanen Werte für die umsatzverantwortlichen Wachstumsraten entscheiden. Diese werden im genutzten Gesamtmodell mit Populationsbilanz, wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben, gestuft angewendet. Aufgrund dessen ändern sich die umsatzabhängigen Gasmassen und damit deren Volumenanteile sprunghaft, wenn die jeweilige Grenztemperatur für einen Gültigkeitsbereich überschritten wird. Dieses Phänomen ist für alle simulierten Größen, die einen Bezug zur Partikelpopulation aufweisen, zu beobachten, wie im nachfolgenden Abschnitt 7.2.2 zur Interpretation der Simulationsergebnisse ebenfalls gezeigt wird.

Um eine Übersicht über die Passgenauigkeit des Prozessmodells zu erhalten,

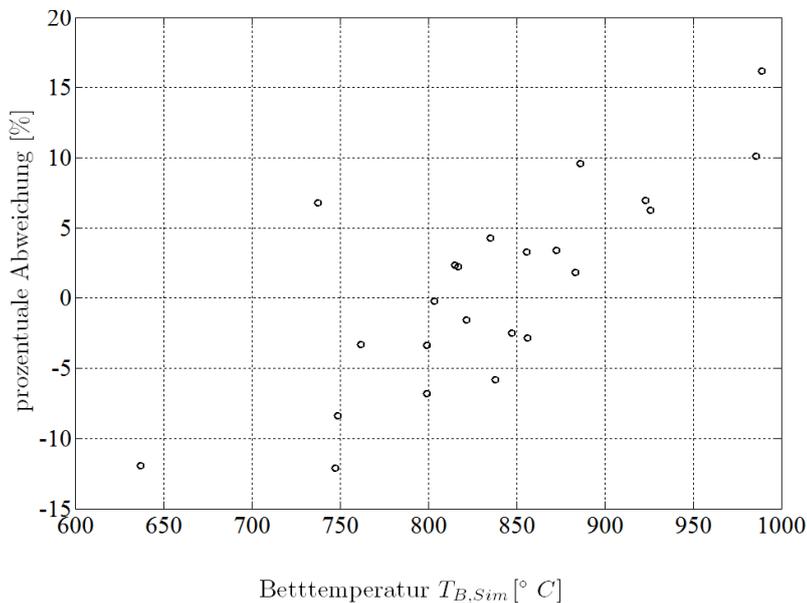


Abbildung 7.8: Prozentuale Abweichungen der Simulation von der gemessenen Betttemperatur über die berechnete Betttemperatur

sind nachfolgend Versuchs- und Simulationsergebnisse für alle Abschnitte zusammengefasst dargestellt. Die Vergleichsübersicht in Abbildung 7.7 zeigt jeweils die simulierte und gemessene Betttemperatur für das abschnittsspezifische Luftverhältnis und stellt deutlich heraus, dass nicht für alle Temperatursimulationen am Ende des Abschnitts eine so gute Übereinstimmung festzustellen ist, wie im Beispiel von Abbildung 7.6. Es gibt Prozessabschnitte, die mit großen Abweichungen der berechneten Betttemperatur von 80 bis über 100 K vom gemessenen Wert kalkuliert wurden. Es ist zu bedenken, dass es sich bei den dargestellten Werten um Momentaufnahmen handelt, die keinen stationären Zustand widerspiegeln. Es liegen unterschiedliche Abschnittslaufzeiten, sich verändernde Gaseintrittstemperaturen und verschiedene Zustände der thermischen Aufladung der Anlage vor. Nach näherer Analyse von möglichen Abhängigkeiten des Fehlers sticht als einziger Zusammenhang der mit der simulierten Betttemperatur hervor, wie es in Abbildung 7.8 dargestellt ist. Die Grafik gibt die prozentuale Abweichung der berechneten Temperatur vom entsprechenden Messwert wieder, wofür deren Differenz auf die experimentell ermittelte Betttemperatur in K bezogen wird. Der Fehler entwickelt sich demnach ausgehend von einer Betttemperatur $T_{B,Sim}$ von ca. 840 °C, in beide Richtungen gleich stark, wobei die Abweichung bei kleineren Betttemperaturen negativ und bei größeren Betttemperaturen positiv ausfällt.

Betragsmäßig liegt der prozentuale Fehler der Simulation gegenüber der gemessenen Temperatur im Bett im Durchschnitt bei 5,75 %. Die sehr stark

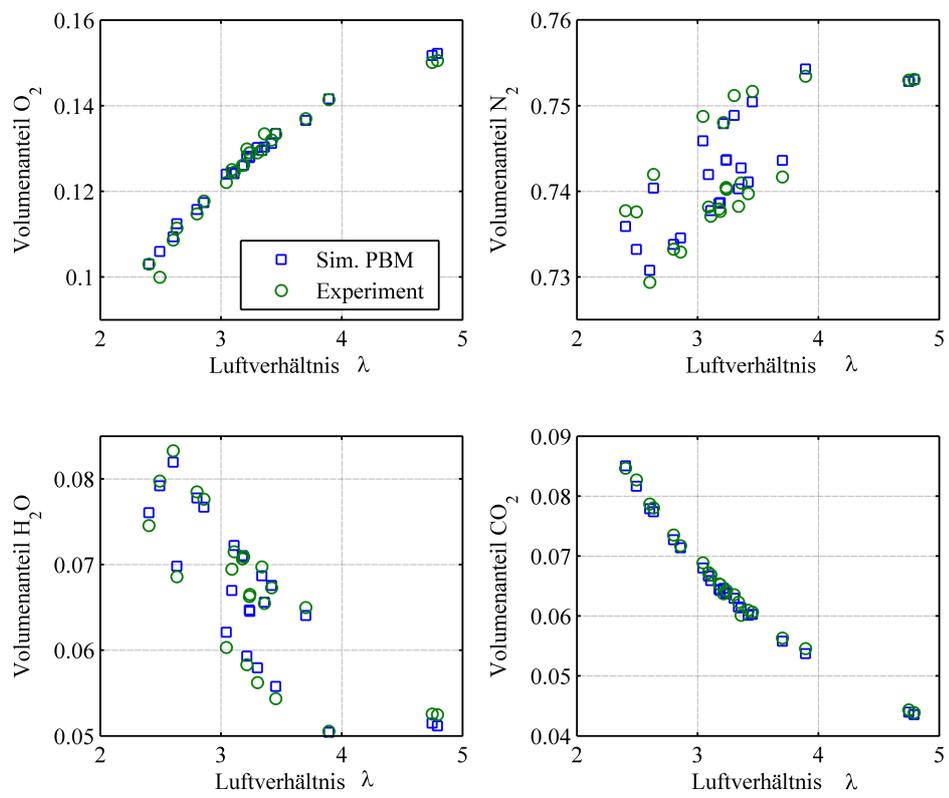


Abbildung 7.9: Vergleichsübersicht für die gemessenen und simulierten Komponenten des Abgases als Mittelwert des Versuchsabschnitts

abweichenden Fälle mit Fehlern von bis zu 16 % betreffen Versuchsabschnitte, deren Lufteintrittstemperatur mit $T_{g,in} \approx 580 \text{ }^\circ\text{C}$ noch besonders hoch war und deshalb auch die Prozessstemperatur selbst. Dies spricht für eine kurze Laufzeit des Reaktors, da die Heizelemente des elektrischen Luftvorwärmers sich nur langsam abkühlen. Bei Eintrittstemperaturen $T_{g,in} < 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ist von einer längeren Gesamtlaufzeit des Prozesses auszugehen, wofür sich der Anlagen- und Prozesszustand dem stationären Zustand nähert und die ganze Anlage Wärmeverluste verursacht. Das Wärmeübertragungsmodell berücksichtigt jedoch nur den Prozessraum, weshalb es in diesen Grenzfällen zu erhöhten Abweichungen durch nicht berücksichtigten Wärmeaustausch mit dem Freiraum kommt.

Auch für die Volumenanteile der Gaskomponenten Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff im Abgas soll eine Übersichtsdarstellung die Genauigkeit der Berechnung verdeutlichen. Dabei wurden für alle Versuchsabschnitte Mittelwerte über die berechneten sowie gemessenen Volumenanteile der letzten 300 Sekunden gebildet. Diese werden in Abbildung 7.9, aufgetragen über der Luftzahl, gegenübergestellt.

Im ersten der vier Diagramme ist der sicherheitsrelevante Sauerstoffanteil dargestellt und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung von Messwert und Simulationsergebnis. Gleiches gilt auch für Kohlenstoffdioxid, dessen Volumenanteile im vierten Diagramm verglichen werden. Der Stickstoff soll in der Beurteilung des dynamischen Modells nicht herangezogen werden, da es sich dabei um einen Summenfaktor handelt, der alle weiteren Komponenten widerspiegelt. Die Analyse der Gegenüberstellung der Wasserdampfanteile im dritten Diagramm von Abbildung 7.9 zeigt eine ausreichend genaue Übereinstimmung, wobei die Berechnungen für die Versuchsabschnitte mit sehr feuchter Eintrittsluft genauer sind.

Die prozentualen Abweichungen sind der Abbildung 7.10 zu entnehmen. Für Sauerstoff ist dabei bis auf eine Ausnahme ein maximaler Fehler von 2,3 % festzustellen, wobei sich dieser gleichwertig in positive und negative Abweichung aufteilt. Dies ist ebenfalls für die Fehlerberechnung für den Wasserdampf zu beobachten, wie das zweite Diagramm der Abbildung 7.10 deutlich macht, wobei sich die Werte hier bis zu ca. 4 % streuen. Die für Kohlenstoffdioxid berechneten Abweichungen liegen jedoch bis auf wenige Ausnahmen im positiven Bereich bis maximal 1,8 %. Dies weist auf einen eher systematischen Fehler hin, welcher aus der CO_2 -Bilanz zur Korrektur des Volumenstroms herrühren könnte, in der der Austrag vernachlässigt wurde. Zusammenfassend kann auch bei den dynamischen Untersuchungen eine sehr gute Übereinstimmung von Simulationsergebnissen mit den Messwerten für die Volumenanteile der Gaskomponenten festgestellt werden.

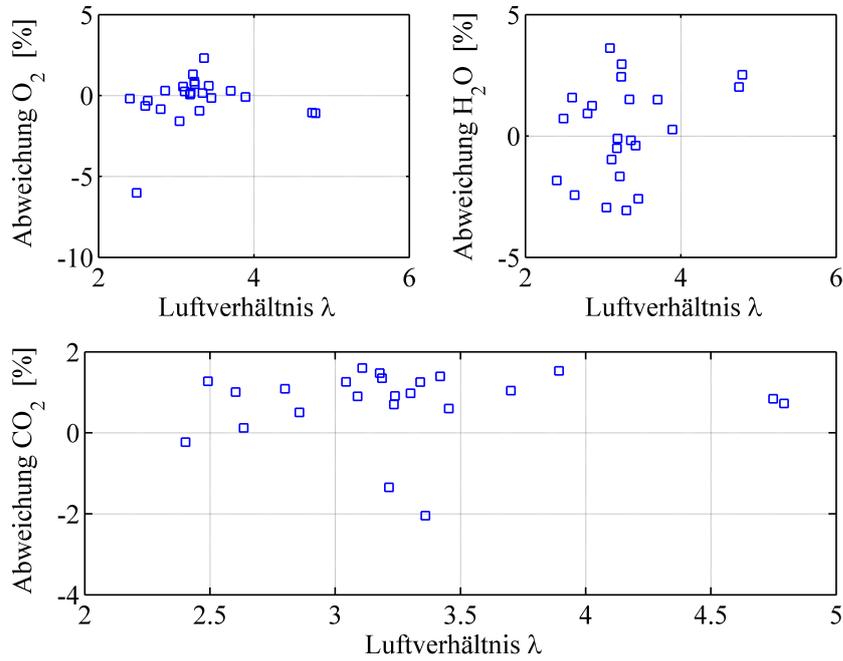


Abbildung 7.10: Prozentuale Abweichung der einzelnen Simulationsergebnisse für die Gaskomponenten bezüglich der entsprechenden Messwerten

7.2.2 Untersuchung der Partikelverteilungen

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Beschreibung der thermochemischen Konversion eines inhomogenen Partikelkollektivs mithilfe einer zweidimensionalen Populationsbilanzierung. Um die Funktionalität des dafür erstellten Gesamtkonzepts (siehe Abschnitt 3.4.2) auch auf der Partikelebene zu bewerten, werden nachfolgend berechnete Partikelgrößenverteilungen mit den aus dem Wirbelbett entnommenen Proben verglichen. Anhand dessen kann die hinterlegte Populationsdynamik, inklusive der halbempirisch aus Einzelpartikelmessungen abgeleiteten Wachstumsraten, und die Einkopplung in das Wirbelschichtmodell validiert werden.

Für diese Gegenüberstellung muss die numerisch ermittelte zweidimensionale Anzahldichtematrix $n_{i,j}$ in die normierte Volumendichteverteilung $q_{3,B}$, definiert nach Gleichung 3.71, überführt werden, da in dieser Form die Messwerte der Probenahme und auch die Ausgangsverteilung vorliegen. Zunächst wird dafür $n_{i,j}$ in der Eigenschaftsrichtung der Partikelmasse (i) entsprechend

$$n_j = \sum_1^i n_{i,j} \Delta m \quad (7.2)$$

aufsummiert. Es verbleibt die Anzahldichteverteilung bezüglich des Partikelvolumens n_j , welche sich durch die Gewichtung mit dem Klassenwert $V_{P,j}$

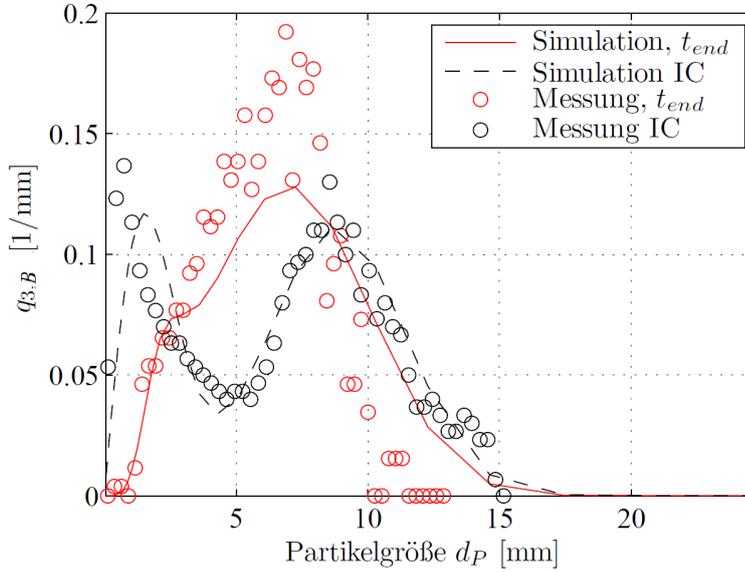


Abbildung 7.11: Vergleich von Simulation und Messung der Eingangs- und Bettverteilung des Brennstoffs für Versuchsabschnitt Nr. 7

und der Normierung anhand des volumenbezogenen Moments $\mu_{0,1}$, welches dem Gesamtvolumen aller Partikel entspricht, laut

$$q_{3,V} = n_j \cdot \frac{V_{P,j}}{V_{ges}} \quad (7.3)$$

in eine normierte Volumendichteverteilung bezüglich des Partikelvolumens umrechnet. Nun kann durch Umformung von Gleichung 3.72 die gewünschte normierte Volumendichteverteilung des Brennstoffs im Bett $q_{3,B}$ berechnet werden. Es wird hierfür eine kugeläquivalente Umrechnung der Klassenbreite von ΔV auf Δd vorgenommen, da den Messwerten der Partikelgrößenanalyse im CAMSIZER ebenfalls das sphärische Formmodell zugrunde liegt. Die berechneten Verteilungen basieren auf den Simulationen für das Ende des jeweils untersuchten Abschnitts $n_{i,j}(t_{end})$.

In Abbildung 7.11 wird dafür beispielhaft das Ergebnis der Probenahme aus dem Wirbelbett für den Versuchsabschnitt Nr. 7 (siehe Tabelle 6.2) in Relation zur simulierten Verteilung gebracht. Über den Partikeldurchmesser d_P sind hierin einerseits die Ausgangsverteilung als diskrete Messwertfolge bzw. die daraus approximierten Funktionen und andererseits die gemessenen bzw. berechneten Verteilungen des Brennstoffpartikelkollektivs im Bett aufgetragen.

Es werden somit zwei Aspekte beleuchtet, die Auskunft über die Qualität des partikelbasierten Prozessmodells geben können. Zum Einen ist die Verlagerung der Ausgangsverteilung bzw. deren Peak für den groben Anteil nach

der jeweiligen Zeitspanne des Abschnitts entlang der Partikelgrößenachse zu betrachten. Dabei ist festzustellen, dass mit der Simulation eine Verschiebung in Richtung kleinerer Partikelgrößen im Vergleich zur Ausgangsverteilung vorliegt. Dies entspricht bezüglich der Richtung den Messwerten und spiegelt erwartungsgemäß den Partikelabbau wider. Für einen nahezu stationären Zustand des Partikelkollektivs sollte sich, zumindest qualitativ, eine derartig veränderte Verteilung einstellen. Ein Wachstum über die Anfangsverteilung hinaus, hin zu größeren Partikeln, wäre nur im Fall einer Berücksichtigung des Aufblähens möglich, worauf jedoch im Modell verzichtet wurde. Zum Anderen kann die berechnete Verteilung im Reaktionsbett qualitativ und quantitativ mit der gemessenen Verteilung verglichen werden. Zunächst ist für das Hauptmerkmal einer Verteilung, den Mittelwert, eine sehr gute Übereinstimmung zu beobachten. Beide Peaks liegen bei ca. $7,5 \text{ mm}$, wenn auch die Verteilungsdichte bei der Simulation im Vergleich zu den Messdaten zu gering ausfällt. Auch für die vom Mittelwert aus links liegenden Partikelgrößen fallen die Abweichungen eher gering aus. Für größere Partikel ist eine stärkere Abweichung der Simulation von den Messwerten zu erkennen. Im dargestellten Beispiel konnten nur Partikel bis zu einer Größe von 11 mm in der Probe nachgewiesen werden, wobei die Simulation für diese Größenklassen einen nicht unerheblichen Volumenanteil ausgibt. Dies kann einerseits auf den nicht berücksichtigten Partikelbruch, der insbesondere bei groben Partikeln auftritt, zurückgeführt werden. Einen negativen Einfluss auf die Genauigkeit der Verteilungswerte für die betroffenen Partikelklassen kann andererseits die Umrechnung des in der Populationbilanz verwendeten Volumens in einen Kugeldurchmesser liegen. Außerdem ist zu beobachten, dass die stark ausgeprägte Bimodalität der Eingangsverteilung sich für diese Art der Darstellung während des Prozesses nahezu aufhebt. Große Partikel schrumpfen in den zuvor weniger repräsentierten Bereich zwischen 2 und 8 mm hinein, wohingegen kleine und leichte Biomassepartikel schnell reagieren bzw. ausgetragen werden. Die erwartete Veränderung der Verteilung $q_{3,B}$ ist bei allen untersuchten Abschnitten und den entsprechenden Proben zu beobachten, wie den in Anhang D.2 gezeigten Verteilungen zu entnehmen ist.

Dies kann auch aus Abbildung 7.12 geschlossen werden, worin die mit

$$d_{50} = d_P(Q_3 = 0,5) \quad (7.4)$$

definierten Mediane d_{50} der Brennstoffverteilungen für alle Versuchsabschnitte über der simulierten Betttemperatur dargestellt und mit dem Median der Eingangsverteilung von $d_{50,0} = 9,45 \text{ mm}$ verglichen werden. Alle ermittelten Werte liegen demnach unter dem Anfangswert.

Die berechneten Mediane der Versuchsabschnitte werden zusätzlich in Abbildung 7.13 den entsprechenden experimentell aus den entnommenen Proben ermittelten Werten gegenübergestellt. Aufgetragen über dem Luftverhältnis

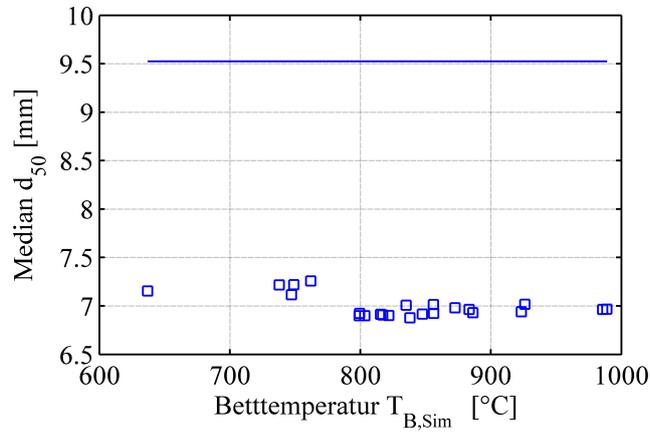


Abbildung 7.12: Vergleich aller d_{50} -Werte der simulierten Verteilungen mit dem Anfangswert $d_{50,0}$ der Eingangsverteilung

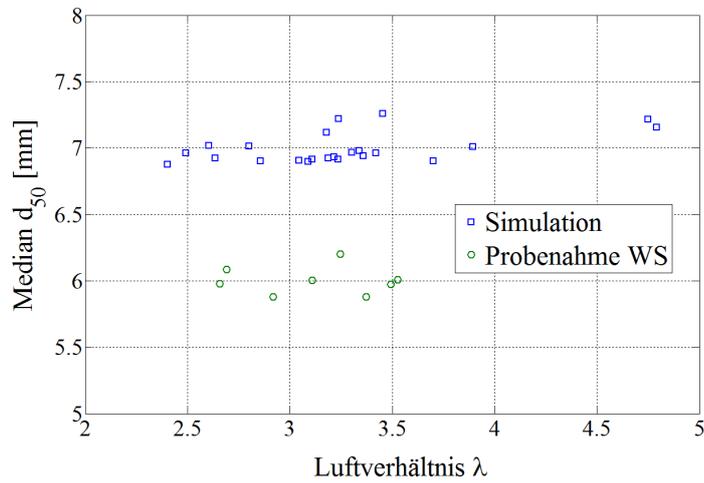


Abbildung 7.13: Vergleich der Mediane der Partikelverteilung im Bett der unterschiedlichen Versuchsabschnitte

lässt sich diesbezüglich keine eindeutige Abhängigkeit erkennen. Jedoch kann für größere Luftverhältnisse eine Tendenz in Richtung größerer Mittelwerte für das simulierte Brennstoffkollektiv im Bett interpretiert werden, die auf geringere Betttemperaturen, verursacht durch einen verhältnismäßig hohen Luftmassenstrom, zurückzuführen ist. Die Mediane der Partikelproben aus der Wirbelschicht liegen systematisch um ca. 1 mm unter den berechneten Werten. Der nicht berücksichtigte Partikelbruch kann eine Ursache dafür sein.

Es kann dennoch insgesamt davon ausgegangen werden, dass die Eigenschaftsänderungen in der zweidimensionalen Verteilung $n_{i,j}$, die durch die hinterlegten Änderungsraten bestimmt werden, den Partikelabbau gut abbilden können.

7.3 Simulationsergebnisse zur Verteilung

Da nicht für alle Versuchsabschnitte und nicht für alle Verteilungscharakteristika, die berechenbar sind, auch Messwerte vorlagen, sollen hier weitere Aspekte, die nicht zur Validierung beitragen können, gezeigt und diskutiert werden. Derartige Erkenntnisse können dazu dienen, positiv Einfluss auf die Prozesssteuerung bzw. Auslegung und Planung zu nehmen. Aus der Populationsbilanzierung lassen sich neben den bereits gezeigten Verteilungsgrößen unter anderem auch die Brennstoffmasse im Wirbelbett und Informationen zum Austrag ableiten. Nachfolgend werden Zusammenhänge diesbezüglich erläutert.

7.3.1 Brennstoffmasse im Bett

Nach den Erklärungen und Definitionen in Abschnitt 3.3.5 kann unter anderem die zu jedem Zeitpunkt im Wirbelbett befindliche Masse des Brennstoffs bestimmt werden, wobei der Zustand dessen unberücksichtigt bleibt. Dabei kommt das Massenmoment $\mu_{1,0}$, berechenbar mit Gleichung 3.83 zum Einsatz. Die zeitliche Entwicklung dessen während des Wirbelschichtprozesses kann der beispielhaften Darstellung in Abbildung 7.14 zum dynamischen Verhalten der Brennstoffmasse im Bett für Versuchsabschnitt Nr. 13 oder den Darstellungen für alle ausgewerteten Abschnitte im Anhang D.2 entnommen werden.

Die mit der Zeit veränderliche Bettmasse hängt von der verwendeten Umsatzrate ab, die, wie in Abschnitt 5.3.2 erläutert, jeweils für festgelegte Bereiche gilt und an deren Grenzen sich sprunghaft ändert. Daher kommen die erkennbaren Massenänderungen zustande. Diese fallen erwartungsgemäß für eine Abkühlung im Prozess (im Beispiel bei ca. 80 s) positiv und für eine Temperaturerhöhung (bei ca. 370 s) negativ aus, da sich die Betttemperatur auf die Umsatzrate und damit auf den verbleibenden Brennstoff auswirkt.

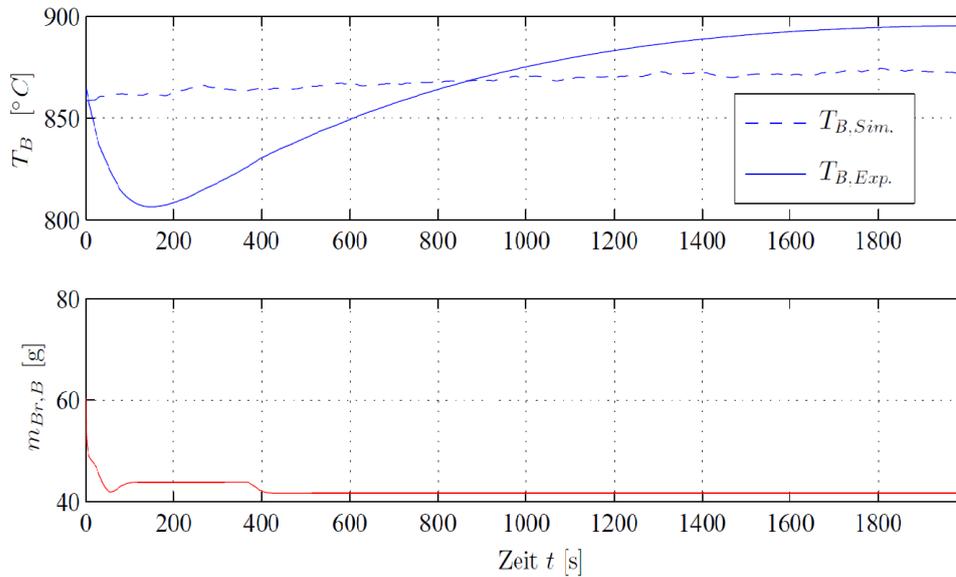


Abbildung 7.14: Dynamisches Verhalten der Brennstoffmasse im Bett für Versuchsabschnitt Nr. 13 in Zusammenhang mit der Temperaturentwicklung

In den nachfolgenden Abbildungen 7.15 ist die aus der zweidimensionalen Verteilung $n_{i,j}$ berechnete Masse des Brennstoffs im Wirbelbett für alle simulierten Versuchsabschnitte dargestellt. Links im Bild wird die Abhängigkeit vom Brennstoffmassenstrom deutlich gemacht. Rechts ist die Brennstoffmasse über der berechneten Betttemperatur aufgetragen. Die Werte gelten dabei jeweils für das Ende des Versuchsabschnitts

Der Zusammenhang mit dem Brennstoffmassenstrom ist eindeutig und entspricht den Erwartungen, dass sich bei einer größeren eingetragenen Gesamtmasse auch mehr Brennstoff im Reaktor befindet. Zur Prozesstemperatur ist jedoch keine Korrelation nachzuweisen.

7.3.2 Austragsverhalten

Der in der Populationsbilanzierung nach Gleichung 3.65 enthaltene Austrags-term \dot{n}_{out} berücksichtigt den pneumatischen Transport von Partikeln aus dem System. Bei dem Betrieb einer stationären Wirbelschichtfeuerung ist ein derartiger Verlust von Brennstoff zu vermeiden. Deshalb stellt das Austragsverhalten einen wichtigen Aspekt bezüglich der Prozessoptimierung dar und wird hier besprochen. Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 3.3.4 wird es von der Gasgeschwindigkeit im Freiraum und der Sinkgeschwindigkeit der Partikel bestimmt. Mit der Trennfunktion E (siehe Gleichung 3.80), basierend auf dem Austragskriterium $u_{s,P} < u_{g,FR}$, lässt sich aus der Verteilung für das Wirbelbett $n_{i,j}$ nach Gleichung 3.81 die zweidimensionale Austragsverteilung $n_{i,j,out}$ bestimmen. Eingesetzt in die allgemeine Defini-

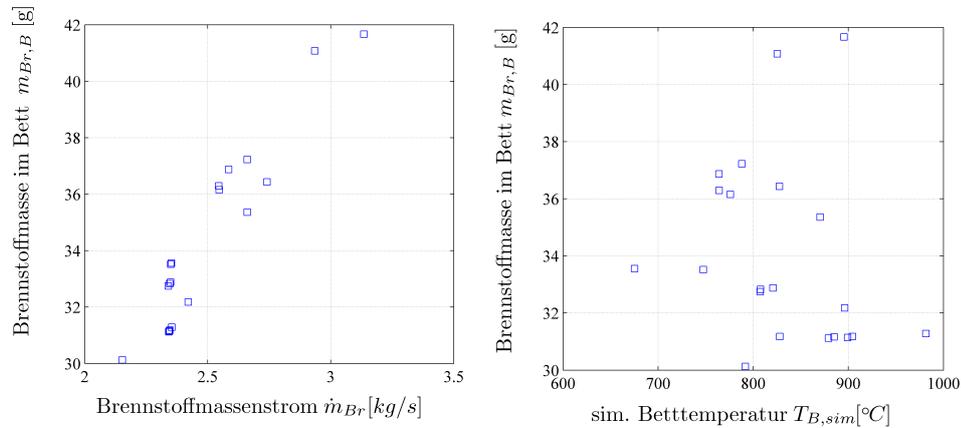


Abbildung 7.15: Berechnete Brennstoffmasse im Bett aller betrachteten Versuchsabschnitte über den entsprechenden Brennstoffmassenstrom (links) bzw. die errechnete Betttemperatur (rechts)

tion des Massenmoments nach Gleichung 3.83 kann $\dot{\mu}_{1,0,out}$ als Teilstrom des Gesamtmoments berechnet werden, welcher dem Austragsmassenstrom $\dot{m}_{Br,out}$ entspricht.

In Abbildung 7.16 wird der Verlauf des Austragsmassenstroms mit steigender Temperatur am herangezogenen Versuchsabschnitt Nr. 5 gezeigt. Offensichtlich verhält sich der Austragsmassenstrom dabei ebenfalls steigend. Mit einer Temperaturerhöhung geht eine Steigerung des Volumenstroms einher, die die Gasgeschwindigkeit proportional beeinflusst. Dadurch verändert sich die Austragsverteilung und zieht eine Erhöhung des Austragsmassenstroms mit sich. Die stufenweise Veränderung ist dabei ein Resultat der Diskretisierung.

Die zusammenfassende Darstellung des Austragsmassenstroms am Ende der untersuchten Versuchsabschnitte in Abbildung 7.17 lässt den Zusammenhang mit dem Primärluftmassenstrom erahnen, wenn auch einige Ausnahmen zu beobachten sind. Die Gasgeschwindigkeit ist direkt proportional zum Massenstrom der eingetragenen Luft, weshalb bei höheren Durchsätzen mehr Partikel mitgerissen werden.

Zur Berechnung einer Partikelgrößenverteilung des Austrags aus $n_{i,j,out}$ kann die in Abschnitt 7.2.2 erläuterte Vorgehensweise mit den Gleichungen 7.2 und 7.3 adaptiert werden. Normiert wird hier anhand des Gesamtvolumens des Austragsmaterials $\mu_{0,1,out}$, wodurch sich die Dichtefunktion $q_{3,out}$ ergibt, die in Abbildung 7.19 beispielhaft über der Partikelgröße für den Austrag aufgetragen ist.

Die Übersicht in Abbildung 7.18 zur Abhängigkeit des Sauterdurchmessers $d_{32,out}$ der errechneten Austragsverteilungen vom Luftmassenstrom zeigt eindeutig die Erhöhung der durchschnittlichen Partikelgröße mit steigendem Luftmassenstrom. Dies entspricht den Erwartungen, die aus dem hergestell-

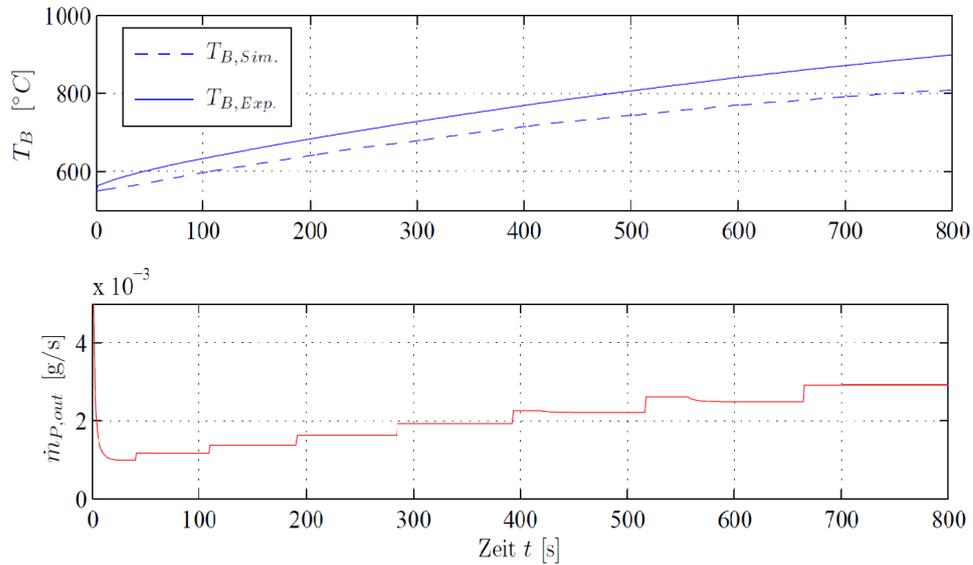


Abbildung 7.16: Austragsmassenstrom von Versuchsabschnitt Nr. 5 über der Zeit mit Bezug zum Verlauf der Betttemperatur

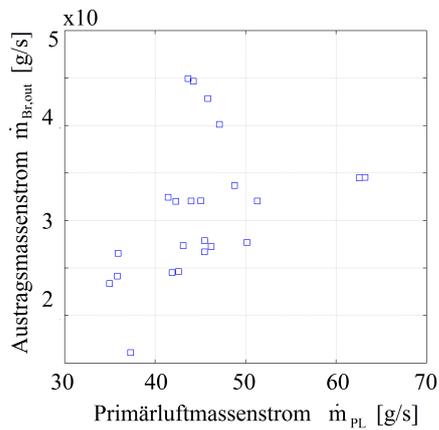


Abbildung 7.17: Austragsmassenstrom für alle untersuchten Versuchsabschnitte in Abhängigkeit vom Luftmassenstrom

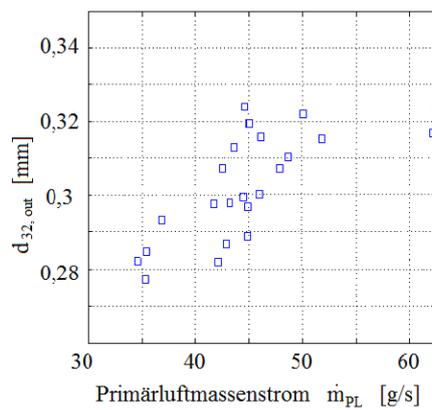


Abbildung 7.18: Sauterdurchmesser d_{32} aller untersuchten Versuchsabschnitte in Abhängigkeit vom Luftmassenstrom

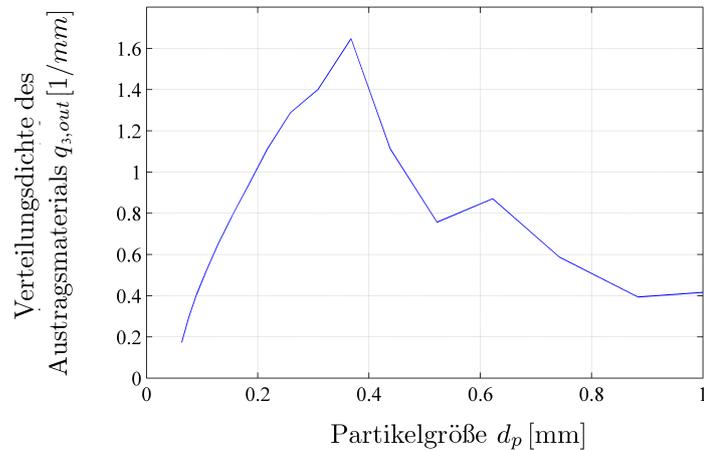


Abbildung 7.19: Austragsverteilung von Versuchsabschnitt Nr. 7

ten Zusammenhang zwischen Gasgeschwindigkeit und partikelgrößenabhängiger Sinkgeschwindigkeit innerhalb der Trennfunktion E (siehe Gleichung 3.80) resultieren.

7.4 Diskussion der Ergebnisse und Fehleranalyse

Die einzelnen Abschnitte zur Auswertung machen zunächst deutlich, dass die im Rahmen des Gesamtmodells zur Prozesssimulation berücksichtigten Ebenen durch die vorgenommenen Modellierungen gut abgebildet werden können. Nicht immer war es jedoch möglich, die Bausteine des mehrskaligen Modells bis ins Detail zu definieren und alle Einflüsse zu berücksichtigen. Nachfolgend sollen für die auftretenden Abweichungen mögliche Fehlerursachen diskutiert und benannt werden.

Die im Mittelpunkt stehende Simulation des Verbrennungsprozesses mithilfe eines Populationsbilanzmodells kann anhand der Validierungsergebnisse als konzeptionell erfolgreich und anwendbar eingestuft werden. Es ist jedoch festzustellen, dass für die aus den berechneten Verteilungen abgeleiteten Größen sich nur tendenzielle Zusammenhänge zu den verschiedenen Prozessparametern, wie Luftmassenstrom, Luftverhältnis oder Betttemperatur, erkennen lassen, wie die zusammenfassenden Diagramme in den Abbildungen 7.15, 7.17 und 7.18 deutlich machen. Dies hängt mit der starken Verknüpfung der unterschiedlichen Parameter zusammen, aufgrund derer keine Größe allein variiert werden kann, um eine direkte Korrelation herauszuarbeiten. Ein weiterer Aspekt zur Fehleranalyse innerhalb der Simulation der Partikelpopulation stellt die Diskretisierung dar. Je mehr Stützstellen dabei verwendet werden, desto genauer wird die Integration ausgeführt. Für die zweidimensionale Populationbilanz muss beachtet werden, dass sich für ei-

ne Verzehnfachung der Stützstellen pro Koordinate eine Verhundertfachung des Rechenaufwands ergibt. Da hierfür eine relativ geringe Auflösung von 70 x 70 Klassen gewählt wurde, muss dies als eine Fehlerquelle betrachtet werden, die die mangelnde Übereinstimmung der simulierten Bettverteilung am rechten Rand bezüglich der großen Brennstoffpartikel (siehe Abbildung 7.11) zur Folge haben könnte. Auf experimenteller Ebene sind weiterhin die Probenahme aus dem Wirbelbett aufgrund der Segregation und einhergehender selektiver Entnahme und die partikelbeanspruchende Entnahme bei der Einzelpartikelmessung am Laborwirbelschichtreaktor als Fehlerursachen zu berücksichtigen.

Zusammenfassend können die nachfolgenden Punkte als Hauptfehlerquellen für Ungenauigkeiten angesehen werden. Dabei werden zunächst die Problemfelder der experimentellen Untersuchungen genannt und anschließend auf Schwächen in der Modellierung hingewiesen:

- Sehr geringes Partikelspektrum der experimentellen Grundlage aus der Einzelpartikelanalyse zur Herleitung der Änderungsraten G_m und G_V
- Kein routinierter, mehrtägiger Versuchsbetrieb an der Technikumsanlage mit stationären Zuständen für die gesamte Anlage
- Vereinfachung durch Formanpassung Zylinder / Kugel, da der Formfaktor eine weitere verteilte Größe darstellen würde
- Nur Modellierung des thermischen Verhaltens der Anlage im Wirbelkammerbereich, Berücksichtigung des Freiraums nur über die Starttemperatur für die Wandbilanzierung
- Keine Einbeziehung der Blasenbildung in das Wirbelschichtmodell
- Geringe Stützstellenanzahl in der Populationsbilanz
- Absatzweise Temperaturabhängigkeit der Änderungsraten

Kapitel 8

Fazit

Wie einleitend beschrieben, war es Ziel der Untersuchung, mithilfe eines Populationsbilanzansatzes, der aus der partikelformulierenden Prozessbeschreibung stammt, den thermochemischen Abbau von Brennstoffpartikeln in der Wirbelschicht abzubilden. Dafür war es notwendig, vier Modellierungsebenen zu kombinieren und die jeweiligen Modelle entsprechend ihrer Rolle im Gesamtkonzept zu entwickeln. Da es sich um reaktive Prozesse handelt, stellt die Stöchiometrie den ersten Baustein darin dar. Bezüglich dessen war es notwendig, im Fall der verwendeten Pellets eine Pseudo-Summenformel abzuleiten, da die übliche approximierte Summenformel $C_6H_{10}O_5$ für holzartige Biomassen nicht ausreichend genau erschien. Dafür wurden die Ergebnisse der Elementaranalyse herangezogen, wodurch unter der Annahme der vollständigen Verbrennung ein elementarer Zusammenhang von $C_{13}H_{20}O_8$ deutlich wurde. Daraus sind als Ergebnis einer Umwandlung auch die Anteile der sich bildenden Produktgase Wasserdampf und Kohlendioxid im Abgasstrom abzuleiten. Die Validierung dieses zugrundeliegenden chemischen Modells im Abschnitt 7.1.1 zeigt dafür eine gute Übereinstimmung, wenn es auch schwierig ist, ein derart inhomogenes Material naturgemäß abzubilden.

Die Wirbelschicht stellt einen sehr dynamischen Reaktionsraum dar, weshalb die rein chemische Betrachtung für die Geschwindigkeit von Partikelprozessen nicht anwendbar ist. Um als zweite Modellebene Kinetiken für den Abbau von Einzelpartikeln hinterlegen zu können, wurden Konversionsmodelle, die in der entsprechenden Literatur (Homma u. a. (2005), Jia u. a. (1993), Janse u. a. (2000), Gomez-Barea u. a. (2012)) etabliert sind, wie im Abschnitt 2.4.1 dargestellt, für Brennstoffpartikel angepasst, vereinfacht und kombiniert. Es wurde ein Einzelpartikelmodell zusammengestellt, welches nicht umfassend partikelintern auflöst, jedoch durch die Annahme einer scharfen Umsatzfront, ein dynamisches Zwei-Komponenten- bzw. Schalenmodell darstellt. Es bildet den Masseverlust sowie das Schrumpfen des Partikels ab. Das sog. SI-SCP-Modell kann sowohl die durch Entgasung geprägte Anfangsphase als auch die mit Verweilzeit zunehmende Koksoxidati-

on wiedergeben. Damit ist es möglich, Abbaugeschwindigkeitskoeffizienten in Abhängigkeit der Partikelmasse und -größe für bestimmte Temperaturen aus experimentellen Daten zu gewinnen. Zur Beurteilung der Annahmen des Partikelmodells sind dimensionslose Kennzahlen berechnet worden, die eindeutig einen hohen Konversionsgradienten belegen, der stoffseitig durch Diffusion und wärmeseitig durch die Wärmeleitung im Inneren verursacht wird. Entsprechende Kriterien wurden Übersichtsarbeiten von Gomez-Barea und Leckner (2010) und Di Blasi (2008) entnommen, worin die Kategorisierung ganz klar auf thermisch dicke und feuchte Partikel in einem dynamischen Hochtemperaturprozess hinweist. Im Kapitel 5 zur Parametrierung werden die Modellkurven für den Masse- und Größenverlust anhand von experimentellen Laboruntersuchungen generiert und charakterisierende Parameter ermittelt. Resultierende Zeitverläufe für unterschiedliche Partikelgrößen und Prozesstemperaturen werden modellvergleichend dar- und den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die eingesetzte Laborwirbelschicht und die Durchführung der Versuche sind im Kapitel 4 zu den experimentellen Einzelpartikeluntersuchungen ausführlich beschrieben.

Wie diese eher klassischen Kinetiken in einer zweidimensionalen Populationsbilanz, die die dritte Ebene im Gesamtmodell darstellt, in Form von negativen Wachstumsraten bezüglich der zwei betrachteten Partikeleigenschaften Masse und Volumen eingesetzt werden und wie diese Populationsbilanz für die Anforderungen gestaltet sein muss, kann dem Abschnitt 3.3 entnommen werden. Eine Erweiterung der eindimensionalen Populationsbilanzmodelle von u.a. Redemann u. a. (2009), Gayán u. a. (2004) oder Khan u. a. (2007) auf zwei Dimensionen ermöglicht als Neuerung die Berücksichtigung der stofflichen Veränderung der betrachteten Partikel. Das von Wang u. a. (2003) erstellte 2D-PBM enthält den Partikelabrieb, bleibt aber ebenfalls auf Kohlepartikel beschränkt und diente dementsprechend nur der Orientierung. Die im aufgestellten PBM beinhalteten Terme wie Eingangsverteilung, eigenschaftsabhängige Konversionsraten und Austragsterm sind ausführlich beschrieben. Es wird außerdem auf die Ermittlung von prozessbeschreibenden Verteilungscharakteristiken wie Masse- und Volumensmomenten aus der berechneten zweidimensionalen Verteilung eingegangen, da diese Größen, neben der Partikelgrößenverteilung selbst zusätzliche Informationen zur Einschätzung und Gestaltung des Prozesses enthalten. Die simulierten Verläufe der Partikelgrößenverteilung stimmen entsprechend Abschnitt 7.2.2 sehr gut mit den Proben, die dem Wirbelschichtreaktor KKWSV 300 entnommen wurden, überein, was darauf hinweist, dass die angewendete Modellierung bezüglich der zweidimensionalen Eigenschaftsänderung in der Lage ist, den komplexen und überlagerten Partikelprozess abzubilden.

Unter Anwendung der ermittelten Kinetiken und der Stöchiometrie wird das entwickelte partikelbasierte Modell für die Wirbelschichtverbrennung (siehe Abschnitt 3.4) zur Simulation des kontinuierlichen Prozesses eingesetzt. Es nutzt die Populationsbilanzierung zur Berücksichtigung der Par-

tikelgrößenverteilung des Brennstoffs q_0 . Die Massenmomente der zweidimensionalen Eigenschaftsbilanz dienen der Quantifizierung des umgesetzten Materials im Reaktor und stellen zusammen mit dem chemischen Modell die Grundlage für alle Enthalpie- und Massenänderungen. Das zugrundeliegende Wirbelschichtmodell ist dabei stark vereinfacht worden, weshalb die thermische Modellierung des Prozesses die größten Fehler enthält. Da es jedoch in der vorliegenden Arbeit um die Anwendbarkeit, Funktionsweise und Bedingungen für ein 2D-PBM ging, kann, den Ergebnissen der Modellvalidierung nach, resümiert werden, dass diese neuartige zweidimensionale Populationsbilanzierung der Brennstoffpartikel, inklusive Entgasung und Koksabbrand, geeignet ist, die ablaufenden Vorgänge der Wirbelschichtfeuerung in Kooperation mit einem anlagenspezifischen Modell wiederzugeben. Die Teilvalidierungen zu den Gaskomponenten machen deutlich, dass die abgeleitete Approximation zum elementaren Aufbau des Brennstoffs in Form einer Summenformel die Realität sehr gut widerspiegelt. Die Betrachtung der Partikelgrößenverteilungen sowohl im Bett als auch den Austrag betreffend liefert die gewünschten zusätzlichen Informationen um dem inhomogen dispersen Brennstoff in Fahrweise und Reaktordimensionierung gerecht werden zu können. Die Berücksichtigung der Austragsberechnungen hätte dabei Einfluss auf eine angepasste Zyklonauslegung, auf die Auswahl des Betriebsparameters Luftvolumenstrom und damit auch auf alle peripheren Anlagenteile.

Anhang A

Stoffwertberechnungen

A.1 Gase

A.1.1 Wärmekapazitäten

Quelle: Moore und Hummel (1986), gültig 0-1000 °C

Einheiten: \tilde{c}_p in $J/(molK)$, \tilde{M} in g/mol , T in K

$$c_p \tilde{M} = \tilde{c}_p = a + b(T/1000) + c(T/1000)^2 + d(T/1000)^3 \quad (A.1)$$

Tabelle A.1: Gasspezifische Parameter zur Berechnung der Wärmekapazitäten

Gaskomponente	\tilde{M} [g/mol]	a	b	c	d
Sauerstoff	32,00	27,96	4,180	-0,167	0
Stickstoff	28,01	28,30	2,537	0,5443	0
Kohlenstoffdioxid	44,01	21,57	63,74	-40,53	9,684
Wasserdampf	18,02	30,38	9,621	1,185	0

A.1.2 Kinematische Viskosität von Luft

Quelle: Krauss (1991)

Einheit: ν_L in m^2/s , T in K

$$\nu_L = aT^6 + bT^5 + cT^4 + dT^3 + eT^2 + fT + g \quad (A.2)$$

mit

$$\begin{aligned} a &= + 2,424\ 00 \cdot 10^{-23} & d &= - 2,459\ 44 \cdot 10^{-13} \\ b &= - 1,141\ 12 \cdot 10^{-19} & e &= + 2,389\ 42 \cdot 10^{-10} \\ c &= + 2,233\ 37 \cdot 10^{-16} & f &= - 1,797\ 24 \cdot 10^{-9} \\ g &= + 1,192\ 66 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

A.2 Feststoffe

A.2.1 Wärmeleitfähigkeiten

Quellen: Guo u. a. (2013) - Holzpellets, Sreekanth u. a. (2008) - Biomassekoks
Einheiten: λ in (W/mK) , T in K

$$\lambda_{BM} = 0,13 + 0,0003(T - 273) \quad (A.3)$$

$$\lambda_K = 0,08 - 0,0001(T - 273) \quad (A.4)$$

A.2.2 Wärmekapazität Quarzsand

Quelle: Specht (2010)

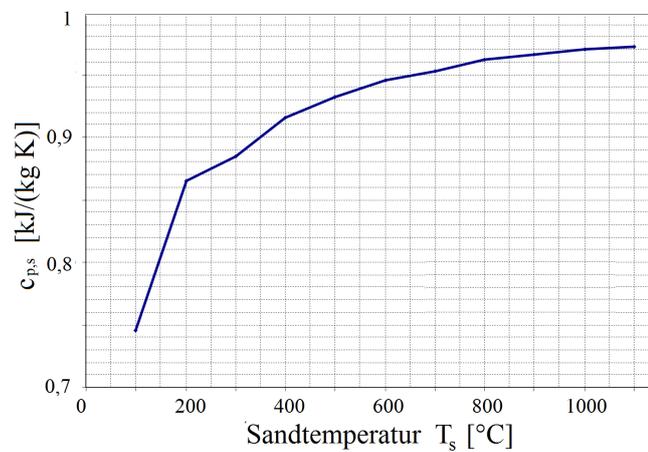


Abbildung A.1: Spezifische Wärmekapazität von Quarzsand in Abhängigkeit von der Sandtemperatur

A.3 Mechanismusfaktor

Quelle: Field u. a. (1967)

Einheiten: T in K, d_K in m

$$\Phi = \begin{cases} \frac{2p_C+2}{p_C+2} & d_K \leq 5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \\ \frac{2p_C+2}{p_C+2} - \frac{p_C(d_K-5 \cdot 10^{-5})}{9,5 \cdot 10^{-4}(p_C+2)} & 5 \cdot 10^{-5} \text{ m} < d_K < 1 \cdot 10^{-3} \text{ m} \\ 1 & d_K > 1 \cdot 10^{-3} \text{ m} \end{cases} \quad (A.5)$$

mit

$$p_C = 2500 \exp\left(-\frac{12480}{T_B + T_K}\right) \quad (A.6)$$

Anhang B

Kenngrößen der Wirbelschicht

B.1 Hydrodynamik

Quelle: Hilligardt (1996)

Geschwindigkeit zur Minimalfluidisierung:

$$u_{mf} = 42,9 \frac{(1 - \epsilon_{mf}) \cdot \nu_g}{\Psi \cdot d_{P,s}} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{3,1 \cdot 10^{-4} \cdot \epsilon_{mf}^3 \cdot g \cdot (\Psi \cdot d)^3 \cdot (\rho_s - \rho_g)}{(1 - \epsilon_{mf})^2 \cdot \nu_g^2 \cdot \rho_g}} - 1 \right) \quad (\text{B.1})$$

Porosität

$$\epsilon = 1 - \frac{V_s}{V_{WS}} \quad (\text{B.2})$$

Betthöhe

$$h_{WS} = \frac{V_{WS}}{A_{WS}} = \frac{V_s / (1 - \epsilon)}{A_{WS}} = \frac{m_s}{A_{WS} \cdot \rho_s (1 - \epsilon)} \quad (\text{B.3})$$

B.2 Wärmetransport

Bett-Wand-Transport mit Strahlung

$$\frac{1}{\alpha_{B,W}} = \frac{1}{\alpha_{rad}} + \frac{1}{\alpha_{s,W}} + \frac{1}{\alpha_{g,W}} \quad (\text{B.4})$$

B.2.1 Konvektiver Partikel-Wand-Wärmeübergang

Quelle: Martin (1994)

$$C_K = 2,6 \quad (\text{B.5})$$

$$C_A = 2,8 \quad (\text{B.6})$$

$$A = 0,6 - (1/C_A) \cdot (1000/T_B + 1) \quad (\text{B.7})$$

$$\gamma = 1/(1 \cdot 10^{A+1}) \quad (\text{B.8})$$

$$\Lambda = (2\pi \cdot \tilde{R} \cdot T_B / \tilde{M})^{0,5} \cdot \lambda_g / (p_{WS} \cdot (2 \cdot c_{p,g} - \tilde{R} / \tilde{M})) \quad (\text{B.9})$$

$$l = 2\Lambda \cdot (2/\gamma - 1) \quad (\text{B.10})$$

$$Nu_{max} = 4 \left[\left(1 + \frac{2l}{d_{P,s}} \right) \cdot \ln \left(1 + \frac{d_{P,s}}{2l} \right) - 1 \right] \quad (\text{B.11})$$

$$Z = 1/6 \cdot \frac{\rho_s c_{p,s}}{\lambda_g} \left(\frac{g d_{P,s}^3 (\epsilon - \epsilon_{mf})}{5(1 - \epsilon_{mf})(1 - \epsilon)} \right)^{0,5} \quad (\text{B.12})$$

$$N = \frac{Nu_{max}}{Z \cdot C_K} \quad (\text{B.13})$$

$$Nu_p = (1 - \epsilon) \cdot Z(1 - \exp(-N)) \quad (\text{B.14})$$

$$\alpha_{s,W} = Nu_p \cdot \lambda_g / d_{P,s} \quad (\text{B.15})$$

T in K

λ_g entspricht dabei λ_L aus Krauss (1991)

B.2.2 Konvektiver Gas-Wand-Wärmeübergang

Quelle: Shi (1997)

$$Ar_s = g \cdot d_{P,s}^3 \cdot (\rho_s - \rho_g) / (\nu_g^2 \cdot \rho_g) \quad (\text{B.16})$$

$$Re_A = Ar_s / (18 + 0,61(Ar_s)^{1/2}) \quad (\text{B.17})$$

$$Nu_{g,W} = (0,005 Re_A + 0,06 Re_A^{1/3}) \cdot Pr_g^{1/3} \quad (\text{B.18})$$

$$\alpha_{g,W} = Nu_{g,W} \cdot \lambda_g \cdot d_{P,s} \quad (\text{B.19})$$

B.2.3 Bett-Wand-Strahlung

$$\epsilon_s = 0,76 \quad (\text{B.20})$$

$$\epsilon_W = 0,14 \quad (\text{B.21})$$

$$C_s = 5,67 \cdot 10^{-8} [W/(m^2 \cdot K^4)] \quad (\text{B.22})$$

$$T_M = ((T_B + T_W)/2)^3 \quad (\text{B.23})$$

$$C_{sW} = C_s / (1/\epsilon_s + 1/\epsilon_W - 1) \quad (\text{B.24})$$

$$\alpha_{rad} = 4 \cdot C_{sW} \cdot T_M \quad (\text{B.25})$$

B.2.4 Bett-Gas Wärmeaustausch

Quelle: Gnielinski (1980)

$$Nu = \frac{\alpha_{g,s} \cdot d_{P,s}}{\lambda_g} \quad (\text{B.26})$$

$$Nu = (1 + 1,5 \cdot (1 - \epsilon)) \cdot Nu_{EK} \quad (\text{B.27})$$

$$Nu_{EK} = 2 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{tur}^2} \quad (\text{B.28})$$

$$Nu_{lam} = 0,664 \cdot Re_A^{1/3} \cdot Pr^{1/2} \quad (\text{B.29})$$

$$Nu_{tur} = \frac{0,037 \cdot Re_A^{0,8} \cdot Pr}{1 + 2,443 \cdot Re_A^{-0,1} (Pr^{2/3} - 1)} \quad (\text{B.30})$$

$$Pr = \frac{\eta_g \cdot c_{p,g}}{\lambda_g} \quad (\text{B.31})$$

Anhang C

Diskretisierung Populationsbilanz

C.1 Diskretisierung PBE

Aus Gleichung 3.67 ergibt sich die zeitliche Änderung der Anzahldichteverteilung über der m-V- bzw. i,j-Ebene diskretisiert zu

$$\begin{aligned} \frac{dn_{i,j}}{dt} = & - (G_{i+1,j}^m n_{i+1,j} - G_{i,j}^m n_{i,j}) \frac{1}{\Delta m_{p,i}} \\ & - (G_{i,j+1}^V n_{i,j+1} - G_{i,j}^V n_{i,j}) \frac{1}{\Delta V_{p,j}} \\ & + \dot{n}_{in,i,j} - \dot{n}_{out,i,j} \end{aligned} \quad (C.1)$$

C.2 Randbedingungen für die Populationsbilanz

$$\begin{aligned} \frac{dn_{N_m,j}}{dt} = & - (G_{N_m+1,j}^m \cdot n_{N_m+1,j} - G_{N_m,j}^m \cdot n_{N_m,j}) \cdot \frac{1}{\Delta m_{p,N_m}} \\ & - (G_{N_m,j+1}^V \cdot n_{N_m,j+1} - G_{N_m,j}^V \cdot n_{N_m,j}) \cdot \frac{1}{\Delta V_{p,j}} \\ & + \dot{n}_{in,N_m,j} - \dot{n}_{out,N_m,j} \end{aligned} \quad (C.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{i,N_V}}{dt} = & - (G_{i+1,N_V}^m \cdot n_{i+1,N_V} - G_{i,N_V}^m \cdot n_{i,N_V}) \cdot \frac{1}{\Delta m_{p,i}} \\ & - (G_{i,N_V+1}^V \cdot n_{i,N_V+1} - G_{i,N_V}^V \cdot n_{i,N_V}) \cdot \frac{1}{\Delta V_{p,N_V}} \\ & + \dot{n}_{in,i,N_V} - \dot{n}_{out,i,N_V} \end{aligned} \quad (C.3)$$

$$\frac{dn_{N_m, N_V}}{dt} = - (G_{N_m+1, N_V}^m \cdot n_{N_m+1, N_V} - G_{N_m, N_V}^V) \cdot n_{N_m, N_V} \cdot \frac{1}{\Delta m_{p, N_m}} \quad (\text{C.4})$$

$$- (G_{N_m, N_V+1}^V \cdot n_{N_m, N_V+1} - G_{N_m, N_V}^V \cdot n_{N_m, N_V}) \cdot \frac{1}{\Delta V_{p, N_V}} + \dot{n}_{in, N_m, N_V} - \dot{n}_{out, N_m, N_V} \quad (\text{C.5})$$

Anhang D

Messdaten vs. Prozesssimulation

D.1 Klassische Prozessgrößen

Nachfolgend werden für alle untersuchten Prozessabschnitte zunächst die klassischen Prozessparameter gezeigt und verglichen. Es sind die jeweiligen Eingangsparameter Luftvolumenstrom, Brennstoffmassenstrom und Lufteintrittstemperatur dargestellt. Die gemessene Betttemperatur T_B wird als Mittelwert aller im Bett ermittelten Temperaturen angesehen und der simulierten Betttemperatur für das Gas T_g und den Quarzsand T_s gegenübergestellt. Außerdem ist die Wandtemperatur zum Vergleich jeweils im selben Diagramm dargestellt. Außerdem werden die ermittelten Volumenstromanteile der Rauchgaskomponenten Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff über die Zeit aufgetragen und mit Messwerten aus dem Prozess verglichen.

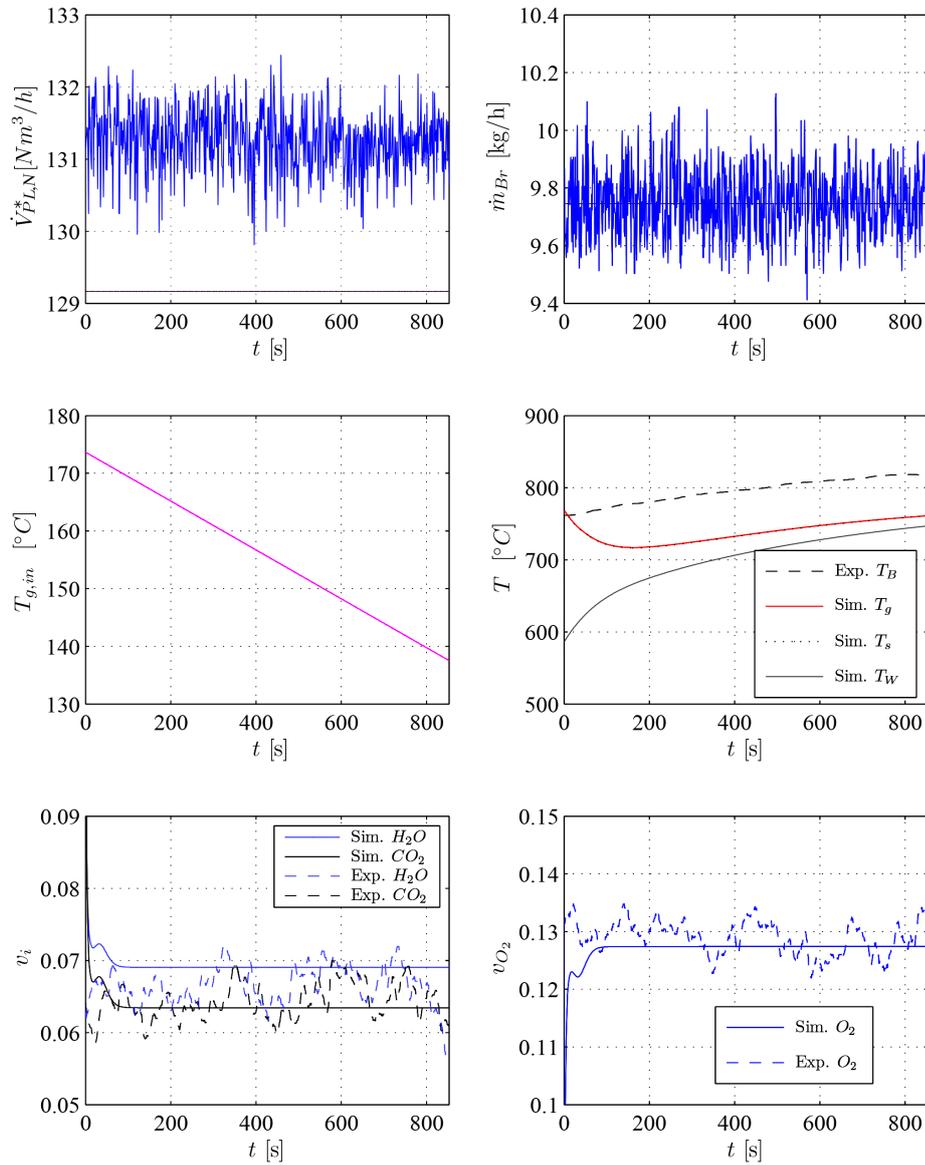


Abbildung D.1: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 2

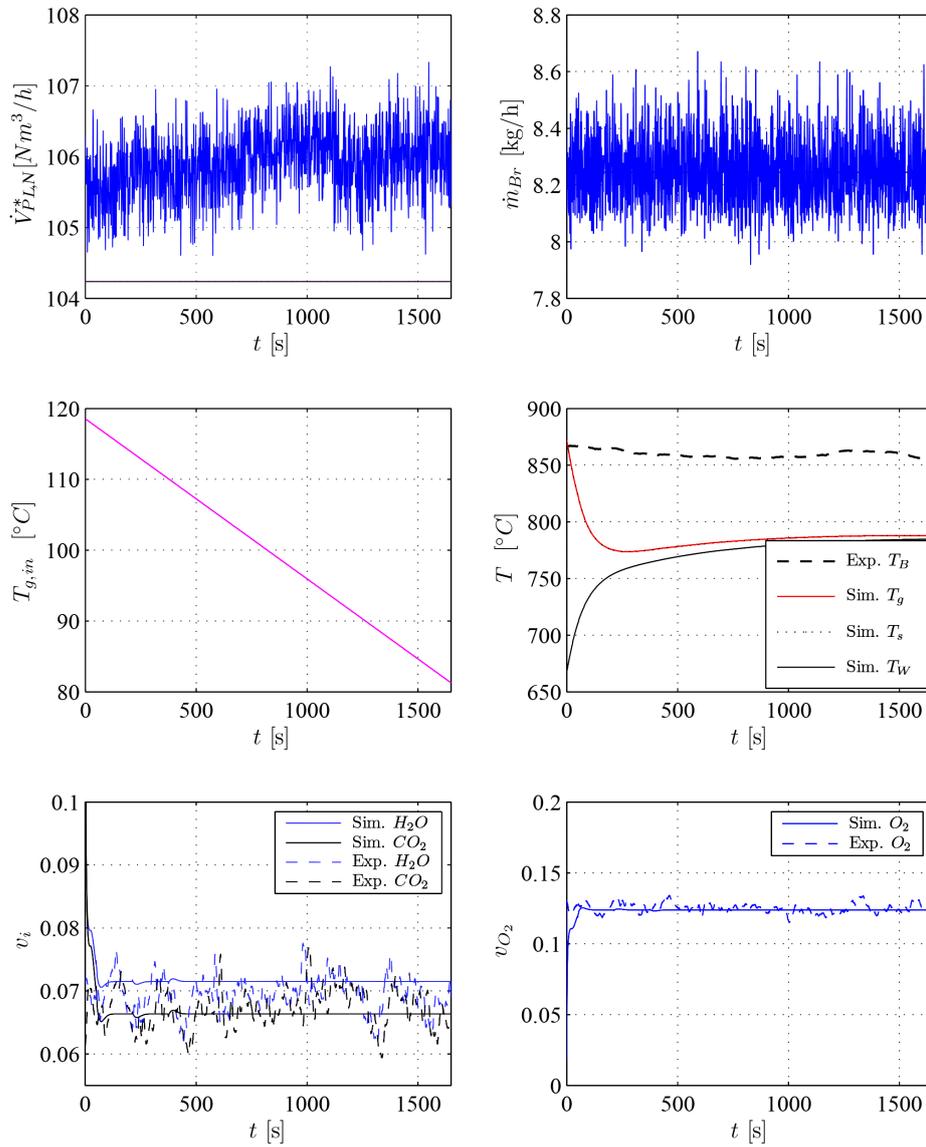


Abbildung D.2: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 3

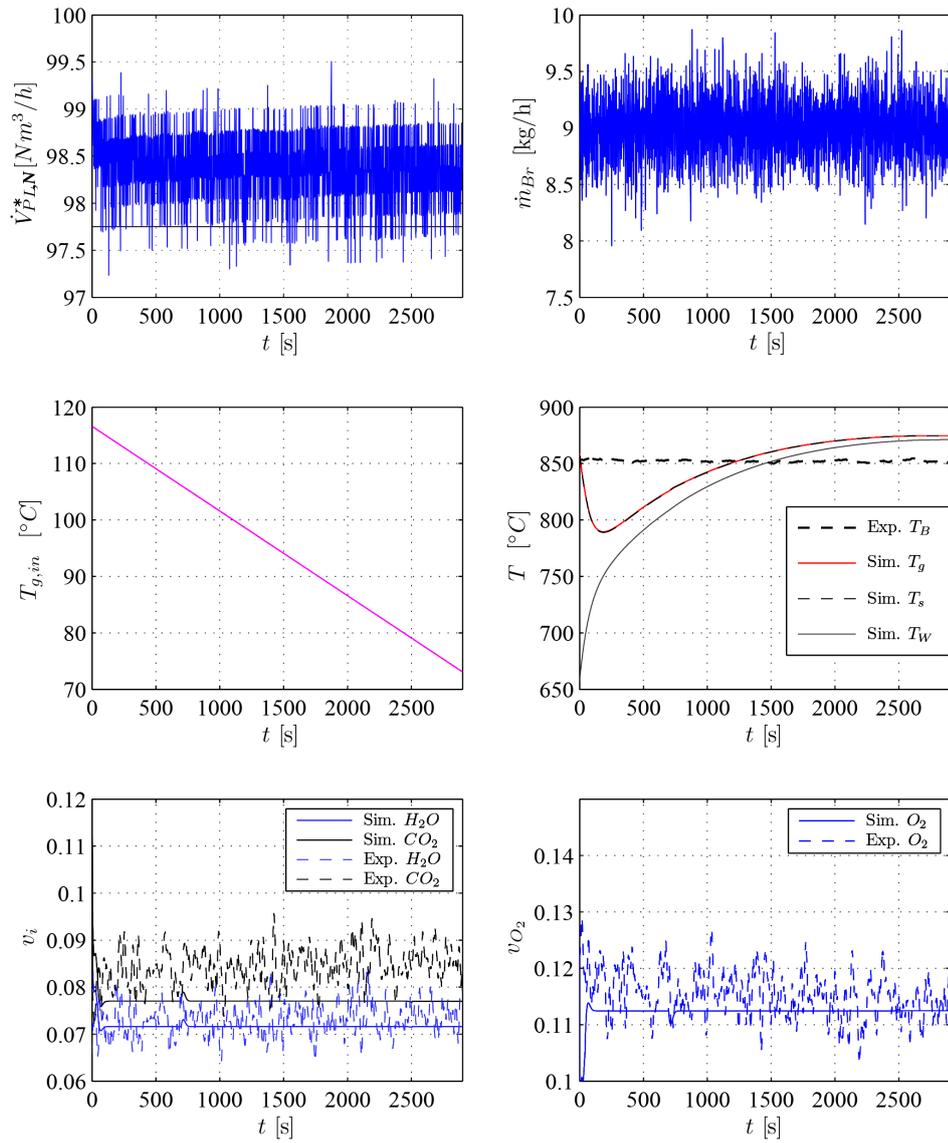


Abbildung D.3: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 4

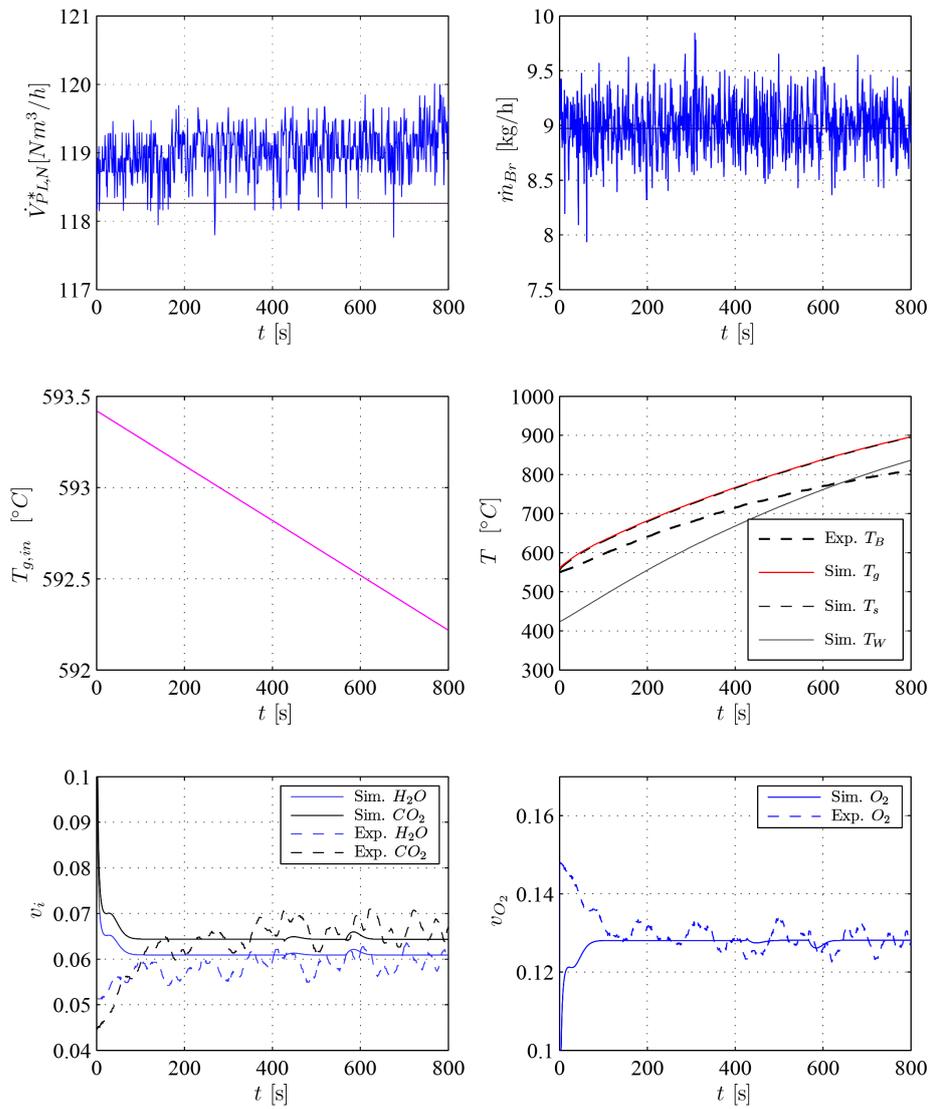


Abbildung D.4: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 5

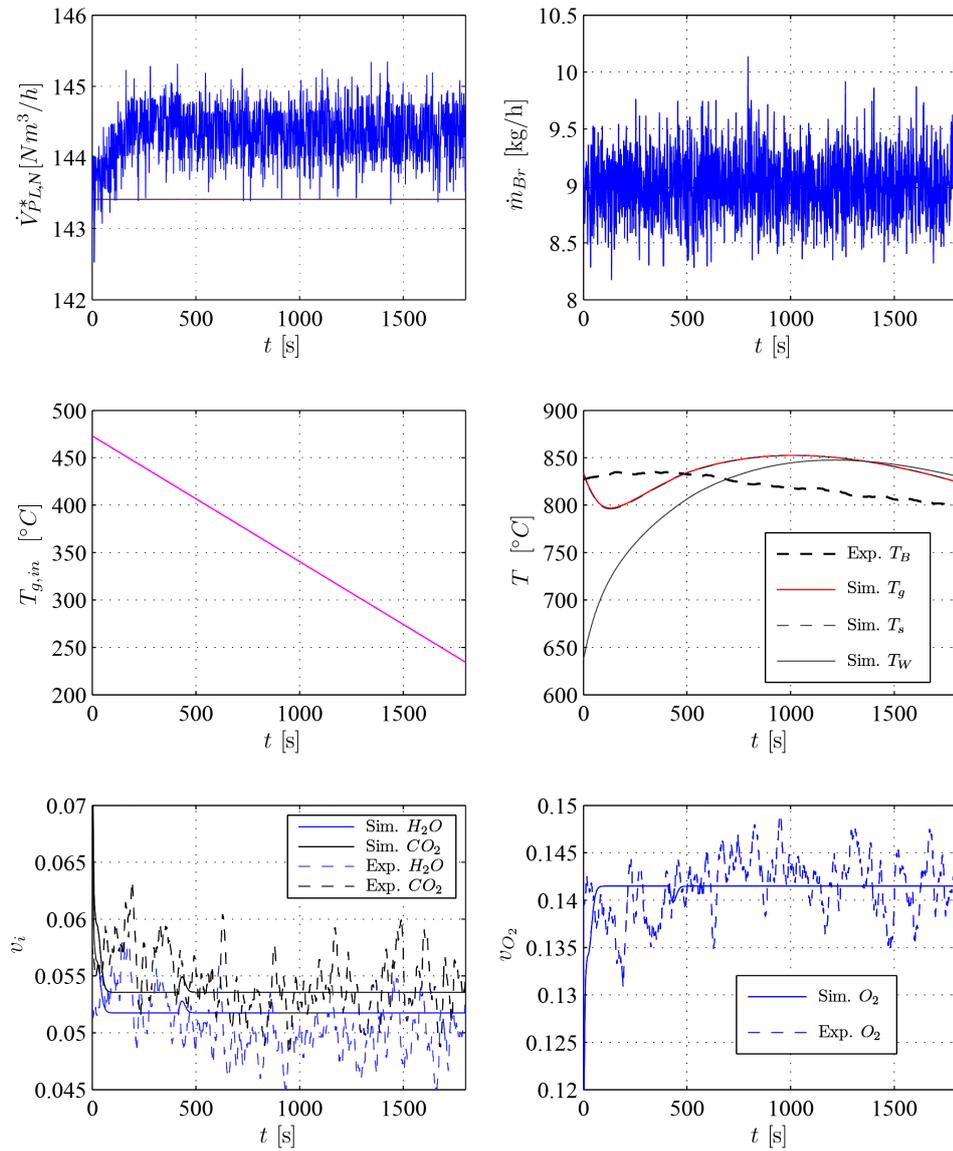


Abbildung D.5: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 6

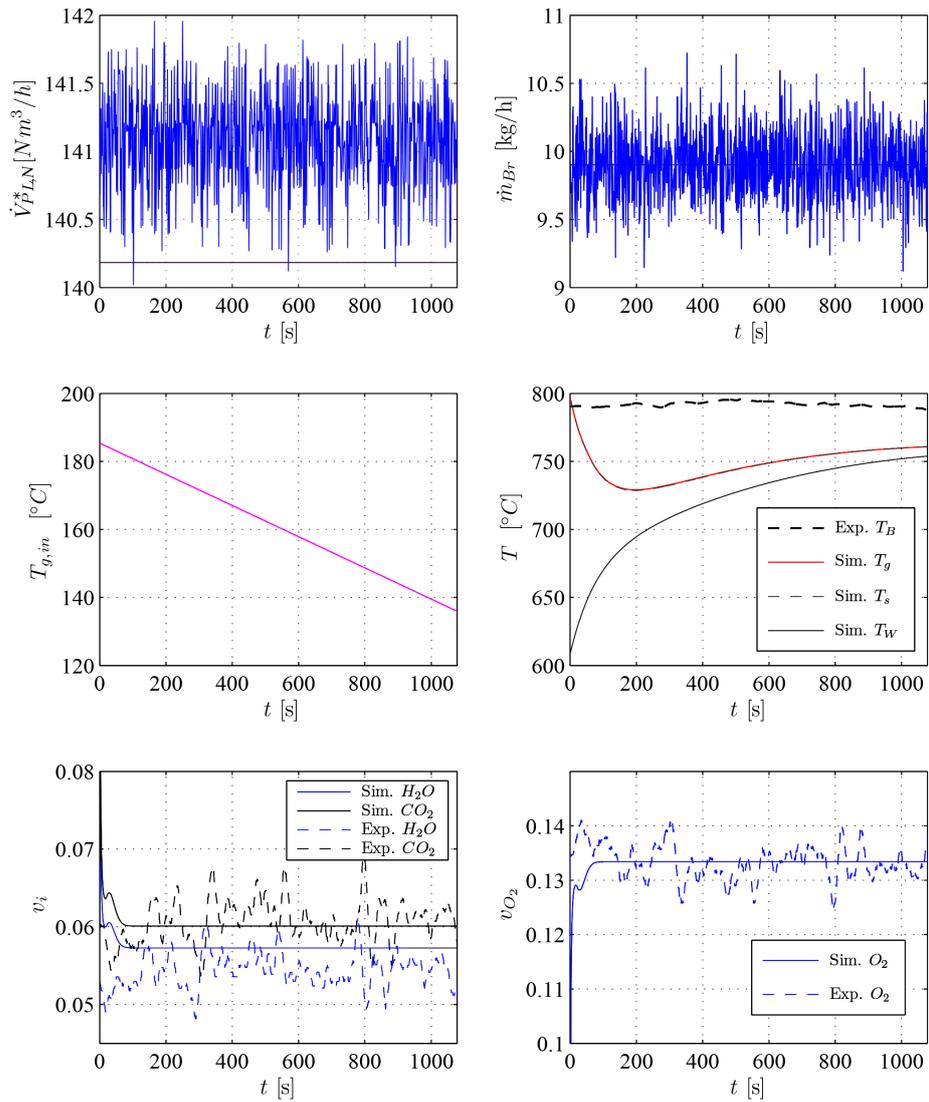


Abbildung D.6: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 7

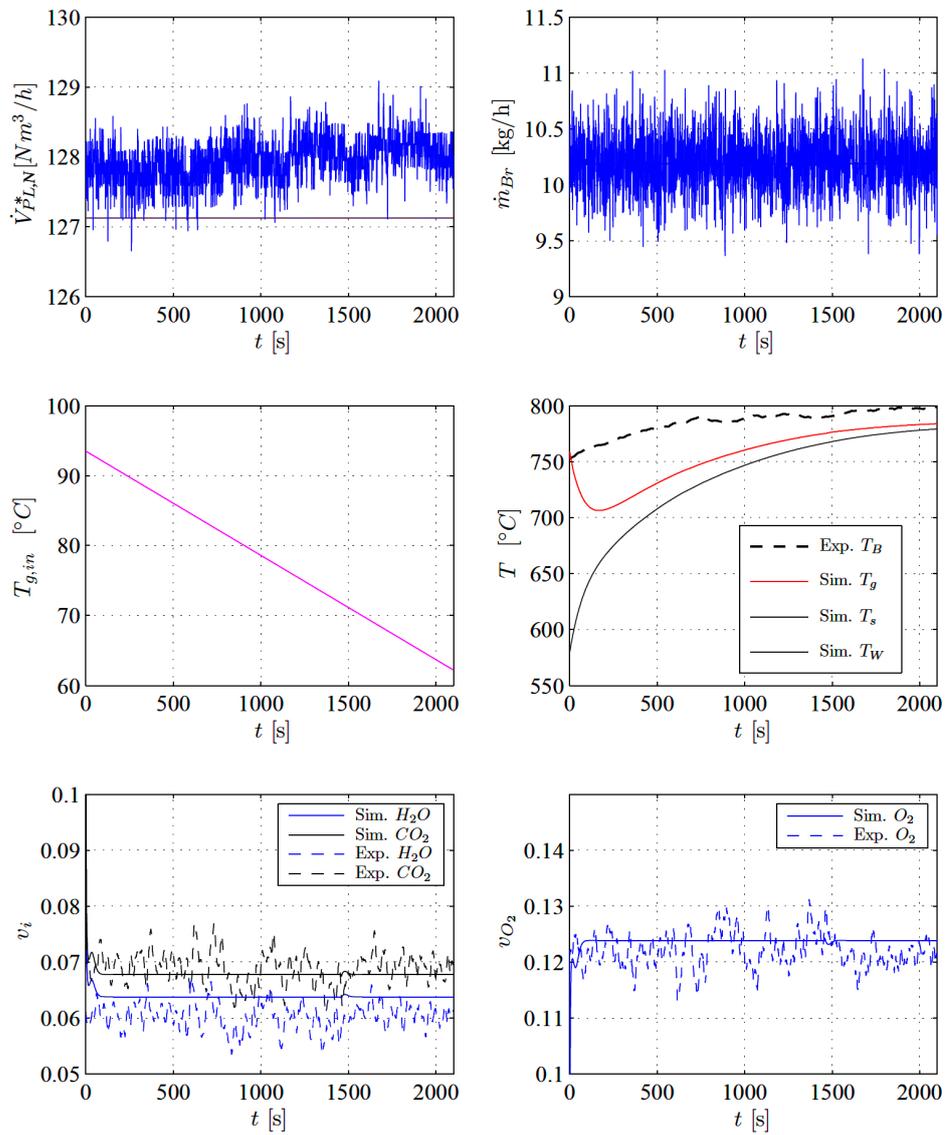


Abbildung D.7: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 8

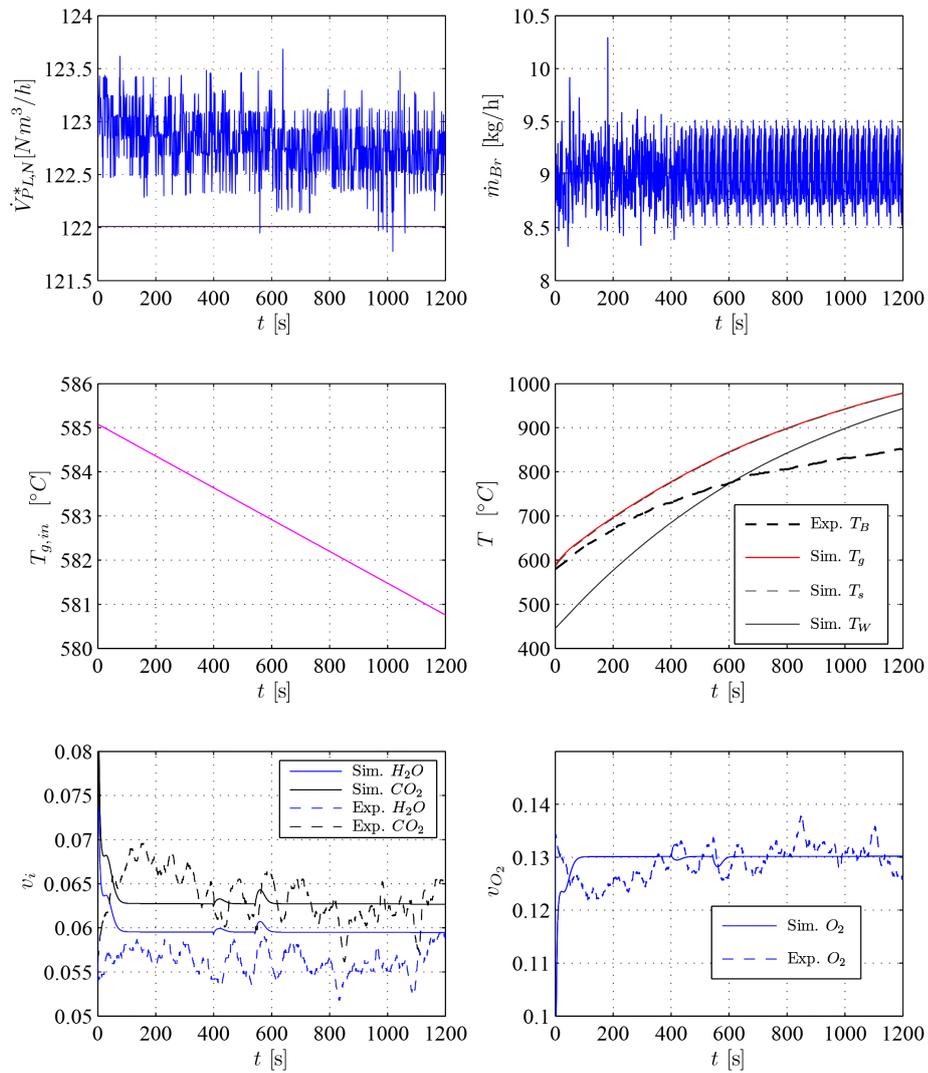


Abbildung D.8: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 9

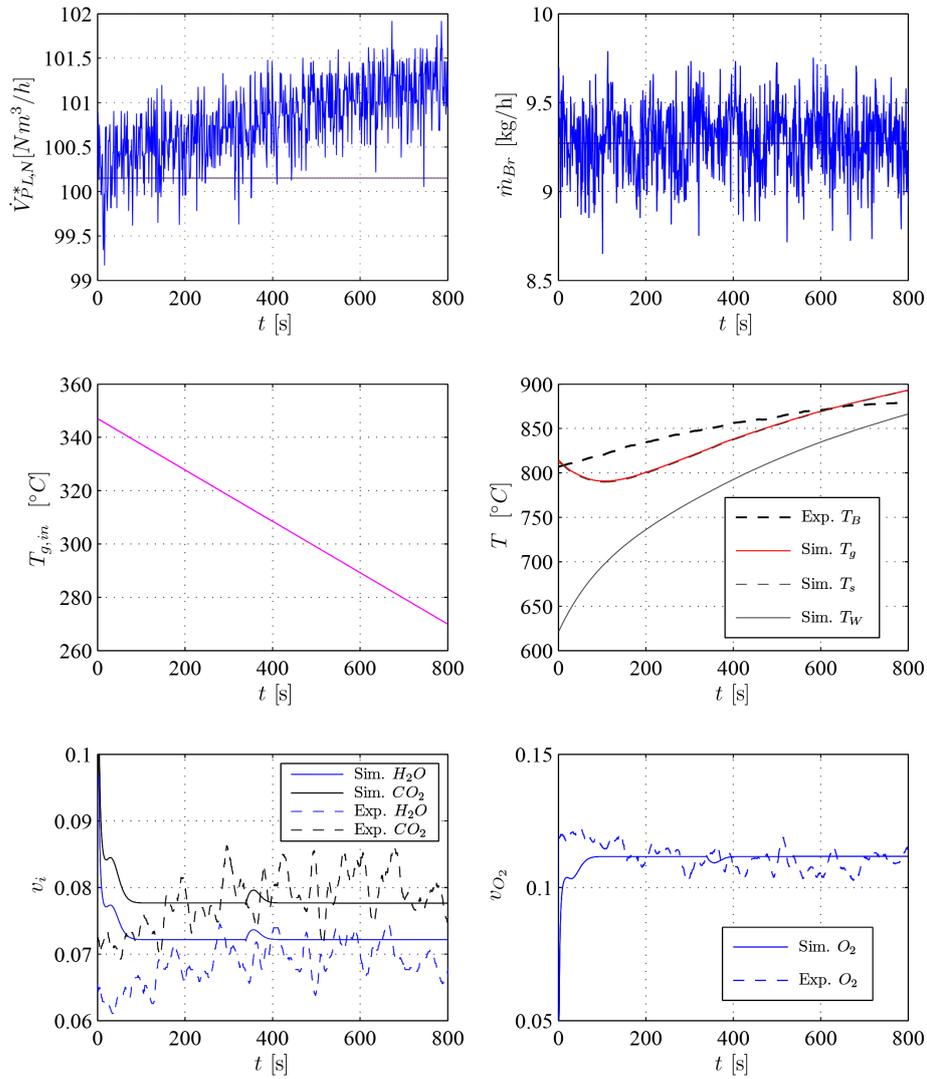


Abbildung D.9: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 10

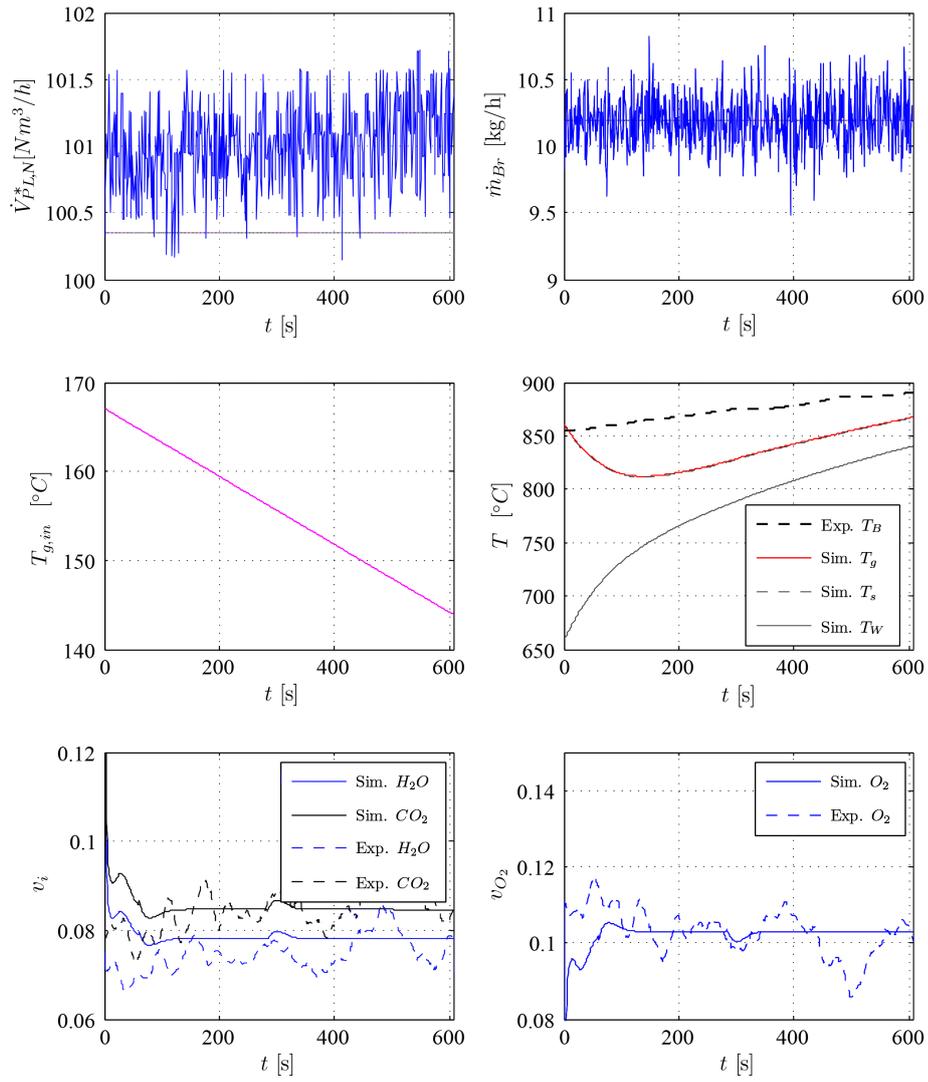


Abbildung D.10: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 11

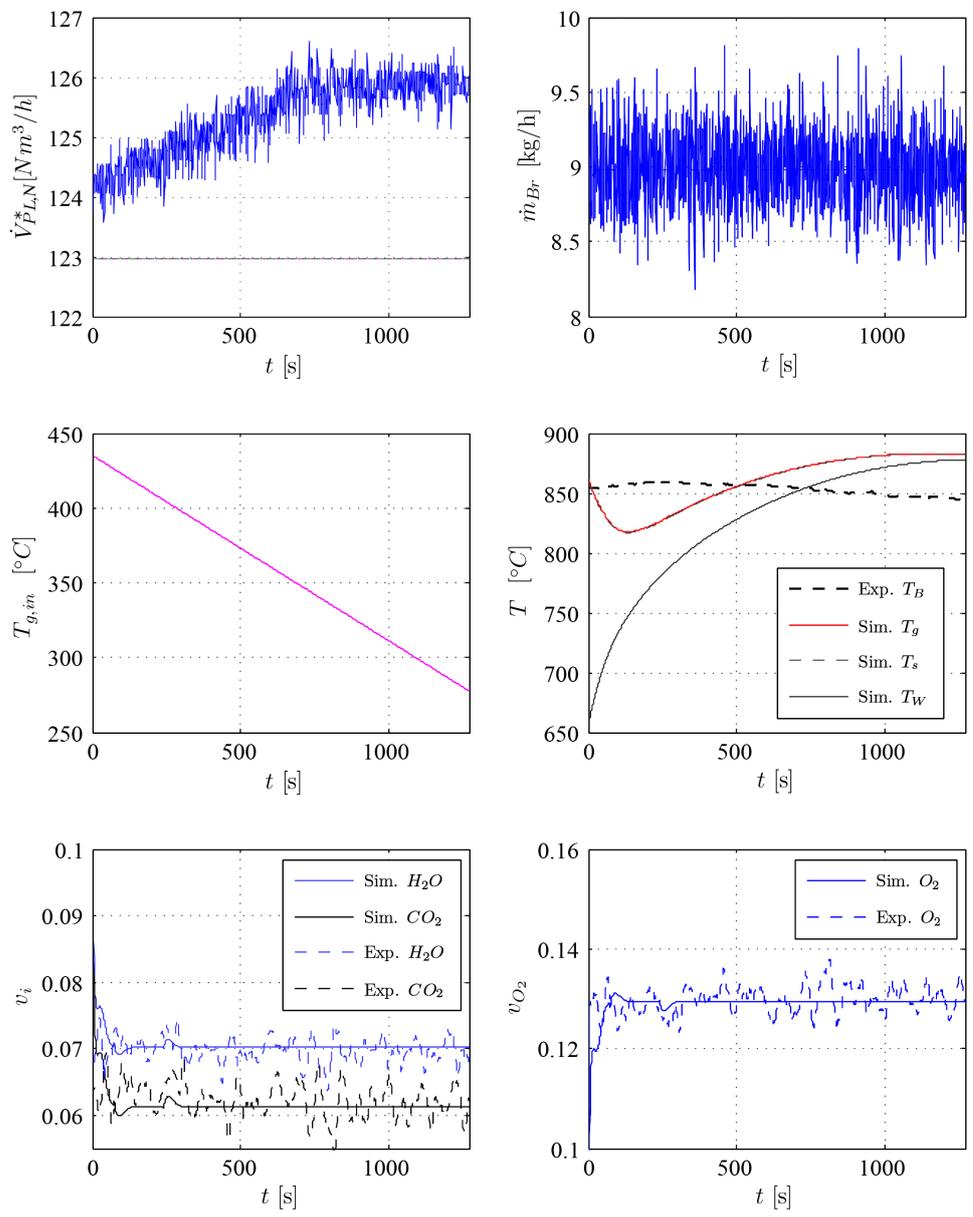


Abbildung D.11: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 12

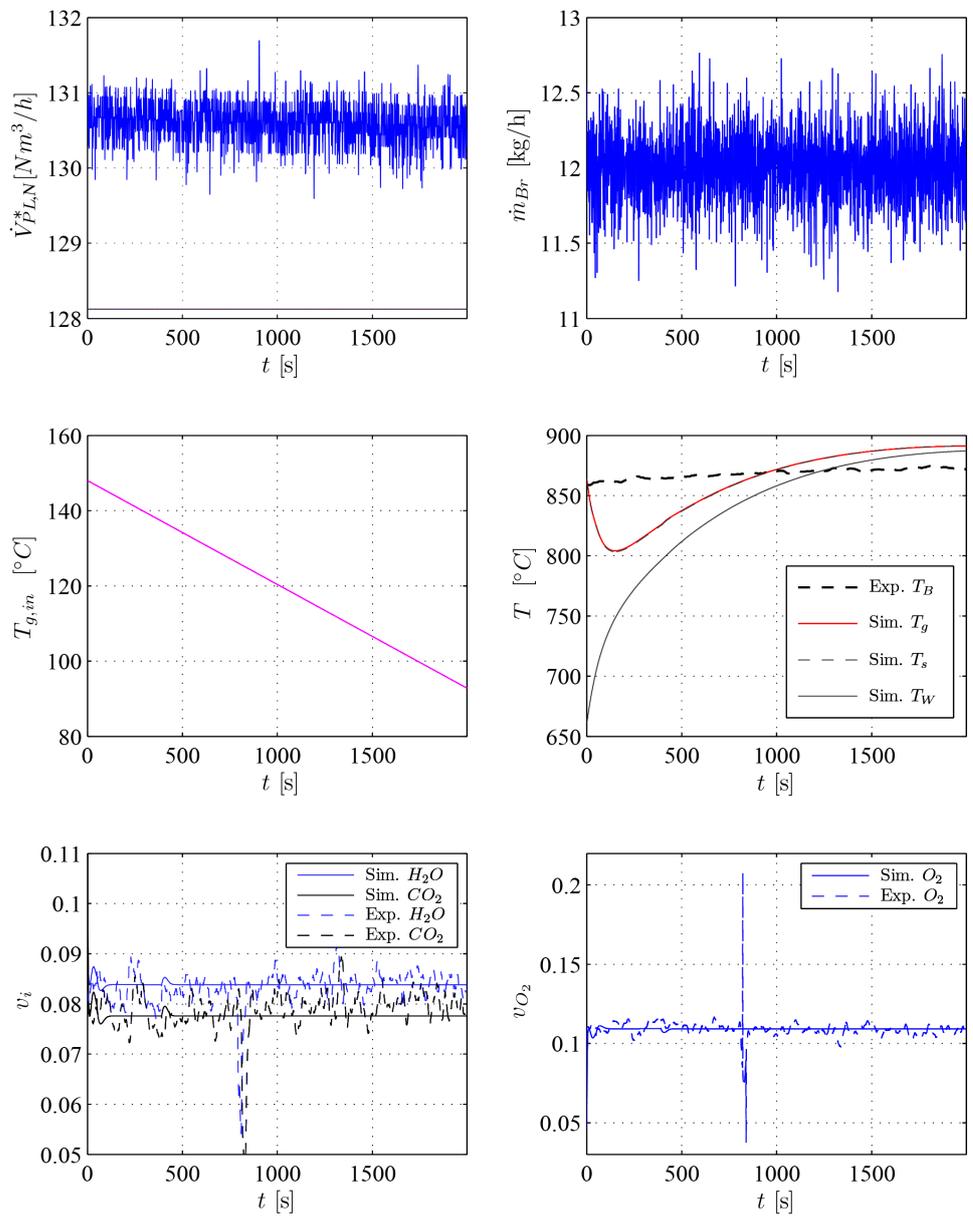


Abbildung D.12: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 13

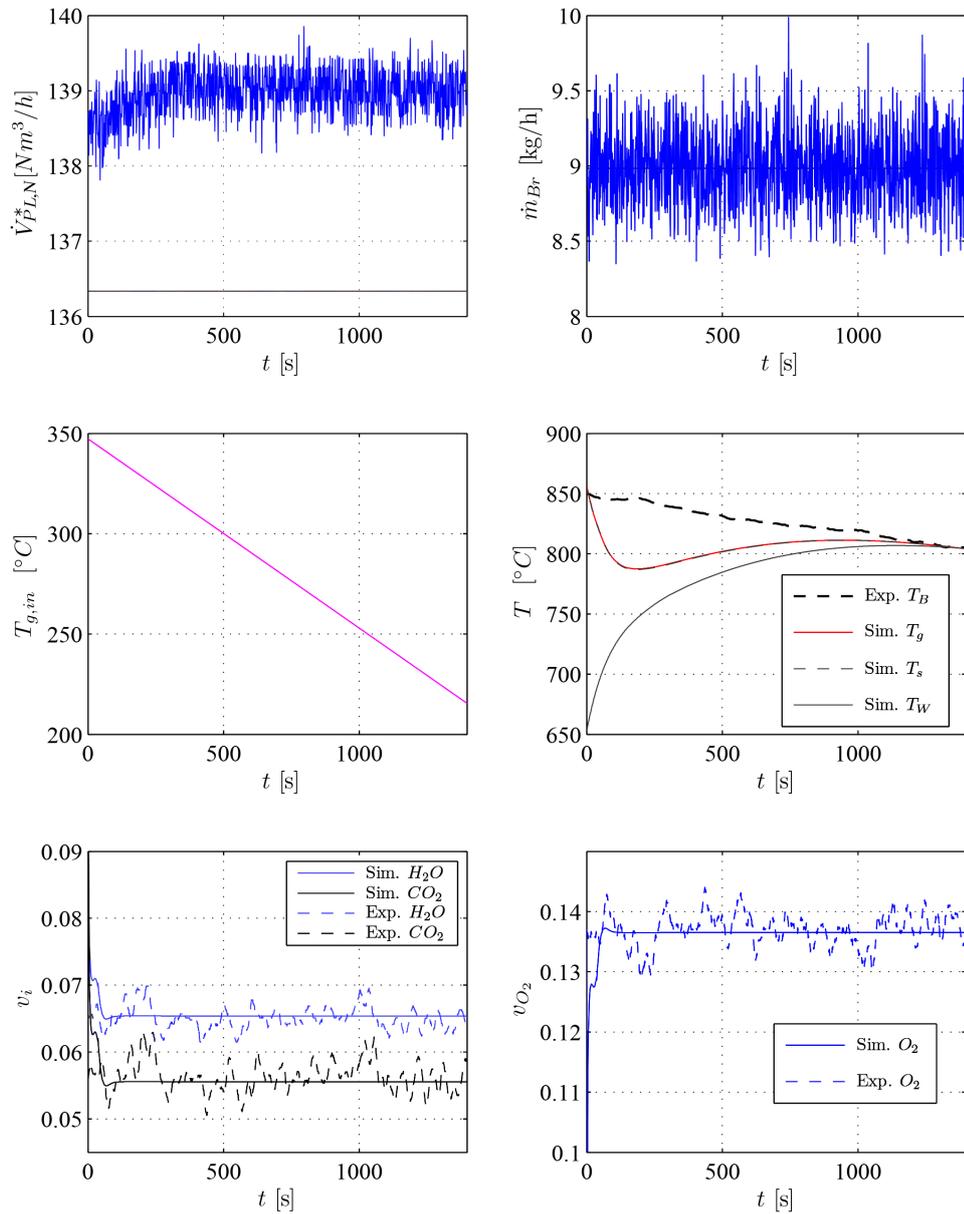


Abbildung D.13: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 14

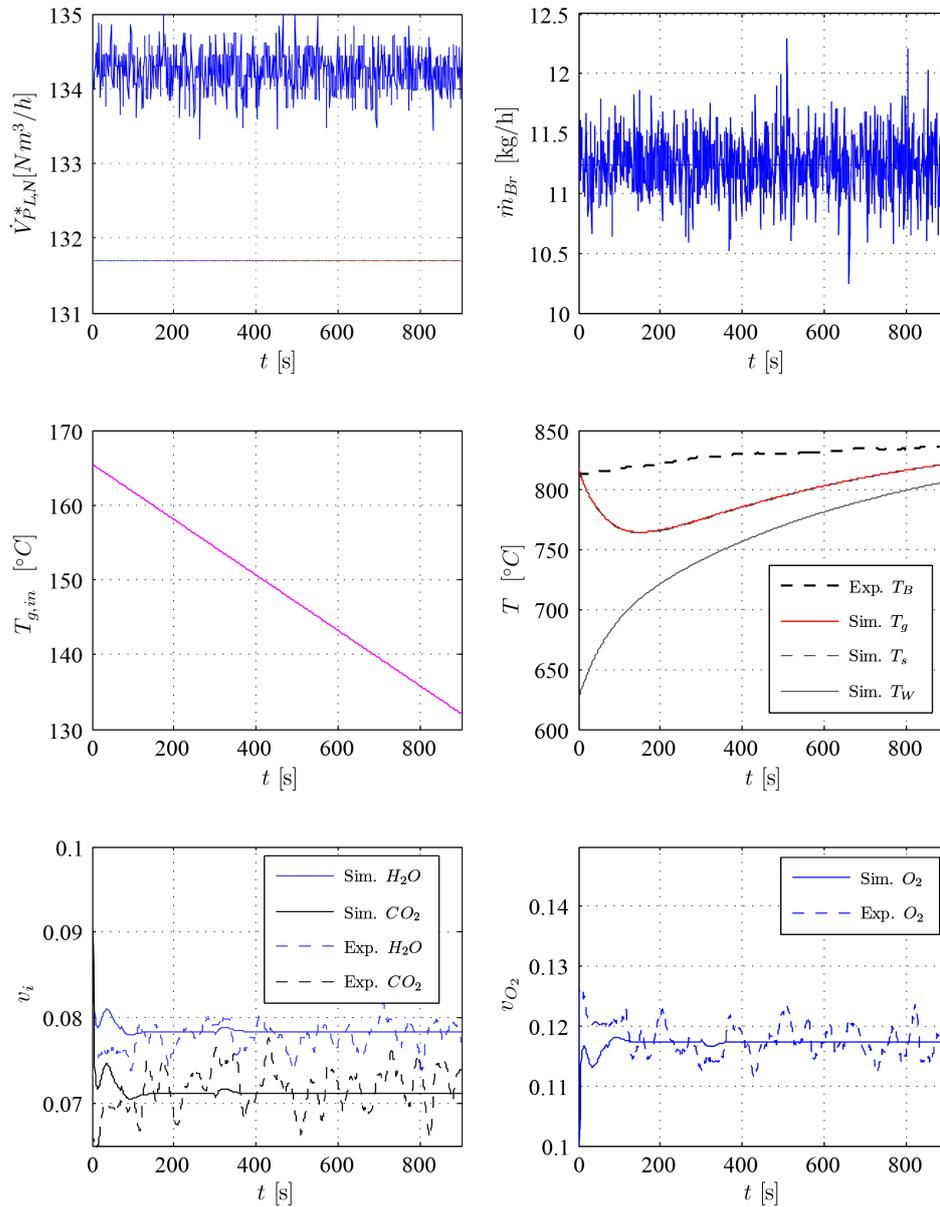


Abbildung D.14: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 15

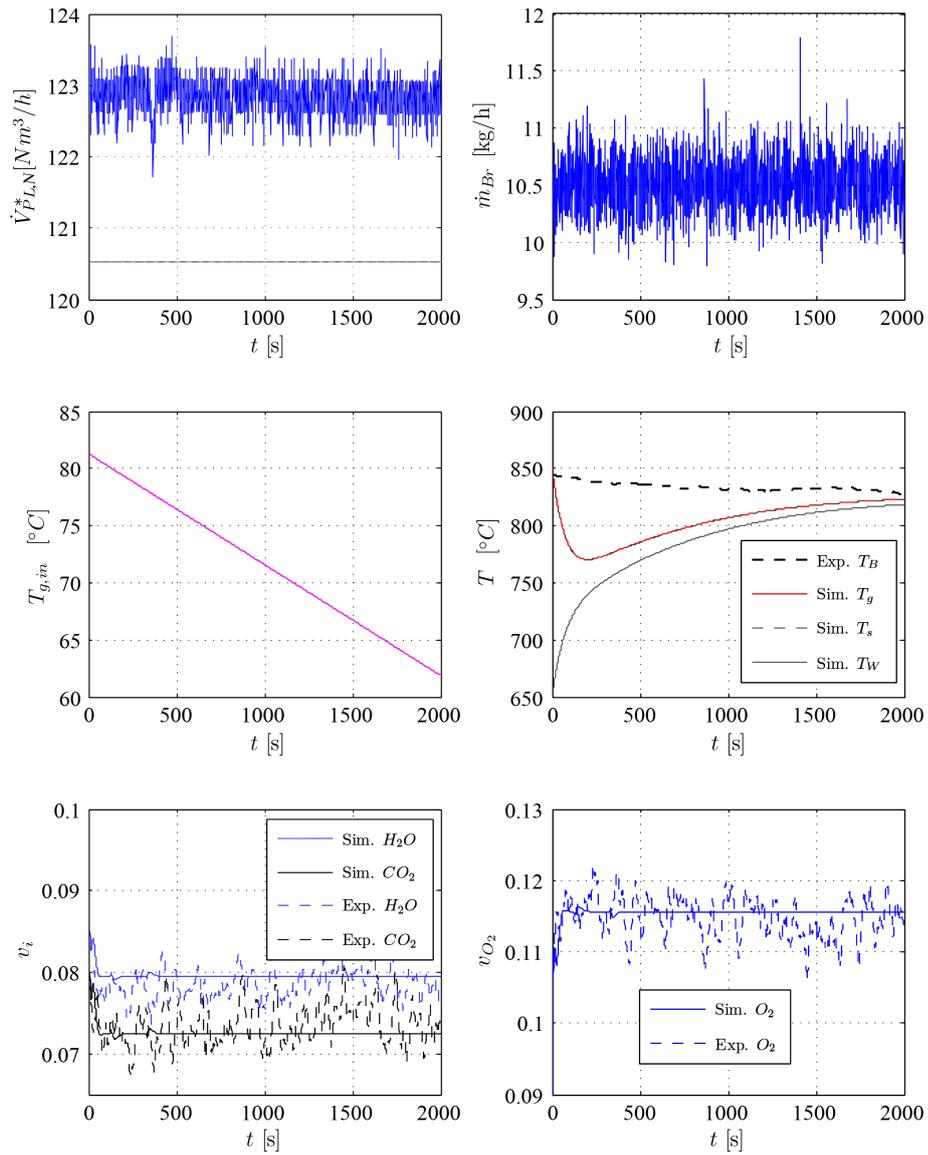


Abbildung D.15: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 16

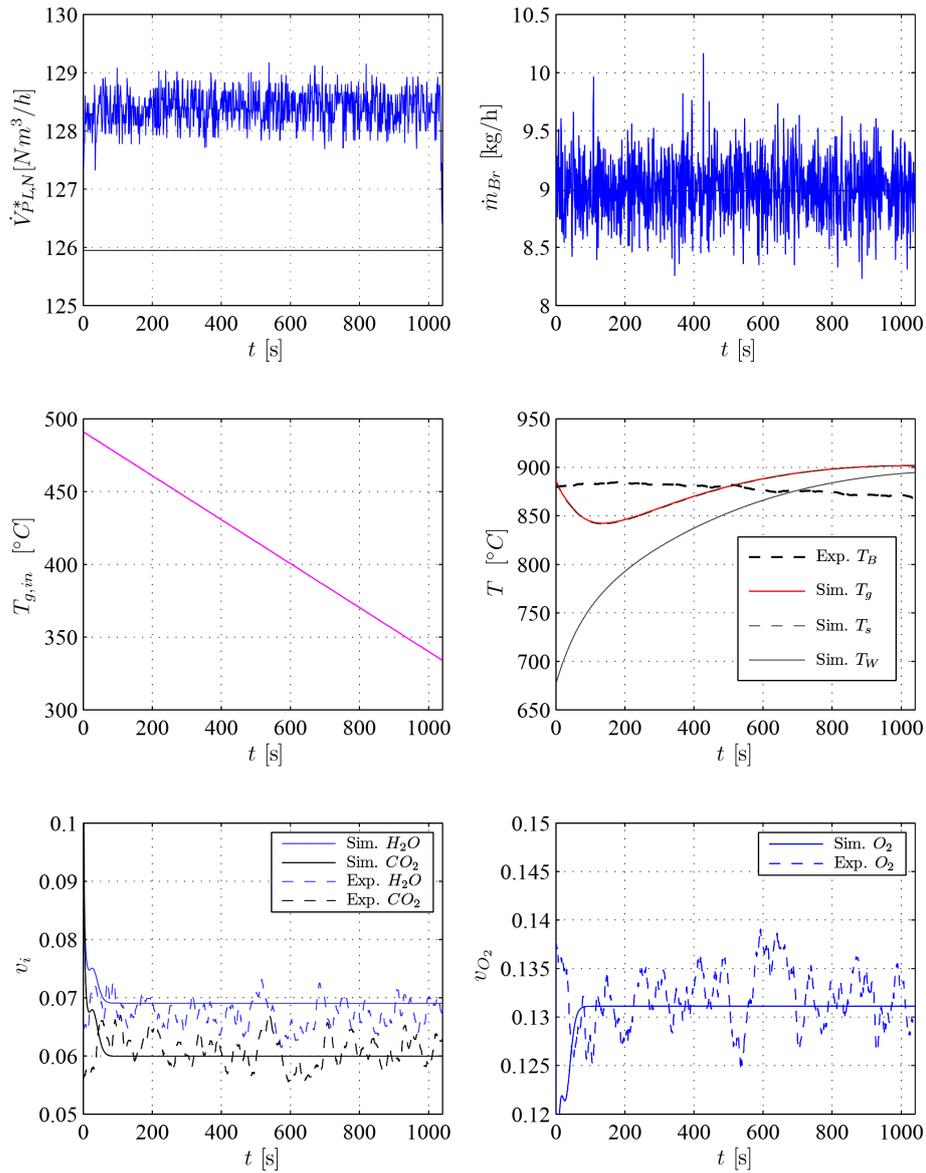


Abbildung D.16: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 17

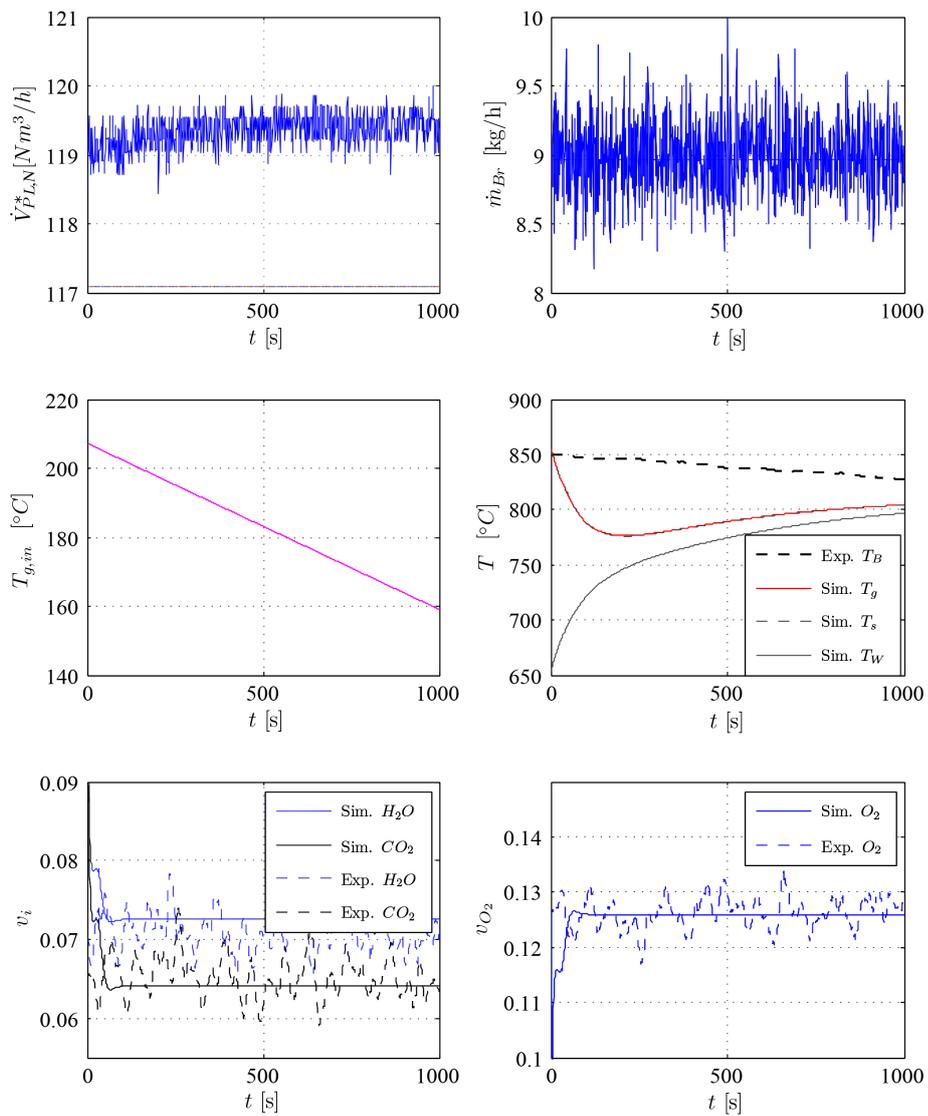


Abbildung D.17: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 18

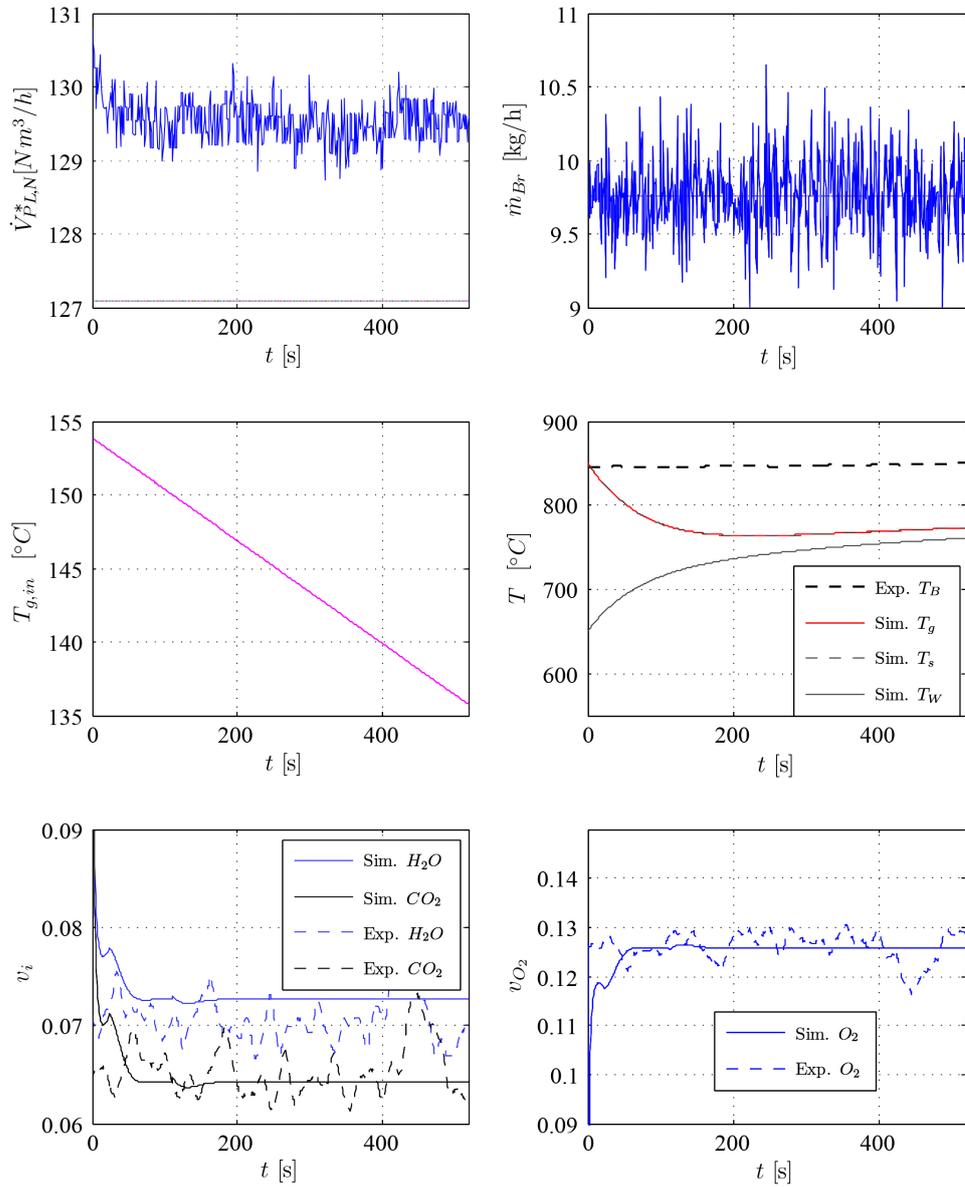


Abbildung D.18: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 19

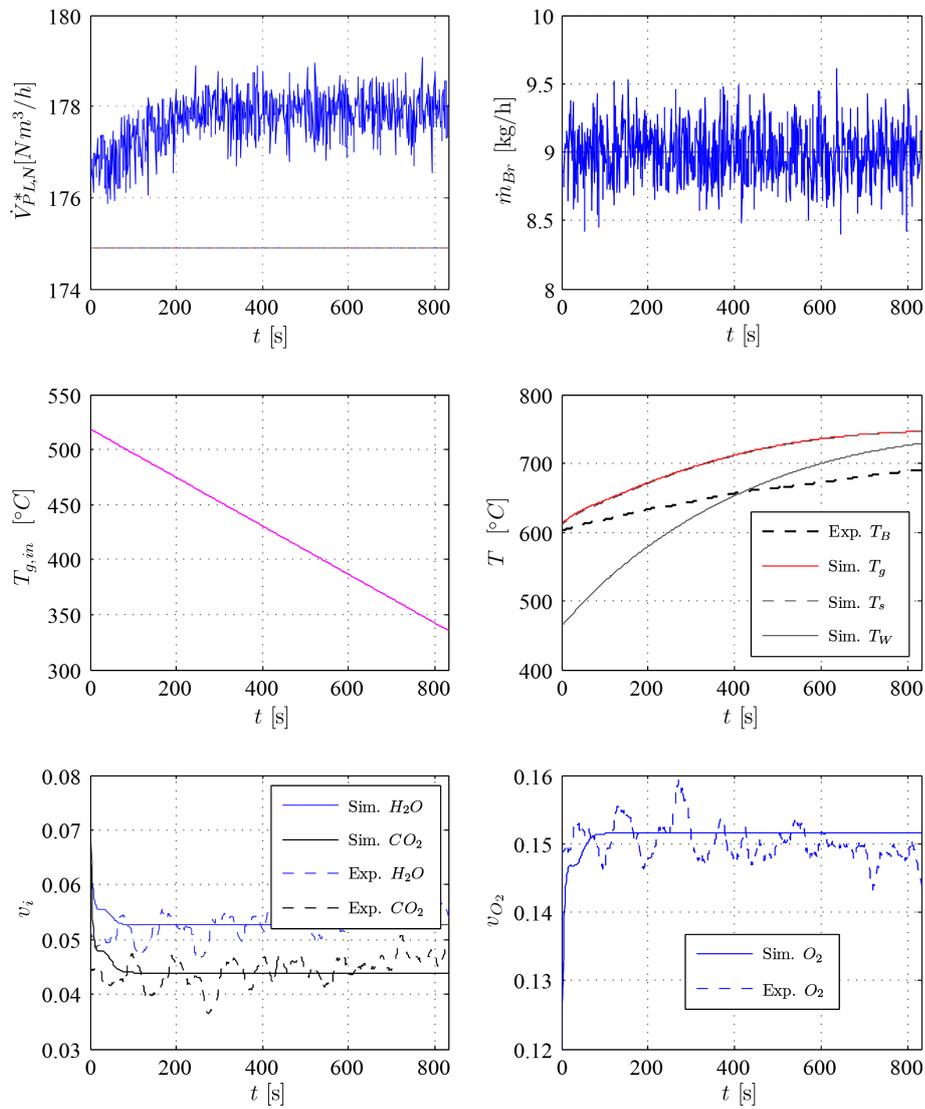


Abbildung D.19: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 20

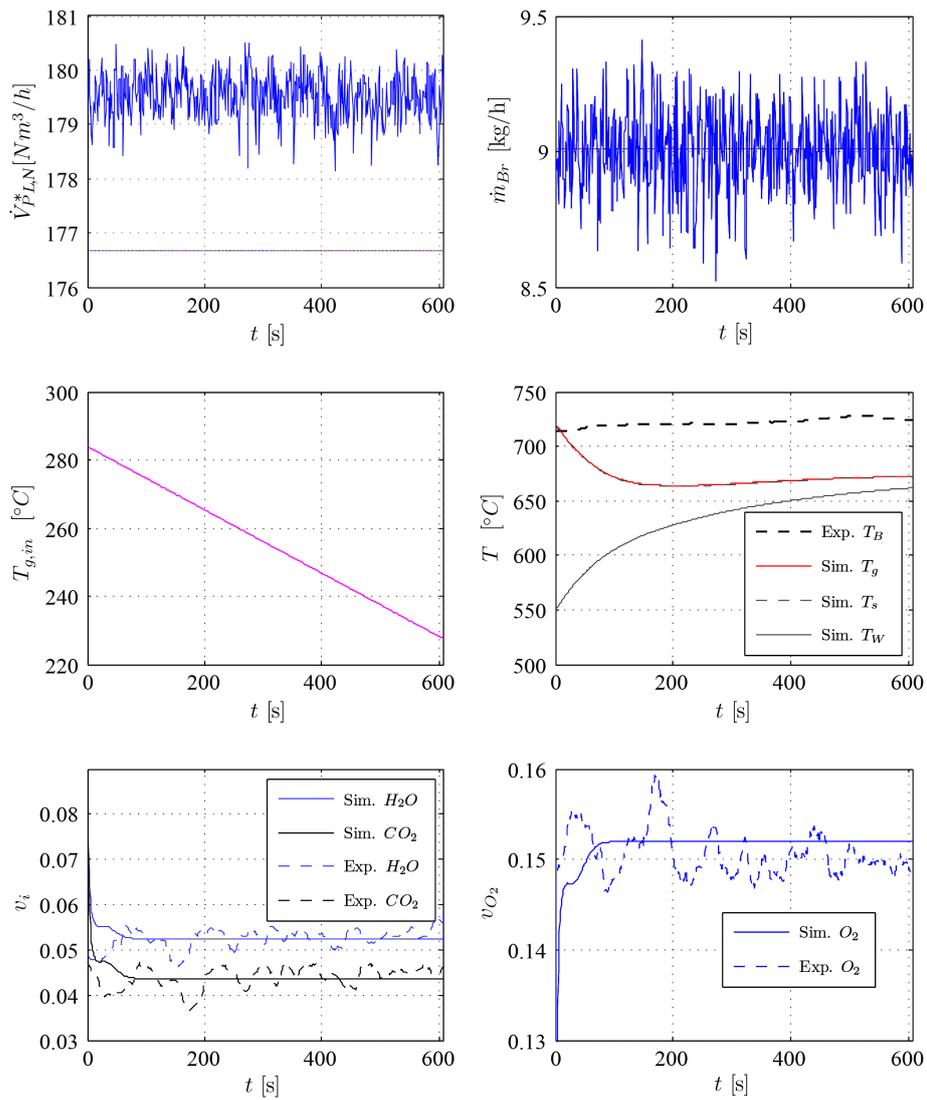


Abbildung D.20: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 21

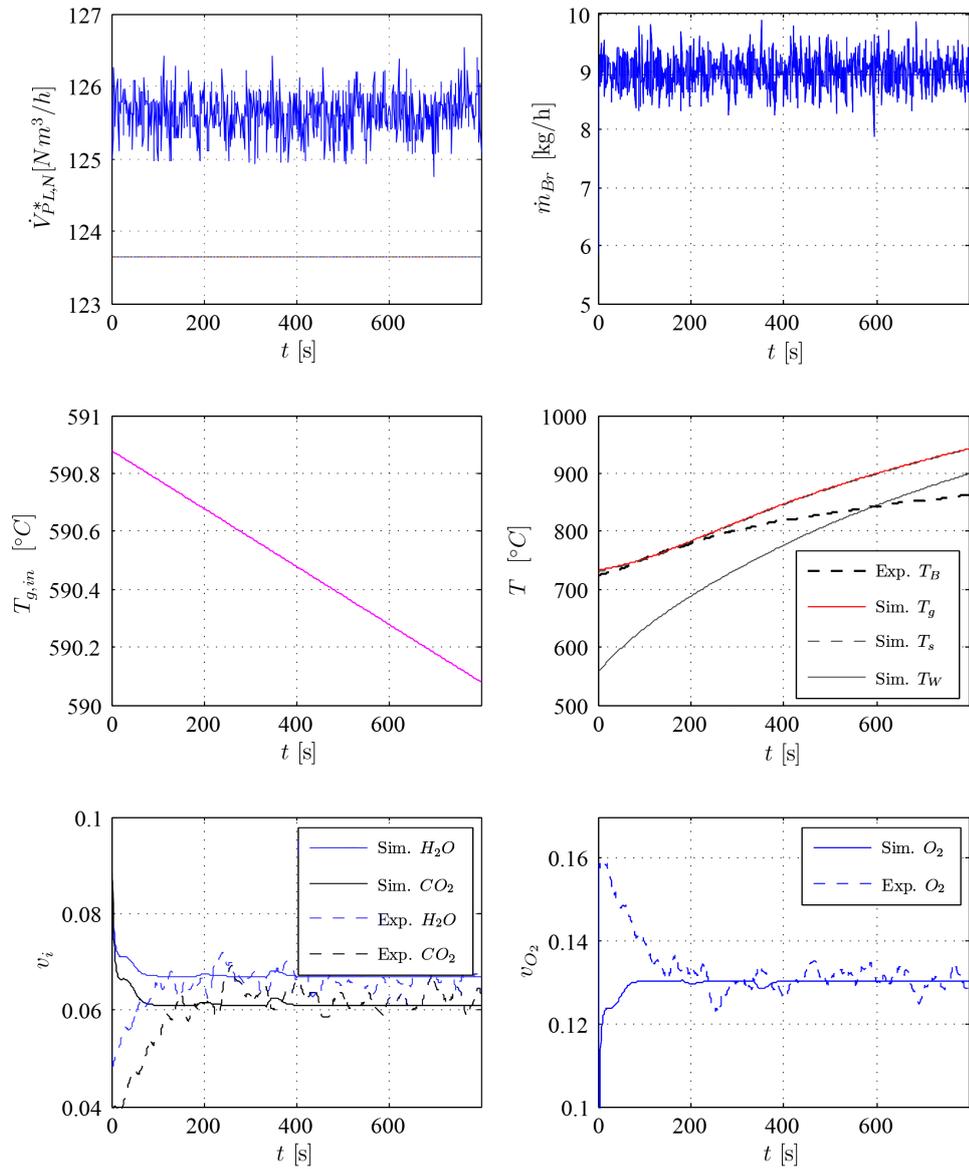


Abbildung D.21: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 22

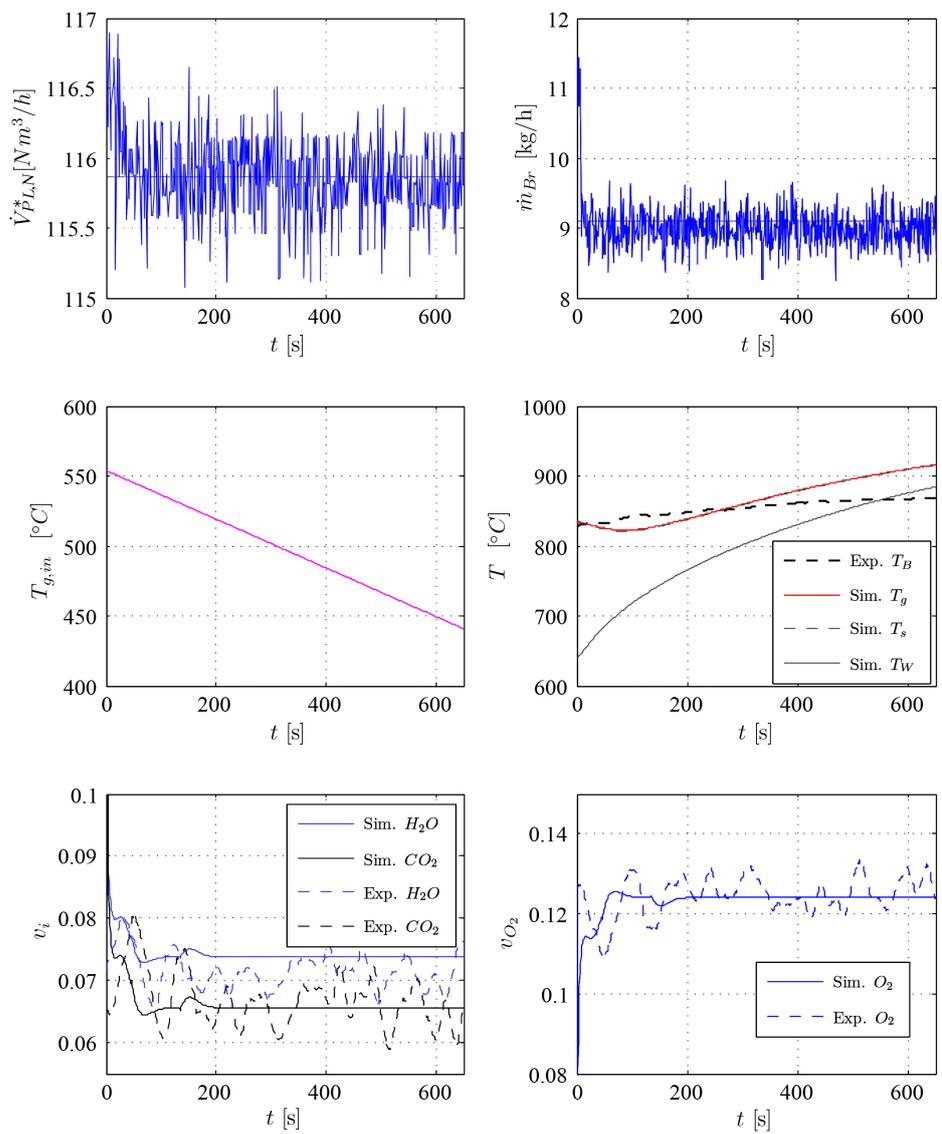


Abbildung D.22: Vergleich zwischen Simulation und Messdaten für Versuchsabschnitt Nr. 23

D.2 Verteilungsbezogene Prozessgrößen

Nachfolgend werden die verteilungsbezogenen Simulationsergebnisse für alle betrachteten Versuchsabschnitte gezeigt. Als Fokus der Arbeit steht die Partikelgrößenverteilung des Brennstoffmaterials allem voran. Der Vergleich beinhaltet die Ausgangsverteilung $q_{3,in}$ in Form der Messwerte und der daraus ermittelten Modell-Funktion und die berechnete Partikelgrößenverteilung für das Wirbelbett. Dieser wird gegebenenfalls die experimentell ermittelte Verteilung gegenübergestellt. Die errechnete Volumendichteverteilung $q_{3,out}$ wird im zweiten Diagramm über dem Partikeldurchmesser dargestellt. Dynamische Simulationsergebnisse sind in Zusammenhang zur gezeigten Betttemperatur für die Brennstoffmasse im Bett und den Austragsmassenstrom dargestellt.

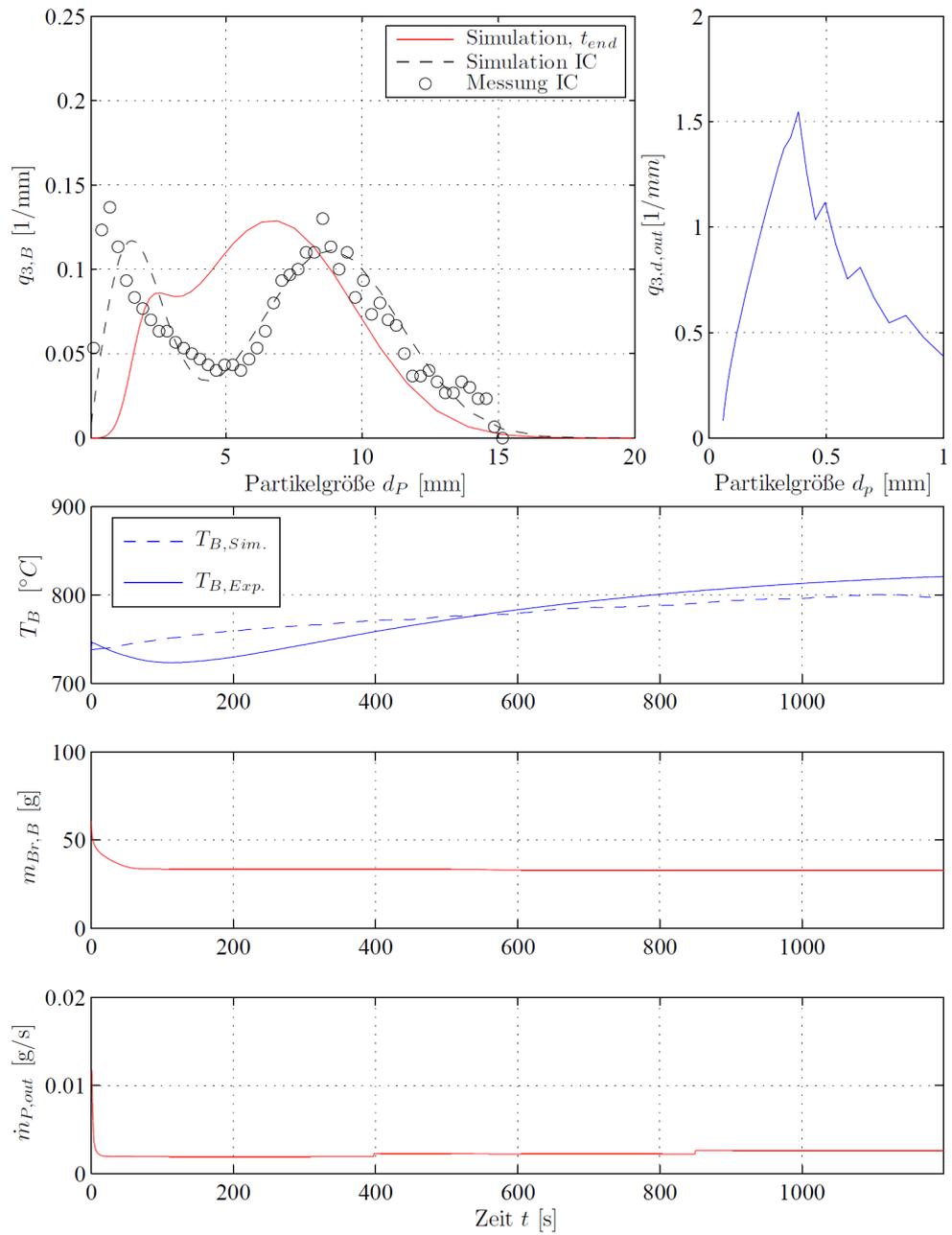


Abbildung D.23: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 1

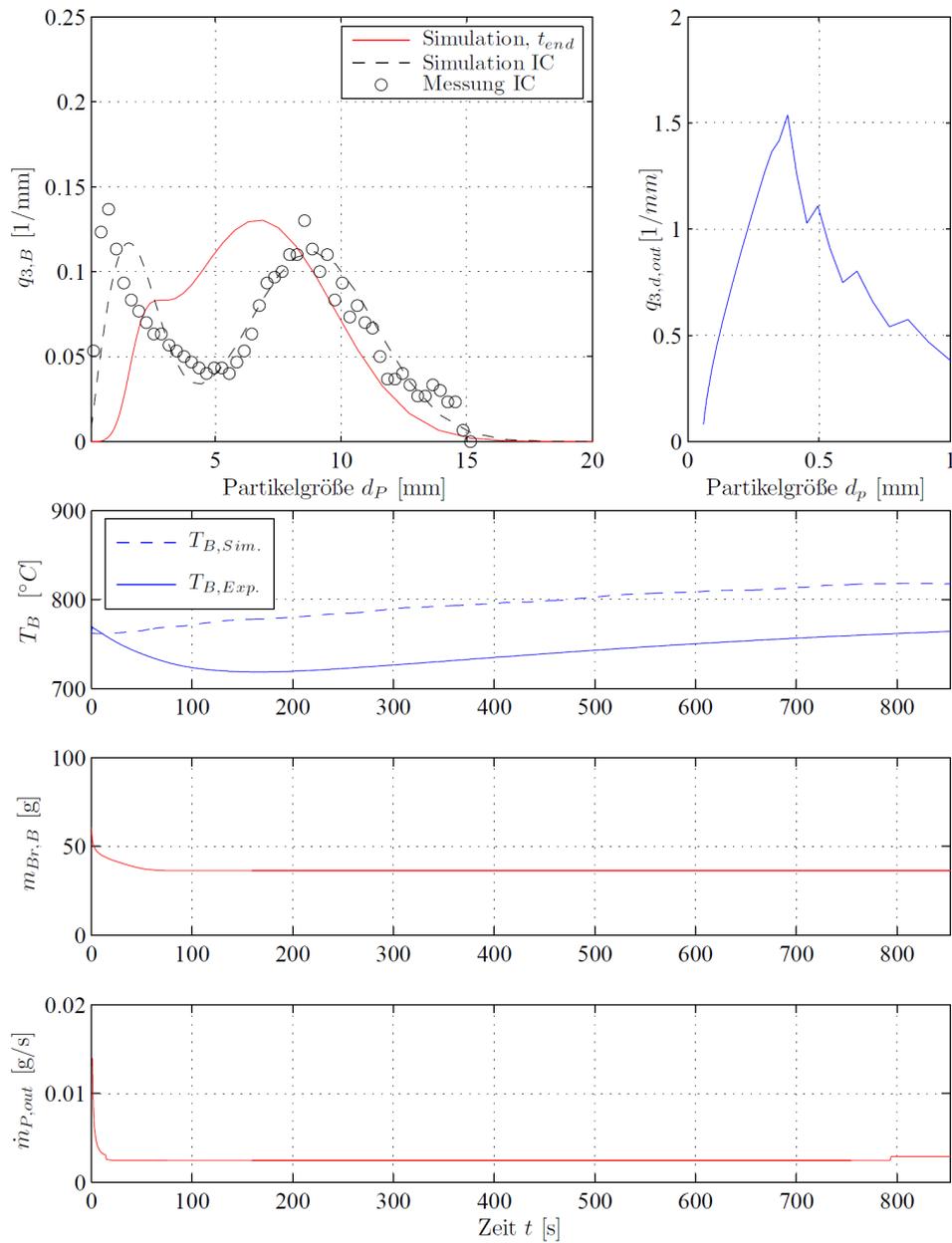


Abbildung D.24: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 2

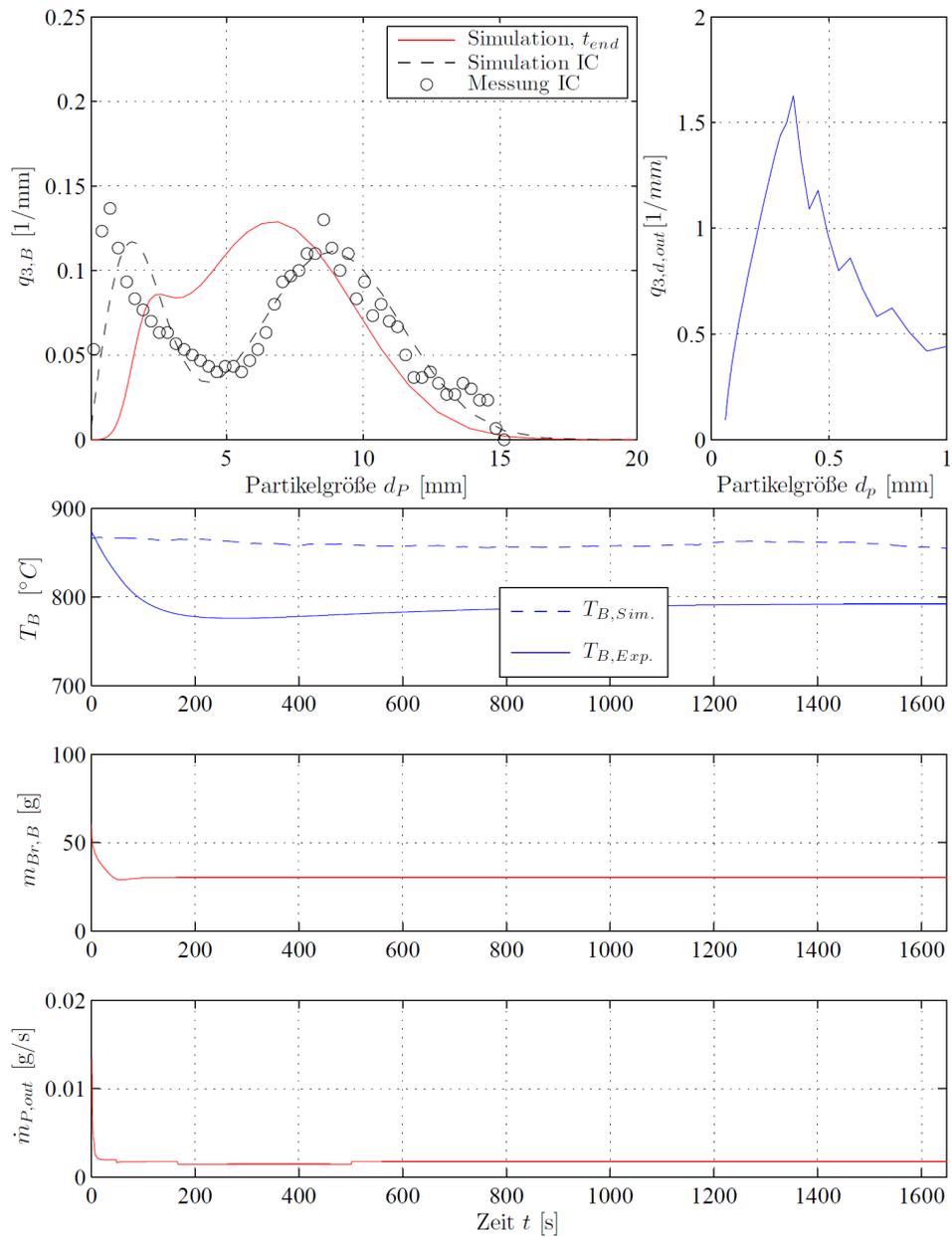


Abbildung D.25: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 3

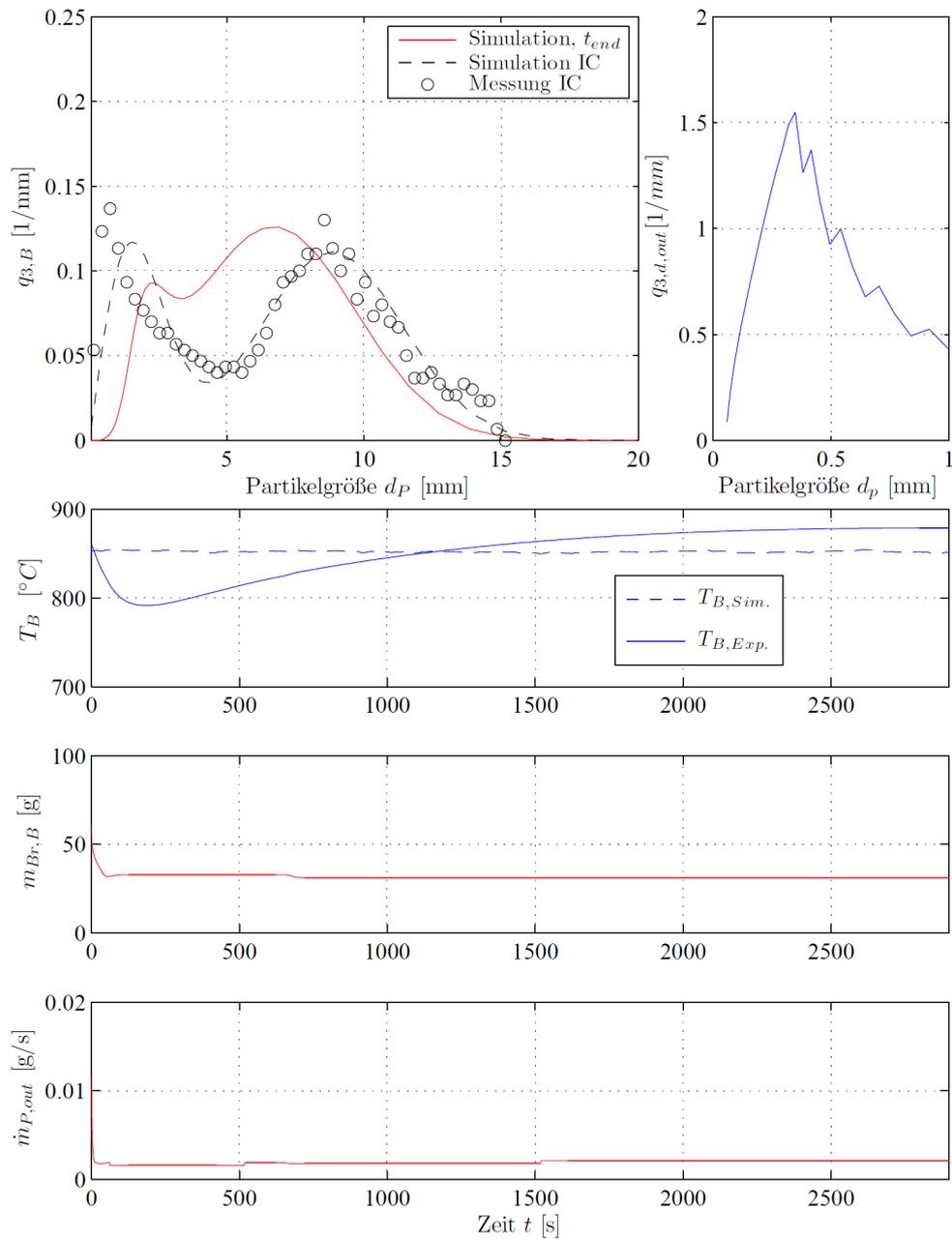


Abbildung D.26: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 4

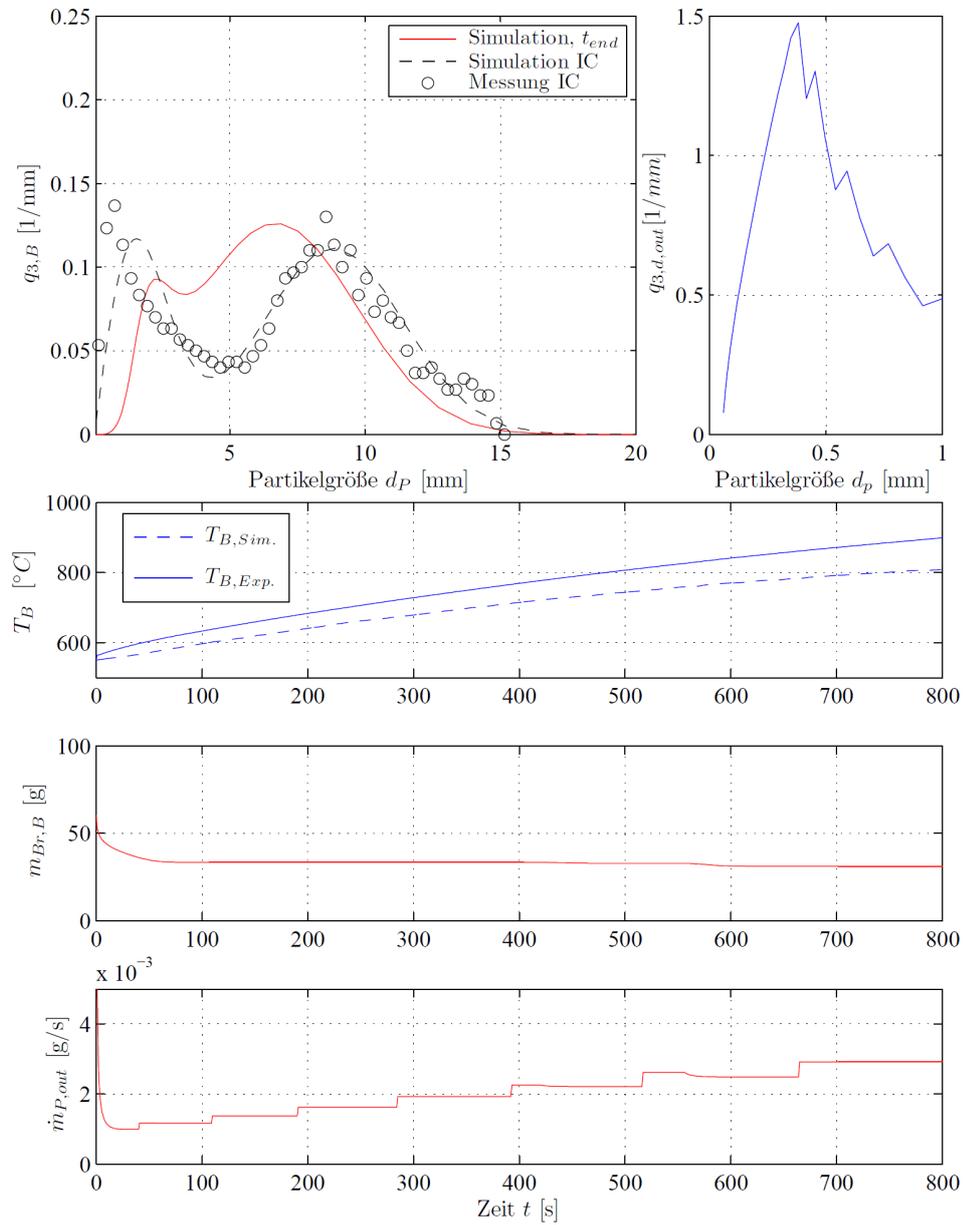


Abbildung D.27: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 5

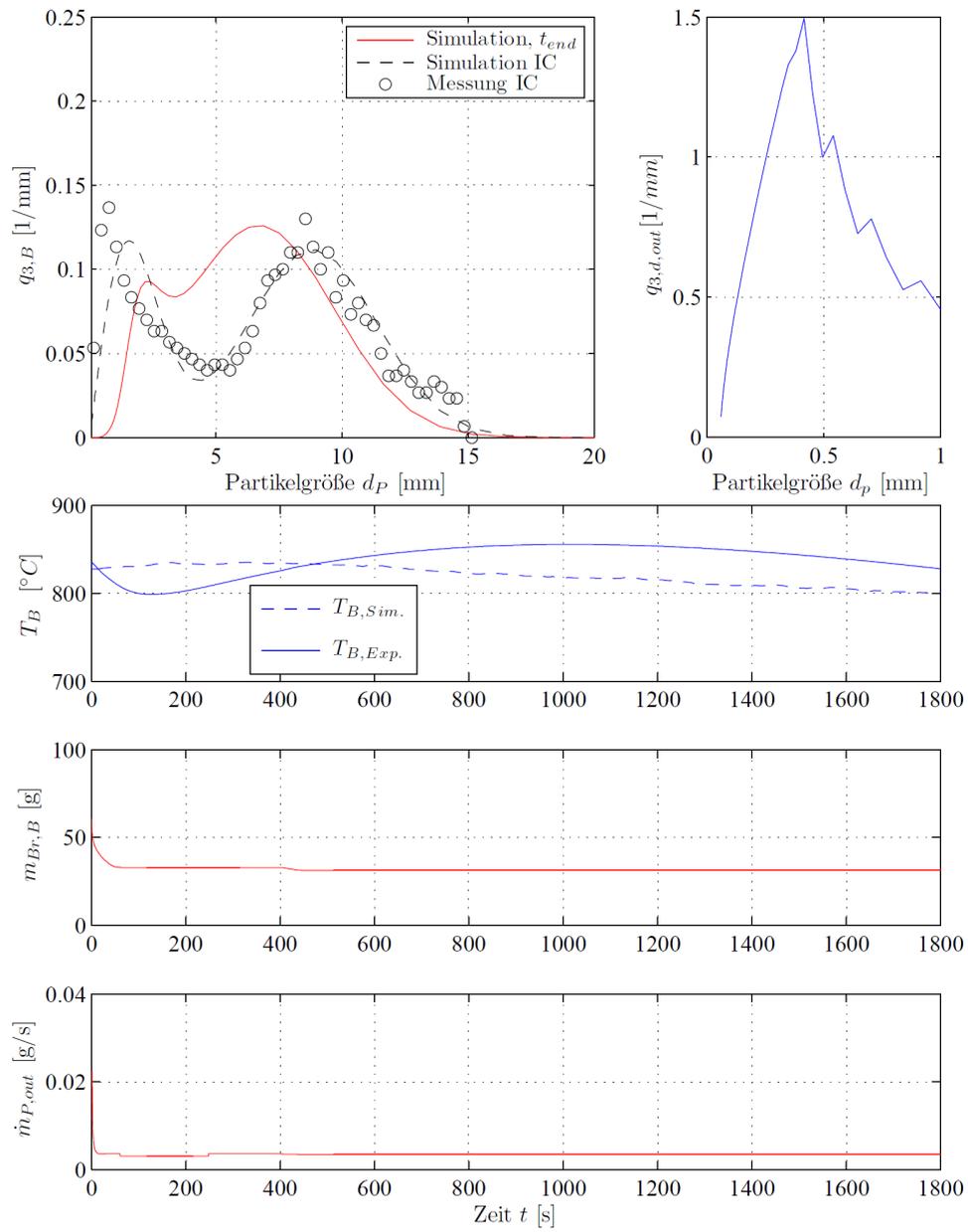


Abbildung D.28: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 6

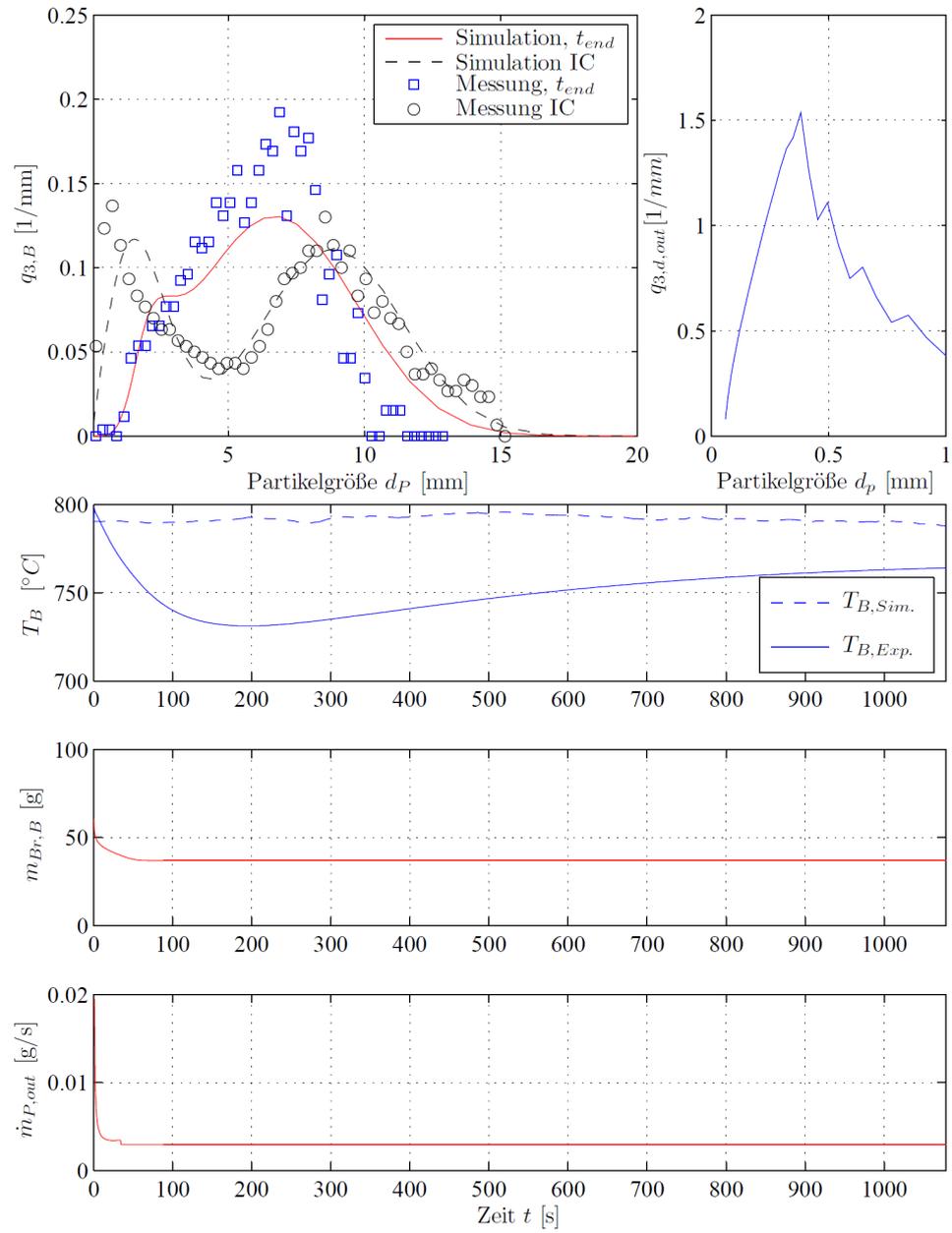


Abbildung D.29: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 7

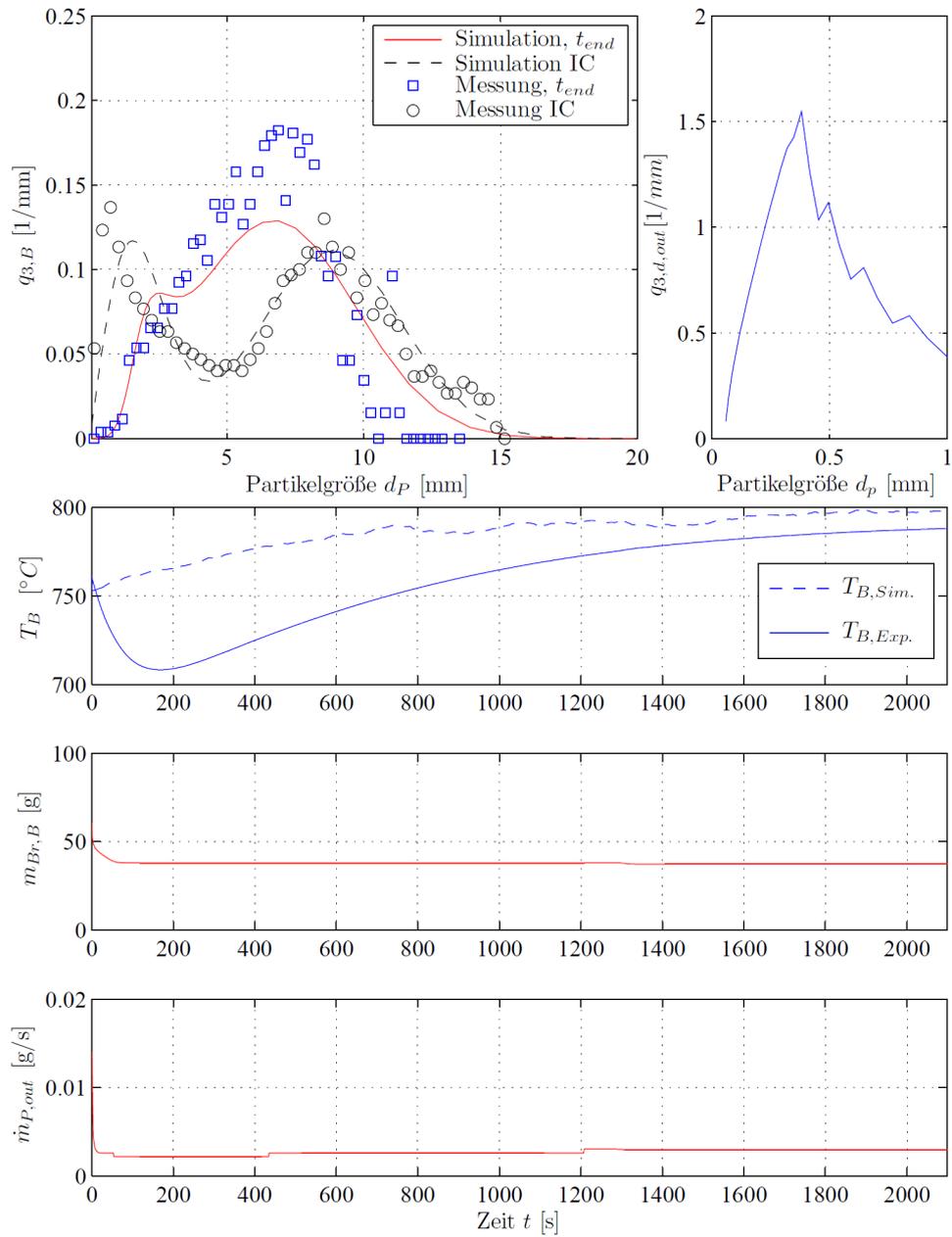


Abbildung D.30: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 8

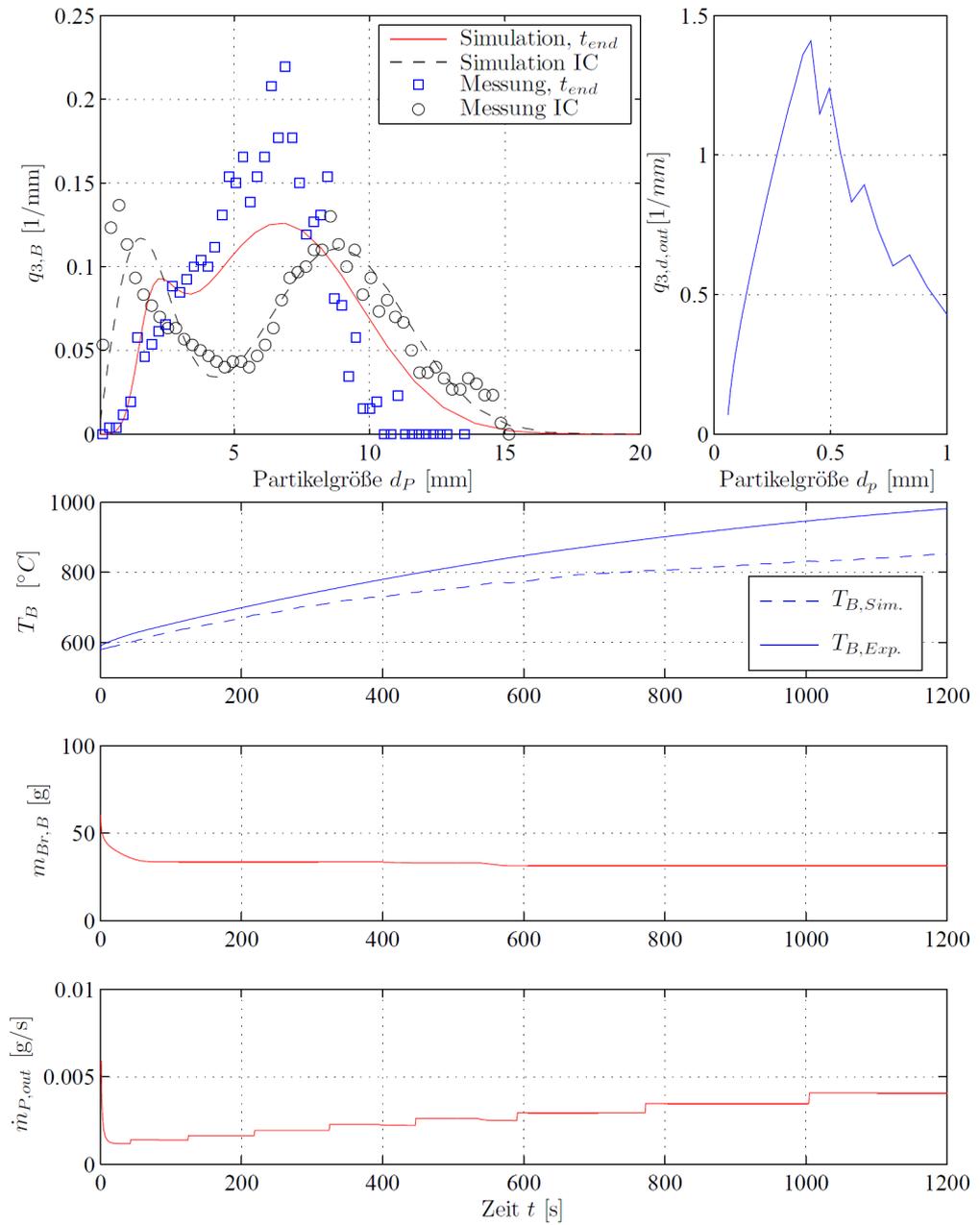


Abbildung D.31: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 9

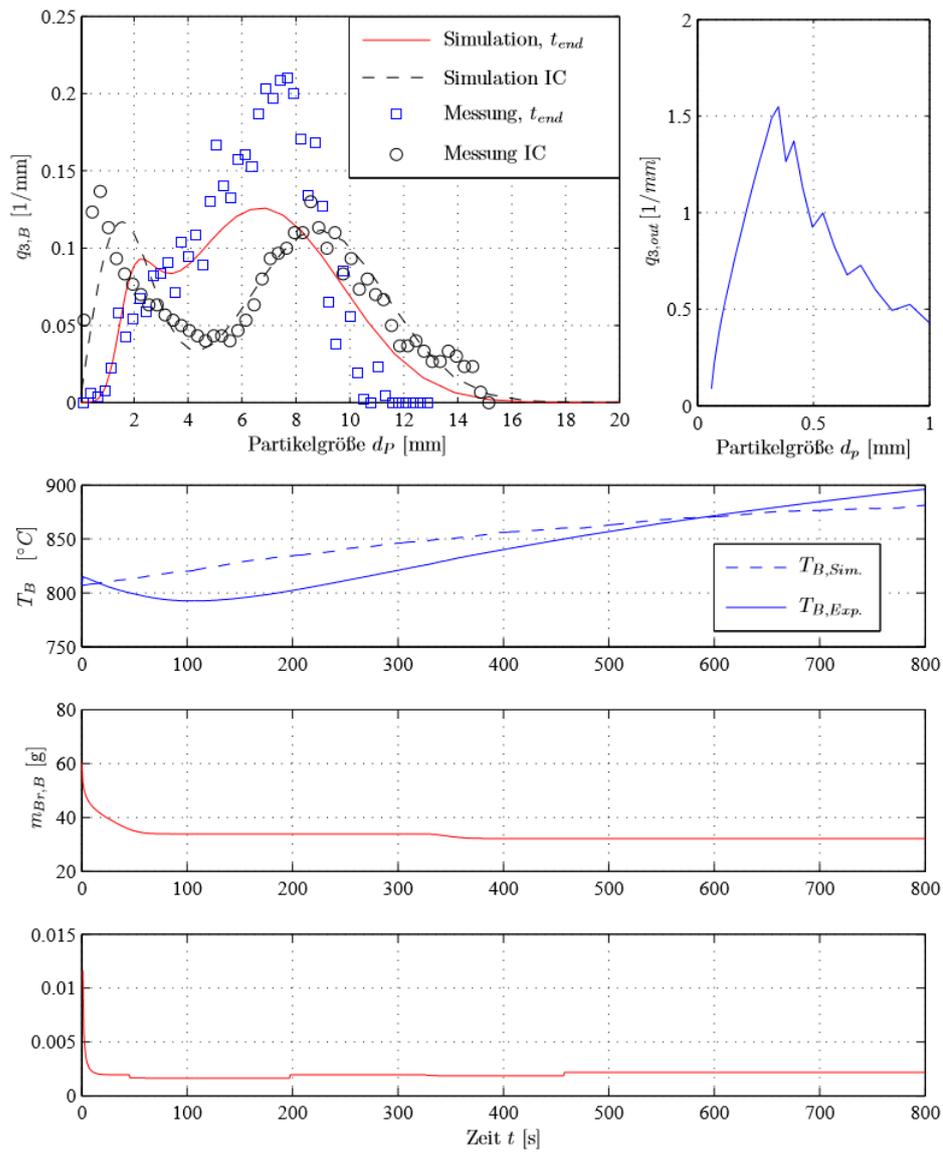


Abbildung D.32: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 10

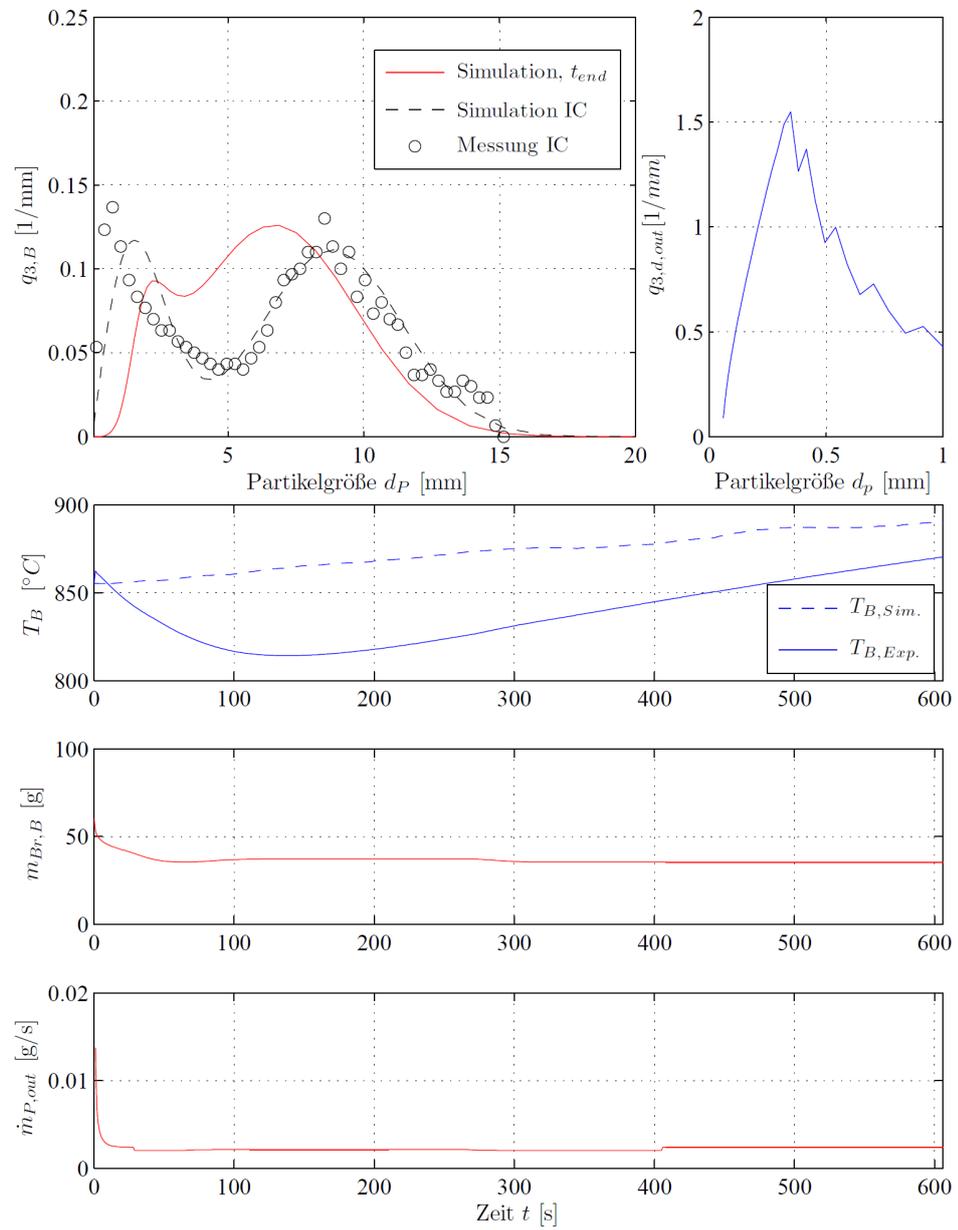


Abbildung D.33: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 11

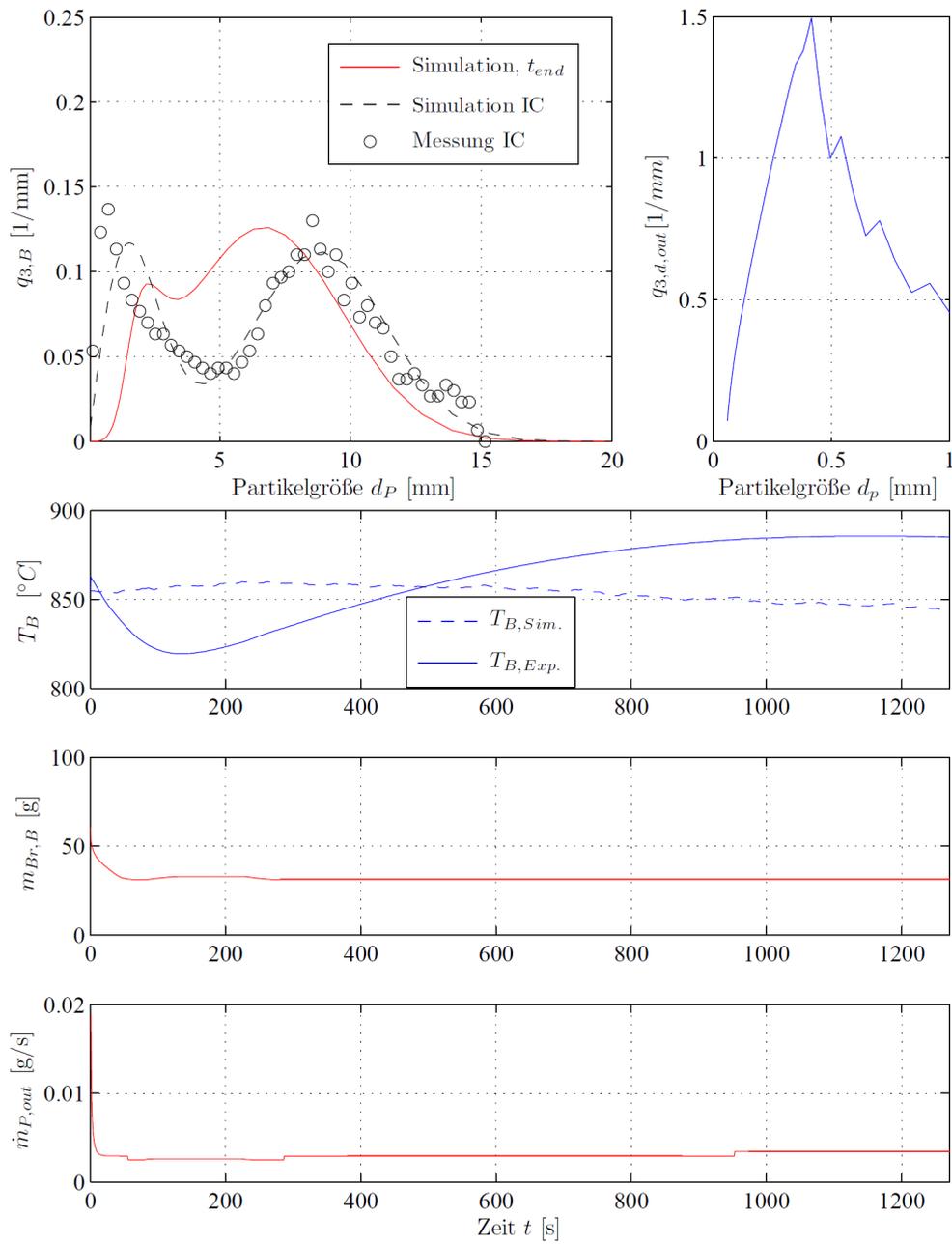


Abbildung D.34: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 12

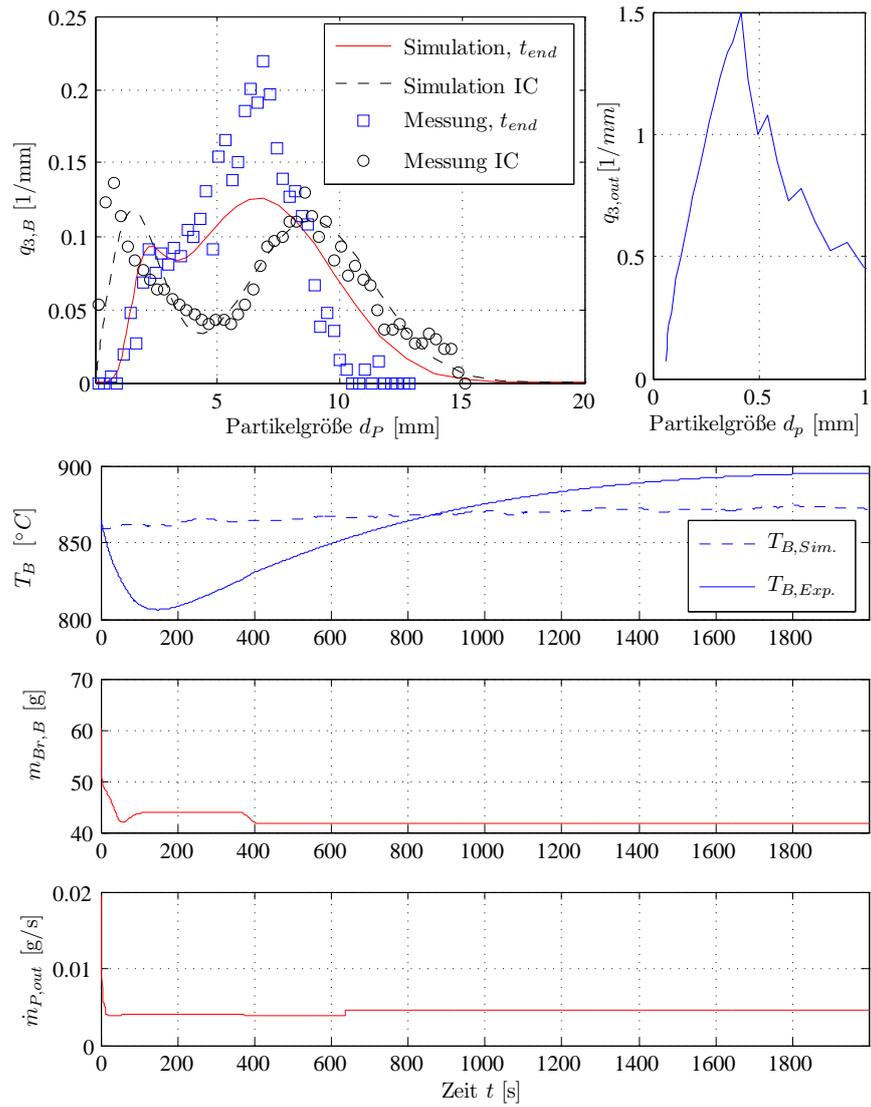


Abbildung D.35: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 13

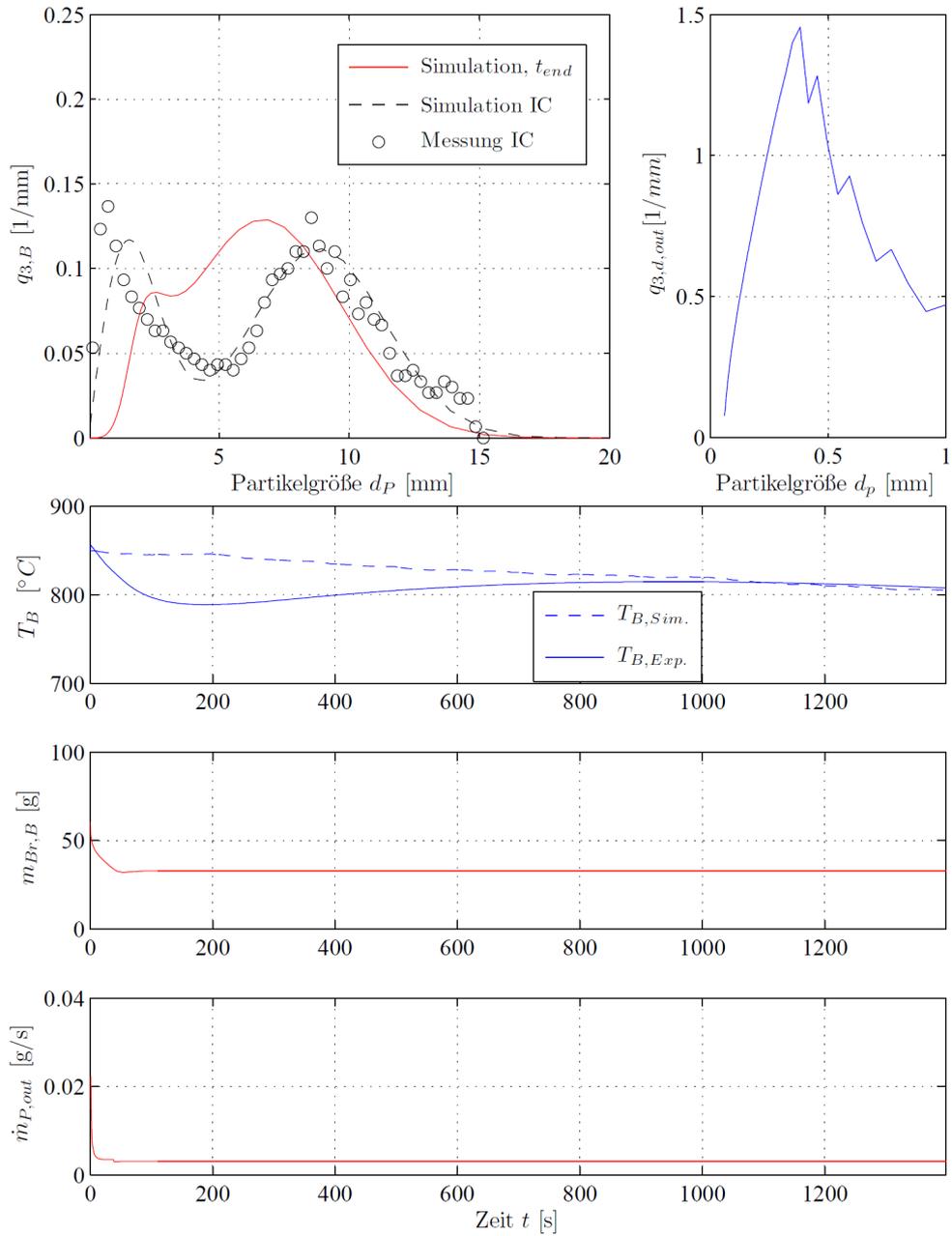


Abbildung D.36: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 14

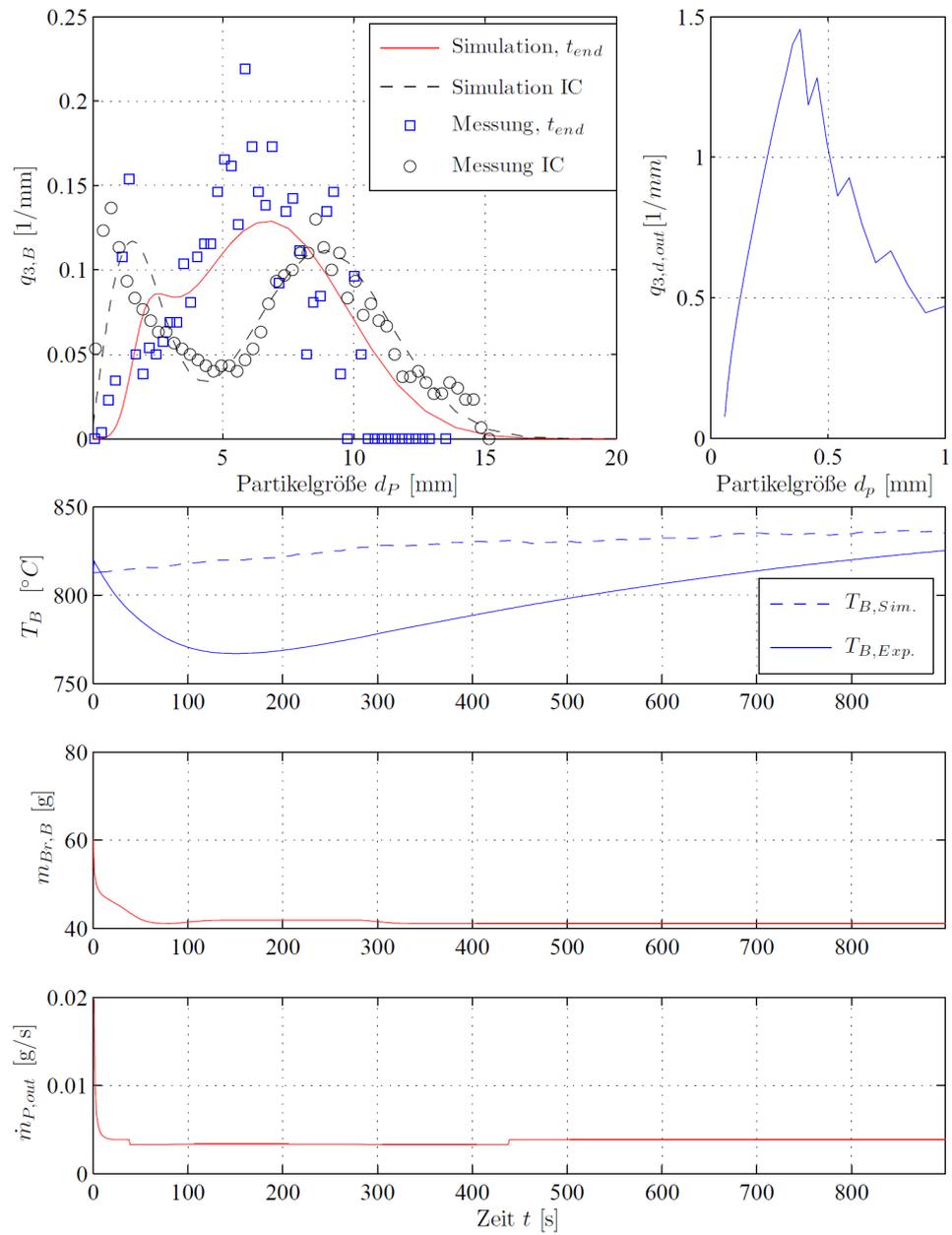


Abbildung D.37: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 15

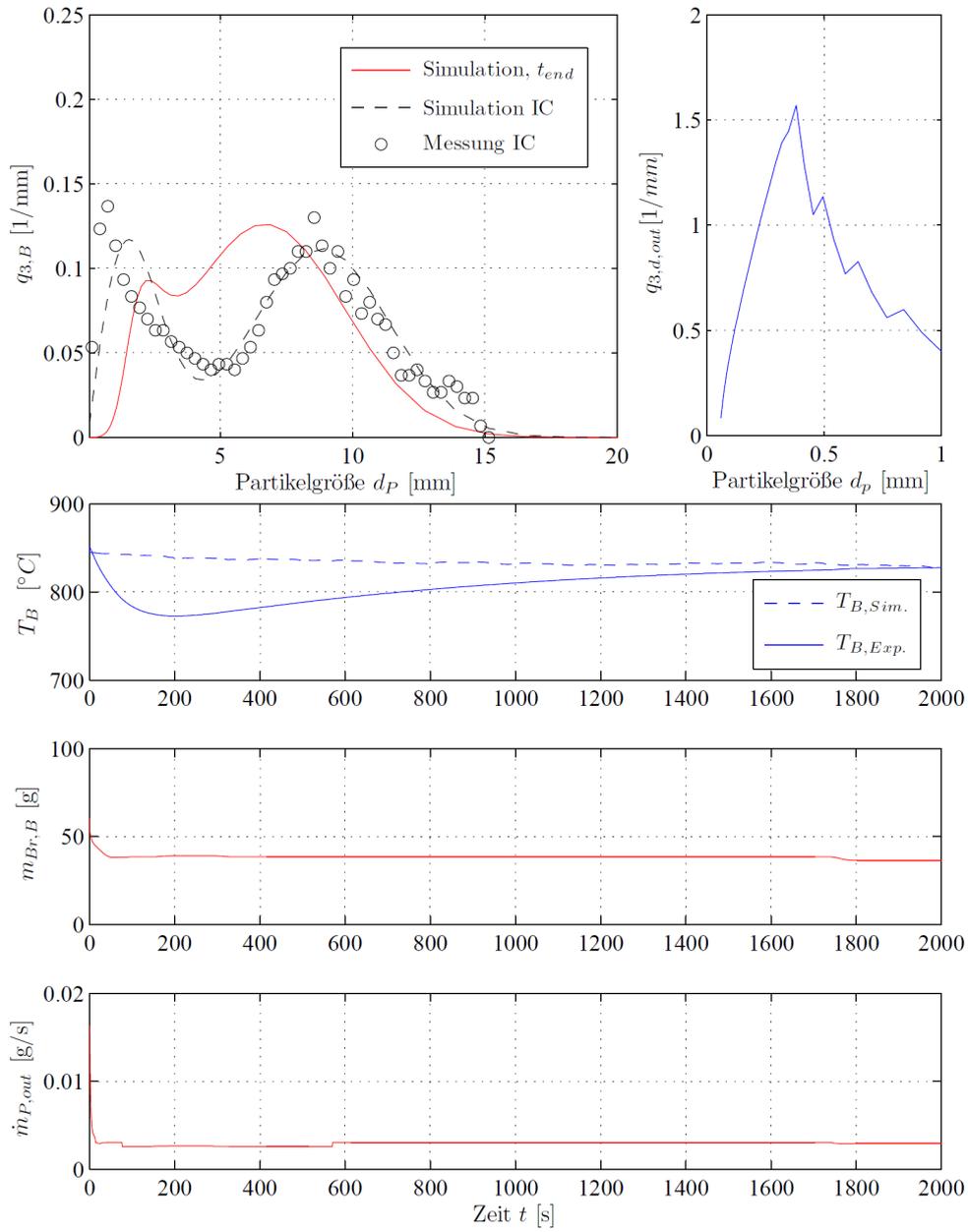


Abbildung D.38: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 16

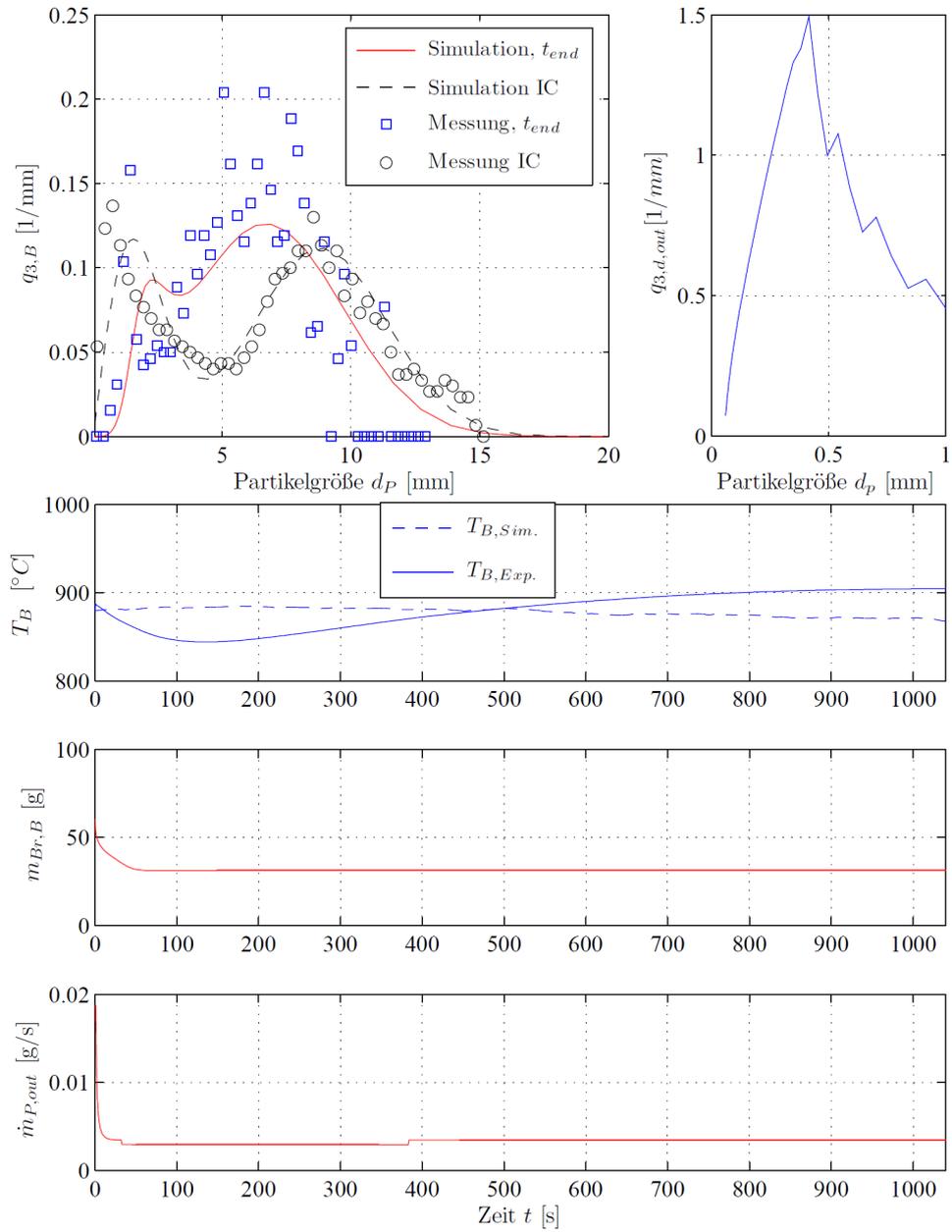


Abbildung D.39: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 17

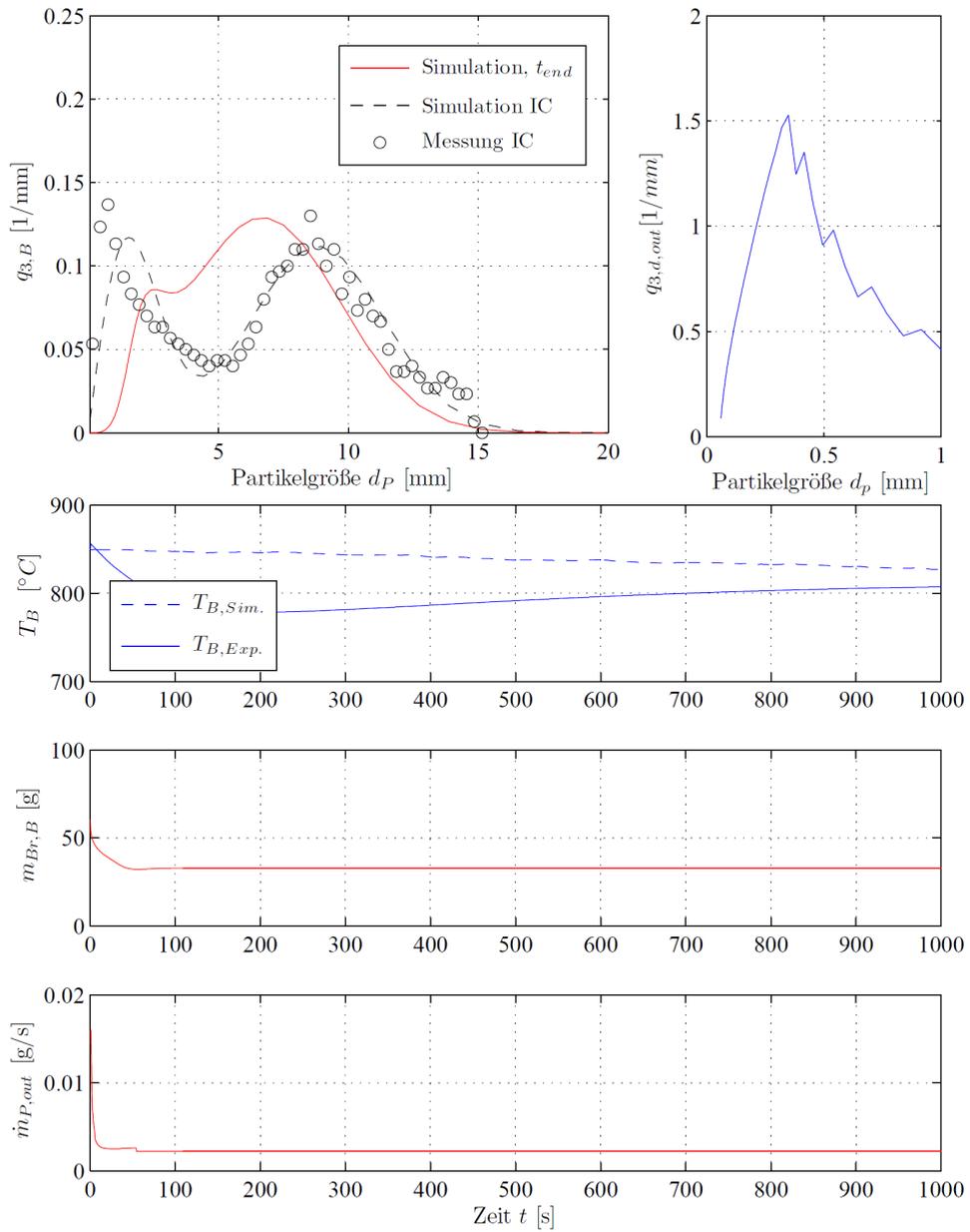


Abbildung D.40: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 18

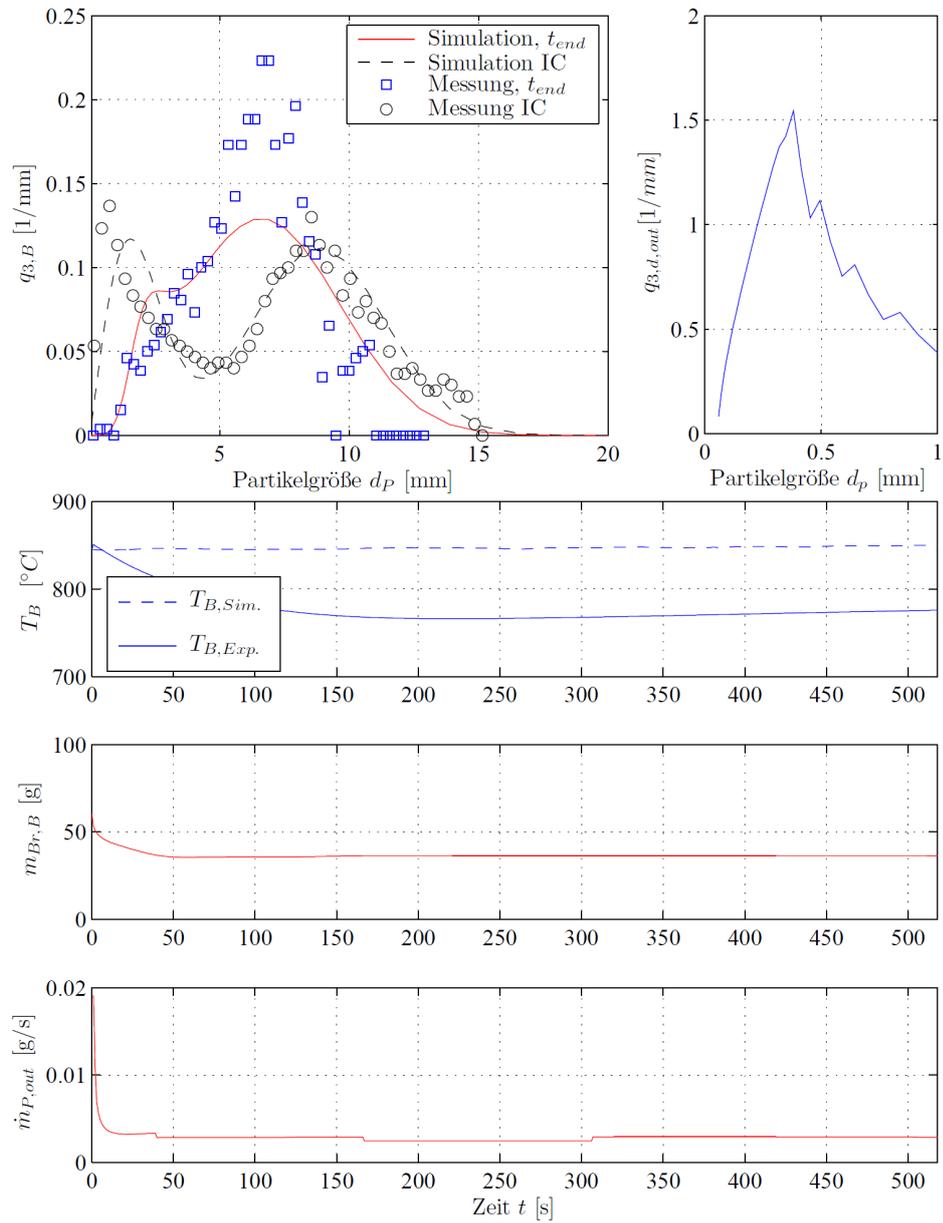


Abbildung D.41: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 19

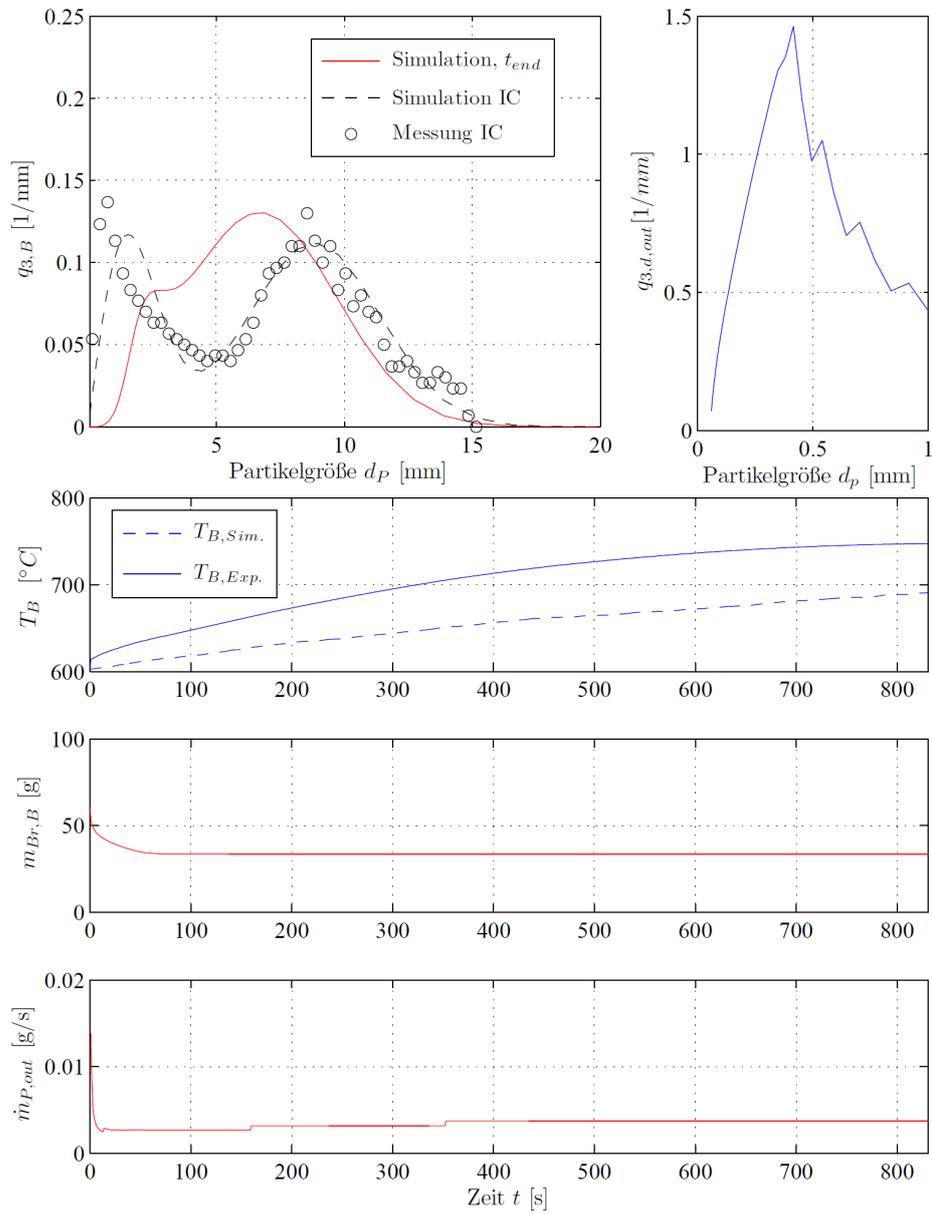


Abbildung D.42: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 20

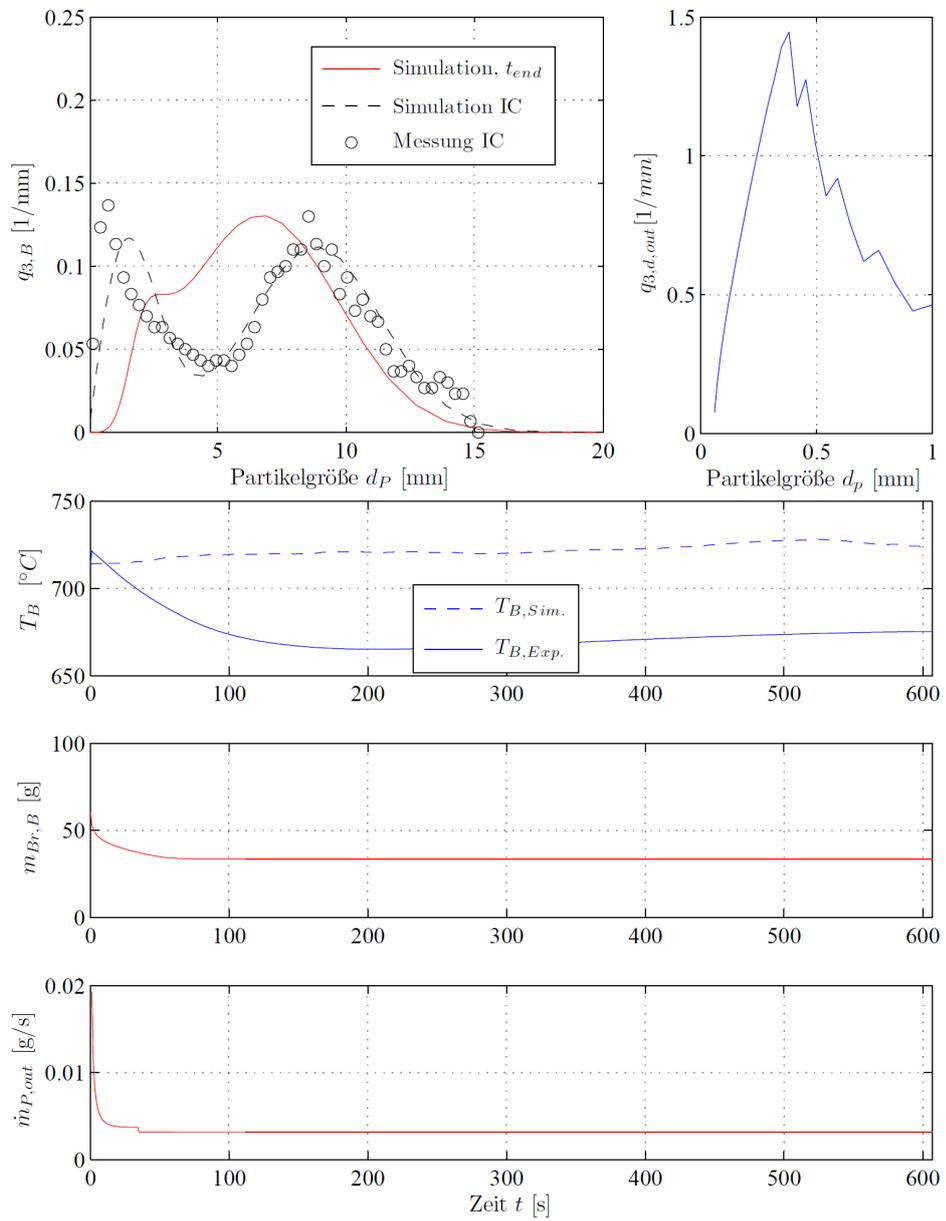


Abbildung D.43: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 21

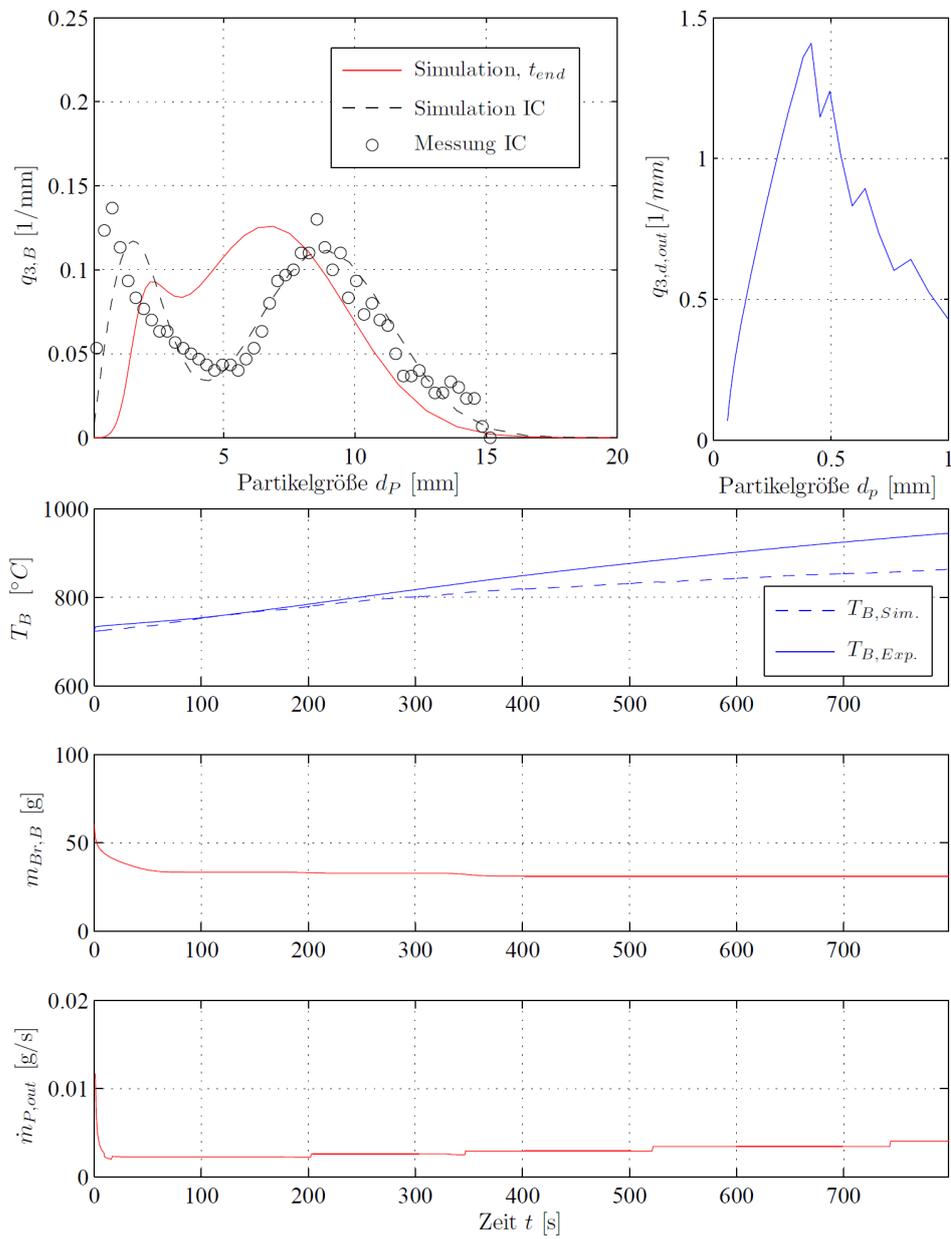


Abbildung D.44: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 22

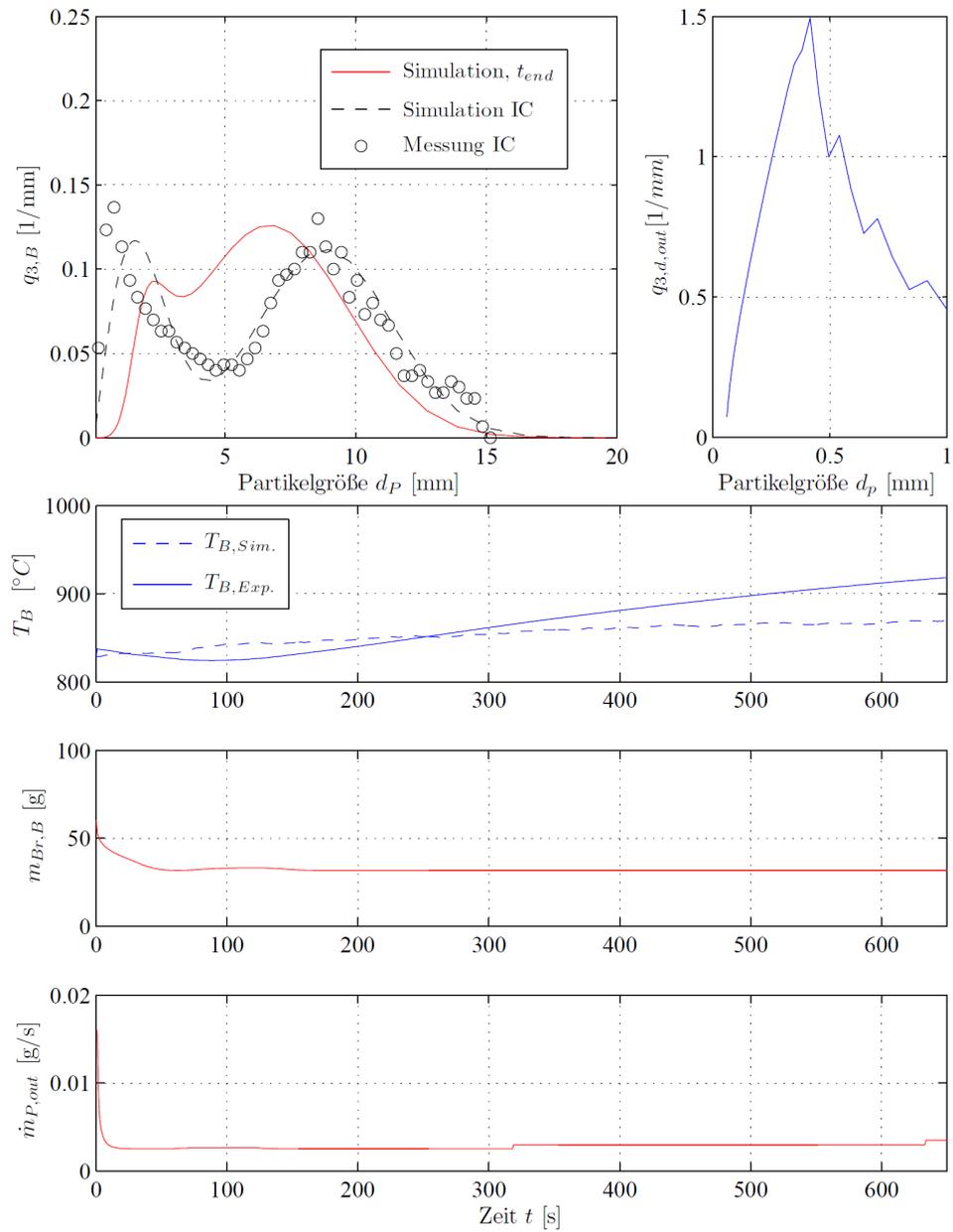


Abbildung D.45: Darstellung verteilungsbezogener Größen für Versuch Nr. 23

Anhang E

Inhaltsverzeichnis zum digitalen Anhang

1. Ergebnisse zur Kohlenhydratanalyse der Holzpellets
2. Versuchsdaten und Auswertung Einzelpartikeluntersuchungen
 - TGA
 - Volumenanalyse-Strömungsrohr
 - Laborwirbelschicht
 - verwendete Messdaten KKWSV
3. Programm zur Prozesssimulation
4. Anlagendokumentation
 - Konstruktionszeichnungen
 - Bauteil-Datenblätter
 - Bedienungshandbuch / Checklisten

Literaturverzeichnis

- [DIN] : *ISO 17225-2 Biogene Festbrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen, Teil 1 Allgemeine Anforderungen für Pellets zum nichtindustriellen Gebrauch, Teil 2 Klassifizierung von Holzpellets*
- [Adanez u. a. 2003] ADANEZ, J. ; GAYÁN, P. ; DE DIEGO, L. F. ; GARCIALABIANO, F. ; ABAD, A.: Combustion of wood chips in a CFBC. Modeling and validation. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003), S. 987–999
- [Adanez u. a. 2001] ADANEZ, J. ; GAYÁN, P. ; GRASA, G. ; DE DIEGO, L. F. ; ARMESTO, L. ; CABANILLAS, A.: Circulating fluidized bed combustion in the turbulent regime: Modelling of carbon combustion efficiency and sulphur retention. In: *Fuel* 80 (2001), S. 1405–1414
- [Ahmaruzzaman und Sharma 2005] AHMARUZZAMAN, M. ; SHARMA, D. K.: Non-isothermal kinetic studies on co-processing of vacuum residue, plastics, coal and petrocrop. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 73 (2005), S. 263–275
- [Altun u. a. 2004] ALTUN, N. E. ; HICYILMAZ, C. ; BAGCI, A. S.: Influence of coal briquette size on the combustion kinetics. In: *Fuel Processing Technology* 85 (2004), S. 1345–1357
- [Anca-Couce u. a. 2014] ANCA-COUCÉ, A. ; BERGER, A. ; ZOBEL, N.: How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. In: *Fuel* 123 (2014), S. 230–240
- [Ball 1992] BALL, C.: *Chemistry of lignin and its applications*. Technical literature: Westvaco Chemical Division, 1992
- [Basu 1999] BASU, P.: Combustion of coal in circulating fluidized-bed boilers: a review. In: *Chemical Engineering Science* 54 (1999), S. 5547–5557
- [Behnisch u. a. 1978] BEHNISCH, J. ; SCHAAF, E. ; ZIMMERMANN, H.: Formalkinetische Behandlung des Masseverlustes bei thermischen Abbauprozessen von Polymeren unter nichtisothermen Bedingungen. In: *Journal of Thermal Analysis* 13 (1978), S. 117–129

- [Bellgardt u. a. 1987] BELLGARDT, D. ; HEMBACH, F. ; SCHOSSLER, M. ; WERTHER, J.: Modeling of large scale atmospheric fluidized bed combustor. In: MUSTONEN, J.P. (Hrsg.): *Proceedings of the 9th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Boston* ASME (Veranst.), 1987, S. 713
- [Biagini u. a. 2008] BIAGINI, E. ; NARDUCCI, P. ; TOGNOTTI, L.: Size and structural characterization of lignin-cellulosic fuels after the rapid devolatilization. In: *Fuel* 87 (2008), S. 177–186
- [Bielza u. a. 2002] BIELZA, J. M. ; KAMUSEWITZ, H. ; KELLER, M. ; PAUL, D.: Knudsen-Poiseuille transition by means of pneumatic scanning force microscopy. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 8129–8133
- [Biomasseverordnung 2001] BIOMASSEVERORDNUNG: *Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse (BiomasseV)*. 2001
- [Biswas u. a. 2014] BISWAS, A. K. ; RUDOLFSSON, M. ; BROSTRÖM, M. ; UMEKI, K.: Effect of pelletizing conditions on combustion behaviour of single wood pellet. In: *Applied Energy* 119 (2014), S. 79–84
- [Borchardt und Daniels 1957] BORCHARDT, H. J. ; DANIELS, F.: The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. In: *Journal of the American Chemical Society* 79 (1957), S. 41–46
- [Borghardt 1996] BORGHARDT, R.: *Ermittlung von stoff- und verfahrensbezogenen Brennstoffcharakteristika in Wirbelschichtfeuerungen als Eingangsparameter für ein Simulationsmodell*, Otto-von-Guericke Universität, Dissertation, 1996
- [Boy 1978] BOY, K.: Modifizierung des Differentialverfahrens von Freeman und Carroll. In: *Thermochimica Acta* 27 (1978), S. 390–392
- [Burgschweiger 2000] BURGSCHEWIGER, J.: *Modellierung des statischen und dynamischen Verhaltens von kontinuierlich betriebenen Wirbelschichttrocknern*, Otto-von-Guericke Universität, Dissertation, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 665, Düsseldorf, VDI-Verlag, 2000
- [Carabin 1992] CARABIN, D.: Analysis and modeling of isothermal and non-isothermal shrinking core model with non-linear kinetics. In: *Chemical Engineering Science* 47 (1992), S. 2499–2504
- [Carberry 1976] CARBERRY, J. J.: *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. New York : McGraw-Hill, 1976
- [Chejne und Hernandez 2002] CHEJNE, F. ; HERNANDEZ, J. P.: Modelling and simulation of coal gasification process in fluidised bed. In: *Fuel* 81 (2002), S. 1687–1702

- [Chirone u. a. 1991] CHIRONE, R. ; MASSIMILLA, L. ; SALATINO, P.: Comminution of carbon in fluidized bed combustion. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 17 (1991), S. 297
- [Coats und Redfern 1964] COATS, A. W. ; REDFERN, J. P.: Kinetic parameters from thermogravimetric data. In: *Nature* 201 (1964), S. 6869
- [Damkoehler 1937] DAMKOEHLER, G: *Der Chemie-Ingenieur: Ein Handbuch der physikalischen Arbeitsmethoden in chemischen und verwandten Industriebetrieben*. Bd. III, Teil 1. Kap. Einfluss von Diffusion, Strömung und Wärmetransport auf die Ausbeute bei chemisch-technischen Reaktionen, S. 359–485, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1937
- [De Jong u. a. 2003] DE JONG, W. ; PIRONE, A. ; WOJTOWICZ, M.: Pyrolysis of Miscanthus Giganteus and wood pellets: TG-FTIR analysis and reaction kinetics. In: *Fuel* 82 (2003), S. 1139–1147
- [Deimling und Kaltschmitt 2000] DEIMLING, S. ; KALTSCHMITT, M.: Biogene Festbrennstoffe als nachwachsende Energieträger. In: *Leitfaden Bioenergie - Planung, Betrieb und Wirtschaftlichkeit von Bionergieanlagen*. Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), 2000
- [Dernedde u. a. 2012] DERNEDDE, M. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: A novel, structure-tracking Monte Carlo algorithm for spray fluidized bed agglomeration. In: *AIChE Journal* 58 (2012), S. 3016–3029
- [Detournay 2011] DETOURNAY, M.: *Biomass vapogasification in circulating fluidized bed: Development of theoretical and experimental tools*, Institut National Polytechnique de Toulouse, Dissertation, 2011
- [Di Blasi 2008] DI BLASI, C.: Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008), S. 47–90
- [Espenson 1995] ESPENSON, J. H.: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. 2. Auflage. New York : McGraw-Hill, 1995
- [Field u. a. 1967] FIELD, M. A. ; GILL, D. W. ; HAWKSLEY, P. G. W. ; MORGAN, B. B.: *Combustion of Pulverized Coal*. Banbury (England) : Cheney & Sons Ltd., 1967
- [Freeman und Carroll 1958] FREEMAN, E. S. ; CARROLL, B.: The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. In: *The Journal of Physical Chemistry* 62 (1958), S. 394–397

- [Gayán u. a. 2004] GAYÁN, P. ; ADANEZ, J. ; DE DIEGO, L. F. ; GARCIALABIANO, F. ; CABANILLAS, A. ; BAHILLO, A. ; AHO, M. ; VEIJONEN, K.: Circulating fluidised bed co-combustion of coal and biomass. In: *Fuel* 83 (2004), S. 277–286
- [Geldart 1973] GELDART, D.: Types of gas fluidization. In: *Powder Technology* 7 (1973), S. 285–292
- [Gnielinski 1980] GNIELINSKI, V.: Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten. In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 52 (1980), S. 228–236
- [Gomez-Barea und Leckner 2010] GOMEZ-BAREA, A. ; LECKNER, B.: Modeling of biomass gasification in fluidized bed. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010), S. 444–509
- [Gomez-Barea u. a. 2012] GOMEZ-BAREA, A. ; LECKNER, B. ; PERALES, A. V. L. ; CAMPOY, M.: Analytical solutions of sharp interface models with nth order kinetics. Application to char conversion. In: *Chemical Engineering Journal* 183 (2012), S. 408–421
- [Gomez-Barea u. a. 2008] GOMEZ-BAREA, A. ; LECKNER, B. ; SANTANA, D. ; OLLERO, P.: Gas-solid conversion in fluidised bed reactors. In: *Chemical Engineering Journal* 141 (2008), S. 151–168
- [Gomez-Barea u. a. 2007] GOMEZ-BAREA, A. ; OLLERO, P. ; LECKNER, B.: Mass transport effects during measurements of gas-solid reaction kinetics in a fluidised bed. In: *Chemical Engineering Science* 62 (2007), S. 1477–1493
- [Grønli u. a. 1999] GRØNLI, M. G. ; ANTAL, M. J. J. ; VÁRHEGYI, G.: A Round-Robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999), S. 2238–2244
- [Grønli u. a. 2002] GRØNLI, M. G. ; VÁRHEGYI, G. ; DI BLASI, C.: Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002), S. 4201–4208
- [Grünwald u. a. 2012] GRÜNWARD, R. ; RAGWITZ, M. ; SENSFUSS, F. ; WINKLER, J.: Zusammenfassung: Regenerative Energieträger zur Sicherung der Grundlast in der Stromversorgung / Büro für Technikfolgenabschätzung bei deutschen Bundestag (TAB). 2012 (174). – Arbeitsbericht
- [Gruber 2000] GRUBER, E.: Makromolekulare Chemie, Ökologie und Ökonomie der nachwachsenden Rohstoffe / Technische Universität Darmstadt. 2000. – Vorlesungsskript

- [Gungor 2008] GUNGOR, A.: Two-dimensional biomass combustion modeling of CFB. In: *Fuel* 87 (2008), S. 1453–1468
- [Guo u. a. 2013] GUO, W. ; LIM, C. J. ; BI, X. ; SOKHANSANJ, S. ; MELIN, S.: Determination of effective thermal conductivity and specific heat capacity of wood pellets. In: *Fuel* 103 (2013), S. 347–355
- [Hampel u. a. 2013] HAMPEL, N. ; BÜCK, A. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Continuous pellet coating in a Wurster fluidized bed process. In: *5th International Granulation Workshop* 86 (2013), S. 87–98
- [Handschin u. a. 2006] HANDSCHIN, E. ; NEISE, F. ; NEUMANN, H. ; SCHULTZ, R.: Optimal operation of dispersed generation under uncertainty. In: *International Journal of Electrical Power & Energy Systems* 28 (2006), S. 618–626
- [Hartge u. a. 2007] HARTGE, E.-U. ; KLETT, C. ; WERTHER, J.: Dynamic simulation of the particle size distribution in a circulating fluidized bed combustor. In: *Chemical Engineering Science* 62 (2007), S. 281–293
- [Hastaoglu u. a. 2000] HASTAOGLU, M. A. ; KAHRAMAN, R. ; SYED, M. Q.: Pellet breakup due to pressure generated during wood pyrolysis. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (2000), S. 3255–3263
- [Heide u. a. 1975] HEIDE, K. ; HÖLAND, W. ; GÖLKER, H. ; SEYFARTH, K. ; MÜLLER, R.: Die Bestimmung kinetischer Parameter endothermer Zersetzungsreaktionen unter nicht-isothermen Bedingungen. In: *Thermochemica Acta* 13 (1975), S. 365–378
- [Hellwig 1988] HELLWIG, M.: *Zum Abbrand von Holzbrennstoffen unter besonderer Berücksichtigung der zeitlichen Abläufe*, Technische Universität München, Dissertation, 1988
- [Hilligardt 1996] HILLIGARDT, K.: *Zur Strömungsmechanik von Grobwirbelschichten*, TU Hamburg Harburg, Dissertation, 1996
- [Homma u. a. 2005] HOMMA, S. ; OGATA, S. ; KOGA, J. ; MATSUMOTO, S.: Gas-solid reaction model for a shrinking spherical particle with unreacted shrinking core. In: *Chemical Engineering Science* 60 (2005), S. 4971–4980
- [Horowitz und Metzger 1963] HOROWITZ, H. H. ; METZGER, G.: A new analysis of thermogravimetric traces. In: *Analytical Chemistry* 35 (1963), S. 1464–1468
- [Hösli und Bosshard 1979] HÖSLI, J. P. ; BOSSHARD, H. H.: The treatability of beechwood with creosote coal tar. In: *Holz als Roh- und Werkstoff* 37 (1979), S. 455–461

- [Hounslow 1998] HOUNSLOW, M. J.: The population balance as a tool for understanding particle rate processes. In: *Kona* (1998), S. 179–193
- [Hu u. a. 2007] HU, S. ; JESS, A. ; XU, M.: Kinetic study of chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models. In: *Fuel* 86 (2007), S. 2778–2788
- [Huang u. a. 2011] HUANG, Y. F. ; KUAN, W. H. ; CHIUEH, P. T. ; LO, S. L.: A sequential method to analyze the kinetics of biomass pyrolysis. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), S. 9241–9256
- [Huilin u. a. 2000] HUILIN, L. ; GUANGBO, Z. ; RUSHAN, B. ; YONGJIN, C. ; GIDASPOW, D.: A coal combustion model for circulating fluidized bed boilers. In: *Fuel* 79 (2000), S. 165–172
- [Ismailoglu 2013] ISMAILOGLU, Ece: *On the reaction enthalpy of heterogeneous secondary reactions during wood pyrolysis*, Technische Universität Berlin, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, Diplomarbeit, 2013
- [Janse u. a. 2000] JANSE, A. M. C. ; WESTERHOUT, R. W. J. ; PRINS, W.: Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle. In: *Chemical Engineering and Processing* 39 (2000), S. 239–252
- [Jia u. a. 1993] JIA, L. ; BECKER, H. A. ; CODE, R. K.: Devolatilization and char burning of coal particles in a fluidized bed combustor. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 71 (1993), S. 10–19
- [Kaltschmitt und Herrmann 2009] KALTSCHMITT, M. ; HERRMANN, H.: *Energie aus Biomasse*. 2. Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2009
- [Kersten u. a. 2005] KERSTEN, S. R. A. ; WANG, X. ; PRINS, W. ; VAN SWAAIJ, W. P. M.: Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 1: Literature review and model simulation. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005), S. 8773–8785
- [Khan u. a. 2007] KHAN, A. A. ; DE JONG, W. ; GORT, D. R. ; SPLIT-HOFF, H.: A fluidized bed biomass combustion model with discretized population balance. 1. Sensitivity analysis. In: *Energy & Fuels* 21 (2007), S. 2346–2356
- [Khan u. a. 2009] KHAN, A. A. ; DE JONG, W. ; JANSSENS, P. J. ; SPLIT-HOFF, H.: Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. In: *Fuel Processing Technology* 90 (2009), S. 21–50
- [Klason und Bai 2007] KLASON, T. ; BAI, X. S.: Computational study of the combustion process and NO formation in a small-scale wood pellet furnace. In: *Fuel* 86 (2007), S. 1465–1474

- [Kokic u. a. 2014] KOKIC, P. ; CRIMP, S. ; HOWDEN, M.: A probabilistic analysis of human influence on recent record global mean temperature changes. In: *Climate Risk Management* 3 (2014), S. 1–12
- [Koornneef u. a. 2007] KOORNNEEF, J. ; JUNGINGER, M. ; FAAIJ, A.: Development of fluidized bed combustion - An overview of trends, performance and cost. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 33 (2007), S. 19–55
- [Kordsachia 2013] KORDSACHIA, O.: Ergebnisse zur Kohlenhydratanalyse von Holzpellets für Otto-v.-Guericke Universität / Thünen-Institut für Holzforschung, Hamburg. 2013. – Forschungsbericht
- [Krauss 1991] KRAUSS, R.: Stoffwerte von Luft. In: *VDI-Wärmeatlas*. 6., erw. Auflage. VDI-Verlag Düsseldorf, 1991, Kap. Abschnitt Db 16
- [Laurendeau 1978] LAURENDEAU, N. M.: Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 4 (1978), S. 221–270
- [Leckner und Anderson 1992] LECKNER, B. ; ANDERSON, W.: Characteristic feature of heat transfer in circulation fluidized bed boilers. In: *Powder Technology* 70 (1992), S. 303–314
- [Li u. a. 2013] LI, J. ; FREIREICH, B. J. ; WASSGREN, C. R. ; LITSTER, J. D.: Experimental validation of a 2-D population balance model for spray coating processes. In: *Chemical Engineering Science* 95 (2013), S. 360–65
- [Li und Xiaoyi 2007] LI, X. ; XIAOYI, C.: *Environmental biodegradation research focus*. S. 1–47. New York : Nova Science Publishers, Inc., 2007
- [Martin 1994] MARTIN, H.: Wärmeübergang in Wirbelschichten. In: *VDI Wärmeatlas*. VDI-Verlag Düsseldorf, 1994, Kap. Mf
- [Miller und Miller 2008] MILLER, B. G. ; MILLER, S. F.: Chapter 8 - Fluidized-Bed Firing Systems. In: MILLER, B. G. (Hrsg.) ; TILLMAN, D. A. (Hrsg.): *Combustion engineering issues for solid systems*. Burlington : Academic Press, 2008, S. 275–340
- [Moore 1990] MOORE, W. J.: *Grundlagen der physikalischen Chemie*. Berlin, New York : De Gruyter, 1990
- [Moore und Hummel 1986] MOORE, W. J. ; HUMMEL, D. O.: *Physikalische Chemie*. Berlin/New York : Verlag de Gruyter, 1986
- [Morris u. a. 2005] MORRIS, M. ; WALDHEIM, L. ; FAAIJ, A. ; STAHL, K.: Status of large-scale biomass gasification and prospects. In: KNOEFF,

- H. (Hrsg.): *Handbook on biomass gasification*. BTG Biomass Technology Group, Enschede, The Netherlands, 2005, S. 76–114
- [Mätzing u. a. 2011] MÄTZING, H. ; GEHRMANN, H.-J. ; MERZ, D. ; KOLB, T. ; SEIFERT, H.: A five-step pyrolysis mechanism for wood burning models. In: *19th European Biomass Conference and Exhibition*. Berlin, 2011
- [Nemtsov und Zabaniotou 2008] NEMTSOV, D. A. ; ZABANIOTOU, A.: Mathematical modelling and simulation approaches of agricultural residues air gasification in a bubbling fluidized bed reactor. In: *Chemical Engineering Journal* 143 (2008), S. 10–31
- [Nussbaumer 1999] NUSSBAUMER, T.: Stromerzeugung aus biogenen Brennstoffen. In: *Brennstoff, Wärme, Kraft* 51 (1999), S. 51–55
- [Oreskes 2004] ORESKES, N.: The scientific consensus on climate change. In: *Science* 306 (2004), S. 1686
- [Orfao u. a. 1999] ORFAO, J. J. M. ; ANTUNES, F. J. A. ; FIGUEIREDO, J. L.: Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - Three independent reactions model. In: *Fuel* 78 (1999), S. 349–358
- [Palchonok u. a. 2003] PALCHONOK, G. I. ; BORODULYA, A. ; GOLUBEVA, V. ; LECKNER, B. ; HANSSON, K.-M. ; TULLIN, C. ; JOHNSON, J. E.: Temperature and combustion kinetics of wood pellet char in a fluidized bed. In: *Heat Transfer Research* 34 (2003)
- [Peglow u. a. 2009] PEGLOW, M. ; DERNEDDE, M. ; BÜCK, A.: *Einführung in die Modellierung mit Populationsbilanzen*. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, 2009
- [PubChem 2016] PUBCHEM: Compound database D-(+)-Cellobiose, CID=10712, / National Center for Biotechnology Information. URL <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10712>(accessed June 28, 2016) ., 2016. – Forschungsbericht
- [Ramkrishna 2000] RAMKRISHNA, D.: *Population balances: Theory and application to particulate systems in engineering*. New York: Academic Press, 2000
- [Randolph und Larson 1971] RANDOLPH, A. D. ; LARSON, M. A.: *Theory of particulate processes: Analysis and techniques of continuous crystallization*. 1. Auflage. New York: Academic Press, 1971
- [Rangel und Pinho 2011] RANGEL, N. ; PINHO, C.: Kinetic and diffusive data from batch combustion of wood chars in fluidized bed. In: *Biomass and Bioenergy* 35 (2011), S. 4124–4133

- [Ravelli u. a. 2008] RAVELLI, S. ; PERDICHIZZI, A. ; BARIGOZZI, G.: Description, applications and numerical modelling of bubbling fluidized bed combustion in waste-to-energy plants. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008), S. 224–253
- [Redemann u. a. 2009] REDEMANN, K. ; HARTGE, E.-U. ; WERTHER, Joachim: A particle population balancing model for a circulating fluidized bed combustion system. In: *Powder Technology* 191 (2009), S. 78–90
- [Retsch 2008] RETSCH, GmbH: CAMSIZER - Manual. 2008. – Forschungsbericht
- [Rieck u. a. 2015] RIECK, C. ; HOFFMANN, T. ; BÜCK, A. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Influence of drying conditions on layer porosity in fluidized bed spray granulation. In: *Powder Technology* 272 (2015), S. 120–131
- [Ross u. a. 2005] ROSS, D. P. ; YAN, H.-M. ; ZHONG, Z. ; ZHANG, D.: A non-isothermal model of a bubbling fluidised-bed coal gasifier. In: *Fuel* 84 (2005), S. 1469–1481
- [Rumpel 2000] RUMPEL, S.: *Die autotherme Wirbelschichtpyrolyse zur Erzeugung heizwertreicher Stützbrennstoffe*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2000
- [Sauer 2003] SAUER, D. U.: *Optionen zur Speicherung elektrischer Energie in Energieversorgungssystemen mit regenerativer Stromerzeugung*. RWTH Aachen, Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe (ISEA), 2003
- [Scala u. a. 2006] SCALA, F. ; CHIRONE, R. ; SALATINO, P.: Combustion and attrition of biomass chars in a fluidized bed. In: *Energy & Fuels* 20 (2006), S. 91–102
- [Schlünder und Tsotsas 1988] SCHLÜNDER, E.-U. ; TSOTSAS, E.: *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*. Stuttgart-New York, : Thieme Verlag, 1988
- [Scholz 2003] SCHOLZ, K.: *Zur Reaktionskinetik der Oxidation von Kohlenstoffmaterialien aus Biomasse*, Universität Kassel, Dissertation, 2003
- [Senneca 2007] SENNECA, O.: Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. In: *Fuel Processing Technology* 88 (2007), S. 87–97
- [Shafizadeh u. a. 1979] SHAFIZADEH, F. ; FURNEAUX, R. H. ; COCHRAN, T. G. ; SCHOLL, J. P. ; SAKAI, Y.: Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials. In: *Journal of Applied Polymer Science* 23 (1979), S. 3525–3539

- [Shi 1997] SHI, D.: Fluidodynamik und Wärmeübertragung in einer zirkulierenden Wirbelschicht. In: *VDI Wärmeatlas*. VDI-Verlag Düsseldorf, 1997, Kap. Mf 4 ff
- [Specht 2010] SPECHT, E.: *Vorlesungsskript Wärme- und Stoffübertragung*. Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, 2010
- [Sreekanth u. a. 2008] SREEKANTH, M. ; SUDHAKAR, D. R. ; PRASAD, B.V.S.S.S. ; KOLAR, A. K. ; LECKNER, B.: Modelling and experimental investigation of devolatilizing wood in a fluidized bed combustor. In: *Fuel* 87 (2008), S. 2698–2712
- [Srinivasan u. a. 1998] SRINIVASAN, R. A. ; SRIRAMULU, S. ; KULASEKARAN, S. ; AGARWAL, P.: Mathematical modeling of fluidized bed combustion: 2. Combustion of gases. In: *Fuel* 77 (1998), Nr. 9-10, S. 1033–1049
- [Sriramulu u. a. 1996] SRIRAMULU, S. ; SANE, S. ; AGARWAL, P. ; MATHEWS, T.: Mathematical modelling of fluidized bed combustion: 1. Combustion of carbon in bubbling beds. In: *Fuel* 75 (1996), S. 1351–1362
- [Surasani u. a. 2011] SURASANI, V. K. ; KRETSCHMER, F. ; HEIDECKE, P. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Biomass combustion in a fluidized-bed system: An integrated model for dynamic plant simulations. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011), S. 9936–9943
- [Teixeira u. a. 2012] TEIXEIRA, G. ; VAN DE STEENE, L. ; MARTIN, E. ; GELIX, F. ; SALVADOR, S.: Gasification of char from wood pellets and from wood chips: Textural properties and thermochemical conversion along a continuous fixed bed. In: *Fuel* 102 (2012), S. 514–524
- [Tepper 2005] TEPPER, H.: *Zur Vergasung von Rest- und Abfallholz in Wirbelschichtreaktoren für dezentrale Energieversorgungsanlagen*, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, Dissertation, 2005
- [Tsotsas 1991] TSOTSAS, E.: Eine einfache empirische Gleichung zur Vorausberechnung der Porosität polydisperser Kugelschüttungen. In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 63 (1991), S. 495–496
- [Wang u. a. 1999] WANG, Q. ; LUO, Z. ; LI, X. ; FANG, M. ; NI, M. ; CEN, K.: A mathematical model for a circulating fluidized bed (CFB) boiler. In: *Energy* 24 (1999), S. 633–653
- [Wang u. a. 2003] WANG, Q. ; LUO, Z. ; NI, M. ; CEN, K.: Particle population balance model for a circulating fluidized bed boiler. In: *Chemical Engineering Journal* 93 (2003), S. 121–133
- [Wen und Chen 1982] WEN, C. Y. ; CHEN, L. H.: Fluidized bed freeboard phenomena: Entrainment and elutriation. In: *AIChE Journal* 28 (1982), S. 117–128

- [Wenden 2001] WENDEN, S. H.: *Mathematische Modellierung und Experimentelle Untersuchung der Vergasung verschiedener fester Brennstoffe in atmosphärischen und druckaufgeladenen stationären Wirbelschichten*, Düsseldorf, Dissertation, 2001
- [Werther 1992] WERTHER, J.: Scale-up modeling for fluidized bed reactors. In: *Chemical Engineering Science* 47 (1992), S. 2457–2462
- [Werther u. a. 2014] WERTHER, J. ; HARTGE, E.-U. ; HEINRICH, S.: Fluidized-bed reactors - Status and some development perspectives. In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 86 (2014), S. 2022–2038
- [Werther u. a. 2009] WERTHER, J. ; HARTGE, E.-U. ; RATSCHOW, L. ; WISCHNEWSKI, R.: Simulation-supported measurements in large circulating fluidized bed combustors. In: *Particuology* 7 (2009), S. 324–331
- [Werther u. a. 2000] WERTHER, J. ; SAENGER, M. ; HARTGE, E.-U. ; OGADA, T. ; SIAGI, Z.: Combustion of agricultural residues. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000), S. 1–27
- [Wilke 1950] WILKE, C. R.: Diffusional Properties of Multicomponent Gases. In: *Chemical Engineering Progress* 46 (1950), S. 95–104
- [Willmes 2001] WILLMES, A.: *Taschenbuch Chemische Substanzen*. Bd. 2., überarb. und erw. Auflage. Frankfurt a.M. : Verlag Harri Deutsch, 2001
- [Winkler 1926] WINKLER, F.: *Verfahren zum Herrstellen von Wasserglas*. 12 1926
- [Wirth 1990] WIRTH, K.-E.: *Zirkulierende Wirbelschichten : Strömungsmechanische Grundlagen, Anwendung in der Feuerungstechnik*. Berlin, New York : Springer, 1990
- [Wunder 1980] WUNDER, R.: *Wärmeübergang an vertikalen Wärmetauscherflächen in Gaswirbelschichten*, München, Dissertation, 1980
- [Zsakó 1988] ZSAKÓ, J.: Remarks on A new equation for modelling nonisothermal reactions. In: *Journal of Thermal Analysis* 34 (1988), S. 1489–1494

Lebenslauf

Name	Franka Kretschmer
Geburtsdatum	21.07.1981
Geburtsort	Gardelegen
Schulbildung	
1988-1992	Grundschule Letzlingen
1992-2000	Geschwister-Scholl Gymnasium, Gardelegen
2000	Abitur
Studium	
2000	Studium der Verfahrenstechnik, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg
2003	Studium der Umwelt- und Energieprozesstechnik, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg
2005	Auslandspraktikum am Instituto Senai-Cimatec Salvador, Brasilien
2006	Diplomarbeit am Solar-Institut Jülich, FH Aachen
2007	Abschluss: Diplom-Ingenieurin
Beruflicher Werdegang	
2008-2014	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, Nachwuchsforschungsgruppe NaWiTec
2015-2016	Projektleiterin -Integration durch Arbeit- im Integrationshilfe Sachsen-Anhalt e.V.

Magdeburg, 27.April 2017

Dipl.-Ing Franka Kretschmer

Studentische Arbeiten

2011

Annika Magdowski Komponentencharakterisierung und -kalibrierung für eine Wirbelschichtverbrennungsanlage für Biomasse (MA)

2012

Johannes Haus Parametrierung zur Inbetriebnahme der Probeentnahmestrecke einer Wirbelschichtversuchsanlage für Prozesse der Biomassekonversion (MA)

Betty Appelt Experimentelle Charakterisierung von Ausgasungsprozessen bezüglich ihrer größenabhängigen Zersetzungskinetik (BA)

Phillip Pöttsch Untersuchung verschiedener Rohstoffe für eine Wirbelschichtfeuerung (BA)

2013

Christian Jonas Experimentelle Untersuchung am Einzelpartikel zur Bestimmung von Kinetiken der Wirbelschichtverbrennung von Biomasse (BA)

Phillip Pöttsch Untersuchungen zum Teillastverhalten einer Wirbelschichtanlage zur Verbrennung von Biomasse (MA)

Daniel Müller Experimentelle Bestimmung und Simulation von Umsatzzeit-Verläufen für die Entgasung von Holzpellets in der Wirbelschicht (BA)

Ece Ismailoglu On the reaction enthalpy of the pyrolysis of a thermally thick wood particle, a LIF study (MA)

2014

Enrico Horn	Experimentelle Bestimmung reaktionskinetischer Parameter für den Verbrennungsprozess von Holzpellets in der Wirbelschicht (Studienarbeit)
Enrico Horn	Bestimmung verschiedener konversionscharakteristika von Holzpellets für eine Prozessmodellierung (Diplomarbeit)
Jari Roßberg	Modifizierung eines Modells zur Wirbelschichtverbrennung mit Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung (BA)
Betty Appelt	Validierung eines Prozessmodells für die Wirbelschichtverbrennung von stückiger Biomasse (MA)
Daniel Müller	Modellierung des Partikelabbaus während der thermochemischen Konversion von Holzpellets auf Basis experimenteller Daten (MA)

Veröffentlichungen

E.1 Zeitschriftenartikel

Surasani, V.K., Kretschmer, F., Heidecke, P., Peglow, M., Tsotsas, E.: Biomass combustion in a fluidized-bed system: An integrated model for dynamic plant simulations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (2011), 9936-9943

E.2 Proceedings

F. Kretschmer, V. Surasani, Bück, A., M. Peglow, E. Tsotsas: Particle Size Dependent Devolatilization Kinetics of Wood Pellets, *Schriftenreihe zum 9./10. IFF-Forschungskolloquium am Fraunhofer IFF*, 91-96, Ed. M. Schenk, ISSN 2191-8783, docupoint, 2011

Kretschmer, F., Appelt, B., Peglow, M., Tsotsas, E.: Einzelpartikelanalysen zur Volumenänderung während thermo-chemischer Umsetzung von Biomassepartikeln, *Schriftenreihe zum 11./12. IFF-Forschungskolloquium am Fraunhofer IFF*, Ed. M. Schenk, ISSN 2191-8783, docupoint, 2012

Kretschmer, F., Lemin, B., Bück, A., Peglow, M., Tsotsas, E.: Kinetic analysis of biomass combustion in fluidized beds, *Proceedings of the International Congress on Particle Technology*, S.22-30, PARTEC, 23.-25. April 2013, Nürnberg

Kretschmer, F., Haus, J., Schotte, E., Tsotsas, E.: Probenanalyzesystem einer Wirbelschichtversuchsanlage zur Untersuchung des Feststoffumsatzes von Biomassen, *Schriftenreihe zum 13./14. IFF-Forschungskolloquium am Fraunhofer IFF*, S.19-26, Ed. M. Schenk, ISSN 2191-8783, docupoint, 2013

E.3 Vorträge, Poster

Kretschmer, F., Surasani, V., Bück, A., Tsotsas, E.: Partikelgrößenabhängige Ausgasungskinetiken von Holzpellets, *Vortrag auf dem 10. Kolloquium*

des Fraunhofer Instituts IFF, 19. Nov. 2010, Magdeburg

Kretschmer, F., Surasani, V.K., Bück, A., Peglow, M., Tsotsas, E.: Particle size dependent devolatilization kinetics of biomass for a population balance model, ProcessNet-Annual meeting on Gas cleaning and High temperature technology. 17-18. Februar 2011, DECHEMA, Frankfurt am Main.

Kretschmer, F., Appelt, B., Peglow, M., Tsotsas, E.: Einzelpartikelanalysen zur Volumenänderung während thermo-chemischer Umsetzung von Biomassepartikeln, Vortrag auf dem 11. und 12. IFF-Forschungskolloquium, 16. September 2011, Magdeburg

Kretschmer, F., Bück, A., Peglow, M., Tsotsas, E.: Description of biomass conversion in fluidized bed by population balance model, Vortrag auf der 1st Ercoftac Conference, 18.-20. September 2011, Dresden

Kretschmer, F., Surasani, V.K., Bück, A., Peglow, M., Tsotsas, E.: Growth rate dependence in population balances for high temperature devolatilisation of biomass, Vortrag auf dem 8th European Congress of Chemical Engineering (8th ECCE), 25.-29. September 2011, Berlin

Kretschmer, F., Bück, A., Peglow, M., Tsotsas, E.: Populationsbilanzierung als Erweiterung zur Modellierung von Biomassekonversionsprozessen, Vortrag auf der Sitzung der Fachgruppen „Energieverfahrenstechnik“ und „Hochtemperaturtechnik“ von ProcessNet, 7.-9. März 2012, Frankfurt/M.

Kretschmer, F., Haus, J., Schotte, E., Tsotsas, E.: Probenanalytensystem einer Wirbelschichtversuchsanlage zur Untersuchung des Feststoffumsatzes von Biomassen, Vortrag auf dem 13. Forschungskolloquium des Fraunhofer IFF, 27. April 2012, Magdeburg

Kretschmer, F., Bück, A., Peglow, M., Tsotsas, E.: Population balance approach for biomass conversion, Poster auf dem ANQUE ICCE 2012 – ANQUEs International Congress of Chemical Engineering, 24.06.-27.06.2012 Sevilla/Spanien