

# **Modellierung von eigenschaftsverteilten Systemen der Feststoffverfahrenstechnik**

## **Habilitationsschrift**

von Jun.-Prof. Dr.-Ing. Stefan Heinrich  
geb. am 09. Februar 1971 in Wolmirstedt

zur Verleihung des akademischen Grades

**Doktor Ingenieur habitatus  
(Dr.-Ing. habil.)**

genehmigt von der Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg am 09. Januar 2007

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl  
Institut für Apparate- und Umwelttechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg  
Prof. Dr.-Ing. habil. Evangelos Tsotsas  
Institut für Verfahrenstechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg  
Prof. dr. ir. Johannes Alfonsius Maria Kuipers  
Faculty of Science and Technology, University of Twente, Niederlande

weiter Mitglieder:

Prof. Dr.-Ing. habil. Jürgen Tomas  
Institut für Verfahrenstechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg  
Prof. Dr.-Ing. habil. Achim Kienle  
Institut für Automatisierungstechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

## Dankwort

Die in der vorliegenden Arbeit einfließenden Ergebnisse resultieren aus meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter (2001-2002) bzw. später Juniorprofessor (2002-2006) an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Zunächst möchte ich mich sehr herzlich bei meinem Mentor Professor Lothar Mörl (Lehrstuhlleiter Chemischer Apparatebau) bedanken, der meinen wissenschaftlichen Werdegang wesentlich beeinflusst hat. In den nunmehr 10 Jahren, seitdem wir wissenschaftlich zusammenarbeiten, hat er mich mit Rat und ständigem Interesse an meiner Arbeit unterstützt, mir jederzeit die hervorragende Infrastruktur seines Lehrstuhles zur Verfügung gestellt und mir es ermöglicht, in kurzer Zeit eine eigene Arbeitsgruppe mit eigenem Forschungsprofil aufzubauen. Ich möchte aber auch erwähnen, dass mich die besonders freundschaftliche und kameradschaftliche Atmosphäre innerhalb seiner Arbeitsgruppe bleibend geprägt hat.

Weiterhin ist es mir ein besonderes Bedürfnis, mich bei Dr. Mirko Peglow (Universität Magdeburg) zu bedanken, mit dem ich viele gemeinsame Forschungen zur Wirbelschichttechnik sowie zur Populationsbilanzierung betrieben habe und der mir immer ein sehr wertvoller Ratgeber war. Viele meiner Studien habe ich mit Ihm gemeinsam durchgeführt.

Bei Professor Hans (J.A.M.) Kuipers (Faculty of Science and Technology, Fundamentals of Chemical Reaction Engineering Group, University of Twente, Enschede, Niederlande) möchte ich Dank sagen für das große Interesse an meiner Arbeit und die Möglichkeit, dass ich im Jahre 2005 für drei Monate als Gastprofessor in seiner renommierten Arbeitsgruppe wirken durfte und mich in das von Ihm entwickelte Diskrete-Partikel-Modell von dichten Gas-Feststoff-Strömungen einarbeiten konnte. Aus meiner Zeit in den Niederlanden habe ich mit seinen Gruppenmitgliedern Dr. Niels Deen sowie Dr. Martin van SintAnnaland weitere zukünftige Forschungspartner gefunden, denen ich auch für die bisherige Zusammenarbeit danken möchte.

Professor Jürgen Tomas (Lehrstuhlleiter Mechanische Verfahrenstechnik) und seinem Mitarbeiter Dr. Sergiy Antonyuk danke ich für die jahrelange fruchtbringende Kooperation hinsichtlich der Untersuchung des Bruch- und Deformationsverhaltens von Partikelsystemen. Viele Ideen, die bei häufigen, anregenden Diskussionen entstanden sind, wurden in dieser Arbeit realisiert.

Professor Evangelos Tsotsas (Lehrstuhlleiter Thermische Verfahrenstechnik) war stets ein sehr unterstützender Begleiter meiner Arbeit. Durch Hinweise zu den Transportmechanismen in Wirbelschichten und zum Trocknungsverhalten von Partikeln wurden wesentliche Aspekte der Arbeit klarer strukturiert.

Professor Achim Kienle (Lehrstuhlleiter Automatisierungstechnik / Modellbildung) und seinem Mitarbeiter Dipl.-Ing. Rusi Radichkov schulde ich Dank bezüglich der Hilfe bei der Durchführung von numerischen Bifurkationsanalysen zur Wirbelschicht-Sprühgranulation.



### III

Professor Warnecke (Institut für Analysis und Numerik) sowie M. Sc. Jitendra Kumar, der im Rahmen des Graduiertenkollegs 828 in beiden Arbeitsgruppen gearbeitet hat, haben wesentlich zur mathematischen Durchdringung der Lösung von Populationsbilanzen beigetragen.

Meine früheren Kollegen Dr. Markus Henneberg (AVA GmbH) sowie Dr. Matthias Ihlow (POB Präzisionsarmaturen Barleben GmbH) haben im Rahmen ihrer Dissertationen wesentliche Ergebnisse zu Temperaturverteilungen sowie zur Reaktivabsorption in flüssigkeitsbedühten Wirbelschichten geliefert. Vielen Dank dafür.

Dipl.-Ing. Peter Tripp (Vibra Maschinenfabrik Schultheis GmbH & Co) sowie Dr. Michael Schönherr (BASF AG) sei für die jahrelange Kooperation und Hilfe bezüglich der faseroptischen Messungen in Wirbelschichten gedankt.

Frau Dipl.-Ing. Desislava Ahchieva hat als Projektbearbeiterin maßgeblich zum Erfolg der DFG-Forschungsthemen zur Nutzung von Wirbelschicht- bzw. Wirbelschichtmembranreaktoren zur partiellen Ethanoxidation beigetragen. In diesem Zusammenhang gebührt auch Professor Seidel-Morgenstern (Lehrstuhlleiter Chemische Verfahrenstechnik) ein großer Dank, da er durch vielerlei Maßnahmen die DFG-Forschergruppe „Membranunterstützte Reaktionsführung“ (FKZ: FOR 447/1-1) initiierte und so erst unsere Forschungen auf diesem Gebiet ermöglichte.

Allen Kollegen, die am Fortgang und Erfolg der Forschungsarbeiten beteiligt sind, danke ich in diesem Rahmen.

Die vorliegende Arbeit hat kumulativen Charakter. In einem ersten Teil werden die Arbeiten zusammenfassend vorgestellt und diskutiert. Der zweite Teil enthält Kopien ausgewählter Publikationen, die wesentliche Ergebnisse der Habilitationsschrift in detaillierterer Weise darstellen.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Teil 1: Zusammenfassende Darstellung der Arbeiten.....</b>	<b>1</b>
<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>11</b>
<b>2 Partikelbildungsprozesse in Wirbelschichten.....</b>	<b>14</b>
2.1 Granulatwachstum und Benetzungsgrad bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation .	17
2.2 Stabilitätsuntersuchungen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation.....	27
2.3 Absorption in flüssigkeitsbedünten Wirbelschichten.....	33
2.4 Modellierung der Wirbelschicht-Sprühagglomeration .....	40
<b>3 Numerische Methoden zur Lösung von Populationsbilanzen.....</b>	<b>49</b>
3.1 Eindimensionale Populationsbilanzen .....	49
3.2 Zweidimensionale Populationsbilanzen .....	53
<b>4 Temperatur- und Konzentrationsfelder in flüssigkeitsbedünten Wirbelschichten... </b>	<b>57</b>
4.1 Temperaturverteilungen.....	58
4.2 Feststoffgeschwindigkeits- und -konzentrationsverteilungen.....	61
<b>5 Bruch- und Deformationsverhalten von Partikelsystemen .....</b>	<b>75</b>
5.1 Physikalische Grundlagen der Druckbeanspruchung .....	76
5.2 Physikalische Grundlagen der Stoßbeanspruchung .....	85
5.3 Auswertung der Bruchenergie und Bruchwahrscheinlichkeit .....	90
5.4 Druckversuche von Granulaten .....	91
5.5 Stoßversuche von Granulaten .....	102
5.6 Fallversuche von Granulaten .....	110
5.7 Modellierung des Bruch- und Deformationsverhaltens mittels DEM.....	114
<b>6 Membranunterstützte Reaktionsführung in Wirbelschichten.....</b>	<b>118</b>
6.1 Konzepte der Reaktandendosierung .....	119
6.2 Untersuchung der Fluidodynamik von Wirbelschicht-Membranreaktoren .....	122
6.3 Untersuchung der partiellen Oxidation von Ethan .....	129
<b>7 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>151</b>
<b>Teil 2: Publikationen zu ausgewählten Ergebnissen.....</b>	<b>166</b>
<b>Überblick.....</b>	<b>167</b>

## **Teil 1: Zusammenfassende Darstellung der Arbeiten**

## Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit experimentellen Techniken, vor allem aber mit modelltheoretischen und numerischen Aspekten zur Analyse von eigenschaftsverteilten dispersen Feststoffsystemen. Meist treten diese Systeme als Zweiphasensysteme auf, bei denen die disperse Phase in Form einer Partikelpopulation vorliegt und über eine Phasengrenze mit der kontinuierlichen Phase im Wärme-, Stoff- und Impulsaustausch steht. Dabei ist die Partikelpopulation über interne und externe Eigenschaftskordinaten als Funktion der Zeit verteilt. Mit Hilfe von Verteilungsfunktionen, wie der Anzahlverteilung, können die internen Eigenschaftskordinaten der dispersen Phase, wie z.B. Volumen oder Enthalpie der Partikel, theoretisch in beliebiger Anzahl definiert werden, während die externen Koordinaten die räumliche Verteilung der Population beschreiben und damit maximal dreidimensional strukturiert sind. Zusätzlich können auch Populationen unterschiedlicher Arten von Partikeln auftreten, was das Problem der Mehrdimensionalität noch verkompliziert.

Das Ziel der Arbeit ist es, die Möglichkeit der Populationsbilanzmodellierung in Zusammenhang mit der Modellierung der kontinuierlichen Phase anhand von innovativen verfahrenstechnischen Beispielprozessen zu demonstrieren und dabei je nach Modellierungstiefe und -breite zusätzlich die Transportvorgänge, Kinetiken, strömungsmechanischen Bedingungen, intrapartikulären Partikelmechanismen und reaktionstechnischen Aspekte zu beleuchten. Die verwendeten Modelle wurden für die reine Trocknung anfangsfeuchter Partikel in Wirbelschichten sowie für Partikelbildungsprozesse in Wirbelschichten am Beispiel der Granulation, Reaktivabsorption und Agglomeration sowie anhand einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion angewendet.

Insbesondere wird die Realisierung der Beispielprozesse zur Behandlung partikulärer Materialien durch die Nutzung der Wirbelschichttechnik aufgezeigt. Neben ihren in der Arbeit hinreichend beschriebenen Vorteilen der integrierten Prozessführung bietet sie die Möglichkeit der Analyse des Einflusses der Gasvermischung und Partikelbewegung auf die *externe Eigenschaftsverteilung* der Partikelpopulation bzw. des Zustandes der kontinuierlichen Phase.

In diesem Zusammenhang beschreibt der einfachste Modellansatz eine Pfropfenströmung des Gases und ein ideal rückvermishtes Verhalten der Partikel in der Wirbelschicht. Dieser Ansatz wird komplizierter, wenn man davon ausgeht, dass eine Suspensions- und Blasenphase existiert und sich die Partikel nur in der Suspensionsphase aufhalten, dort jedoch auch ideal vermischt sind. Es wird in der Arbeit gezeigt, dass die Vermischung einen Einfluss auf die Transportprozesse hat. Für die reine Trocknung führt die Rückvermischung des Suspensionsgases zu niedrigeren Wirkungsgraden, und bei Eindüsungsprozessen in Wirbelschichten für z.B. die Granulation von Partikeln wird deutlich, dass dann auch die Benetzung und damit das Wachstum der Partikel gehemmt wird. Dieser Effekt wird für die Rauchgasentschwefelung im Wirbelschichtapparat bestätigt, wo eine Flüssigphasenreaktion während einer chemischen

Gaswäsche zu simultaner Absorption und Granulation führt. Dabei wurde mit der Fluidisierungsluft eingespeistes Schwefeldioxid durch Eindüsung einer als Sorbens eingesetzten Kalziumhydroxid-Suspension mit einem hohen Umsatz der zu absorbierenden Komponente auf der Oberfläche von inerten Partikeln abgeschieden. Somit entsteht als granuliertes Sorbat Kalziumsulfid-Hemihydrat. Mit der Annahme von idealem Vermischungsverhalten der Gasphase wurden geringere Umsätze als im Experiment vorausberechnet, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung wurde mit idealer Pfropfenströmung des Gases erreicht. In Analogie dazu führt die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit bei der untersuchten heterogenen Gasphasenreaktion von Ethan zu Ethylen in einem Wirbelschichtreaktor bzw. in einem Wirbelschichtmembranreaktor zu einem Umsatzrückgang in beiden Reaktoren, der im Wirbelschichtmembranreaktor aber weniger ausgeprägt ist. Bei der Reaktormodellierung wurde ein Blasenphasenanteil mit entsprechenden Korrelationen für Aufstiegsgeschwindigkeiten und Durchmesser der Blasen in Abhängigkeit von der Höhe des Apparates berücksichtigt. Da mit zunehmender Gasgeschwindigkeit der Blasenphasenanteil ansteigt, hat sie nicht nur auf die Verweilzeit der Reaktanden sondern auch auf den Stofftransport und so auf die Reaktorleistung einen Einfluss. Dies ist bezüglich des Umsatzes im Wirbelschichtreaktor ohne Membranen deutlich signifikanter, was auf ein schnelles Blasenwachstum hindeutet. Da mit der Erhöhung der Fluidisationsgeschwindigkeit größere Blasen entstehen, wird der Stoffaustausch zwischen der Blasen- und der Suspensionsphase gehemmt. Überdies strömt ein größerer Anteil von dem in die Schicht zugeführten Ethan in die Blasen, der somit kein Kontakt mit der Katalysatoroberfläche hat.

In der Arbeit wird auch die Verwendung eines Feststoff-Dispersionsmodells mit axialen und radialen Richtungskoeffizienten bezüglich der Bewegung der Feststoffpartikel bei postulierter Pfropfenströmung der Gasphase diskutiert und insbesondere für den Fall sich ausprägender Temperatur- und Feuchtefelder in flüssigkeitsbedühten Wirbelschichten mit räumlichen Messungen der Lufttemperaturverteilungen verglichen. Es wurde ein Tropfenabscheidemodell mit Auftreff- und Haftwahrscheinlichkeit implementiert, wobei vorausgesetzt wird, dass sich die Wirbelschicht in einem homogenen Fluidisierungszustand befindet. In Bezug zu den externen Koordinaten ist das relative Lückenvolumen unabhängig vom Ort. Besonders interessant ist, dass sowohl Simulationen – zum Einsatz kamen Verfahren der Finite-Differenzen sowie der Finiten-Elemente – als auch Messungen ein starkes Absinken der Lufttemperatur direkt oberhalb des Anströmbodens sowie in Düsenhöhe illustrierten, was infolge von Gas- und Partikelkonvektion, Partikelbenetzung und -zirkulation sowie Verdampfung des Lösungsmittels erklärt wurde.

Sämtliche genannte Ansätze gehen von kontinuumsmechanischen Betrachtungen der Gas-, Feststoff- und Flüssigphase aus und vernachlässigen demnach die Bewegung der einzelnen diskreten Partikel. Dieses Defizit der Homogenisierungsansätze wird durch die Verwendung eines Diskreten-Partikel-Modelles (DPM), das in der Arbeitsgruppe von Professor Kuipers an der Twente Universität (Niederlande) entwickelt wurde, aufgehoben. Die Bewegung jedes Partikels – sowie von Tropfen bei zusätzlicher Flüssigkeitseindüsung in die Wirbelschicht –

wird mit dem Newtonschen Gesetz berechnet. Die Gasphasenhydrodynamik wird mittels volumengemittelter Navier-Stokes-Gleichungen in drei Raumdimensionen berücksichtigt. Mit diesem leistungsfähigen numerischen Werkzeug wurden DPM-Rechnungen von blasenbildenden Wirbelschichten ohne Eindüsung, mit reiner Gaseindüsung sowie mit simultaner Gas- und Wassereindüsung durchgeführt. Besonders beeindruckend ist die Möglichkeit der deterministischen Berechnung von instationären Partikel- bzw. Tropfenpositionen, von sich bildenden und koaleszierenden Blasen, von Partikel-Partikel-Kollisionsraten, Partikelgeschwindigkeiten und Porositätsverteilungen. Es wird deutlich, dass nur die DPM-Simulationen realitätsnahe Strömungsstrukturen einer Wirbelschicht liefern und die Ergebnisse der Messungen mit einem faseroptischen Gerät bezüglich der Feststoffgeschwindigkeits- und -konzentrationsverteilungen vor allem im düsennahen Bereich sehr exakt wiedergeben. Mit vertikalem Abstand von Anströmboden kommt es durch Blasenwachstum und -koaleszenz zu einer Vergrößerung des relativen Lückenvolumens der Wirbelschicht. Die Eindüsungszone ist nahezu partikelfrei und durch hohe relative Lückenvolumina charakterisiert, während an der Apparatewand die Feststoffkonzentration infolge der Abwärtsbewegung der Partikel und deren Zirkulation relativ groß ist. Es konnte auch gezeigt werden, dass durch Partikeleinsaugung in den Düsenstrahl bzw. die Eindüsungszone und durch die Partikelbeschleunigung der Impuls der Düsenluft mit Abstand von der Düse reduziert wird. Im Randbereich des Eindüsungsgebietes treten daher lokal hohe Partikelkonzentrationen auf. Eine signifikante Erhöhung der Partikelgeschwindigkeiten gibt es allerdings nur im unmittelbaren Düsenstrahlbereich.

Im Hinblick auf Beschichtungs- bzw. Agglomerationsprozesse in Wirbelschichten bedeutet dies, dass die Agglomerationsneigung im Randbereich des Düsenstrahles sowie in Wandnähe ansteigt. Allerdings steht dies im Widerspruch zu den mit dem Dispersionsmodell berechneten Temperatur- und Feuchteverteilungen, die ein konstantes relatives Lückenvolumen in der Wirbelschicht postulieren. Bei simultaner Eindüsung von Düsenluft und Wassertropfen ist die Eindüsungszone wesentlich größer als bei reiner Düsenlufteinbringung. Die eingedüsten Wassertropfen penetrieren demnach auch in Bereiche mit hohen Partikelkonzentrationen, in denen die Düsenluft keinen signifikanten Einfluss hat. Es wurde festgestellt, dass der Eindüsungsgasstrom einen enormen Einfluss auf die Abscheidung von Flüssigkeit und das Beschichten von Wirbelschichtpartikeln hat. Die Untersuchungen dienen der Analyse der optimalen Anzahl und Anordnung der Düsen in flüssigkeitsbedühten Wirbelschicht, um im Sinne der externen Raumkoordinaten eine gleichmäßige Befeuchtung aller Partikel zu garantieren ohne dass es zum Durchbrechen der Wirbelschicht mit nichtabgeschiedenen Sprühtropfen kommt, die dann als neugebildete interne Keime die Populationsbilanz beeinflussen.

Das DPM-Modell kann also genutzt werden, um Informationen über die Interaktionen der diskreten Phasen, z.B. bezüglich der Wachstumszone in der flüssigkeitsbedühten Wirbelschicht, zu erhalten. Diese Informationen können in die größeren Kontinuumsmodelle einfließen und insbesondere für die Entwicklung detaillierter Kinetikmodelle, welche wiederum Eingang in Populationsbilanzen bzw. Transportansätze finden, genutzt werden. Diesbezüglich fanden jedoch noch keine Untersuchungen unter Granulationsbedingungen statt. Außerdem

sollen die Simulationsstudien zukünftig auf einem zylindrischen Gitter bei konstanten Archimedes- und Reynoldszahlen bezüglich des Vergleiches von Rechnung und Experiment durchgeführt werden.

Bei den Beispielprozessen wurden auch die unterschiedlichen Aspekte hinsichtlich der Dimensionalität der Verteilungsfunktionen der *internen Eigenschaftskordinaten* unterschieden:

Für die Sprühgranulation in der Wirbelschicht wurde eine eindimensionale Partikelpopulationsbilanz hinsichtlich der internen Eigenschaftskordinate Partikeldurchmesser für den kontinuierlichen Betrieb mit den entsprechend verschiedener Fahrweisen zu berücksichtigenden Zu- und Abflüssen modelliert. Für diese Größenverteilung kann ein äquivalenter Sauterdurchmesser ermittelt werden, der in Rückkopplung zur kontinuierlichen Phase in die Schichtoberfläche der Stoff- und Energiebilanzen eingeht. Damit ist es möglich, die Partikelgrößenverteilungen des Schicht- und Produktmaterials sowie den Verlauf der Partikeltemperatur, eines Partikelbenetzungsgrades, der Flüssigkeitsfilmtemperatur sowie des Gases in Abhängigkeit von der Zeit zu berechnen. Umgekehrt ist jedoch eine Rückwirkung des Wärme- und Stofftransportes auf die Population noch nicht berücksichtigt (unidirektionale Kopplung). Aufgrund der Annahme der Pfropfenströmung des Gases wird eine eindimensionale Verteilung der Gasfeuchte und -temperatur berechnet. Zahlreiche experimentelle Untersuchungen bestätigen diese für praktische Anwendungen hinreichend genaue Vorgehensweise – sowohl mit Luft als auch mit überhitztem Wasserdampf als Fluidisierungs- und Trocknungsmedium. Für die Kinetik der Granulation wird ein oberflächenproportionaler Ansatz mit einer größenunabhängigen Wachstumsrate postuliert. Auch für die Keimbildung aus Abrieb und nichtabgeschiedenen Sprühtropfen werden einfache Korrelationen vorgeschlagen. Diese kinetischen Ansätze müssten in zukünftigen Arbeiten noch genauer untersucht werden.

Im Rahmen der Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit Professor Kienle vom Institut für Automatisierungstechnik bzw. Max-Planck-Institut erstmalig eine numerische Bifurkationsanalyse für eine kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation mit externer Produktklassierung und Rückführung sowie Zugabe von Keimen durchgeführt. Eine Stabilitätsanalyse von stationären Betriebszuständen hinsichtlich des granulometrischen Verhaltens erfolgte auf der Grundlage des eindimensionalen massenbezogenen Populationsbilanzmodells. Dabei traten in Abhängigkeit des mittleren Durchmessers der Produktaufmahlung autonom periodische Oszillationen auf, die durch die kontrollierte Einstellung von Betriebsparametern bzw. durch die Zugabe von externen Keimen minimiert werden konnten. Aufbauend auf einer modellgestützten Beschreibung sollte es zukünftig möglich sein, sowohl Anfahr- als auch Arbeitspunktregler zu entwickeln, die sowohl die granulometrische Stabilität als auch den pneumatischen und thermodynamischen Betriebsbereich berücksichtigen. Hierzu sind dann vom Blickpunkt der Eigenschaftsverteilung zusätzlich zum Schichtdruckverlust als Messgröße die Größenverteilungen von in-situ in der Granulationskammer und im Produktabzug gemessenen Partikeln denkbar. Zusätzlich zum Fluidisations- und Klassiergasdurchsatz sowie zur Höhe eines Ablaufwehres bei horizontalen, rinnenförmigen Apparaten kommen als mögliche Stellgrößen die

Flüssigkeitseindüsungsrates, des extern zugegebenen Keimstroms und der Keimrückführung in Betracht.

Das eindimensionale Populationsmodell bezüglich der internen Koordinate Partikeldurchmesser wurde auch bei der Entschwefelung von Luft infolge der Reaktion von Schwefeldioxid mit einer Kalziumhydroxid-Suspension in einem halbtrockenen Wirbelschichtverfahren verwendet, wobei zusätzlich zur Granulation eine reaktive Absorption auftrat. Die Berücksichtigung der Durchmesser- und Energiebilanz erfolgte wieder mit unidirektionaler Kopplung zu den Energiebilanzen über den Sauterdurchmesser der zeitlich abhängigen Größenverteilung. Wachstum und Abrieb wurden als oberflächenproportional vorausgesetzt. Für die Gasphase wurde die Masse des Schwefeldioxids und des Wasserdampfes sowie die Energie des Gases bilanziert. Für die Suspension erfolgte eine Berücksichtigung der Massenbilanz der Suspension, des Elementes Schwefel und des Elementes Kalzium sowie die Energiebilanz der Suspension, und an der Gas-Flüssigkeits-Phasengrenze wurde das Gleichgewicht des Wasserdampfes sowie des Schwefeldioxids einbezogen. Es wurden sehr hohe Schwefeldioxidumsätze von bis zu 90 % erreicht, wobei die Messungen zeigen, dass höhere Gasdurchsätze bei gleicher Flüssigkeitsbelastung zu geringeren Schwefeldioxidumsätzen und höheren Austrittstemperaturen führen. Es überlagern sich die Vorgänge zur Ausbildung der Stoffübertragungsfläche mit denen des Stoffübergangs der zu absorbierenden Komponente.

Bei der Analyse der Wirbelschicht-Sprühagglomeration wird deutlich, dass neben Partikelgröße bzw. -volumen zusätzlich die Feuchte eine große Rolle als interne Eigenschaftskoordinate spielt. Daher wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Peglow vom Institut für Verfahrenstechnik die Agglomeration der dispersen Phase nicht isoliert betrachtet, sondern im Rahmen eines heterogenen Wirbelschichtmodells mit aktivem Bypass mit den Wärme- und Stoffübergangsvorgängen zwischen kontinuierlicher und disperser Phase, sowie mit der Trocknung der letzteren verknüpft. Das Sorptionsgleichgewicht des Feststoffes wird dabei als Gleichung einer Sorptionsisotherme ausgedrückt. In dem Populationsbilanzmodell wurden neben der Partikelgröße auch Feuchtegehalt und Enthalpie der partikulären Phase als Eigenschaftskordinaten berücksichtigt. Die Simulation der Populationsbilanzgleichung erfordert auf Grund ihrer mathematischen Struktur in Form einer mehrdimensionalen partiellen Integro-Differentialgleichung einen sehr hohen numerischen Aufwand. Dieser Aufwand steigt exponentiell mit der Anzahl der zu berücksichtigenden Eigenschaften. Durch Anwendung von Rand-Anzahldichtefunktionen wurde der dreidimensionale Eigenschaftsraum in ein System von drei eindimensionalen Zustandsgleichungen überführt und damit das Modell reduziert. Für diese Erweiterung der Eigenschaftskordinaten wurde eine neue diskrete Formulierung der kontinuierlichen Modellgleichungen vorgeschlagen, die erstmalig neben der Vorhersage der extensiven Eigenschaften der dispersen Phase, wie Größe, Enthalpie und Feuchte, auch die Bestimmung der entsprechenden intensiven Zustände, wie Temperatur und Beladung, erlaubt. Zum besseren Verständnis werden ausgewählte Simulationsbeispiele dargelegt und Versuchsergebnisse zur gleichzeitigen Agglomeration und Trocknung präsentiert. Um die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung zu beschreiben, wurde statt des für die Granulation



verwendeten Benetzungsgrades ein größenabhängiger empirischer Agglomerationskern angewendet, der den Feuchteinfluss jedoch nur in einem Vorfaktor enthält. Zukünftige Untersuchungen sollten in Richtung der zweidimensionalen Auflösung des Eigenschaftsraumes der dispersen Phase hinsichtlich Partikelgröße und Feuchte unter Berücksichtigung der bilateralen Kopplung mit der Trocknung gehen, d.h., die Feuchte ist real über die Partikelgröße verteilt, und die Trocknung bzw. der Wärme- und Stofftransport soll auf die Agglomeration zurückwirken. Außerdem bietet das Diskrete-Partikel-Modell perspektivisch die Möglichkeit, durch deterministisch bestimmte Partikel-Partikel- und sogar Partikel-Tropfen-Kollisionsereignisse physikalisch begründete Agglomerationskerne zu generieren. Die Vorarbeiten dazu laufen bereits.

Das Kapitel 3 dieser Arbeit beschäftigt sich mit der rein methodischen Vorgehensweise zur numerischen Lösung von Populationsbilanzen. Die bereits bei der Wirbelschicht-Sprühagglomeration eingesetzte und in Zusammenarbeit mit dem Institut für Analysis und Numerik (Professor Warnecke, M. Sc. Kumar) und Dr. Peglow entwickelte „cell-average“-Technik löst das Problem, dass bei ungleichmäßigem Gitter infolge eines in einer Zelle neuentstandenen Partikels nicht exakt die repräsentative Größe dieser Zelle getroffen wird, was dann eine Inkonsistenz bezüglich der Momente in der Formulierung hervorruft. Das Potential dieser neuen Methode wurde für das jeweils reine Problem von Aggregation, Bruch, Wachstum und Keimbildung aber vor allem für die gleichzeitig ablaufenden Grundmechanismen aufgezeigt. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf den Vergleich mit analytischen Lösungen gelegt. Das reduzierte Modell, das für die Wirbelschicht-Sprühagglomeration verwendet wurde, kann letztlich nicht die komplette zweidimensionale Verteilung der Population erfassen. Daher wurde in der Arbeit auch die Anwendung der „cell average“-Technik für die echte zweidimensionale Populationsbilanz diskutiert: Hierzu wird zunächst der gesamte Eigenschaftsraum der Partikel in kleine Intervalle geteilt. Jedem dieser Intervalle wird ein Punkt zugeordnet, von dem angenommen wird, dass sich alle Partikel innerhalb des Intervalls an diesem Punkt befinden. Die einfachste Wahl ist das Zentrum eines Intervalls. Die Lösung erfolgt in zwei Stufen: Zunächst werden die Mittelwerte der Eigenschaften der neuentstandenen Partikel innerhalb eines Intervalls bestimmt. Anschließend werden diese Mittelwert den vier benachbarten Zentren der angrenzenden Intervalle so zugeordnet, dass die Eigenschaften der Verteilung exakt erhalten bleiben.

Diese Formulierung ermöglicht eine Erweiterung der Methode auch auf höherdimensionale Probleme mit mehr als zwei Eigenschaften. So wird zum Beispiel im dreidimensionalen Fall jeder Entstehungsterm entsprechend der dritten Variable  $z$  erweitert und die Anzahl der Gesamthauptentstehungsterme (jeweilige Dreiersumme) wird dann acht. Da die Formulierung dann jedoch sehr rechenintensiv wird, werden sicherlich andere Reduktionsmethoden oder Monte-Carlo-Methoden bevorzugt. Die Erweiterung der „cell average“-Technik für die zweidimensionale Populationsbilanz für Aggregation basiert auf einer exakten Beschreibung einiger ausgewählter Momente. So wird eine exakte Vorhersage der Gesamtanzahl und der Gesamtmasse jeder Komponente der Population berücksichtigt. Das Schema wird für drei ver-

schiedene Momente konsistent. Die Genauigkeit der numerischen Ergebnisse wird anhand der Gegenüberstellung der Partikelgrößenverteilung und ihrer Momente für ein Testproblem bezüglich der Aggregation von monodispersen Partikeln, die zur Hälfte aus einer unterschiedlichen Zusammensetzung bestehen, gezeigt. Dabei werden verschiedene Aggregationskerne betrachtet.

Wie schon diskutiert hängt die interne Keimbildung in der Wirbelschicht maßgeblich vom Abrieb und vom Bruch von Partikeln ab. Zudem existiert das Problem des Bruches von Partikeln ganz allgemein bei Herstellung, Transport und Handhabung von Granulaten. Es war demnach ein wichtiges Forschungsziel der letzten Jahre, in Zusammenarbeit mit Professor Tomas und Dr. Antonyuk vom Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik eine umfassende *Untersuchung des Deformations- und Bruchverhaltens kugelförmiger Granulate bei Druck- und Stoßbeanspruchung* durchzuführen, um das mechanische Verhalten von elastischen, elastisch-plastischen und plastischen Granulaten physikalisch zu beschreiben und damit die Bruchmechanismen aufzuklären.

Zur praktischen Überprüfung wurden Druckversuche, Stoßversuche mit einer Luftkanone sowie Fallversuche von Partikeln durchgeführt. Der Nutzen der Experimente ist unter dem Aspekt der eigenschaftsverteilten Systeme darin zu sehen, dass am Einzelpartikeln im Labormaßstab z.B. Bruchwahrscheinlichkeitsverteilungen von Partikeln ermittelt werden können, die als physikalisch begründete Kinetikfunktionen für die Quellen- und Senkenterme von Populationsbilanzen zur Untersuchung von Bruchvorgängen in trockenen Wirbelschichten aber auch in feuchten Wirbelschichten zur Vergasung, Verbrennung, chemischen Reaktionsführung sowie zur Trocknung feuchter körniger Güter bzw. zur Granulation und Agglomeration genutzt werden können. Die Bruchstückgrößenverteilung liefert die Bruchfunktion, d.h. die Auswahlfunktion in welche Klassen sich die Partikeln nach dem Bruch aufteilen. Diese kann dann in Wirbelschichtexperimenten am Partikelkollektiv bestimmt werden.

Wissenschaftliche Ziele sind die Modellierung der wesentlichen Prozess- und Zielgrößen bei quasistatischer, dynamischer und zyklischer Beanspruchung, wie z.B. typische Druckkraft-Weg-Kurven, mechanische Kennwerte, räumliche Spannungsverteilungen, Beanspruchungsenergien, Stoßkraft-Zeit-Kurven, Energiedissipationen, Bruchmuster, Bruchwahrscheinlichkeiten sowie Bruchstückgrößenverteilungen. Besonderer Wert wird auf den wechselseitigen Zusammenhang (Mikro-Makroübergang) zwischen den mikromechanischen Partikelmodellen (Diskrete-Elemente-Modelle, DEM), den analytisch auswertbaren Kontinuumsmodellen, den numerischen Kontinuumsmodellen (Finite-Elemente-Modelle, FEM) und der experimentellen Überprüfung mittels Druck-, Stoß- und Fallversuchen gelegt. Sehr interessant ist die Erkenntnis der Modellrechnung eines ungedämpften und eines nichtlinear gedämpften Schwingelementes, das sich sowohl die Stoßkraft-Zeit-Verläufe als auch die Zeit-Verläufe der Kontaktdeformation, der Geschwindigkeit und der kinetischen Energie beim Aufprall/Rückprall einer Granulatkugel (ohne Bruchereignisse) auf eine steife Platte doch erheblich unterscheiden. Die Konsequenzen auf die Auswahl der Zeitschritte für die expliziten numerischen Integrationen

innerhalb der DEM werden davon abgeleitet, und die mathematischen Grundlagen der Bilanzen der Kräfte- und Momenten der jeweiligen diskreten Elemente der DE-Methode und deren Algorithmen werden erläutert.

Für die experimentell unter Normalbelastung durchgeführten Einzelkorndruck-, Stoß- und Fallversuche wurden drei industrielle Granulate ausgewählt, um das Materialverhalten von elastisch bis plastisch zu variieren. Dadurch wurden wichtige mechanische Stoffeigenschaften der Granulate, wie Elastizitätsmodul, Kontaktsteifigkeit, Fließgrenze, Bruchkraft und Festigkeit, Bruch- und Zerkleinerungsenergien sowie Stoßzahl, ermittelt. Es wird gezeigt, wie das Bruchverhalten von der Mikro- und Makrostruktur der Granulate abhängt. Die Bruchwahrscheinlichkeit wurde mit einer modifizierten Weibull-Verteilung beschrieben und mit anderen Verteilungsfunktionen verglichen.

Es werden die dem Stand der Zerkleinerungswissenschaft (gewünschte Brüche) entsprechenden Zielgrößen zur Beschreibung der Beanspruchungen und des Bruchergebnisses von Granulaten (unerwünschte Brüche) herangezogen, wie z.B. Arbeitsbedarf, massebezogene Beanspruchungsenergie (Energieabsorption), energieabhängige Bruchwahrscheinlichkeit (Bruchanteil), Bruchmuster und der daraus resultierenden Bruchfunktion (Bruchstückgrößenverteilung). Die Makro- und Mikro-eigenschaften der Granulate, die für die DEM-Simulationen der Druck- und Stoßbeanspruchungen benötigt werden, werden gegenübergestellt. Davon ausgehend werden diese mechanischen Materialeigenschaften im Kontext mikroskopischer und makroskopischer Stoffgesetze als Element- und Systemeigenschaften (der Primärpartikel, deren Kontakte und Bindungen sowie der Granulate) betrachtet, d.h., die jeweiligen Grenzeigenschaften elastisches Verhalten, elastisch-plastisches bis ideal plastisches Verhalten sowie elastisch-viskoplastisches Verhalten werden auf ihre Wirkung hinsichtlich der Riß- und Bruchmuster diskutiert. Anhand dessen werden die beiden mathematischen Methoden mit Hilfe der Experimente überprüft und kalibriert. Außerdem wurden die zeitlichen Entwicklungen der Netzwerke der Normal- und Scherkräfte, der Biegemomente in den Festkörperbrücken sowie der Geschwindigkeiten der jeweiligen Primärpartikel dargestellt, womit der jeweilige Rißfortschritt visualisiert werden konnte.

Bei den Experimenten wurden die Einflüsse der Granulatgröße und Beanspruchungsgeschwindigkeit untersucht. Bezüglich des Bruchverhaltens feuchter Granulate wurden erste Messungen bei unterschiedlichen Partikelfeuchten durchgeführt, was im Rahmen der Populationsbilanz hinsichtlich der Festigkeit die interne Koordinate Feuchte zusätzlich beschreibt. Außerdem wurden das Deformationsverhalten und die Ermüdungsmechanismen der Granulate bei der zyklischen Druckbeanspruchung beschrieben, was für Wirbelschichten mit zahlreichen Partikel-Partikel bzw. Partikel-Wand-Stoßereignissen sehr interessant ist.

Die physikalisch begründete Modellierung des Deformations- und Bruchverhaltens erfolgte in der Arbeit mit zwei Methoden. Zuerst wurde der gerade Stoß der Versuchsgranulate als homogene Kugel mit einem nichtlinearen viskoelastischen Kontaktmodell berechnet. Dann wur-

de das 2D-Diskrete-Elemente-Modell eines experimentell untersuchten Aufbaugranulates entwickelt. Das DEM-Modell und die Mikroeingenschaften der Granulate wurden mit Hilfe von experimentellen Kraft-Weg-Kurven kalibriert. Als Ergebnisse der DEM-Simulationen der Druck- und Stoßversuche ergaben sich die Bruchkräfte, Verteilungen der inneren Spannungen, Kräfte und Biegemomente innerhalb der Granulate bei der Beanspruchung. Damit wurden tiefere Einblicke in die Ursachen und die komplexe Dynamik der Bruchphänomene von Granulaten erhalten. Diskutiert wird die förderliche Wirkung bruceinleitender Fehl- oder Schwachstellen, wie z.B. der Phasengrenzflächen zwischen den Primärpartikeln, Mikro-, Meso- und Makroporen sowie Anrisse, die in der Realität bei der Granulatherstellung entstehen. Davon ausgehend wird für die Granulate ein völlig neuer Modellansatz eingeführt. Statt Poren oder Mikrorisse mit einer sie umgebenden kontinuierlichen Werkstoffmatrix werden nunmehr diskrete, miteinander verbundene Partikel als die kleinsten Strukturelemente betrachtet. Deren individuelle Dynamik wird mittels Diskrete-Elemente-Methode (DEM) zeitschrittgesteuert in einem makroskopischen Beanspruchungsraum numerisch verfolgt.

Wiederum die Verhältnisse in Wirbelschichten betrachtend, kann festgestellt werden, dass bei Eindüsung in eine Wirbelschicht die Schichthöhe mit steigender Flüssigkeitsbelastung sinkt. Eine physikalische Ursache ist die damit verursachte Reduzierung der Stoßzahl. Perspektivisch sollen daher die ermittelten Stosszahlen in das von der Gruppe um Professor Kuipers entwickelte Diskrete-Partikel-Modell für dichte Gas-Feststoff-Strömungen implementiert werden, um detaillierte Fluid-Partikel- und Partikel-Partikel-Wechselwirkungen trockener und feuchter Wirbelschichten vergleichend zu simulieren, aber auch experimentell durch Druckpulsations- und PIV-Messungen nachzuweisen. Dazu sollen zusätzlich zum geraden Stoß (normale Kräfte) auch der schiefe Stoß (tangente Kräfte) untersucht werden. Auch eine dreidimensionale Simulation mit dem DE-Modell steht noch aus.

Neben der Einbringung von Lösungsmitteln oder flüssiger Reaktanden kann auch eine Einbringung gasförmiger Reaktanden in Wirbelschichten interessant sein. Im Rahmen eines DFG-Forschungsthemas (FKZ: MO 692/3-2, HE 4526/1-3) wurde daher die *Nutzung von in blasenbildenden Katalysator-Wirbelschichten eingetauchten Membranen zur partiellen von Ethan* experimentell und theoretisch untersucht, wobei Sauerstoff kontinuierlich über vertikal eingetauchte inerte poröse Sintermetallrohre in eine Wirbelschicht dosiert wurde und sich somit örtlich verteilte (Wirbelschichtmembranreaktor, WSMR). Dies wurde mit der Zugabe des Sauerstoff über den Anströmboden (co-feed) verglichen (Wirbelschichtreaktor, WSR). Die Untersuchungen wurden an partikulären Vanadiumoxid-Katalysatoren durchgeführt.

Der Aspekt der Eigenschaftsverteilung ist hauptsächlich durch die Temperatur- und Konzentrationsgradienten der Gas- und Feststoffphase berücksichtigt. Die Eigenschaftsverteilung ist demnach durch die externe Raumkoordinate aufgeprägt. Da bei der Reaktionsführung in der Wirbelschicht auch ungewünschter Partikelabrieb entsteht, kommt es zusätzlich zu einer Veränderung der internen Eigenschaftskoordinate Partikeldurchmesser und damit der Partikelgrö-

ßenverteilung. Um diesen Effekt zu unterdrücken, wurden relativ monodisperse Katalysatorpartikel verwendet

Die verschiedenen Dosierstrategien wurden bei Variation der Prozessparameter Temperatur, Sauerstoffkonzentration, Sekundär- zu Primärgasstrom-Verhältnis sowie Gasgeschwindigkeit und damit Kontaktzeit untersucht. Es zeigt sich, dass die Aufteilung der Reaktandenströme im WSMR einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktorleistung hat.

Zielstellung war es, bei hohen Selektivitäten und Ausbeuten an Ethylen hohe Umsätze an Ethan zu erzielen. Durch die Sauerstoffverteilung in der Schicht über die Membranen wurden Konzentrations- und Verweilzeitprofile realisiert, die aufgrund der niedrigeren lokalen Sauerstoffkonzentration zu einer wesentlichen Steigerung der Ethylenselektivität und -ausbeute gegenüber dem konventionellen Wirbelschichtreaktor mit co-feed-Dosierung geführt haben. Eine noch bessere Sauerstoffverteilung wurde erreicht, wenn vier Membranen gleichzeitig in die Wirbelschicht getaucht wurden. Das Wirbelschicht-Membranreaktor-Konzept erwies sich auch bei einem Vergleich mit dem Festbettreaktor und einem Festbettmembranreaktor hinsichtlich des Selektivitäts- und Ausbeuteniveaus überlegen. Die Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffkonzentration zeigte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe des stöchiometrischen Verhältnisses der oxydativen Dehydrierung von Ethan stark sauerstofflimitiert ist. Die über einen weiten Bereich niedrigeren Umsatzwerte im WSMR verdeutlichen, dass hohe Umsätze bei der verteilten Dosierung durch Einstellen höherer Sauerstoffkonzentrationen bzw. höherer Ethan-Verhältnisse als im Wirbelschichtreaktor erzielt werden können.

Unter sauerstoffreichen Bedingungen erreicht der Umsatz im WSMR jedoch ein höheres Niveau als im WSR, was durch die etwas niedrigere mittlere Verweilzeit der Ethanmoleküle und den geringeren Stofftransport aufgrund des größeren Blasenphasenanteils im WSR begründet ist. Eine andere Alternative die niedrigeren Umsätze im WSMR-Membranreaktor zu steigern ist es, einen Teil der Sauerstoffmenge am Reaktoreintritt zuzuführen. Die kombinierte Dosierstrategie zeigte eine signifikante Steigerung des Umsatzes gegenüber dem WSMR, wenn bis zu 50 % der Sauerstoffmenge mit dem Primärgas eintritt. Gleichzeitig wurde aufgrund der Selektivitätsabnahme in diesem Fall mit dieser Dosierstrategie keine wesentliche Verbesserung des Reaktorpotentials gegenüber dem WSMR, wo die Edukte getrennt voneinander zugeführt werden, erzielt. Dieses Konzept kann aber zum Entgegenwirken einer bei einer niedrigen Sauerstoffkonzentration eventuell auftretenden Katalysatorverkokung von wichtiger Bedeutung sein.

In Weiterführung der oben genannten Forschung soll in einem bewilligten DFG-Projekt (FKZ: HE 4526/3-1) untersucht werden, wie sich der Einfluss der Membranen sowie die Zugabe bzw. Abfuhr des Gases auf die axiale Blasengröße, die lokale Feststoffkonzentrationsverteilung und den Wärmeübergang Membranrohre-Wirbelschicht auswirkt. Die Dosierstrategie spielt dabei nach wie vor die entscheidende Rolle.

## 1 Einleitung

Die Feststoffverfahrenstechnik im Allgemeinen beschäftigt sich mit der Herstellung und der Weiterverarbeitung von partikelförmigen Produkten, wobei bereits 60 % aller Produkte in der chemischen Industrie in Form von Partikeln (z.B. Adsorbentien, Katalysatoren, Düngemittel, Waschmittel) hergestellt werden [223]. Die wirtschaftliche Bedeutung disperser Feststoffsyste-  
me wird weiter zunehmen, da der Trend in den hochentwickelten Industrieländern von den Massenprodukten hin zu maßgeschneiderten Spezialprodukten geht.

Die Qualität der Produkte wird durch die Eigenschaften der Partikel wie Größe, Form, Oberfläche, Porosität, stoffliche bzw. strukturelle Zusammensetzung oder Festigkeit bestimmt. Während in der Vergangenheit die Einhaltung bestimmter Mittel- oder Grenzwerte der Partikeleigenschaften oft ausreichend war, gilt es zukünftig, Produktionsprozesse zu entwerfen, in denen Partikel mit gewünschten Eigenschaftsverteilungen zielgerichtet hergestellt werden können. So können optische Materialien oder Katalysatorpartikel ihre optimale Wirkung nur in einer engen Größenverteilung entfalten, während Tabletten aus granulierten Primärpartikeln bestehen, die für günstige Verpressungseigenschaften in der Regel eine breitere Partikelgrößenverteilung aufweisen müssen. Auch das Auflösungsvermögen von Instantprodukten, wie z.B. von löslichem Kaffee, wird von der Größe und Struktur der Partikel bestimmt. Nichtzuletzt ist die Herstellung und Modifizierung von Nanopartikeln von definierten Partikeleigenschaften abhängig.

Eine mathematische Formulierung des Zustandes dieser sogenannten *eigenschaftsverteilten Systeme* [50] kann durch Verteilungen als Funktion von *Eigenschaftskordinaten* beschrieben werden. Wenn z.B. die Partikelgröße  $x$  die verteilte Eigenschaft darstellt, dann kann die Verteilung mit  $n(t, x)$  angegeben werden, wobei die Partikelanzahl pro Einheitsvolumen (oder andere Bezugsgrößen) entsprechend der Größe im Bereich  $(x, x + dx)$  mit  $n(t, x) dx$  definiert ist. Somit ist unter Verwendung der integrierbaren Variable  $\varepsilon$  die Gesamtanzahl der Partikel, die kleiner als die Größe  $x$  ist, berechenbar

$$N = \int_0^x n(t, \varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

Hulburt und Katz [82] haben diskutiert, dass diese Methode für Partikel mit mehreren Eigenschaftskordinaten erweitert werden kann. In der Regel sind diese Systeme zusätzlich über Orts- bzw. Raumkordinaten verteilt. Zur Unterscheidung dieser beiden Typen von Koordinaten werden die Eigenschaftskordinaten häufig auch als *interne Koordinaten* und die Ortskordinaten als *externe Koordinaten* bezeichnet. Dabei werden die internen Koordinaten durch einen Vektor  $\mathbf{x}_e$  und die externen Koordinaten durch einen Vektor  $\mathbf{x}_i$  mit einem Gesamtkoordinatenraum (bzw. Phasenraum)  $\mathbf{x} = (\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_e)$  beschrieben.

Es lassen sich somit sogenannte *Populationsbilanzen* als Erhaltungsgleichungen für die Verteilungsdichtefunktion einer Partikelpopulation bezüglich Zeit und Ort formulieren, die zusammen mit den Erhaltungsgleichungen der kontinuierlichen Phase das Prozessmodell eines *gekoppelten eigenschaftsverteilten Systems* darstellen und *Keimbildung*, *Wachstum*, *Zerteilung (Bruch)* und *Vereinigung (Aggregation)* als Grundmechanismen enthalten [38], [109], [112], [158]-[160]. Keimbildung und Wachstum sind Mechanismen, bei denen ein Austausch von Masse zwischen den Partikeln und der umgebenden kontinuierlichen Phase stattfindet. Hingegen wird bei der Vereinigung und Zerteilung von Partikeln keine Masse mit der kontinuierlichen Phase ausgetauscht. Für alle vier Mechanismen stellt die Übertragung von Energie und Impuls zwischen den Phasen bzw. den Individuen einen weiteren wesentlichen Einflussfaktor dar. Das Verhalten der Partikelpopulation und seiner Umgebung ist demnach mit den zugrunde liegenden mikroskopischen Interaktionen und Kinetiken der Einzelpartikel gekoppelt.

Das Spektrum der eigenschaftsverteilten verfahrenstechnischen Prozesse, die sich durch ein derartiges partielles Integro-Differentialgleichungen beschreiben lassen, ist groß. Es umfasst u.a. Zerkleinerungs-, Kristallisations-, Partikelfällungs- [30], [180], Emulgier-, Granulations-, Agglomerations-, Polymerisations-, Aerosol- bzw. Flammenbildungs- [226] und Blasensäulenprozesse. Je nach Typ des betrachteten Prozesses treten die Individuen der Population als kristalline oder amorphe Partikel, Tropfen, Agglomerate/Granulate oder Gasblasen auf. Erstmals wurden Populationsbilanzen vor mehr als 80 Jahren zur Beschreibung von Koagulationsprozessen in kolloidalen Lösungen infolge Brown'scher Bewegung publiziert [190]. Die Anwendung und Entwicklung der Forschungen zur Populationsbilanzmodellierung von verfahrenstechnischen Prozessen startete erst in den 60er Jahren [82], [98], [167]. Seit dieser Zeit wurden populationsdynamische Modelle für eine Reihe ausgewählter Prozesse weiterentwickelt [164].

Für ein kleines Raumvolumen, das interne und externe Koordinaten beinhaltet, ist die Änderungsrate der Anzahldichte von der Divergenz in dem Partikelfluss und den Quelle- und Senketermen (bezeichnet als Geburts- und Todesraten bzw. Entstehungs- und Schwundraten,  $B$  und  $D$ ) bestimmt. Der Fluss ist das lokale Produkt aus Geschwindigkeit  $\mathbf{V}$  und Anzahldichte, mit

$$\mathbf{V} = d\mathbf{x}/dt \quad (2)$$

Somit beschreiben die Geschwindigkeitskomponenten bezüglich der externen Koordinaten die herkömmlichen konvektiven Strömungsgeschwindigkeiten, während jene, die sich auf die internen Koordinaten beziehen, zum Beispiel die Änderungsrate der Größe oder des Feuchtegehaltes der Partikel als Wachstumsrate charakterisieren. Die Populationsbilanzgleichung lautet dann

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}n) = B(t, \mathbf{x}) - D(t, \mathbf{x}) \quad (3)$$

Die Entstehungs- und Schwundraten pro Einheitsvolumen des Phasenraumes treten durch diskrete Ereignisse an willkürlichen Orten im Phasenraum auf und beinhalten die Zugabe oder den Verlust von Partikeln. Beispiele dafür sind die (a) Zerteilungs- bzw. Bruchprozesse, die in einem Schwundereignis sowie in zwei oder mehreren Entstehungsereignissen resultieren, die (b) Vereinigungs- bzw. Aggregationsprozesse, die zu einem Entstehungsereignis sowie zu zwei oder mehreren Schwundereignissen führen und die (c) Keimbildungsprozesse, die nur durch ein Entstehungsereignis determiniert sind. Die Entstehungs- und Schwundraten sowie die Austauschterme in den Bilanzen der kontinuierlichen Phase enthalten gewöhnlich Integrale und führen daher zu einer Populationsbilanzgleichung, deren Lösung numerische Techniken erforderlich macht. Dies soll unter anderem Gegenstand dieser Arbeit sein.

Die Komplexität des Systems spiegelt sich auch darin wieder, dass die Anzahl der internen Koordinaten – im Unterschied zur den Ortskoordinaten – nicht auf maximal drei beschränkt ist und zum anderen auch mehrere miteinander gekoppelte bzw. konkurrierende Partikelpopulationen auftreten können. Hinzu kommt die schon erläuterte Abhängigkeit der Populationsbilanzen über die kinetischen Funktionen für Wachstum, Vereinigung und Zerteilung von den Zustandsgrößen der kontinuierlichen Phase. Umgekehrt ist es auch möglich, dass die Bilanzgleichungen der kontinuierlichen Phase in die Lösungen der Populationsbilanzen, d.h. in die Verteilungen, einfließen und somit rückgekoppelt sind.

Die rechenzeitintensive Lösung von Populationsbilanzen war die Ursache, warum diese Bilanzen verglichen mit den klassischen Bilanzgleichungen für homogene kontinuierliche Phasen in der Verfahrenstechnik nur vereinzelt eingesetzt wurden [165]. Ein weiterer Grund für das zögerliche Aufgreifen der Populationsbilanzen ist in der Tatsache zu sehen, dass der Fokus der stoffwandelnden Industrie bis in die Mitte der 80er Jahre sehr stark im Bereich der fluiden Produkte lag. Mit der zunehmenden Ausrichtung der industriellen Aktivitäten auf disperse Produkte ist aber nunmehr seitens der Anwendung ein wachsender Bedarf entstanden, eigenschaftsverteilte Prozesse unter Nutzung von Populationsbilanzmodellen zu gestalten und zu beherrschen [29].

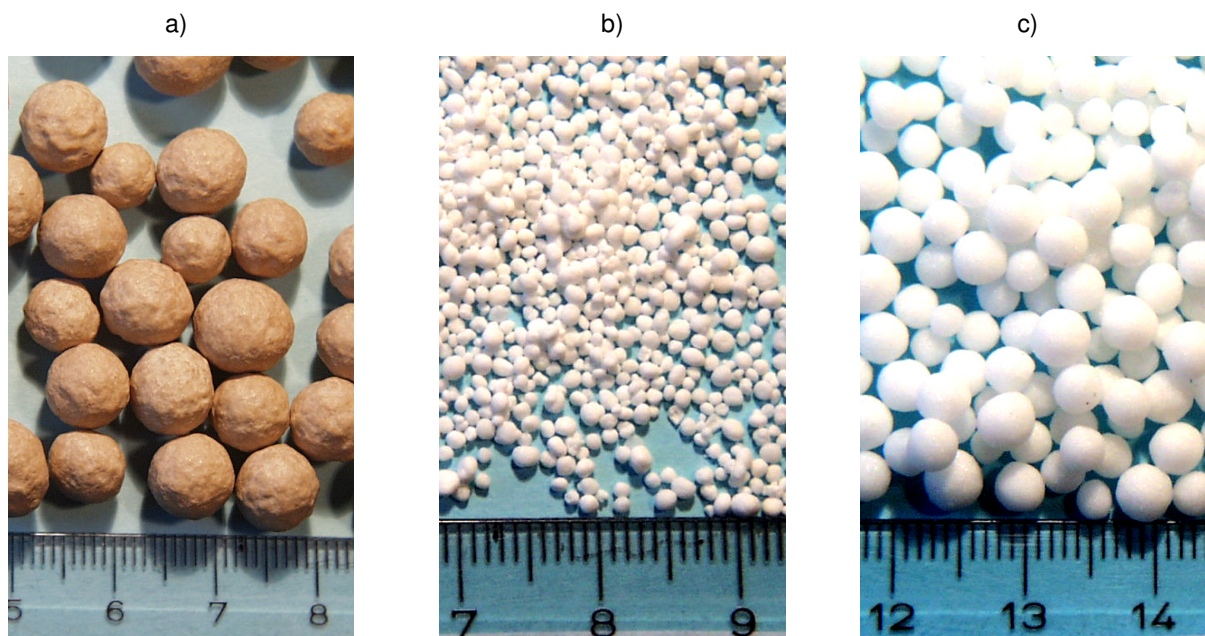
Dementsprechend werden in der vorliegenden Arbeit aktuelle Beispiele anhand der Trocknung angangsfeuchter Partikeln in Wirbelschichten, der Herstellung bzw. Formulierung von Partikeln aus der Flüssigphase durch Granulation und Agglomeration, der Bruch- und Deformationsdynamik von Partikeln sowie einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion an einem partikulären Katalysator in einer Wirbelschicht diskutiert. Dabei spielen die Aspekte der Kinetiken des Wärme- und Stoffüberganges, des Wachstums sowie der Bruch- und Deformationsmechanismen der Partikel, der Lösung der Populationsbilanzen, der Strömungsfelder sowie der Temperatur- und Feuchteverteilungen entlang der Ortskoordinaten und die Möglichkeit der Nutzung von Diskrete-Elemente-Methoden für die Beschreibung von eigenschaftsverteilten Partikelsystemen die zentrale Rolle.



## 2 Partikelbildungsprozesse in Wirbelschichten

Für eine Vielzahl von Feststoffprodukten ist die Überführung vom flüssigen in den festen Zustand der letzte Produktionsschritt. Dabei spielen die durch die Formulierung erzeugten Eigenschaften, wie Staubfreiheit, Fließfähigkeit und Partikelgrößenverteilung, zunehmend eine wichtige Rolle. Sind die Eigenschaften nicht im Zusammenhang mit dem Wechsel des Aggregatzustandes direkt zu erzielen, müssen mitunter aufwendige Verfahren zur Formgebung nachgeschaltet werden. Eine Alternative zu den klassischen Verfahren der Feststoffherzeugung aus Flüssigkeiten (Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Schmelzen), wie Kristallisation, Sprühkühlung oder insbesondere Sprühtrocknung, stellt die Wirbelschicht-Sprühgranulation dar.

Der Vorteil der Wirbelschicht-Sprühgranulation gegenüber den genannten Verfahren ist die Möglichkeit der Kopplung von Trocknung, Formgebung bzw. Feststoffherzeugung, Homogenisierung sowie Klassierung bei intensiven Wärme-, Stoff- und Impulstransportverhältnissen in einem Verfahren bzw. in einem Apparat, der bei gleichem oder höherem Durchsatz wesentlich kleiner dimensioniert ist und in einem im Vergleich dazu wesentlich erweiterten Rahmen hinsichtlich der Formulierung – auch in Bezug zur Möglichkeit der simultanen Integrierung physikalischer, chemischer, thermischer sowie biologischer Stoffwandlungsprozesse.



Granulation aus der Suspension

Granulation aus der Lösung

Granulation aus der Schmelze

Bild 1: Beispiele für an der Universität Magdeburg granulierte Wirbelschichtprodukte: a) Sonnenblumenprotein, b) Pottasche -  $K_2CO_3$ , c) Harnstoff -  $CH_4N_2O$ .

Die Produkte dieser Technologie werden beispielsweise als partikuläre Katalysatoren oder Adsorbentien, Abwassergranulate sowie Granulate organischer Säuren bzw. organischer oder

anorganischer Salze, Mineralien, Farbstoffe, Vitamine, Aminosäuren, Aromen, mehrfach ungesättigte Fettsäuren, Probiotika, Proteine, Zucker und -derivate, Stärke, Hefe, Gluten, Harnstoff, biologisch aktive Pflanzenschutzmittel (Pestizide), Düngemittel, Waschmittel, Gerbstoffe, Pharmazeutika, Nahrungsmittel- oder Tierfuttergranulate in der chemischen und pharmazeutischen Industrie, in der Abfallentsorgung und Landwirtschaft, aber auch in ganz besonderem Maße in der Lebens- und Nahrungsmittelindustrie eingesetzt (Bild 1 - Bild 3). In [150] sind zahlreiche an der Universität Magdeburg hergestellte Wirbelschichtprodukte mit ihren charakteristischen Eigenschaften, wie Partikelgröße sowie Feststoff- und Schüttdichte, aufgeführt. Außerdem sind die verwendeten Apparatekonfigurationen und Prozessparameter beschrieben.

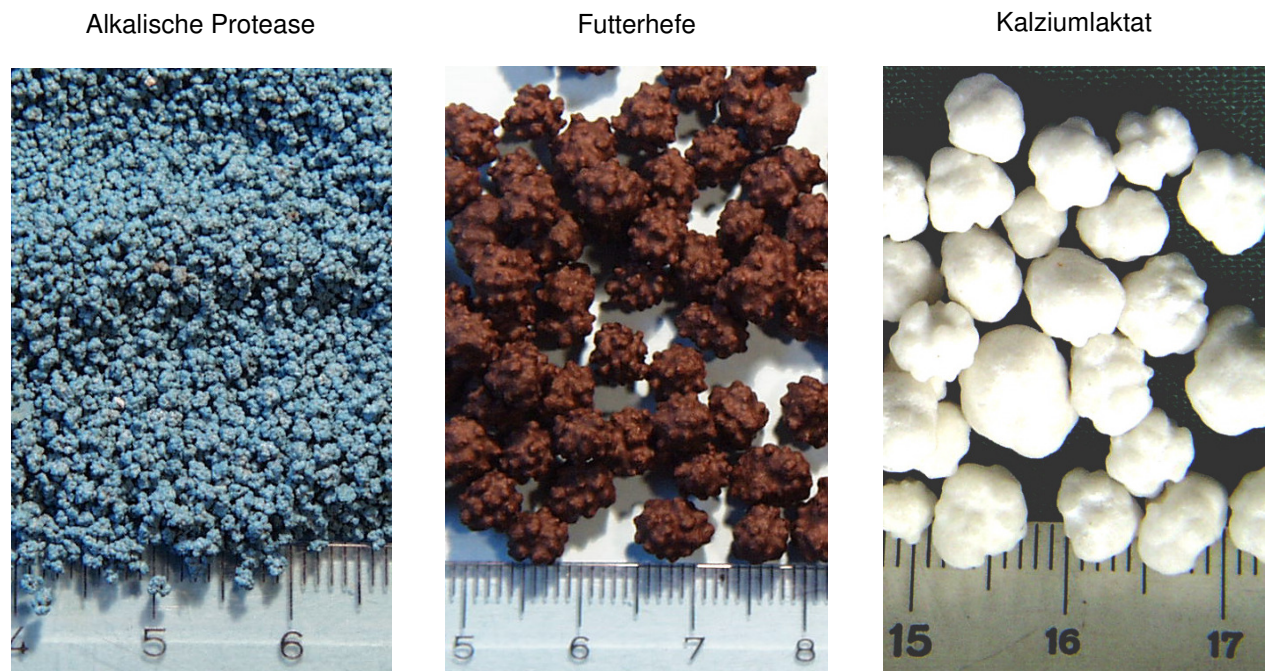


Bild 2: Beispiele für an der Universität Magdeburg agglomerierte Wirbelschichtprodukte.

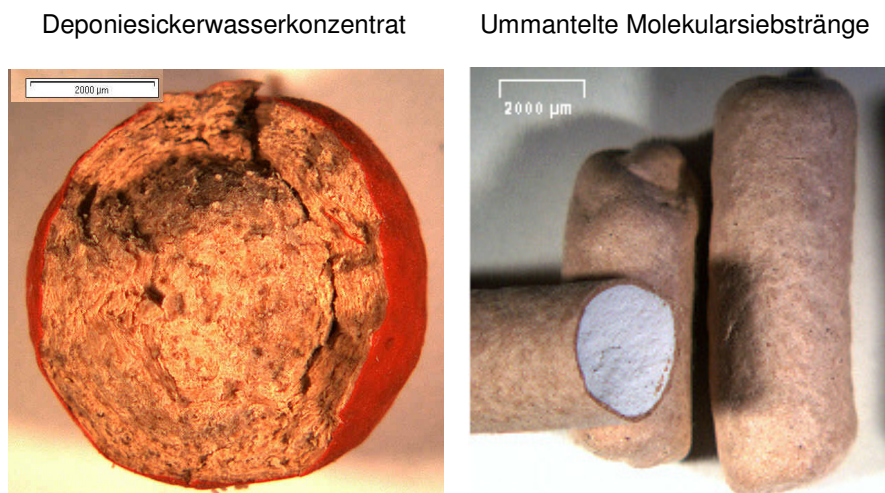


Bild 3: Beispiele für an der Universität Magdeburg beschichtete Wirbelschichtprodukte.

Im Vergleich zu Sprühtrocknern entstehen die Feststoffpartikel nicht unmittelbar aus getrockneten Sprühtropfen, sondern die mit Einstoff- oder Mehrstoffdüsen verdünnte Flüssigkeit scheidet sich auf den Partikeln als flüssiger Film oder als Tropfen mit punktuellen Feuchtezentren ab, das Lösungsmittel verdunstet (bei Schmelzen erfolgt Erstarrung) in das heiße, ungesättigte Fluidisiergas, und der zurückbleibende Feststoff wächst schalenartig in Schichten („layering“) auf die Partikeloberfläche auf. In diesem Zusammenhang spricht man von *Granulation*. Bei der *Agglomeration* hingegen werden aus feindispersen Ausgangsmaterialien zusammengesetzte Partikel gebildet, welche günstige Produkteigenschaften, wie z.B. leichte Dosier- und Handhabbarkeit, kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen, Redispergierbarkeit und Staubfreiheit aufweisen. Wird eine relativ dünne, aus Fremdstoff bestehende Schicht aufgebracht, so spricht man von Ummantelung („*Coating*“). Selbst Mikroorganismen (Bakterienstämme, Enzyme) können mit dieser Technik effizient, bei hoher Viabilität, verkapselt werden. Im Lebensmittel- und Nutrazeutikabereich zieht man selbstverständlich natürliche Hüllmaterialien, wie Lipide (Schmelzen), Schellack, Stärkederivate, Chitosan etc., vor.

In Bild 4 sind die Teilprozesse der Wirbelschicht-Sprühgranulation schematisch dargestellt.

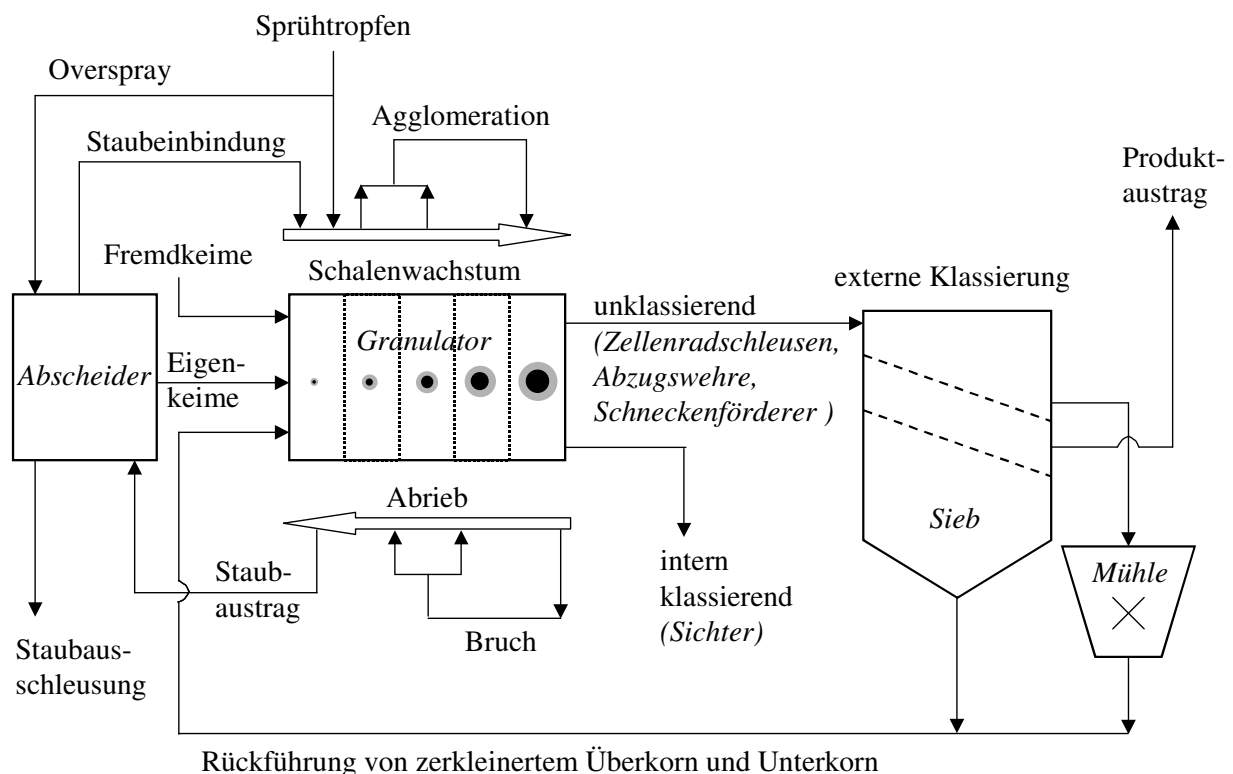


Bild 4: Verschaltung der Teilprozesse der kontinuierlichen Wirbelschicht-Sprühgranulation.

Den Wachstumsprozessen wirken der Abrieb an den Partikeloberflächen und der interne Bruch der Partikel entgegen. Das somit ständig neu produzierte Feingut sowie der nicht auf den Partikeln abgeschiedene und daher sprühtrocknete Anteil der eingedüsten Tropfen („Overspray“) werden in nachgeschalteten Entstaubungsanlagen (Zyklon, Filter) von der Abluft



getrennt und in der Regel als disperse *Eigenkeime* in die Wirbelschicht zurückgeführt, wobei ein Teil des Staubes wieder an der Oberfläche bereits existierender Granulate eingebunden bzw. agglomeriert wird und somit zum Wachstum beiträgt. Die Granulate werden im kontinuierlichen Betrieb permanent intern klassierend (Sichterrohr, Zick-Zack-Sichter) mit einer engen Partikelgrößenverteilung oder unklassierend (Zellenradschleusen, Abzugswehre, Schneckenförderer) ausgetragen. Im letzteren Fall können die Partikel auch extern durch ein Sieb in Überkorn, Unterkorn und Produkt aufgeteilt werden. Das Überkorn wird gemahlen und zusammen mit dem Unterkorn als neue Keime bzw. eingebundener Staub der Wirbelschicht zurückgeführt. Die Mahlung des Überkorns, d.h. der externe Bruch, hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität des Prozesses (Kapitel 2.2).

Zur erfolgreichen Gestaltung der entsprechenden partikelbildenden Prozesse sind Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Betriebsparametern bzw. Stoffwerten und Produkteigenschaften erforderlich. Diese Aspekte sollen nachfolgend betrachtet werden.

## 2.1 Granulatwachstum und Benetzungsgrad bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation

Übersichtsarbeiten zur Wirbelschicht-Sprühgranulation bestätigen, dass bezüglich der Mechanismen des Wachstums, der Keimbildung und der Keimeinbindung bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation keine allgemeingültigen Ansätze in der mikroskopischen Ebene begründeten, aber auch Stoff-, Prozess- und Apparateinflüsse berücksichtigenden Ansätze existieren [19], [92], [208], [209].

Die Granulationskinetik wird häufig nur mittels empirischer Potenz- bzw. Arrhenius-Ansätze beschrieben [174], und auch das in [91] unter Nutzung der Deformations- und Sättigungseigenschaften der Partikel vorgeschlagene Nomogramm zur Abschätzung von gleichmäßigem (linear mit der Zeit abhängigem), induziertem (verzögertem) und schnellem („rapid“) Wachstum besitzt ausschließlich beschreibenden Charakter und ist streng genommen nur für die Modellierung der Agglomeration von Primärpartikeln geeignet. Es ist mit diesem Ansatz nicht möglich, das Wachstumsverhalten allgemeingültig in Kombination mit Partikelgrößenverteilungen zu formulieren. Aussagen zum Trocknungsverhalten fehlen gänzlich, obwohl die thermischen Effekte eine entscheidende Rolle spielen. Auf der einen Seite resultiert eine hohe Eintrittstemperatur bei wässrigen Lösungen oder Suspensionen in einer vergrößerten Trocknungs- bzw. Verdampfungsrate und damit theoretisch in einer Erhöhung der pro Zeiteinheit eingebrachten Feststoffmasse. Andererseits wurde bei hohen Temperaturen ein geringerer Gehalt an effektiv eingebrachtem Binder beobachtet [177]. Begründungen hierzu sind allerdings nicht zu finden.

Während bei Agglomerationsprozessen in Wirbelschichten hinsichtlich der Populationsbilanz die Kerne des Integrals eine Rolle spielen (Kapitel 2.4), ist die Granulation durch die Konvek-

tionsterme der dispersen Phase charakterisiert. Diesbezüglich wird in [154] aufgrund steigenden Abriebs eine geringere Wachstumsrate für große Partikel festgestellt. Der gleiche Effekt größerer Wachstumsraten bei kleinen Primärpartikelgrößen wird in neueren Arbeiten [63] bestätigt, und aufgrund der Haftkräfte zwischen den Partikeln und der damit verbundenen Agglomeratentstehung begründet. Hierin liegt ein Grundproblem, denn bei reinem Schichtwachstum durch Granulation wird häufig der gegensätzliche Trend beschrieben. So werden in [208] zwei Wachstumsereignisse unterschieden: Entweder jedes Partikel verweilt einen gleich langen Zeitraum in dem Sprühnebel der Düse, oder es kann je nach Größe der Partikel eine Zirkulationszeit berechnet werden. Danach zirkulieren größere Partikel öfter und erhalten deshalb auch eine dickere Granulatschicht als kleinere Partikel. Auch in [125] wird eine Abhängigkeit der Wachstumsrate vom mittleren Durchmesser der Anfangsfüllung festgestellt, wobei beim Beschichten bzw. Granulieren enge normalverteilte Partikelgrößenverteilungen nachgewiesen wurden [153], [225]. In [26] war die Wachstumsrate ideal runder Glaskugeln größer als die nicht-sphärischer Natriumbenzoat- und Lactoseteilchen, die eher unregelmäßig und damit lockerer geformte und sich während des Prozesses immer wieder zerstörende Partikel bildeten. Dies widerspricht den Ergebnissen von Hemati u.a. [63], die für runde und nicht-sphärische Sandpartikel den umgekehrten Effekt beobachtet haben und dies mit der Reduzierung der Haftkraft begründen, die nach der klassischen Rumpf-Theorie umgekehrt proportional zum Formfaktor ist. Da in [26] eine Schmelze sowie in [63] ein wässriger Binder verwendet wurde, ist die Diskrepanz der beobachteten Trends schwierig zu begründen, zumal unterschiedliche Partikeleigenschaften, wie Rauigkeit, Porosität, Benetzung und Wärmeleitfähigkeit, diese Ergebnisse beeinflussen können. Da der Verfestigungsprozess bei Erstarrung schneller abläuft als die Kristallisation durch Trocknung des Binders in wässriger Lösung, wäre somit auch eine größere Wachstumsrate auf mikroskopischer Grundlage erklärbar. Vergleichende Ergebnisse hierzu gibt es leider nicht.

Arbeiten bezüglich der Granulationskinetik stützen sich häufig auf die Benetzbarkeit der Partikel, charakterisiert durch den Kontaktwinkel Feststoff-Flüssigkeit und untersuchten diesen Effekt unter Nutzung (a) verschiedener hydrophiler und hydrophober Pulver, (b) von Bindern mit oberflächenaktiven Substanzen (Tensiden) zur Verringerung der Oberflächenspannung, (c) verschiedener Partikeltypen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln zwischen den Bindern und (d) verschiedener Oberflächenrauigkeiten. Sehr unsystematisch und empirisch ist meist die Auswahl des Binders. Lediglich die Binderviskosität und -konzentration ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [63], die zu dem Ergebnis führen, dass eine Erhöhung festere und größere Granulate produziert. In [118] wird eine mit zunehmender Feststoffkonzentration in der Lösung oder Suspension progressiv ansteigende Wachstumsgeschwindigkeit gemessen. Als Ursache dafür ist die Erhöhung der Haftwahrscheinlichkeit der Flüssigkeitstropfen durch Vergrößerung der Viskosität und Verringerung der Oberflächenspannung, ausgedrückt durch die Kapillarzahl  $Ca$ , angegeben.

Bezüglich der Prozessparametereinflüsse ist ein Anstieg der mittleren Granulatgröße mit erhöhter Eindüsungsrate allgemein bekannt [178], gleichzeitig wird dadurch jedoch auch die

Tropfengrößenverteilung beeinflusst [92]. Mittels eines Laserbeugungsgerätes (Malvern 2600) wurden in [63] bei erhöhtem Verdünnungsdruck und damit steigender Eindüsungsrates erwartungsgemäß kleinere Tropfen vermessen, die jedoch keinen Einfluss auf die Wachstumsrate gezeigt haben. Dieser vernachlässigbare Effekt der mittleren Tropfengröße ist jedoch so nicht korrekt interpretiert. Zum einen haben Iveson u.a. [92] festgestellt, dass die Tropfengrößenverteilung zumindest die Größenverteilung der permanent neu entstehenden internen Keime kontrolliert. Zudem wurden in [214] Einzeltropfen auf eine Wirbelschicht getropft, wobei die Endgranulatgröße mit der Tropfengröße in linearer Korrelation steht. Bestätigt wird dieser Ansatz auch in [179]. Als Ursache wird ein Aufsaugen von Partikeln durch abgeschiedene Tropfen postuliert. Im untersuchten Bereich von wenigen hundert Mikrometern Primärpartikelgröße mögen diese Effekte aufgrund der unzureichenden Energie zum Rückprall der kleinen Partikel von den Tropfen zutreffen, bei großen Partikeln wird dieser Zusammenhang jedoch nicht auftreten. Entgegen der reinen Granulation sind also eher Agglomerationseffekte ursächlich [207], was auch durch Messungen breiterer Partikelgrößenverteilungen bei Eindüsung größerer Tropfen [177] sowie durch REM-Aufnahmen von Schmelzeagglomeraten bei unterschiedlichen Größenverhältnissen der Bindertropfen zu den Primärpartikeln charakterisiert wurde [1]. Eine sehr empirische Darstellung der Keimbildung durch Sprühtropfen stammt von der Arbeitsgruppe um Litster [61], [123]. Es wurde eine dimensionslose Sprührate angegeben, die von der Kenntnis einer Sprühzone und einer aktiv benetzten Partikeloberfläche ausgeht, jedoch auf in Wirbelschichten auftretende Partikelzirkulationen innerhalb der Sprühzone und Verknüpfungen zu Populationsbilanzen nicht eingeht.

Zank [229] nutzt in Anlehnung an Link [118] ein Modell zur Abscheidung von Flüssigkeitstropfen an Feststoffpartikeln, wobei ein Abscheidegrad als Produkt aus Treffergrad und Haftwahrscheinlichkeit definiert wird. Die experimentellen Ergebnisse von Zank beschränken sich jedoch auf Wirbelschichten mit einer maximalen Höhe von 40 mm, allerdings unter kontinuierlichen Granulationsbedingungen mit klassierendem Abzug – jedoch nur für den stationären Betrieb. Mit einer indirekten Messmethode wurde erstmals die Staubentstehung aufgrund von Overspray und Abrieb untersucht. Auch die Untersuchungen in [22] wurden nur für Wirbelschichten bis zu einer Höhe von 22 cm durchgeführt. In beiden Fällen erfolgte eine Eindüsung ausschließlich über eine Zweistoffdüse von unten in die Wirbelschicht. Unter Vereinfachung der Strömungsverhältnisse wurde ein zweidimensionales Modell für Gas- und Feststoffgeschwindigkeiten sowie Gas- und Feststofffeuchten hergeleitet. Für die auf Messungen zur Temperaturverteilung und zum durch den Sprühstrahl der Düse wesentlich beeinflussten Partikelumlauf basierende Modellbildung werden der Strahlbereich, der Bereich oberhalb der Düse und der Bereich innerhalb der Schicht unterschieden. Zank [229] stellt eine größenabhängige Wachstumsrate fest, allerdings fand keine Nachrechnung von Partikelgrößenverteilungen und damit auch keine populationsdynamische Betrachtung statt. Weiterführende Arbeiten dieser Arbeitsgruppe [58] widmen sich zusätzlich der Staubeinbindung in diesen flachen Wirbelschichten.

Allgemein hat die populationsdynamische Betrachtung der Wirbelschicht-Sprühgranulation im Gegensatz z.B. zur Kristallisationsforschung noch wenig Beachtung gefunden. Mehrdimensionale Ansätze für interne Eigenschaftskordinaten, wie Größe, Porosität, Bindergehalt und Binderverteilung, wurden lediglich von Iveson [93] aufgestellt. Jedoch präsentiert er keine Simulationsergebnisse. Mehrdimensionale Messergebnisse sucht man ebenso vergebens. Die Kopplung der dispersen Phase mit der kontinuierlichen Phase ist in der Fremdliteratur nur für die Materialbilanzen jedoch nicht für die Energie- und Impulsbilanzen beschrieben [79], [194]-[196], wobei auch neueste Diskrete-Partikel-Simulationen diese Verbindung nicht schliessen [54], [120].

Aufbauend auf den Arbeiten von Mörl u.a. [143]-[145] wurde in [150] unter Annahme idealer Feststoffmischung und Pfropfenströmung der Luft ein Modell hergeleitet, mit dem die Partikelgrößenverteilung eines kontinuierlichen Wirbelschichtgranulators mit ideal klassierendem Abzug über ein Sichterrohr – auch unter Berücksichtigung konstruktiver Parameter – berechnet werden kann. Unter den Annahmen reiner Granulation, der Zugabe und Entnahme monodisperser Partikelströme und gleichmäßiger Verteilung aller Flüssigkeit als Film auf der gesamten Granulatoberfläche wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Durchmesser und der Verweilzeit eines Partikels in der Wirbelschicht postuliert. Ausgehend von der Annahme eines konstanten Benetzungsgrades auf allen Partikeln und der Verdampfung lediglich von Oberflächenfeuchte, wird die minimal erforderliche Gesamtoberfläche zur Verdampfung der eingedüsten Flüssigkeit berechnet. Zusätzlich wurde dieses Modell in Anlehnung an [146]-[148] mit auch aus Feingut entstehenden Granulatkeimen ergänzt. Die Formulierung des Benetzungsgrades nach [150] mit:

$$\varphi = -\frac{\dot{m}_a}{\beta \rho_a a H_{\text{bed}}} \ln \left[ 1 - \frac{\dot{M}_L x}{\dot{M}_a (Y^* - Y_{\text{in}})} \right] = -\frac{1}{NTU} \ln \left[ 1 - \frac{\dot{M}_L x}{\dot{M}_a (Y^* - Y_{\text{in}})} \right] \quad (4)$$

führt zur adiabatischen Beharrungstemperatur des Gases bzw. zu einer lokalen Kühlgrenztemperatur  $\vartheta_0$  für den benetzten Partikelteil. Die mittlere Gastemperatur in der Schicht ist dann:

$$\bar{\vartheta}_G = \frac{1}{NTU \varphi} \left( \frac{\Delta h_{v0}}{c_{pv}} + \frac{C_2}{C_3} \right) \ln \left[ \frac{c_{pv} \exp(-NTU \varphi) - C_3}{c_{pv} - C_3} \right] + \frac{C_2}{C_3}, \quad (5)$$

welche die Koeffizienten  $C_1 = (c_{pG} + Y_{\text{in}} c_{pv}) / (Y^* - Y_{\text{in}})$ ,  $C_2 = \vartheta_{G,\text{in}} C_1 - \Delta h_{v0}$  und  $C_3 = C_1 + c_{pv}$  enthält. Die Feststofftemperatur wird dann als der mit den Flächenanteilen gewichtete Mittelwert beider Temperaturen gebildet:

$$\bar{\vartheta}_s = \vartheta_0 \varphi + (1 - \varphi) \bar{\vartheta}_G \quad (6)$$

Die mittlere Feststofftemperatur kann sich also nach Gl. (6) in den Grenzen von  $\vartheta_0$  bei maximal möglicher Flüssigkeitseindüsung ( $\varphi = 1$ ) bis zu  $\vartheta_{G,\text{in}}$  (ohne Flüssigkeitseindüsung) bewegen. Bei den Betrachtungen werden die fühlbare Wärme von Feststoff und Sprühflüssigkeit gegenüber der Verdampfungsenthalpie vernachlässigt. Mit dem Benetzungsgradmodell kann

demnach die Temperaturbelastung der Feststoffteilchen in der Wirbelschicht theoretisch abgeschätzt werden.

Die Kenntnis des Benetzungsgrades ist wichtig für die Beurteilung des Verhaltens von flüssigkeitsbedürftigen Wirbelschichten unter praktischen Bedingungen. Ein Benetzungsgrad nahe 100 %, der energetisch günstig wäre, kann mit realen Produkten nicht erreicht werden, da insbesondere bei kleinen Feststoffteilchen stark benetzte Feststoffoberflächen zur Agglomeration einzelner Teilchen aneinander führt, was zum Verkleben der gesamten Wirbelschicht und zum Havariezustand führen kann (Kapitel 2.4). Es ist deshalb für die Auslegung von Wirbelschichten immer zweckmäßig, den maximal möglichen Benetzungsgrad experimentell zu bestimmen, bei dem die Wirbelschicht hinsichtlich der granulometrischen Eigenschaften noch ausreichend stabil arbeitet. Theoretisch ist die spezifische verdampfbare Lösungsmittelmenge bei vollständiger Benetzung aller Feststoffoberflächen ( $\varphi = 1$ ), bezogen auf die maximal verdampfbare Lösungsmittelmenge bis zur vollständigen Sättigung des Gases ermittelbar:

$$\dot{M}_V^* = \frac{\dot{M}_L x}{\dot{M}_a (Y^* - Y_{in})} = 1 - \exp(-NTU), \quad (7)$$

mit der  $NTU$ -Zahl:

$$NTU = \beta \frac{\tilde{M}_a P}{\tilde{R}T} \frac{aH_{bed}}{\dot{m}_a} = \beta \rho_a \frac{aH_{bed}}{\dot{m}_a} \quad (8)$$

In Bild 5 ist zu erkennen, dass bereits ab  $NTU = 6$  kein zusätzlicher Wassermassenstrom mehr eingebracht werden kann.

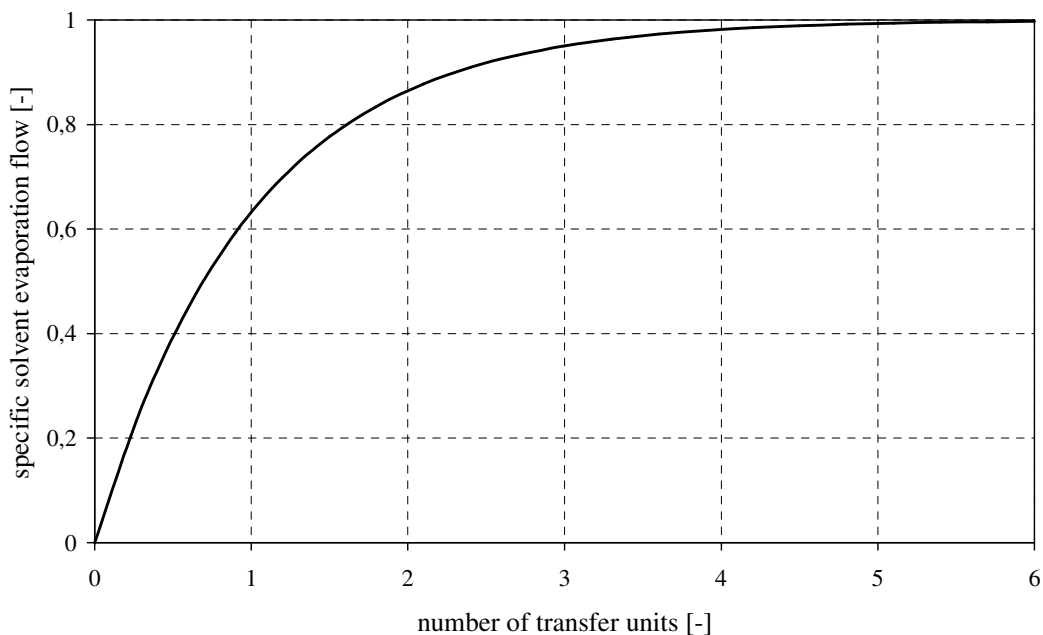


Bild 5: Abhängigkeit der spezifisch verdampfbaren Lösungsmittelmenge von der  $NTU$ -Zahl nach Gl. (7).



Zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten wurde das Modell von Gnielinski [51] verwendet. In [56] und [206] wurde auf der Basis eines Modelles, welches Suspensions- und Blasenphase unterscheidet, für die Wirbelschichttrocknung nachgewiesen, dass das Modell vorhandene Messergebnisse zum Wirkungsgrad des Wärme- und Stoffübergangs zwischen Partikeln und Gas anpassungsfrei voraussagen kann. Dass solche Wirkungsgrade niedriger als erwartet ausfallen, wurde primär auf die Rückvermischung des Suspensionsgases zurückgeführt. Auf dieser Basis lassen sich effektive Sherwood- oder Nußeltzahlen ausrechnen, die das sonst unerklärliche Verhalten solcher aus Messdaten abgeleiteten Kennzahlen sehr genau wiedergeben [57]. Es ist prinzipiell möglich, diese Korrelationen statt des Ansatzes von Gnielinski [51] zu verwenden. Bekannt ist, dass die Annahme von Kolben- bzw. Pfropfenströmung des Suspensionsgases die Effizienz der Übergangsvorgänge zwischen der kontinuierlichen und der dispersen Phase überschätzt [150], [156]. Insbesondere hängt natürlich dann auch der Benetzungsgrad von dem Grad der Vermischung ab, wie dies anhand modellanalytischer Herleitungen für den stationären (Bild 6) und instationären Fall in [150] beschrieben ist.

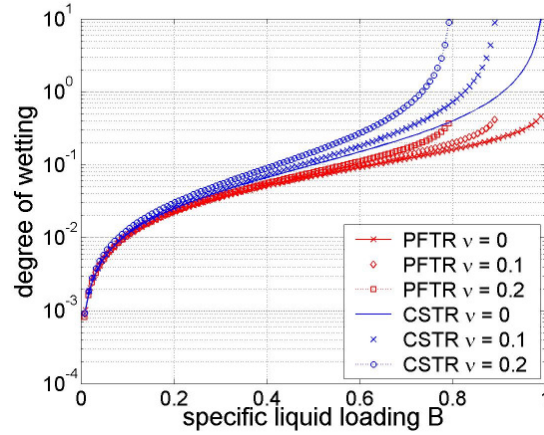


Bild 6: Vergleich des stationären Benetzungsgrades  $\varphi$  in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsbelastung  $B$  und dem Bypassanteil  $\nu$  bei  $NTU = 10$ .

In [150] sind die Abhängigkeiten der Austrittsluftfeuchte, des Benetzungsgrades, der mittleren Gastemperatur in der Wirbelschicht und der mittleren Feststofftemperatur von der eingedüsten Flüssigkeitsmenge dargestellt. Mit den vereinfachenden Voraussetzungen ist die Aufenthaltszeit eines Partikels in der Wirbelschicht analytisch berechenbar, um vom Anfangsdurchmesser  $d_{p,0}$  auf den Enddurchmesser  $d_{p,out}$  anzuwachsen. Dies ist also die Zeit, die ein Keim in der Wirbelschicht verweilt:

$$t_v = \frac{4M_P^{bed} (d_{p,out} - d_{p,0})(d_{p,out}^3 - d_{p,0}^3)}{\dot{M}_L (1-x)(d_{p,out}^4 - d_{p,0}^4)} \quad (9)$$

Das nichtlineare Verhalten des Benetzungsgrades ist dafür verantwortlich, dass ab einer kritischen Eindüsungsrade ein instabiler Bereich erreicht wird, der sehr sensitiv auf eine Erhöhung der Eindüsungsmengen reagiert. Es lässt sich somit eine minimale Schichthöhe ermitteln, bei

deren Unterschreitung die Wirbelschicht-Sprühgranulation einen instabilen Arbeitsbereich aufweist, da die angebotene Stoffübergangsfläche dann zu gering ist.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen für die Betrachtung von monodispersen Partikeln wurde in [150] ein Modell hergeleitet, dass auf der Basis einer eindimensionalen Populationsbilanz bezüglich der internen Koordinate Partikeldurchmesser und der Annahme einer konstanten Schichtmasse die stationäre Partikelgrößenverteilung des Schichtmaterials sowie der extern zugegebenen Keime für die kontinuierliche Fahrweise mit unklassierendem Abzug berechenbar macht.

Ein Vorteil der kontinuierlichen Fahrweise ist der hohe Automatisierungsgrad. Es gibt aber auch eine Reihe von Fällen, bei denen zusätzlich das instationäre Verhalten von Interesse ist, wie z.B. bei der:

1. Ummantelung von Feststoffteilchen bzw. der Herstellung von sphärisch aufgebauten Feststoffgranulaten in einem einstufigen oder mehrstufigen Chargenprozess,
2. Anfahrphase von Wirbelschicht-Granulationstrocknungsanlagen mit Fremdbett oder Eigenkeimen mit monodispersen Partikeln kleiner Durchmesser,
3. Übergangsphase von Wirbelschicht-Granulationsprozessen bei kontinuierlicher Fahrweise der Anlage von einem Betriebsregime zum anderen.

Der diskontinuierliche Prozess (batch) mit steigender Schichtmasse für die Ummantelung von Feststoffgranulatteilchen mit relativ dünnen Schutz- oder Funktionsfilmen, auch Coating genannt, die in der Regel zur Geschmacks- oder Geruchsabdeckung, zum Schutz gegen Sauerstoff, Licht, Feuchtigkeit oder Magensaft dienen, ist von besonderem Interesse bei der Herstellung von pharmazeutischen Präparaten mit verzögerter Wirkstofffreigabe in definierten Zonen des Verdauungstraktes, von Düngemitteln mit Lanzeitwirkung oder bei der Pillierung von pflanzlichen Samen. Bei den Düngemitteln z.B. lassen sich Partikeln aus mehreren sphärischen Schichten erzeugen, wobei jeweils eine sich in definierten Zeiträumen auflösende bzw. zersetzende Schicht mit einer Schicht eines Wirkstoffes wechselt. Bei der Inbetriebnahme von Wirbelschicht-Granulationstrocknungsanlagen ist in der Regel kein arteigenes körniges Material mit der für die gewünschten Bedingungen erforderlichen Partikelgrößenverteilung als Nullfüllung vorhanden. In den meisten Fällen ist jedoch eine Anfangswirbelschicht erforderlich, welche die erforderliche Teilchenoberfläche zur Eindüsung der Flüssigkeit bereitstellt.

Für die Lösung dieses Problems des instationären Anfahrens gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Benutzung von artfremdem Material als Anfangsfüllung. Dabei kann das gewünschte am artfremden Material angelagerte Produkt entweder anschließend durch Zerkleinerung getrennt werden (aufwendig), oder das artfremde Material bleibt im gewünschten Produkt (z.B. Aufdüsung von Protein auf Weizen und Weiterverarbeitung in Lebensmitteln),
2. Benutzung von arteigenem Material geringeren Korndurchmessers, das als Einzelcharge, z.B. durch Vakuumtrocknung und anschließende Zerkleinerung und Klassierung hergestellt wurde.

In beiden Fällen ist es wichtig, die Anfahrphase solcher Apparate berechnen zu können. Es ist zweckmäßig, die Anlage im Anfahrstadium so zu fahren, dass die Masse der eingedüsten Suspensionen gleich ist der Masse der kontinuierlich abgezogenen Partikel und damit die Masse der Wirbelschicht konstant bleibt. Für beide instationäre Fahrweisen: (a) *batch-Prozess* mit steigender Schichtmasse und konstanter Partikelanzahl sowie (b) *semibatch-Prozess* (halbdiskontinuierlich) mit konstanter Schichtmasse und abnehmender Partikelanzahl wurde ein vereinfachtes mathematisches Modell vorgestellt, mit dem es möglich ist, Anzahl, Durchmesser, Gesamtoberfläche, Masse, Schichtdicke und mittlere Feststoffdichte der Partikel in Abhängigkeit von der Prozesszeit analytisch zu berechnen [150]. In Ergänzung dazu wurden für die praktische Anwendung handhabbare Nomogramme erstellt. Zudem wurde der Arbeitsbereich bezüglich der Pneumatik für beide instationäre Fahrweisen berücksichtigt.

Da die partikelbildenden Prozesse nicht ohne gleichzeitige Trocknung der eingedüsten Flüssigkeit ablaufen, wurden in [43], [72], [87] und [89] zusätzlich Wärme- und Stofftransportansätze mit der in Kapitel 2.2 erläuterten Populationsbilanz für die Fahrweisen der internen sowie externen Klassierung gekoppelt. Allerdings sind die Rückkopplungen der Transportvorgänge auf die Partikelbildungsprozesse hierin noch nicht berücksichtigt, d.h., das Partikelwachstum beeinflusst den Wärme- und Stoffübergang, umgekehrt findet jedoch keine Rückinformation statt (unidirektionale Kopplung). Für die Beschreibung des Wärme- und Stoffüberganges Gas-Partikel in Wirbelschichten bei Reynolds-Zahlen  $Re_p \geq 50$  eignet sich eine Korrelation aus [131]. Für kleinere Reynolds-Zahlen führen – wie schon erwähnt – Rückvermischungseffekte des Gases zu einer Verringerung des Stoffüberganges, die durch [57] berücksichtigt werden. Bei der energetischen Modellierung wurden die kapazitiven Eigenschaften der Apparatewand einbezogen. Dementsprechend wurden Korrelationen aus [186] zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten Gas-Wand und Partikel-Wand verwendet. Zusätzlich sind die Wärmeverluste über die Apparatewand an die Umgebung mit einem Wärmeübergangskoeffizienten für die freie Konvektion nach [99] berechnet. Unter Vernachlässigung der turbulenten Diffusion und der Rückvermischung der Gasphase wurde Pfropfenströmung der Luft und ideale Partikelvermischung postuliert. Bezüglich der Verknüpfung mit der Populationsbilanz geht bei eindimensionaler Betrachtung ein aus der Größenverteilung der Partikel gebildeter Sauterdurchmesser zur Berechnung der Schichtoberfläche in die Stoff- und Energiebilanzen der kontinuierlichen Phase ein. Damit ist es möglich, neben den Partikelgrößenverteilungen des Schichtmaterials sowie des Produktes, den zeitlichen Verlauf der Partikeltemperatur, des Partikelbenetzungsgrades, der Flüssigkeitsfilmtemperatur sowie der Gasaustrittstemperatur und -feuchte zu berechnen. Mit Hilfe dieses Modelles können An- oder Abfahrvorgänge (Kapitel 2.2) sowie auftretende Lastwechsel bei Änderung von Betriebsparametern simuliert werden, d.h., wird beispielsweise die Suspensionseindüsungsrates verändert, ergeben sich Sprung-Antwort-Funktionen bezüglich der Zustandsvariablen. Zudem wurde berücksichtigt, dass ein pneumatischer Existenzbereich existiert, d.h., die Partikel (Granulate und Keime) werden erst nach Erreichen ihrer Minimalfluidisationsgeschwindigkeit fluidisiert und nach Überschreiten ihrer Austragsgeschwindigkeit pneumatisch ausgetragen.

Es ist möglich, die Wirbelschicht-Sprühgranulation statt mit Luft auch mit überhitztem Lösungsmitteldampf zu betreiben. Hierbei sind wesentliche Energieeinsparungen von bis zu 50 - 75 % im Vergleich zu anderen Trocknungsverfahren möglich [211]. Die Energierückgewinnung kann bei Kreislauffahrweise durch die Kondensation des überschüssigen Dampfes erfolgen, wobei ein Teil der Verdampfungswärme zurückgewonnen werden kann. Aufgrund der vergleichsweise hohen Prozesstemperaturen können bei der Behandlung bestimmter Produkte Emissionen entstehen, die umweltgerecht entsorgt werden müssen. Unter der Voraussetzung der Kreislauffahrweise des Prozessgases können diese Emissionen im Kreislauf aufkonzentriert und kontrolliert beseitigt werden (z.B. durch Kondensation und nachgeschaltete Abgasverbrennung), ohne Umweltschädigungen zu verursachen [220]. Wird die Wirbelschicht in inerter Dampfatmosfera bzw. bei stark abgesenktem Sauerstoffanteil betrieben, stellt dies eine Erhöhung der Anlagensicherheit bei der Granulation oder Trocknung explosiver Güter (z.B. bei Kohlestaub) dar [33]. Die ausbleibende Oxidation des Produktes erlaubt häufig die Erhöhung der Prozesstemperaturen, was für bestimmte Stoffsysteme (z.B. Holzspäne) eine Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit ermöglicht. Dies ist insbesondere bei der Granulation von schädlichen Bioprodukten (Abwässer, Klärschlämme) von Bedeutung [149].

Neben den genannten Vorteilen bringt die Granulation im überhitzten Wasserdampf auch Einschränkungen hinsichtlich des technologischen Aufwands, der Investitionskosten sowie des Anwendungsspektrums mit sich. Grundsätzlich können nur thermisch stabile Produkte behandelt werden, die Temperaturen über 100 °C vertragen. Das heißt Produkte, deren biologische Aktivität erhalten werden soll, entfallen aus dem Anwendungsbereich von Dampftrocknungsprozessen. Um Dampfprozesse apparativ umzusetzen, sind im Vergleich zu luftbetriebenen Anlagen höhere Investitionen nötig. Auf Grund der besonderen Prozessanforderungen (hohe Temperatur) ist die Verwendung anspruchsvollerer Messtechnik und Apparatechnik (Isolation, Begleitbeheizung der Apparate) notwendig. Häufig ergeben sich Probleme durch Kondensation des Lösungsmitteldampfes in abgekühlten Anlagenbereichen.

In [59] und [60] wurde unter Nutzung der Benetzungsgradtheorie ein Modell zur Beschreibung des Wärme- und Stoffübergangs bei derartigen Wirbelschichtgranulatoren im überhitzten Wasserdampf vorgestellt. Dampf- und Luftatmosfera unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Verdampfungskinetik. Um einen Verdampfungsmassenstrom für den Stoffübergang zu berechnen, wird die Annahme getroffen, dass alle Energieströme, die an die Flüssigkeit übertragen werden, zur Verdampfung derselben genutzt werden. Unter dieser Voraussetzung muss davon ausgegangen werden, dass sich die Enthalpie des Flüssigkeitsfilmes nicht ändert und dieser auf Sättigungstemperatur verharrt. Diese Annahme kann näherungsweise für das hier vorliegende Einstoffsystem zur Bestimmung des Verdampfungsstromes aus der flüssigen in die gasförmige Phase verwendet werden.

Mit Hilfe der hergeleiteten Bilanzgleichungen lässt sich der instationäre Dampfaustrittstemperaturverlauf über der Wirbelschicht berechnen. Dieser wurde als Sprung-Antwort-Funktion für die Eindüsung von Wasser in die DampfWirbelschicht unter Variation der Flüssigkeitsbe-

lastung berechnet und mit Messungen an einer Wirbelschichtanlage mit einem Wirbelkammerdurchmesser von 250 mm verglichen. In Bild 7 sind diese Temperaturverläufe für unporöse Glaspartikel und hochporöse  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel dargestellt. Der Vergleich zwischen gemessener und berechneter Austrittstemperatur ergibt eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Hierbei wurde der Parameter der Flüssigkeitsfilmdicke  $\Delta_{Film}$  auf einen Wert von 250  $\mu\text{m}$  angepasst. Dieser hat jedoch nur Einfluss auf den instationären Temperaturverlauf jedoch nicht auf die Temperatur im stationären Zustand und kann an den instationären Abschnitt für das vorliegende System angepasst werden [66].

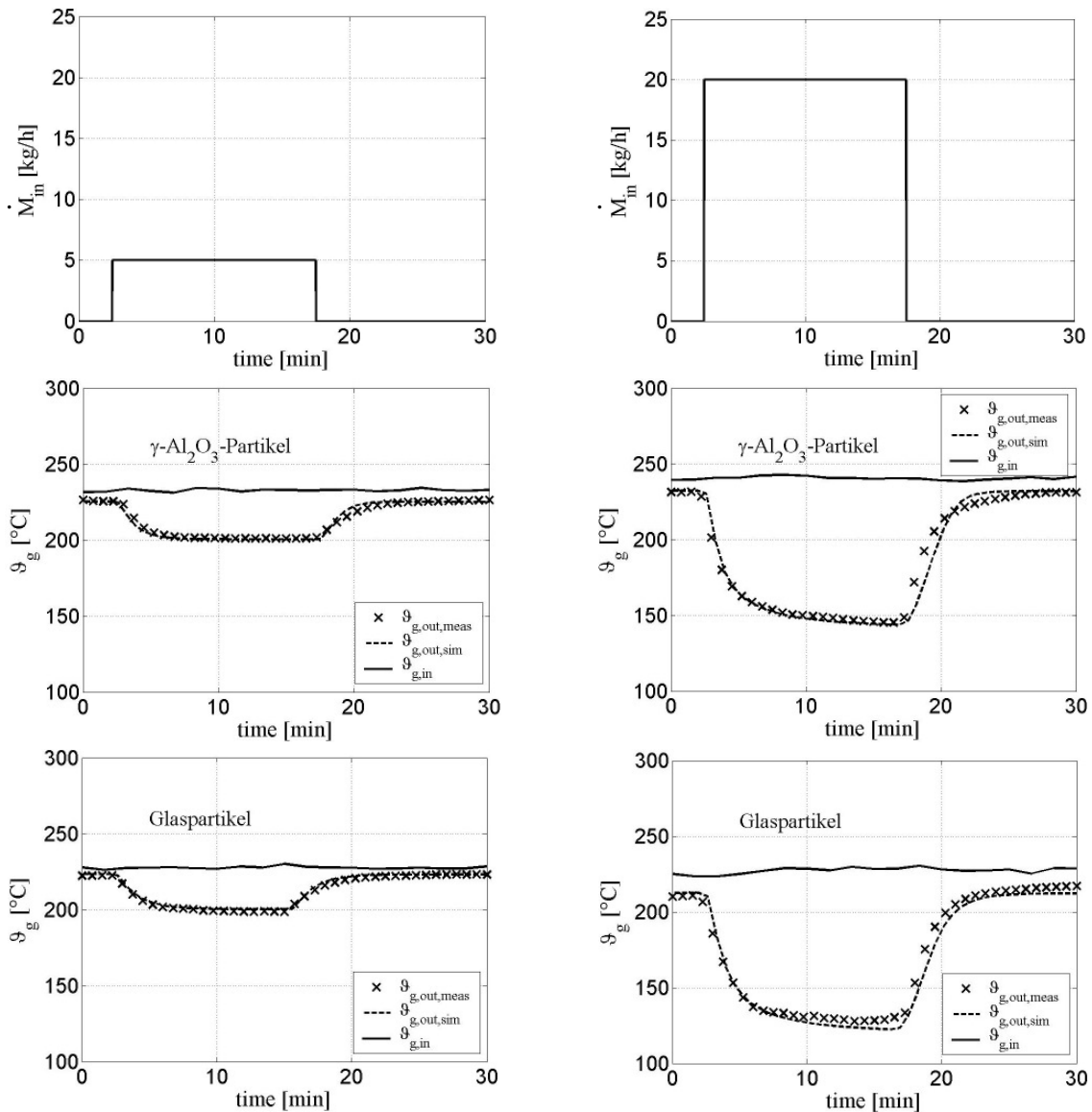


Bild 7: Gegenüberstellung von Messung ( $\vartheta_{g,out,meas}$ ) und Simulation ( $\vartheta_{g,out,sim}$ ) des instationären Dampfaustrittstemperaturverlaufs bei Eindüsung von Wasser auf eine HeißdampfWirbelschicht aus unporösen Glaspartikeln bzw. porösen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln bei Variation der Wassereindüsungsrates  $\dot{M}_{in}$ .

## 2.2 Stabilitätsuntersuchungen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation

Der kontinuierliche Granulationsprozess bietet den Vorteil, industrielle Anlagen im stationären Zustand bei hohen Produktdurchsätzen von bis zu mehreren Tonnen pro Stunde betreiben zu können. Das Erreichen eines stabilen Betriebspunktes garantiert in diesem Sinne konstante Produktparameter, wie Partikelgrößenverteilungen, Schicht- und Keimmassen, ein- und austretende Massenströme sowie konstante thermodynamische und fluiddynamische Zustände, verbunden mit dem vollständigen Austrag der Partikel der Anfangsfüllung. Beginnend mit der Suspensionseindüsung in die Wirbelschicht sind externe arteigene Keime bestimmter Menge und Größe zuzuführen, wenn die Generierung der Eigenkeime nicht ausreicht, da für jedes ausgetragene Partikel ein neuer Keim bereitgestellt werden muss. Insbesondere kann die instationäre Anfahrphase bei großen Produktdurchsätzen mehrere Stunden dauern und dementsprechend die Ausbeute der Produktion verringern.

Ein aus systemdynamischer Sicht wesentliches Problem, wozu es in der Literatur nur unzureichend detaillierte Arbeiten gibt, ist die Berücksichtigung komplexer Betriebszustände bei kontinuierlichen Fahrweisen. Es fehlen physikalisch begründete Ansätze für die apparatespezifisch abhängigen simultan ablaufenden Wachstums- und Keimbildungsmechanismen sowie deren Rückkopplung mit dem Wärme- und Stoffübergang und der Pneumatik. Lediglich Zank [229] liefert einen Ansatz für die Staubeinbindung und die Keimbildungsraten, der jedoch nur unter stationären Bedingungen in 40 mm hohen Wirbelschichten bei interner Klassierung überprüft wurde. Zhang u.a. [231] untersuchten aus regelungstechnischer Sicht einen Trommelgranulator mit nachgeschaltetem Trockner und externer Siebklassierung über zwei Fraktionen mit Mahlung des Grobgutes und Rückführung des Feingutes als Eigenkeime. Es werden allerdings nur mittlere zeitabhängige Partikelgrößen und -feuchteverläufe angegeben. Für die Wirbelschicht-Sprühgranulation mit nachgeschalteter externer Klassierung sind keine Publikationen bekannt. Lediglich das Problem des in der Praxis bei mehreren Tonnen Durchsatz je Stunde auftretenden oszillatorischen Partikelgrößen- und -anzahlverhaltens wird beschrieben [183], jedoch werden keine Maßnahmen zur Beeinflussung der instationären Anfahrphase und damit des Erreichens des stationären Betriebspunktes diskutiert.

Daher wurden in [67], [68] und [70] Populationsbilanzen hinsichtlich der internen Eigenschaftskoordeinate Partikeldurchmesser unter Annahme idealer Vermischung und unter Berücksichtigung der diskontinuierlichen, halbkontinuierlichen und verschiedener kontinuierlicher Fahrweisen der Wirbelschicht-Sprühgranulation modelliert und simuliert. Die kontinuierliche Granulation polydisperser Partikel im Experiment ist jedoch nur für die interne Klassierung über ein Sichterrohr im eigenen Technikum durchgeführt worden. Für die externe Klassierung existieren derzeit nur schwer zugängliche und unvollständige großtechnische Versuchsdaten von Apparateherstellern bzw. Firmen der Großchemie.

Dementsprechend wurde die externe Klassierung mit einem nachgeschalteten Sieb-Mahl-Kreislauf und Rückführung der extern gebildeten Keime entsprechend Bild 8 insbesondere theoretisch hinsichtlich des Einflusses auf die Stabilität des Prozesses und des Erreichens eines stationären Zustandes untersucht.

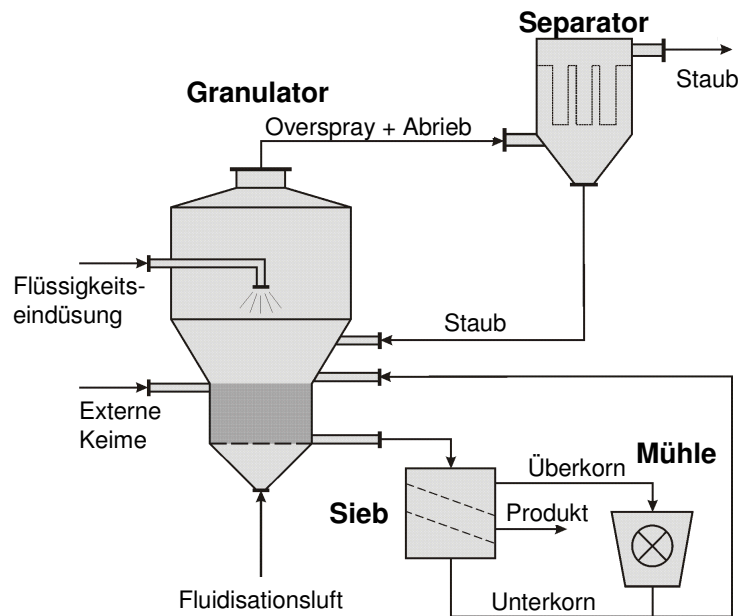


Bild 8: Schema der kontinuierlichen Wirbelschicht-Sprühgranulation mit externer Produktklassierung.

Die für das System resultierende massenbezogene Populationsbilanz enthält eine massenbezogene Größenverteilungsdichte  $q_3$

$$\frac{\partial m_b q_{3,b}}{\partial t} = -d_p^3 \frac{\partial}{\partial d_p} \left( \frac{G_e m_b q_{3,b}}{d_p^3} \right) + \dot{m}_{in} q_{3,in} - \dot{m}_{out} q_{3,b} \quad (10)$$

und beschreibt auf der linken Seite den Akkumulationsterm und damit die zeitliche Änderung der Partikelgrößenverteilung. Die rechte Seite der Gl. (10) ist durch die Terme für das Wachstum und den Abrieb sowie für die in den Granulator eintretenden und austretenden Massenströme definiert [163]. Die Bildung interner Keime durch „Overspray“ und Abrieb und die Staubeinbindung sind in den Populationsbilanzen mit Effektivitätsfaktoren berücksichtigt. Es wird angenommen, dass eine konstante Massenfraktion der eingedüsten Suspension bereits vor dem Auftreffen auf die Partikel trocknet und als sprühgetrockneter Staub mit der Abluft aus dem Granulator in den Separator (Filter, Zyklon) gefördert wird. Von diesen Overspray-Partikeln wird ein konstanter Anteil in den Granulator zurückgeführt, der entweder an der Oberfläche der Partikel eingebunden wird und somit zum Wachstum beiträgt (kontinuierliche Phase) oder aber neue, interne Keime generiert (disperse Phase). Das Granulatwachstum, d.h., die schichtweise Anlagerung von Primärpartikeln an größere Granulate, wird mit dem oberflächenproportionalen Ansatz von Mörl [143] berechnet, das demnach eine größenunabhängige Wachstumsrate postuliert.

Neben der Partikelvergrößerung kann auch der Abrieb an den Partikeloberflächen und die damit verbundene Reduzierung der Partikelgröße berücksichtigt werden. Insbesondere wurde angenommen, dass der Abrieb eine Fraktion sehr feiner Staubpartikel generiert, die proportional der Gesamtoberfläche aller Partikel in der Wirbelschicht ist und ebenso mit der Abluft aus dem Granulator ausgetragen, separiert, zurückgeführt und dann entweder als Staub eingebunden wird oder als interne Keime zu Verfügung steht [163]. Für die interne Keimbildung durch Abrieb wurden in Erweiterung analytische Modellvorstellungen bezüglich der Abhängigkeit von Oberfläche und Masse der Partikel mit einem konstanten und einem zeitabhängigen Abriebskoeffizienten bei Annahme homogener aber auch heterogener (unterschiedliche Dichte) ideal kugelförmiger Schalengranulate hergeleitet und mit Versuchen in Wirbelschichten mit Natriumpercarbonatpartikeln und kalkummantelten Senfkörnern ohne Flüssigkeitseindüsung validiert [169]-[172]. In Anlehnung an [229] ergaben erste in-situ-Messungen mit einem Streulichtmessgerät am Austritt des Wirbelschichtgranulators signifikante Abhängigkeiten des getrennt untersuchten Abriebs und Oversprays von Fluidisationsgeschwindigkeit, Verdünnungsdruck sowie Schichtmasse bei Verwendung von Natriumbenzoat als Partikeln sowie als arteigene eingedünte Lösung [69].

In Zusammenarbeit mit Herrn Professor Kienle (Institut für Automatisierungstechnik bzw. Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme) wurde das Simulationstool DIVA (**d**ynamischer **S**imulator **v**erfahrenstechnischer **A**nlagen) [126] eingesetzt, um mit Hilfe der *numerischen Bifurkationsanalyse* Berechnungen für die kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation mit externer Produktklassierung und Rückführung sowie Zugabe von Keimen durchzuführen [163]. Eine Stabilitätsanalyse von stationären Betriebszuständen hinsichtlich des granulometrischen Existenzbereiches zeigt, wie die mitunter über viele Stunden dauernde Anfahrphase bis zum Erreichen des stationären Betriebspunktes stark verkürzt werden kann [163]. Die theoretischen Untersuchungen liefern außerdem Aussagen über das Auftreten autonom periodischer Oszillationen, bei unklassierender Entnahme von Partikeln aus der Wirbelschicht und anschließender zweistufiger Siebung in Überkorn, Produkt und Unterkorn sowie Mahlung des Überkornes und Rückführung des gemahlten Grobgutes und des Feingutes in den Granulator.

In Bild 9 ist beispielhaft das Ergebnis einer dynamischen Simulation des Sauterdurchmessers der in der Wirbelschicht befindlichen Partikel bei einem geringen und einem großen mittleren Durchmesser der gemahlten Partikel des Überkornstromes aufgeführt. Bei einer gröberen Mahlung erreicht der Prozess nach wenigen transienten Oszillationen nach zirka 6 Stunden seinen stabilen stationären Zustand, während bei feiner Mahlung keine stabile Arbeitsweise erreicht wird. Dies wird zusätzlich durch die Partikelgrößenverteilungen in Bild 10 untermauert. Die grobe Mahlung führt zu einer geringeren Anzahl interner Keimpartikel mit einem größeren Durchmesser der Wirbelschichtpartikel. Dies wiederum verringert die Gesamtoberfläche aller Partikel und begünstigt das Partikelwachstum. Dementsprechend wird ein kontinuierlicher Überkornstrom produziert, der in den Granulator zurückgeführt wird. Bei feiner Mahlung wird eine große Anzahl sehr feiner Partikel mit einer großen spezifischen Oberflä-



che als interne Keime zurückgeführt, was zu einer plötzlichen Reduzierung der Wachstumsrate führt. Dadurch, dass dann der Überkornstrom auf Null sinkt, kehrt sich der Prozess um, da nun weniger Keime entstehen und die Wachstumsrate dann ansteigt. Dieses Verhalten wiederholt sich periodisch. Es muss also in diesem Sinne der Überkornstrom konstant sein, auch entsprechend der Konstanz der Schichtmasse.

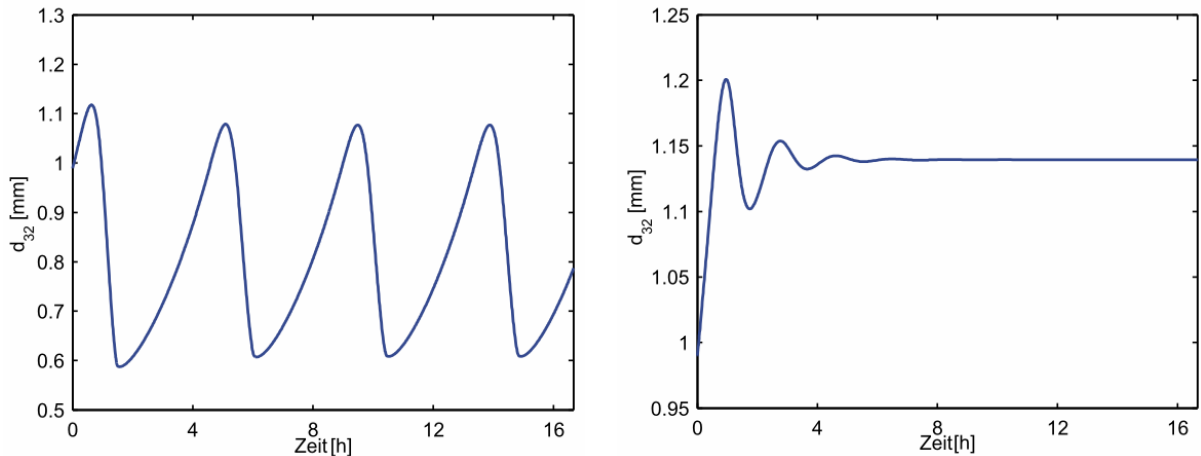


Bild 9: Simulation des Sauterdurchmessers der Wirbelschichtpartikel während des Anfahrens bei feiner Mahlung (links) sowie bei grober Mahlung (rechts).

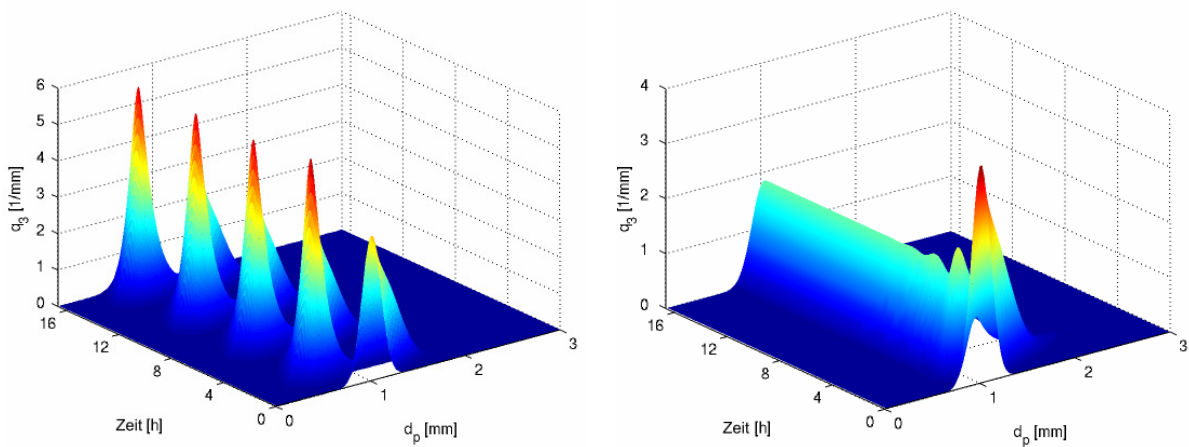


Bild 10: Simulation der massenbezogenen Größenverteilungsdichte der Wirbelschichtpartikel während des Anfahrens bei feiner Mahlung (links) sowie bei grober Mahlung (rechts).

Einen tieferen Einblick in das Granulatorverhalten bei externer Produktklassierung liefern die Bifurkationsdiagramme, die in [163] für die Gesamtanzahl, den Sauterdurchmesser, die Oberfläche der Partikel in der Wirbelschicht, die effektive Wachstumsrate sowie den Überkornmassenstrom und den Produktmassenstrom mittels 1-Parameter-Fortsetzungsanalyse illustriert wurden. Das rechte Diagramm in Bild 11 zeigt beispielhaft die Abhängigkeit des Sauterdurchmessers vom mittleren Durchmesser der gemahlten Partikel. Für eine grobe und sehr feine Mahlung sind die stationären Lösungen stabil. Zwischen den vertikalen, gestrichelten Linien existieren instabile stationäre Lösungen, charakterisiert durch die blau gestrichelte Kurve. Die Stabilität wechselt bei den beiden superkritischen Hopf-Bifurkationspunkten, wo

ein Paar konjugiert-komplexer Eigenwerte von der linken zur rechten Halbebene (untere Hopf-Bifurkation) und zurück (obere Hopf-Bifurkation) kreuzt. Die Hopf-Bifurkationspunkte sind durch einen Zweig stabiler periodischer Lösungen verbunden. Die Punkte repräsentieren die Amplitude, mit der die Zustandsvariablen um den instabilen stationären Zustand oszillieren. Eine Hysterese von periodischen Lösungen nahe des Hopf-Bifurkationspunktes, entsprechend eines subkritischen Hopf-Bifurkationspunktes mit anschließender zyklischer Faltung, wurde nicht beobachtet. Bei sehr feiner Mahlung passieren alle Partikel das obere Sieb, und daher fällt der Überkornmassenstrom auf Null ab. Offensichtlich spielt der Keimhaushalt die entscheidende Rolle. Die 2-Parameter-Fortsetzungsanalyse der Hopf-Bifurkationspunkte im linken Diagramm von Bild 11 zeigt daher zusätzlich den Einfluss eines extern zugeführten Keimmassenstromes.

Die Hopf-Orte sind durch den Rand der schattierten Fläche charakterisiert, innerhalb der sich die instabile Region befindet. Beispielsweise gilt Bild 11, rechts bei einem externen Keimmassenstrom von 0,005 kg/s. Es wird deutlich, dass sich die Breite der instabilen Region mit zunehmendem Fremdkeimstrom verringert und einen kritischen Wert von 0,03 kg/s erreicht. Es lässt sich also feststellen, dass externe Keime einen stabilisierenden Effekt haben, da sie den fehlenden Überkornmassenstrom kompensieren. In [163] wird zudem der Einfluss der Suspensionseindüsungsrate, der Durchmesser der extern zugegebenen Keime, der Keimeinbindungsrate sowie der Keimbildungsrate durch Abrieb und Overspray analysiert.

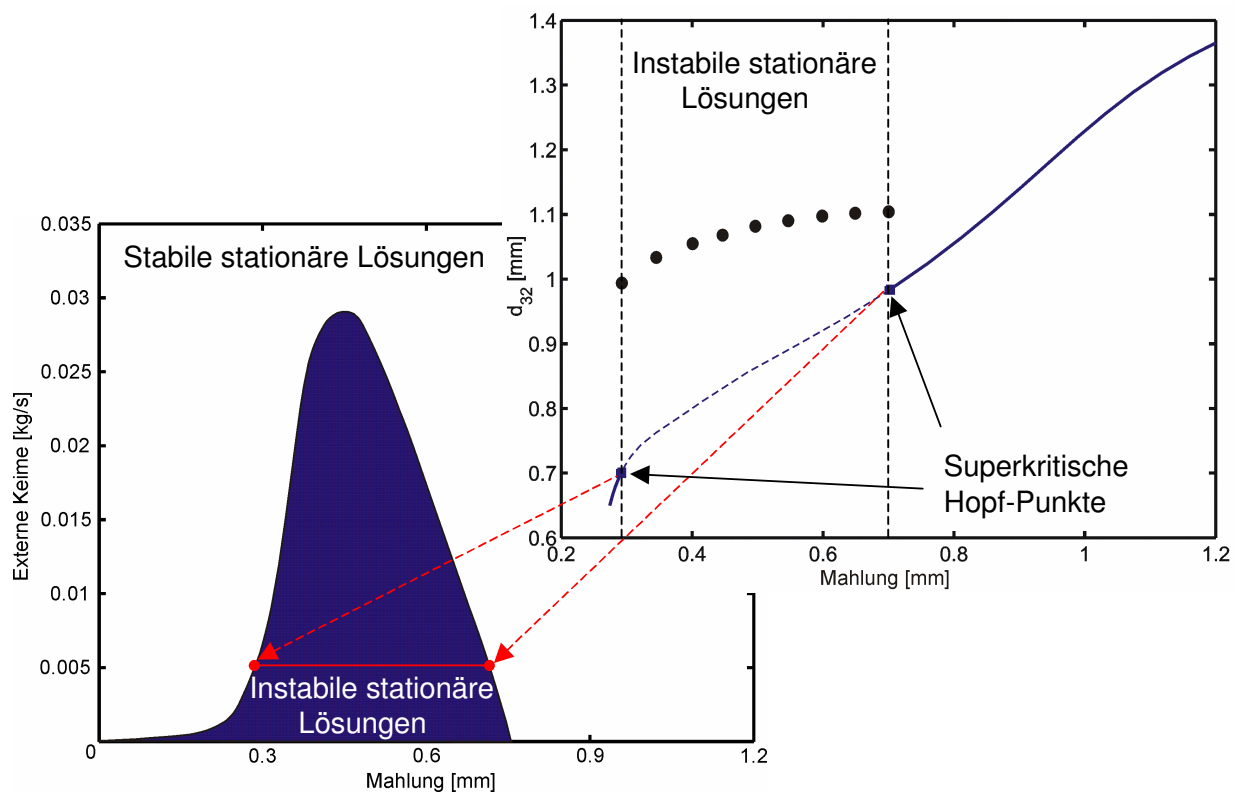


Bild 11: Bifurkationsdiagramme in Abhängigkeit vom mittleren Durchmesser der gemahlene Partikeln (rechts) sowie zusätzlich vom Massenstrom der extern zugeführten Keime (links).

In [150] wird der wesentliche Aspekt der Regelung derartiger Wirbelschicht-Sprühgranulationsanlagen erläutert. Am Beispiel horizontaler, rinnenförmiger Wirbelschichtapparate wird, unter der Voraussetzung dass entweder die Schichthöhe oder aber der Schichtdruckverlust konstant zu halten sind, auf die Vor- und Nachteile der Regelung des Austragsorgans, des Fluidisationsgasstromes, des Sekundärgasstromes für die Klassierung sowie eines höhenverstellbaren Ablaufwehres eingegangen. Aufbauend auf einer modellgestützten Beschreibung sollte es zukünftig möglich sein, sowohl Anfahr- als auch Arbeitspunktregler zu entwickeln, die sowohl die pneumatische Arbeitsweise als auch die granulometrische sowie thermodynamische Stabilität berücksichtigen. Hierzu sind dann vom Blickpunkt der Eigenschaftsverteilung als Messgröße die Größenverteilungen von in-situ in der Granulationskammer und im Produktabzug gemessenen Partikeln denkbar. Zusätzlich zu den genannten Stellgrößen kommen die Flüssigkeitseindüsungsrate, die einen direkten Einfluss auf die Wachstumsrate besitzt, der extern zugegebene Keimstrom und die Keimrückführung in Betracht.

Bei der internen Klassierung über ein Sichterrohr ist eine wahrscheinlichkeitstheoretisch hergeleitete Trefferwahrscheinlichkeit mit einer physikalisch begründeten Abzugswahrscheinlichkeit bezüglich des klassierenden Austrages kombiniert und mit der eindimensionalen Populationsbilanz bezüglich der internen Koordinate Partikeldurchmesser gekoppelt. Für die geschlossene Bilanzierung eines Wirbelschichtgranulators ist zudem eine Abscheideeffektivität der dem Granulator nachgeschalteten Luftentstaubung berücksichtigt. Somit sind komplexe Kreisläufe berechenbar. Auch bei der intern klassierenden Fahrweise wurden dynamische Einflüsse der Betriebsparameter auf das Erreichen eines stationären Betriebszustandes untersucht [67], [68].

In Ergänzung dazu wurde bewiesen, dass das Populationsbilanzmodell sowie der Wachstumsansatz von Mörl [143] auch für mit überhitztem Wasserdampf betriebene Wirbelschichten anwendbar ist [60]. Dazu wurden zunächst diskontinuierliche Granulationsversuche unter Verwendung von Modellsubstanzen durchgeführt. Als Keimvorlage kam hier ein synthetisches Zeolith, das in Kapitel 5 hinsichtlich der Festigkeit untersucht wurde, mit einer engen Partikelgrößenverteilung und einem Sauterdurchmesser von  $d_{p,32} = 2,1$  mm zum Einsatz. Die Nullfüllung wurde mit einer wässrigen Lösung aus Natriumbenzoat ( $C_7H_5NaO_2$ ) bedüst. Während des Experimentes wurden Proben in konstanten Zeitintervallen aus der Wirbelschicht entnommen und diese mit dem Partikelgrößenanalysator CamSizer der Fa. Retzsch vermessen und statistisch ausgewertet. Unter Verwendung der eindimensionalen Populationsbilanz bezogen auf die Eigenschaftskoordinate Partikeldurchmesser vergleicht Bild 12 die gemessene und berechnete Partikelgrößenverteilung. Durch die unidirektionale Kopplung der Populationsbilanz und damit der Berechnung des wachsenden Partikeldurchmessers und der sich damit ändernden Größen, wie Partikeloberfläche, Schichthöhe, Porosität, mit dem in [60] beschriebenen Modells für den Wärme- und Stoffübergang ist ebenso die Berechnung der zeitlich abhängigen Dampfaustrittstemperatur während des Granulationsprozesses möglich. Hier geht der Benetzungsgrad in die Berechnung ein.

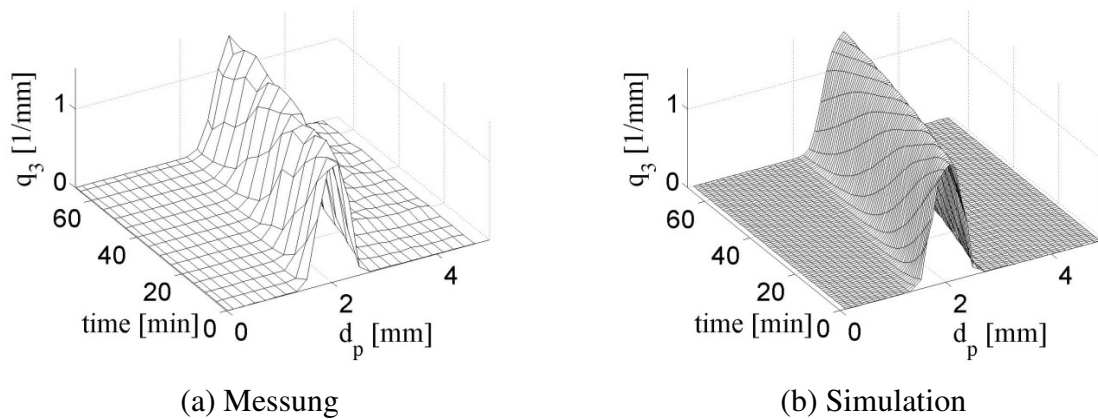


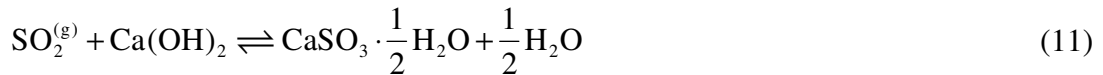
Bild 12: Verlauf der massenbezogenen Partikelgrößenverteilungsdichte eines diskontinuierlichen Granulationsversuches in einer Heißdampf-Wirbelschicht.

### 2.3 Absorption in flüssigkeitsbedünten Wirbelschichten

Es wurde diskutiert, dass in Gas-Feststoff-Wirbelschichten sehr intensive Wärme- und Stoffübergangsverhältnisse herrschen. Aus der Überlegung heraus, dass es in solchen flüssigkeitsbedünten Gas-Feststoff-Wirbelschichten infolge einer Flüssigkeitseinbringung zur Ausbildung mit Flüssigkeit benetzter Flächen auf dem wirbelnden Material kommt, entstand der Gedanke, diese Flächen zur Reaktivabsorption zu entfernter Komponenten bei der chemischen Gaswäsche zu nutzen, also die chemische Gaswäsche zur Rauchgasentschwefelung mit den schon bekannten Vorteilen der Wirbelschicht-Sprühgranulation zu koppeln. Es wäre damit möglich, die Prozesse der Absorption, der chemischen Reaktion, der Trocknung und der Granulation in nur einer apparativen Stufe bzw. in nur einem Verfahrensschritt zu realisieren. Dieses neuartige Verfahren gliedert sich so unter die sekundären halbtrockenen thermischen Trennverfahren.

In [84]-[86], [88] und [89] wurde die Möglichkeit dieser simultanen Prozessführung derartiger flüssigkeitsbedünten Wirbelschichten untersucht. Das Ziel dieses neuen Verfahrens war die Erzeugung eines rieselfähigen Produktes und eines gleichzeitig hohen reaktiven Umsatzes der absorbierten Gaskomponente. Die Arbeiten dazu sollten demnach die Entwicklung eines einfachen Modells zur Beschreibung der experimentell gewonnenen Erkenntnisse zur Vorausberechnung des Umsatzes, der Gasaustrittstemperatur und der zu erwartenden Partikelgrößenverteilung verfolgen. Als Modellgas für die experimentellen Arbeiten wurde ein Gemisch aus feuchter Luft und Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) gewählt, da ein großer Sektor der Gaswäsche die Entfernung von Schwefeldioxid aus Abgasen zum Ziel hat. Dabei wird das Schwefeldioxid durch Eindüsung einer als Sorbens eingesetzten Kalziumhydroxid-Suspension ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) mit einem hohen Umsatz der zu absorbierenden Komponente auf der Oberfläche von inerten Partikeln abgeschieden. Somit entsteht als granuliertes Sorbat Kalziumsulfid-Hemihydrat ( $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ). Das Phasengleichgewicht des Schwefeldioxids und die Reaktions- und Dissozia-

tionsgleichgewichte in dem Film führen zu einer Bruttoreaktionsgleichung des Kalziumhydroxids mit Schwefeldioxid:



Kalziumhydroxid stellt also den in der Flüssigkeit nötigen Reaktanden zur Verschiebung des Gleichgewichtes dar.

Für die Modellierung der Reaktion wurde ein Flüssigkeitsfilm auf den Partikeln mit einer Dicke  $\Delta_{\text{Film}}$  angenommen und ein Benetzungsgrad eingeführt. Es wird postuliert, dass sich die Partikel ideal rückvermischt verhalten und die Gasphase als Pfropfen strömt. Bild 13 charakterisiert die Komponenten an der Grenzfläche Gas-Flüssigkeitsfilm.

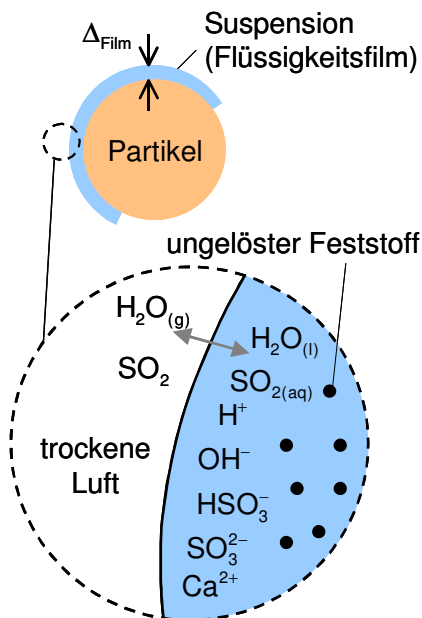


Bild 13: Stoffe in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze Gas – Flüssigkeitsfilm.

Zur Ermittlung des Umsatzes an Schwefeldioxid und zur Berechnung der Luftaustrittsfeuchte und der Luftaustrittstemperatur wurde für die *Gasphase* die Massenbilanz des Schwefeldioxids und des Wasserdampfes sowie die Energiebilanz des Gases bilanziert. Für die *Suspension* wurde die Massenbilanz der Suspension, des Elementes Schwefel und des Elementes Kalzium sowie die Energiebilanz der Suspension bilanziert. An der Gas-Flüssigkeits-Phasengrenze erfolgte eine Betrachtung des Gleichgewichtes des Wasserdampfes sowie des Schwefeldioxids. Die Berücksichtigung der Eigenschaftsverteilung der *Partikel* erfolgte mit einer eindimensionalen Populationsbilanz bezüglich des Durchmessers mit unidirektionaler Kopplung zur Energiebilanz der Partikel. Dies bedeutet, dass ein aus der zeitlich abhängigen Größenverteilung gebildeter Sauterdurchmesser zur Berechnung der Schichtoberfläche dient, die wiederum in sämtliche Stoff- und Energiebilanzen eingeht, allerdings eine direkte Rückkopplung des Wärme- und Stofftransportes auf die Populationsbilanz nicht erfolgt (Kapitel 2.1). Die Beschreibung der Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel durch Granulation erfolgte mit dem oberflächenproportionalen Ansatz von Mörl [143], wobei der Abrieb auch proportional zur Oberfläche der Partikel angenommen wurde. Die Populationsbilanzierung ist insofern wichtig, da sich der Partikeldurchmesser infolge von Wachstums- und Abriebsprozessen sowie durch die Zu- und Abfuhr von Partikelströmen aus dem Granulator während der instationären Startphase bei kontinuierlichen oder über die gesamte Zeit bei diskontinuierlichen Granulationsprozessen verändert und auch einen Einfluss auf die Pneumatik und die kapazitiven Eigenschaften der Wirbelschicht hat.

Zur Ermittlung des Umsatzes an Schwefeldioxid und zur Berechnung der Luftaustrittsfeuchte und der Luftaustrittstemperatur wurde für die *Gasphase* die Massenbilanz des Schwefeldioxids und des Wasserdampfes sowie die Energiebilanz des Gases bilanziert. Für die *Suspension* wurde die Massenbilanz der Suspension, des Elementes Schwefel und des Elementes Kalzium sowie die Energiebilanz der Suspension bilanziert. An der Gas-Flüssigkeits-Phasengrenze erfolgte eine Betrachtung des Gleichgewichtes des Wasserdampfes sowie des Schwefeldioxids. Die Berücksichtigung der Eigenschaftsverteilung der *Partikel* erfolgte mit einer eindimensionalen Populationsbilanz bezüglich des Durchmessers mit unidirektionaler Kopplung zur Energiebilanz der Partikel.

Eine Überprüfung der theoretischen Ansätze erfolgte durch Experimente an einer Wirbelschichtanlage mit einem Durchmesser von 400 mm, die sich in zwei Komplexe teilen. Zuerst wurden die wesentlichen Betriebsparameter wie Eindüsungsmassenstrom, Feststoffgehalt der Suspension und damit das Einsatzverhältnis Kalzium zu Schwefel, die Gaseintrittstemperatur, der Gasdurchsatz sowie der mittlere Durchmesser des vorgelegten Schichtmaterials variiert. Anschließend wurde im diskontinuierlichen und kontinuierlichen Betrieb die Realisierbarkeit eines gewünschten hohen Umsatzes bei gleichzeitiger Granulation des erzeugten Reaktionsproduktes und des unverbrauchten Ausgangsmaterials infolge der Trocknung der auf den Partikeln befindlichen Suspension und anschließender Anlagerung auf diesen Partikeln bewiesen.

Im ersten Teil zeigt die *Variation der Eindüsungsmenge der Suspension* einen erheblichen Einfluss auf den erzielten Umsatz an Schwefeldioxid. Dies wird auf die sich ausbildenden und verändernden Stoffübertragungsflächen innerhalb der Wirbelschicht zurückgeführt. Hohe Massenströme an eingedüster Suspension (normiert:  $\Omega = \dot{m}_{H_2O}^{in} / \dot{m}_{H_2O}^{Sat}$ ) führen zu größeren Stoffübertragungsflächen und somit bei vorhandenem Kalziumhydroxid zu verbesserten Umsätzen an Schwefeldioxid  $\Pi = (c_{SO_2}^{in} - c_{SO_2}^{aus}) / c_{SO_2}^{in}$  (Bild 15), verbunden mit einer abnehmenden Gastemperatur oberhalb der Wirbelschicht (normiert:  $\Theta_{aus} = (\vartheta_G^{aus} - \vartheta_G^{Sat}) / (\vartheta_G^{in} - \vartheta_G^{Sat})$ ) infolge einer zunehmenden Verdunstungsrate (Bild 14). Die Erhöhung der Suspensionszufuhr ist durch die Aufnahmefähigkeit an Lösungsmittel (Wasser) und somit durch die Sättigung der Gases limitiert. Eine vom Stoffsystem Partikel–Suspension hervorgerufene Grenze stellt die Neigung zur Bildung von Agglomeraten dar (Kapitel 2.4). Diese kann durch eine örtlich gleichmäßige Eindüsung, größere oder schwerere Partikel sowie durch eine Erhöhung der Stoffaustauschfläche (höhere Partikelanzahl) entgegen gewirkt werden. Zur Charakterisierung dieses instabilen Bereiches hilft die Einführung eines exponentiell mit der Eindüsungsmenge steigenden Partikelbenetzungsgrades.

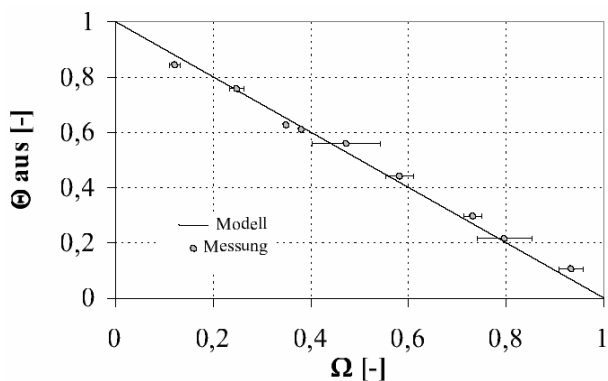


Bild 14: Abhängigkeit der Gasaustrittstemperatur von der Eindüsung.

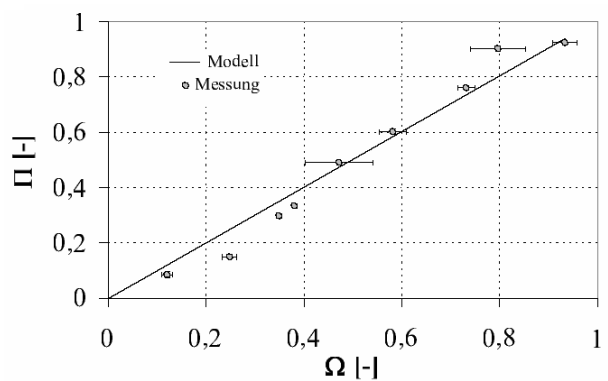


Bild 15: Abhängigkeit des Schwefeldioxidumsatzes von der Eindüsung.

Die Untersuchungen zum *Einsatzverhältnis Kalzium zu Schwefel*  $\lambda$  zeigen, dass das Minimum an zugeführtem Kalziumhydroxid durch den gewünschten Umsatz bestimmt wird. Dies scheint wirbelschichtspezifisch zu sein, denn sämtliche verfügbare Untersuchungen an Sprü-

absorptionstrocknern zeigen eindeutige Abhängigkeiten vom Einsatzverhältnis, d.h., der Umsatz steigt dort mit zunehmendem Edukt in der verdünten Suspension stark an. Die Begründung wird in dem dadurch verringerten flüssigkeitsseitigen Stofftransport gesehen. Liegt genügend Kalziumhydroxid im Sprühtropfen vor, so sind die Diffusionswege für das gelöste Schwefeldioxid kurz. In flüssigkeitsbedühten Wirbelschichten unterliegen die Tropfen oder Filme auf den Partikeln einer ständigen mechanischen Beanspruchung. Sie werden im Gegensatz zum Sprühabsorptionstrockner keine stabile Form während ihres Lebenszyklus' besitzen. Die Beanspruchungen infolge der Partikel-Partikel-Stöße wird zur ständigen Zerstörung und zum Aufbrechen der Filmoberfläche führen. So kommt unverbrauchtes Kalziumhydroxid an die Filmoberfläche und steht der Reaktion zur Verfügung. Daher wurde ein Modell entwickelt, dass die Zerstörungswahrscheinlichkeit des Filmes beschreibt. Eine stark überstöchiometrische Fahrweise ist somit nicht erforderlich (Bild 16, Bild 17).

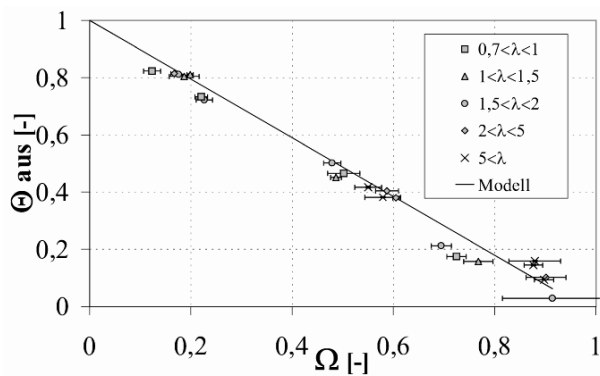


Bild 16: Abhängigkeit der Gasaustrittstemperatur von der Eindüsungsrate und dem Ca/S-Verhältnis.

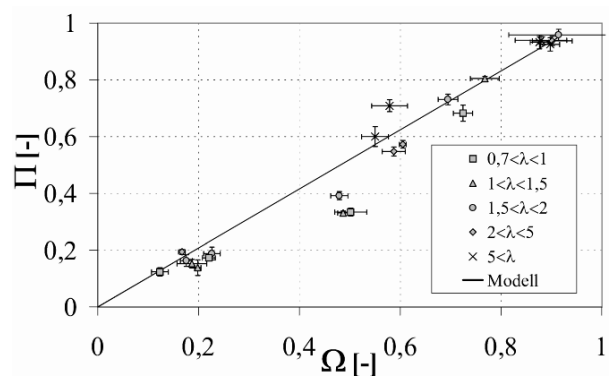


Bild 17: Abhängigkeit des Schwefeldioxidumsatzes von der Eindüsungsrate und dem Ca/S-Verhältnis.

Die Ergebnisse der Untersuchungen einer *veränderten Gaseintrittstemperatur* zeigen, dass der Einfluss auf den Schwefeldioxidumsatz auf die Triebkraft für den Trocknungsvorgang und so auf das Flüssigkeitsspeichervermögen der Wirbelschicht für die jeweilige Eintrittstemperatur reduziert werden kann (Bild 18, Bild 19). Eine Erhöhung der Gaseintrittstemperatur stellt für den Verdunstungsvorgang eine vergrößerte Triebkraft dar. Je mehr Wärme an den Flüssigkeitsfilm übertragen wird, desto höher wird die sich einstellende Temperatur der Flüssigkeit sein. Die damit verbundene hohe Kontakttemperatur an der Phasengrenze Gas/Flüssigkeit führt gaseitig in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze zu einer erhöhten Sättigungsbeladung. Diese höhere Sättigungsbeladung erzeugt die schon erwähnte hohe Triebkraft für den Verdunstungsvorgang. Wird ausschließlich die Eintrittstemperatur des Gases erhöht, so führt dieses aufgrund einer stärkeren Verdunstung zu einer geringeren Flüssigkeitsmasse und so zu einer kleineren Stoffübertragungsfläche innerhalb der Wirbelschicht. Der Umsatz an Schwefeldioxid reduziert sich somit. Die verringerte Löslichkeit des Schwefeldioxids bei höheren Filmtemperaturen durch die höheren Gaseintrittstemperaturen fallen in dem untersuchten Temperaturbereich nicht ins Gewicht. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist ein Gasstrom mit geringer Eintrittstemperatur, der allerdings noch die Kapazität zur kompletten Lösungs-

mittelverdampfung mitbringen muss, zu bevorzugen, da so geringere Mengen an Flüssigkeit für gleiche Umsätze gegenüber höheren Temperaturen erforderlich sind. Diese geringen Massenströme reduzieren nicht nur den Verbrauch an Wasser, sondern auch die zur Verdüsung der Suspension kostenintensive Druckluft und die erforderliche Pumpenleistung.

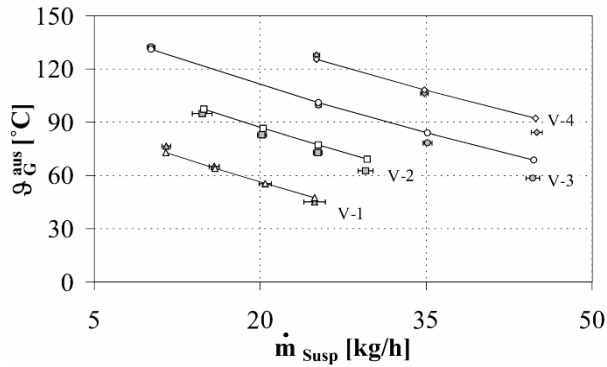


Bild 18: Abhängigkeit der Gasaustrittstemperatur von der Eindüsungsrate und der Gaseintrittstemperatur mit  $\vartheta_{G,\text{ein}} = 100 \text{ °C}$  (V-1),  $130 \text{ °C}$  (V-2),  $161 \text{ °C}$  (V-3),  $192 \text{ °C}$  (V-4).

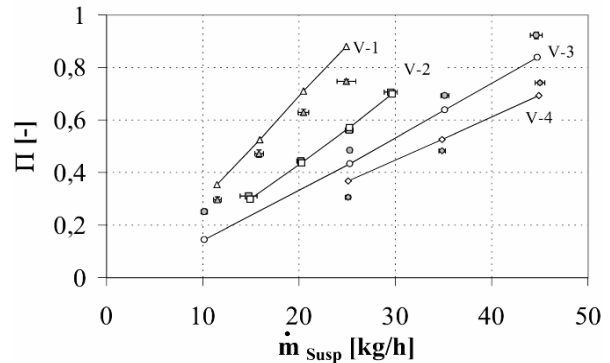


Bild 19: Abhängigkeit des Schwefeldioxidumsatzes von der Eindüsungsrate und der Gaseintrittstemperatur (Parameter wie in Bild 18).

Ein für Wirbelschichten wichtiger Betriebsparameter ist der *Gasdurchsatz*, welcher zur Fluidisation des Schichtmaterials und zur Trocknung des eingedüsten Lösungsmittels nötig ist. Der einzustellende Gasdurchsatz hängt vom gewünschten Fluidisationsverhalten und damit von den Stoffwerten der Partikeln (Durchmesser, Dichte) sowie den Stoffwerten des Gases (Viskosität, Dichte) sowie von der zu verdampfenden Lösungsmittelmenge ab. Außerdem muss einerseits ein ausreichender Gasdurchsatz zur Verhinderung von Agglomeratbildung und andererseits ein moderater Gasdurchsatz zur Vermeidung von pneumatischem Partikelaustrag gewährleistet sein. Die Messungen zeigen, dass höhere Gasdurchsätze bei gleicher Flüssigkeitsbelastung zu geringeren Schwefeldioxidumsätzen und höheren Austrittstemperaturen führen (Bild 20, Bild 21). Es überlagern sich die Vorgänge zur Ausbildung der Stoffübertragungsfläche mit denen des Stoffübergangs der zu absorbierenden Komponente. Eine Durchsatzerhöhung an Fluidisierungsgas führt nicht zu einer merklichen Veränderung der Sherwood-Zahl und somit auch nicht zu einer Verbesserung des Wärme- bzw. Stoffübergangs. Das auftretende Maximum in der Abhängigkeit der Sherwood-Zahl von der Reynolds-Zahl wird in [131] auf die in Wirbelschichten vorhandene Kopplung des erhöhten Gasdurchsatzes mit dem damit verbundenen Expansionsverhalten begründet. Die oftmals für die Wirbelschicht verwendete Argumentation eines verbesserten Stoff- und Wärmeübergangs gegenüber Festbetten kann also nicht auf größere Übergangskoeffizienten zurückgeführt werden. Der Grund für eine häufig schnellere Trocknung gegenüber dem Festbett liegt an dem mit dem erhöhten Gasdurchsatz eingebrachten höheren Energieeintrag. Aus der verstärkten Trocknung resultiert eine geringere Flüssigkeitsmasse und somit Stoffaustauschfläche, die zwangsläufig bei sonst konstanten Bedingungen den Umsatz an Schwefeldioxid verringert.



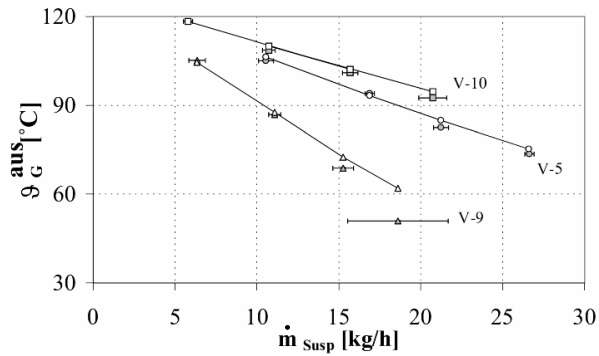


Bild 20: Abhängigkeit der Gasaustrittstemperatur von der Eindüsungsrate und dem Gasdurchsatz mit  $\dot{m}_G = 0.153 \text{ kg s}^{-1}$  (V-9),  $0.289 \text{ kg s}^{-1}$  (V-5),  $0.392 \text{ kg s}^{-1}$  (V-10).

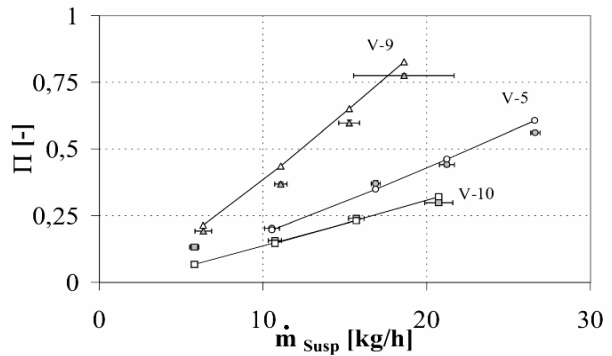


Bild 21: Abhängigkeit des Schwefeldioxidumsatzes von der Eindüsungsrate und dem Gasdurchsatz (Parameter wie in Bild 20).

Es wurde auch der *Einfluss des Durchmessers des Schichtmaterials* auf die Absorption untersucht, da die Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu größeren Partikeldurchmessern häufig die Zielgröße der Granulation ist. Hier zeigte sich, dass der mittlere Durchmesser im untersuchten Bereich keinen wesentlichen Einfluss auf den Umsatz an Schwefeldioxid besitzt (Bild 22, Bild 23). Eine Vergrößerung der Reynolds-Zahl mit größerem Partikeldurchmesser und des so verbesserten Stoffübergangs für das Schwefeldioxid wird durch den gleichzeitig verbesserten Stoffübergang für die Verdunstung der gespeicherten Flüssigkeitsmenge und der damit einher gehenden kleineren Stoffübertragungsfläche kompensiert.

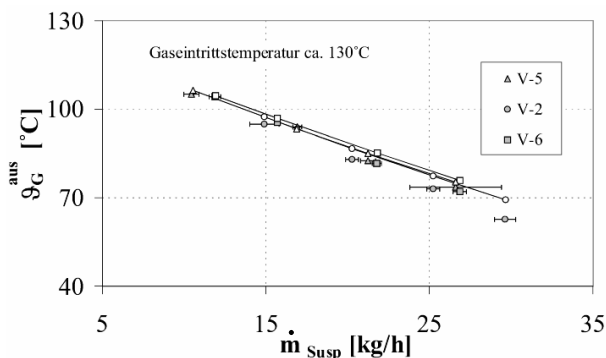


Bild 22: Abhängigkeit der Gasaustrittstemperatur von der Eindüsungsrate und dem Partikeldurchmesser mit  $d_p = 1.5 \text{ mm}$  (V-5),  $2.6 \text{ mm}$  (V-2),  $3.3 \text{ mm}$  (V-6).

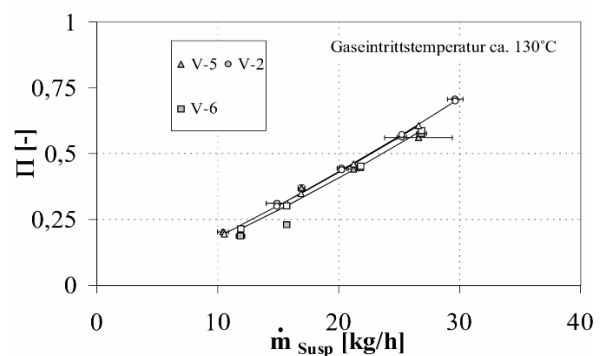
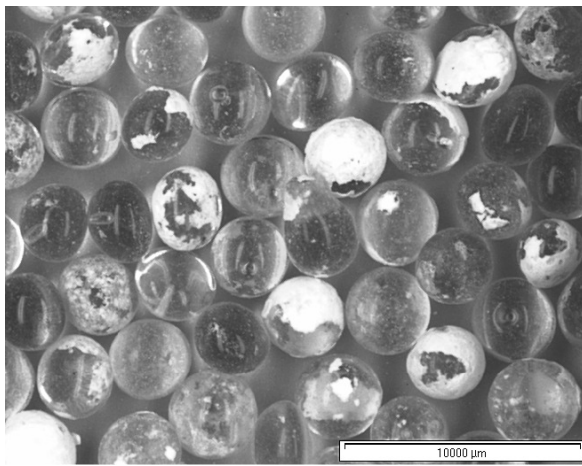


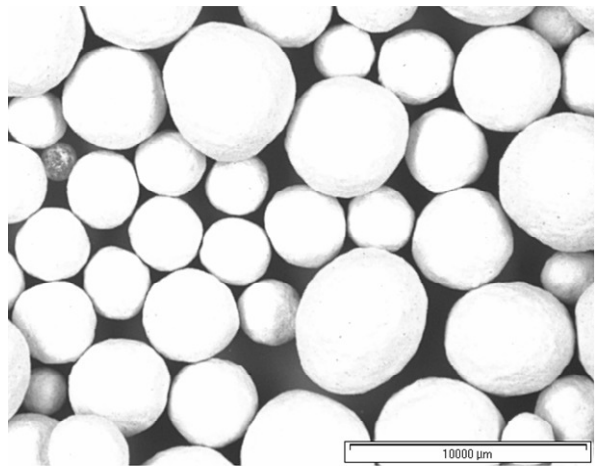
Bild 23: Abhängigkeit des Schwefeldioxidumsatzes von der Eindüsungsrate und dem Partikeldurchmesser (Parameter wie in Bild 22).

Im zweiten Teil der experimentellen Untersuchungen wurden die Absorptionsvorgänge mit reaktiver Umsetzung der absorbierten Komponente bei gleichzeitiger Granulation des Produktes und des unverbrauchten Ausgangsmaterials untersucht. Die Kopplung von Reaktivabsorption und Granulation in flüssigkeitsbedühten Wirbelschichten generiert im Gegensatz zur nachteiligen Staubproduktion bei Sprühabsorbieren (Zerstäubungstrockner) weniger Staub, d.h., in Abhängigkeit von der Bauweise des Apparates kann der infolge von Abrieb entstandene

Staub in den Prozess durch eine Rückführung wieder eingebunden werden und eventuell als erforderliches Keimmaterial für die kontinuierliche Fahrweise dienen (Kapitel 2.2). Der so entstandene und gebundene Feststoff ist staubfrei und ein riesel- und lagerfähiges Produkt. Die Ergebnisse zeigen des Weiteren, dass sich das Verfahren diskontinuierlich und kontinuierlich mit hohen Umsätzen betreiben lässt. Insbesondere wurde im kontinuierlichen Betrieb der stationäre Zustand hinsichtlich Temperaturen, Durchsätze, Umsatz sowie Partikelgrößenverteilung erreicht. Bild 24 zeigt typische Fotos des Nullfüllungs- bzw. Anfangsmaterials sowie des unklassierend entnommenen Produktmaterials am Ende eines Versuches, der bezüglich des kompletten Austrages aller Partikel der Nullfüllung noch nicht stationär war. Dies wird insbesondere auch in der massenbezogenen Partikelgrößenverteilung in Bild 25 deutlich, die mit ihrem bimodalen Verlauf über der Zeit durch die Verteilung der Fremdkeime (Glaskugeln,  $d_{32} = 1.6 \text{ mm}$ ) sowie der Nullfüllungspartikel dominiert wird.

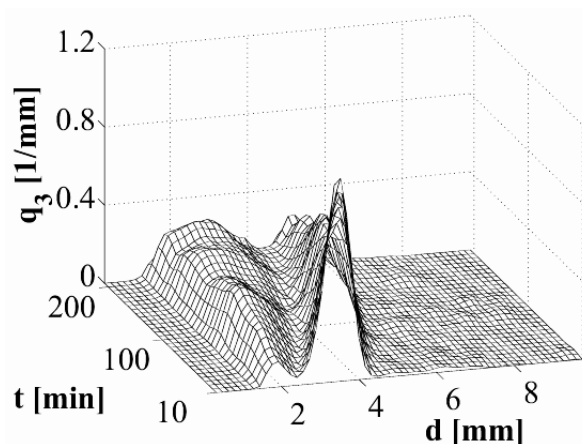


(a) Nullfüllung:  
Glaskugeln ( $d_{32} = 3.3 \text{ mm}$ )

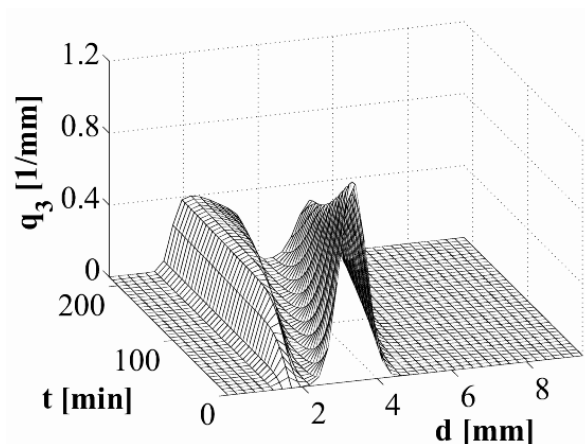


(b) Produkt:  
Kalziumhydroxid beschichtete Glaskugeln

Bild 24: Vorgelegte und hergestellte Partikel eines kontinuierlichen Versuches mit Staubrückführung und Fremdkeimzugabe.



(a) Messung



(b) Simulation

Bild 25: Verlauf der massenbezogenen Partikelgrößenverteilungsdichte eines kontinuierlichen Versuches mit Staubrückführung und Fremdkeimzugabe.

Abschließend sind die gemessenen und berechneten Gasaustrittstemperaturen und Umsätze aller durchgeführten Reaktivabsorptionsversuche gegenübergestellt. Bild 26 und Bild 27 zeigen, dass mit Hilfe des entwickelten Modells sowohl die Gasaustrittstemperaturen als auch die Schwefeldioxidumsätze tendenziell nachempfunden werden können.

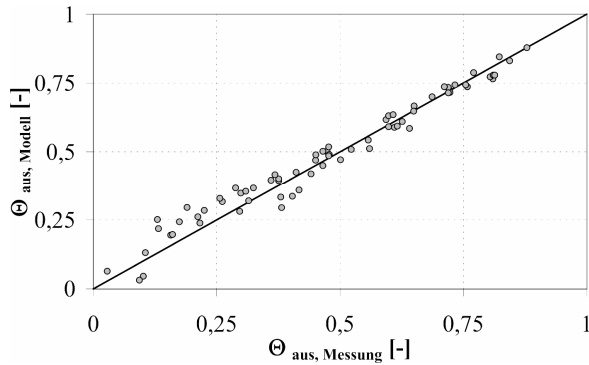


Bild 26: Vergleich der gemessenen (Punkte) und berechneten Gasaustrittstemperaturen.

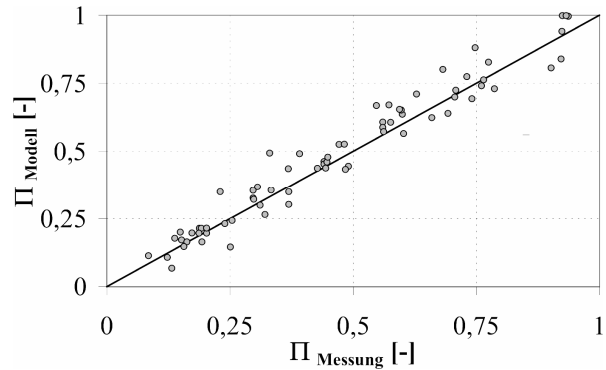


Bild 27: Vergleich der gemessenen (Punkte) und berechneten Schwefeldioxidumsätze.

Mit Hilfe von Bild 28 wird deutlich, dass sich schon mit einer geringen Anzahl von drei Stoffübertragungseinheiten:

$$NTU_{SO_2} = \frac{\beta_{SO_2}^G A_{P, ges} \phi \rho_{trL}}{\dot{n}_{trL} M_{trL}} \quad (12)$$

in einer flüssigkeitsbedünten Wirbelschicht Schwefeldioxidumsätze bis zu 90 % realisieren lassen, wobei die Annahme der idealen Pfropfenströmung für das Gas hinreichend genau zu sein scheint.

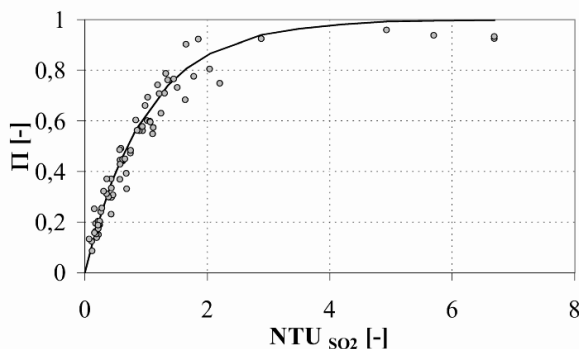


Bild 28: Darstellung der gemessenen (Punkte) und berechneten Schwefeldioxidumsätze in Abhängigkeit von der Anzahl der Stoffübertragungseinheiten  $NTU$ .

## 2.4 Modellierung der Wirbelschicht-Sprühagglomeration

Der Vorteil der Kombination von Trocknung (mit großen Trocknungsraten) und Agglomeration und die Möglichkeit der Einstellung definierter, verbesserter Partikeleigenschaften machen die Wirbelschichttechnik – wie schon diskutiert – sehr interessant. Dabei stellen viele

Arbeiten den Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf z.B. den mittleren Partikeldurchmesser empirisch fest [45], [177], [189], [215] und weisen für die Agglomeration in Sprühwirbelschichten nach, dass die Feuchtebeladung zu den einflussreichsten Betriebsparametern gehört [215]. Allerdings kommt die populationsdynamische Berücksichtigung der dispersen Phase im Sinne verteilter Produkteigenschaften in der Literatur kaum vor.

Im Hinblick auf die Populationsbilanzierung werden gewöhnlich nur Partikelgröße oder -volumen als die einzigen internen Koordinaten der dispersen Phase berücksichtigt. Das Konzept der eindimensionalen Populationsbilanzgleichung bringt aber verschiedene Probleme und Limitierungen mit sich [27], [93], da bei der Agglomeration zumindest Partikelgröße *und* Partikelfeuchte eine große Rolle spielen. Es ist daher nötig, die Anzahl der internen Koordinaten zu erhöhen, was natürlich den numerisch-mathematischen Aufwand rapide vergrößert. Ein erster Schritt in diese Richtung ist die Arbeit von Hounslow u.a. [79], die zwar den Raum der internen Koordinaten um die Masse beigefügter Tracer-Partikel (Masse eines Indikatorstoffes) erweiterten, jedoch die zweidimensionale Populationsbilanz wieder unter der Annahme gleicher Tracer-Masse für jede Agglomeratfraktion mit dem gleichen Durchmesser reduzierten. Ähnlich (Vorlage von Tracer-Partikeln, Modellreduktion) gingen Tan u.a. [194]-[196] für die Schmelzagglomeration in Wirbelschichten vor. Zwar wird in [196] erstmalig der Versuch einer relativ breiten Variation der Betriebsparameter vorgenommen, jedoch unterscheidet sich die Agglomeration durch Versprühen einer Schmelze von der Einsprühung einer Lösung grundsätzlich.

Dem Aspekt der simultanen Berücksichtigung von Partikelgröße und -feuchte in einem Populationsbilanzmodell für die Wirbelschicht-Sprühagglomeration widmet sich das folgende Kapitel. Ausgangspunkt soll die Diskussion einer zweidimensionalen Partikeleigenschaftsfunktion sein, die definiert ist als  $f(t, v, c)$ , wobei  $v$  und  $c$  zwei verschiedene Eigenschaften charakterisieren. Gewöhnlicherweise sind dies das Granulatvolumen (Größe) und eine extensive Eigenschaft der Partikeln wie Feuchtegehalt oder Enthalpie. In einem ersten Schritt wird die Idee von Hounslow [79] verfolgt, wo neben dem Granulat- bzw. Agglomeratvolumen  $v$  die Tracer-Masse  $c$  als zweite interne Koordinate berücksichtigt wird. Die Gesamtpartikelanzahl  $N$  in einem Gebiet  $D$  ist:

$$N = \int_D f(t, v, c) dv dc \quad (13)$$

Es muss bemerkt werden, dass das Granulatvolumen  $v$  demnach das Volumen der Tracer-Masse und das Volumen der Partikeln enthält, und somit gilt  $c \leq v$ . Die zweidimensionale Populationsbilanzgleichung kann durch Erweiterung der klassischen eindimensionalen Populationsbilanzgleichung in einen zweidimensionalen Eigenschaftsraum erhalten werden [79]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(t, v, c)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \int_{\max(0, c-v+\varepsilon)}^{\min(c, \varepsilon)} \beta \cdot f(t, v-\varepsilon, c-\gamma) f(t, \varepsilon, \gamma) d\gamma d\varepsilon \\ & - \int_0^\infty \int_0^\varepsilon \beta \cdot f(t, v, c) f(t, \varepsilon, \gamma) d\gamma d\varepsilon \end{aligned} \quad (14)$$

Hounslow [79] reduzierte die zweidimensionale Populationsbilanzgleichung zu einem Satz von eindimensionalen Populationsbilanzgleichungen unter Nutzung von Rand-Dichtefunktionen. Die reduzierte Populationsbilanz für die Partikelanzahldichtefunktion  $n(t, v)$  kann abgeleitet werden zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(t, v)}{\partial t} = & \int_0^\infty \frac{\partial f(t, v, c)}{\partial t} dc = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, v-\varepsilon, \varepsilon) n(t, v-\varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon \\ & - n(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon \end{aligned} \quad (15)$$

Die zeitliche Änderung der Tracer-Verteilung  $m(t, v)$  ist:

$$\begin{aligned} \frac{\partial m(t, v)}{\partial t} = & \int_0^\infty c \cdot \frac{\partial f(t, v, c)}{\partial t} dc = \int_0^v \beta(t, v-\varepsilon, \varepsilon) m(t, v-\varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon \\ & - m(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon \end{aligned} \quad (16)$$

Somit kann das kontinuierliche System von Gleichungen für die Berechnung der zeitlichen Veränderung der Partikelanzahl und Tracer-Massenverteilung angewendet werden. Da eine analytische Lösung des Problem es schwierig ist, müssen numerische Methoden eingesetzt werden. Eine Möglichkeit der numerischen Lösung ist die Diskretisierung des Größenbereiches in kleine Abschnitte und die Reduzierung des Systems auf ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen.

Hounslow [77] entwickelte eine Diskretisierungsmethode für die Populationsbilanzgleichung (15) und schlägt ein Diskretisierungsschema für die reduzierte Populationsbilanzgleichung (16) vor. In beiden Ansätzen wird das Partikelvolumengebiet in kleine Abschnitte geteilt, mit einer konstanten Dichte in jedem dieser Abschnitte. Das entstehende Gleichungssystem gewährleistet die Erhaltung der Partikelanzahl sowie der Masse. Jedoch ist die Diskretisierung nach Hounslow [79] für bestimmte Anwendungen bei intensiven Eigenschaften der Feststoffphase inkonsistent [159]. Daher wird in [159] eine modifizierte Diskretisierung von Hounslow [79] vorgeschlagen, die ebenso die Masse und Anzahl der Partikel im System erhält, jedoch zusätzlich die intensiven Eigenschaften wie Feststofftemperatur und Konzentration im Granulat beschreibt. Die Endform der diskretisierten Gleichungen für ein Gitter des Typs  $v_{i+1} = 2v_i$  ist gegeben mit:

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 \\ & - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=1}^1 \beta_{i,j} N_j \end{aligned} \quad (17)$$

für den Verlauf der Anzahlverteilung und

$$\begin{aligned} \frac{dM_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} (M_{i-1} N_j + N_{i-1} M_j) K_1 + N_i \sum_{j=1}^{i-1} (1 - 2^{j-i}) \beta_{i,j} M_j K_2 \\ & + \beta_{i-1,i-1} N_{i-1} M_{i-1} - M_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j K_3 - M_i \sum_{j=1}^M \beta_{i,j} N_j \end{aligned} \quad (18)$$

für den Verlauf der Tracer-Verteilung. Die Korrekturfaktoren sind:

$$K_1 = \frac{2}{2^{j-i+1} + 1}, \quad K_2 = \frac{1}{2^{j-i} + 1}, \quad K_3 = \frac{2}{2^{j-i} + 1} \quad (19)$$

Eine erweiterte Formulierung von Gl. (18) für ein anpassbares geometrisches Gitter der Form

$$v_{i+1} = 2^{1/q} v_i \quad (20)$$

wird von Peglow u.a. [159] präsentiert.

In einem nächsten Schritt wurde die Agglomeration der dispersen Phase nicht isoliert betrachtet, sondern im Rahmen eines heterogenen Wirbelschichtmodells mit aktivem Bypass eines Teils des Fluidisierungsgases mit den Wärme- und Stoffübergangsvorgängen zwischen kontinuierlicher und disperser Phase, sowie mit der Trocknung der letzteren verknüpft. In Bild 29 ist das Schema des Modells mit den bilanzierten Massen-, Enthalpie- und Wärmeströmen zwischen der Feststoff- und Gasphase dargestellt.

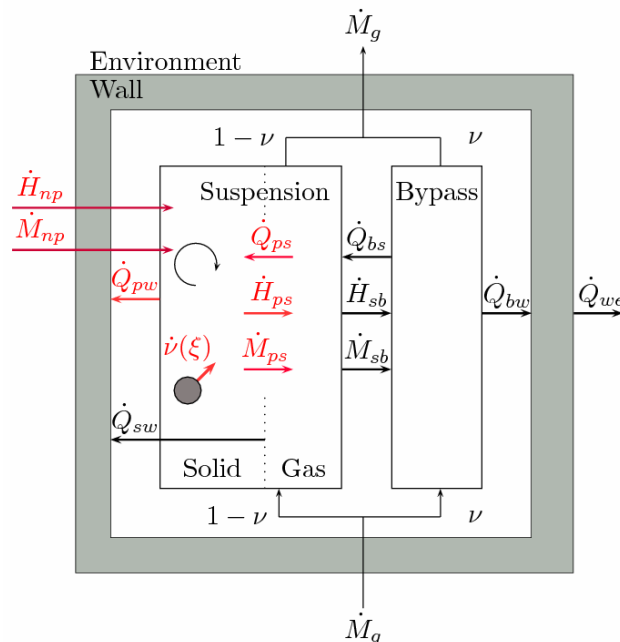


Bild 29: Bilanzschema des Wirbelschichtmodells.

### Bilanzierung der Feststoffphase

Der Agglomerationsprozess kann mit einer eindimensionalen Populationbilanzgleichung beschrieben werden

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, u, v-u) n(u, t) n(v-u, t) du - n(v, t) \int_0^\infty \beta(t, u, v) n(u, t) du, \quad (21)$$

mit der Agglomerationsrate  $\beta$

$$\beta(t, u, v-u) = \beta_0(t) \beta(u, v-u) \quad (22)$$

als Parameter, der die Form der Partikeleigenschaftsverteilung definiert und aus einem partikelgrößenabhängigen Teil und einem zeitabhängigen Formfaktor besteht. Da das Modell auch Wärme- und Stofftransportprozesse beschreibt, braucht man entsprechende kinetische Ausdrücke. Der Stofftransport zwischen dem Feststoff und dem Suspensionsgas wird nach [56] zu

$$\dot{M}_{ps} = \rho_g \beta_{pg} A_p \left[ Y_{eq}(X, \vartheta_p) - Y_s \right] \dot{v} \quad (23)$$

bestimmt, wobei  $Y_{eq}$  den Gleichgewichtsfeuchtegehalt bezeichnet. Diese Eigenschaft hängt vom Sorptionsgleichgewicht des Feststoffes ab und kann als Gleichung einer Sorptionsisotherme ausgedrückt werden [157], [160]. Der Wärmeübergang zwischen den Granulaten (bzw. den Agglomeraten) und der Gasphase ist durch

$$\dot{Q}_{ps} = \alpha_{pg} A_p (\vartheta_p - \vartheta_s) \quad (24)$$

gegeben. Die kinetischen Ausdrücke in den Gln. (23) und (24) enthalten zusätzlich zwei Eigenschaften der Feststoffphase, die Temperatur der Partikel  $\vartheta_p$  und deren Feuchtegehalt  $X$ . Es ist klar, dass diese Eigenschaften in dem Modell als kombinierte Beschreibung von Agglomeration und Trocknung berücksichtigt werden müssen. Da die Populationsbilanz für die Agglomeration nicht geeignet ist, die intensiven Eigenschaften der Feststoffphase (Temperatur und Feuchtegehalt) zu beschreiben, müssen diese Eigenschaften als korrespondierende externe Eigenschaften ausgedrückt werden. Im Falle des vorliegenden Problems werden Temperatur und Feuchte als Enthalpie und Masse der Flüssigkeit repräsentiert. Entsprechend Gl. (16) können dann die Bilanzen für die Enthalpie der Partikel

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_p(v, t)}{\partial t} = & \int_0^v \beta(t, u, v-u) n(u, t) h_p(v-u, t) du \\ & - h_p(v, t) \int_0^\infty \beta(t, u, v) n(u, t) du + \frac{\partial}{\partial v} (-\dot{H}_{ps} + \dot{H}_{np} - \dot{Q}_{pw} + \dot{Q}_{sp}) \end{aligned} \quad (25)$$

und die Masse der Flüssigkeit

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_{w,l}(v, t)}{\partial t} = & \int_0^v \beta(t, u, v-u) n(u, t) m_{w,l}(v-u, t) du \\ & - m_{w,l}(v, t) \int_0^\infty \beta(t, u, v) n(u, t) du + \frac{\partial}{\partial v} (-\dot{M}_{ps} + \dot{M}_{np}) \end{aligned} \quad (26)$$

formuliert werden. Um die Feststoff- und Gasphase in einem Model gekoppelt zu beschreiben, sind zusätzliche Terme in Gl. (25) und (26) einzuführen, welche die Massen-, Enthalpie- und Wärmeströme zwischen diesen beiden Phasen berücksichtigen (Bild 29).

### *Bilanzierung der Gasphase*

Entsprechend Bild 29 können die folgenden Massen- und Wärmeströme für die Suspensions- und Bypassgasphase abgeleitet werden. Die Feuchte und Enthalpie in der Suspensionsgasphase ist gegeben mit:

$$(1-v) \frac{dM_g}{d\xi} \frac{\partial Y_s}{\partial t} = -(1-v) \dot{M}_g \frac{\partial Y_s}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \xi} (\dot{M}_{ps} - \dot{M}_{sb}), \quad (27)$$

$$(1-v) \frac{dM_g}{d\xi} \frac{\partial h_s}{\partial t} = -(1-v) \dot{M}_g \frac{\partial h_s}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \xi} (\dot{H}_{ps} - \dot{H}_{sb} - \dot{Q}_{ps} + \dot{Q}_{bs} - \dot{Q}_{sw}) \quad (28)$$

Analog dazu steht dann für die Bilanzen der Bypassgasphase:

$$v \frac{dM_g}{d\xi} \frac{\partial Y_b}{\partial t} = -v \dot{M}_g \frac{\partial Y_b}{\partial \xi} + \frac{d\dot{M}_{sb}}{d\xi}, \quad (29)$$

$$v \frac{dM_g}{d\xi} \frac{\partial h_b}{\partial t} = -v \dot{M}_g \frac{\partial h_b}{\partial \xi} d\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} (\dot{H}_{sb} - \dot{Q}_{bs} - \dot{Q}_{bw}) \quad (30)$$

Der Parameter  $v$  ist das Verhältnis des Bypassgasstromes zum Gesamtgasstrom. Dieser Parameter hängt von der Geldart-Klassifikation der Partikel und der Betthöhe ab [157], [158], [160].

Es soll an dieser Stelle ein auf dem erläuterten Bilanzmodell basierendes Simulationsbeispiel eines diskontinuierlichen Agglomerationsprozesses vorgestellt werden [157], [158], [160], der gewöhnlich durch drei Abschnitte gekennzeichnet ist: Zuerst werden die Primärpartikel vortrocknet und erwärmt. Dann erfolgt die Benetzung mit einem eingedüsten Flüssigkeitsbinder, und die Bildung von Agglomeraten beginnt. Letztlich werden die Feuchtagglomerate auf einen gewünschten Feuchtegehalt nachgetrocknet. In der Simulation wird angenommen, dass sich die Partikelgrößenverteilung nur während des Eindüsen ändert und somit im ersten und letzten Abschnitt konstant bleibt. Bild 30 spiegelt das transiente Verhalten der Eigenschaften der Feststoffphase für alle drei Abschnitte wieder. Zusätzlich zeigt Bild 31 den Verlauf der mittleren (über der Höhe integrierten) Feuchte sowie der Austrittsfeuchte der Gasphase.



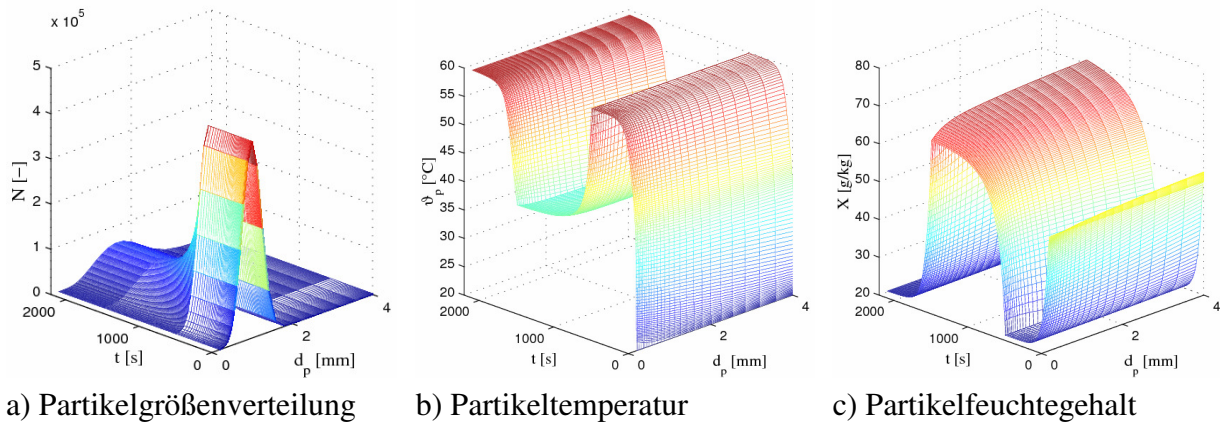


Bild 30: Simulationsergebnisse für ein Beispiel.

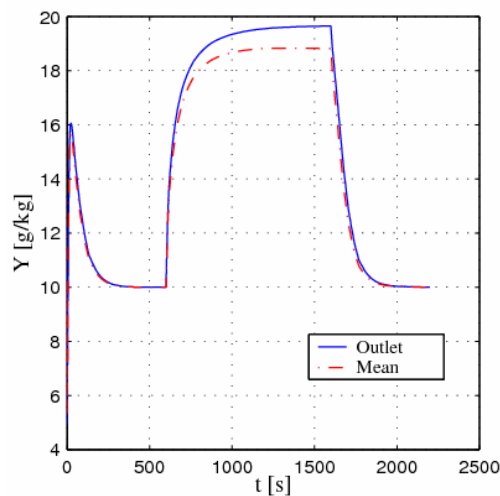


Bild 31: Simulationsergebnisse des zeitlichen Verlaufs der Gasbeladung für ein Beispiel.

Im ersten Abschnitt der Vortrocknung und Aufheizung der Partikel sinkt die Austrittsfeuchte des Gases bis auf den Eintrittswert der Gasfeuchte ab. Am Ende dieses Abschnittes ist der Feuchtegehalt des Feststoffes mit dem Gleichgewichtsfeuchtegehalt entsprechend der Sorptionsisotherme der Granulate identisch. Im zweiten Abschnitt, während der eigentlichen Agglomeration, wird eine bestimmte Flüssigkeitsmenge auf den Feststoff gesprüht, und somit erhöht sich die Feuchte der Partikel rapide. Die Temperatur der Agglomerate sinkt aufgrund der Verdampfung. Bild 30 zeigt, dass kleine Partikel langsamer trocknen als große Partikel. Dieser Effekt ist durch die Größenabhängigkeit der Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten verursacht. Da der Einfachhalt halber ein größenunabhängiger Agglomerationskern angenommen wird, kann eine Änderung der Partikelgrößenverteilung beobachtet werden. Der aktuelle Wert von  $\beta_0$  kann durch Definition eines Aggregationsgrades  $I_{agg}$  berechnet werden. Hierbei wurde ein Wert von  $I_{agg} = 0,8$  angenommen. Zum Schluss werden die Partikel nachgetrocknet, wobei sich der Feuchtegehalt verringert und die Temperatur wieder erhöht. Die Partikelgröße verändert sich dabei nicht, da die Agglomerationsrate auf Null gesetzt wurde. Schlussfolgernd lässt sich demnach feststellen, dass das Modell in der Lage ist, das zeitlich veränderliche Verhalten der Feststoff- und Gasphaseneigenschaften vorzuberechnen.

Zur Validierung des Modelles der simultanen Agglomeration und Trocknung – unter Berücksichtigung der Partikelgröße als interne Eigenschaftskordinate der dispersen Phase – fanden diskontinuierliche Agglomerationsuntersuchungen von mikrokristalliner Zellulose (MCC), einem pharmazeutischen Füllstoff, in einer Labor-Wirbelschichtapparatur statt [157], [158], [160]. Dabei wurde Hydroxypropyl-Methylcellulose (Pharmacoat 606) als in Wasser gelöster Binder verwendet und über eine Zweistoffdüse von oben auf eine Wirbelschicht (Top-spray) gedüst, in der sich zu Beginn Nullfüllungsmaterial befand, dass zunächst über einen Zeitraum von 4 Minuten vorgetrocknet und aufgeheizt wurde. Die Dauer der anschließenden Eindüsung wurde stets so gewählt, dass ein fester Massenanteil von 10 Masse-% des Binders auf das Versuchsgut aufgedüst wurde. Im Abstand von 2 min erfolgte eine permanente Probennahme, um den Wassergehalt sowie die Partikelgrößenverteilung der Partikel zu bestimmen. Nach dem Ende der Eindüsung trocknete das Schichtmaterial für weitere 4 min nach. Um den Einfluss verschiedener Prozessbedingungen auf das Agglomerationsverhalten zu untersuchen, wurden die Prozessparameter Luftmassenstrom der Fluidisation, Bindemittelkonzentration der Lösung und Lufteintrittstemperatur variiert.

Die experimentellen Ergebnisse und der Vergleich mit der Simulation sind für ein Versuchsbeispiel in Bild 32 und Bild 33 erläutert. Der Verlauf der Gasaustrittstemperatur zeigt drei charakteristische Abschnitte: Zuerst erfolgt ein Anstieg bis  $t = 240$  s. Diese Vortrocknungsperiode kann wiederum auch anhand des schnellen Sinkens der Gasaustrittsfeuchte bis auf den Eintrittswert aufgezeigt werden. Am Ende der Vortrocknung bleibt die Partikelfeuchte konstant. Die Eindüsung der Binderlösung startet bei  $t = 240$  s und verursacht ein schnelles Absinken der Gasaustrittstemperatur. Gleichzeitig erhöht sich die Gasaustrittsfeuchte und bleibt nach kurzer Zeit konstant, was darin begründet ist, dass dann die Menge der eingesprützten und getrockneten Flüssigkeit gleich ist, auch charakterisiert durch den konstanten Partikelfeuchtegehalt. Die Gasaustrittstemperatur verringert sich während der gesamten Eindüsungzeit aufgrund des langsamen Absinkens der Wandtemperatur, die im Wärmeaustausch mit den Partikeln, dem Gas sowie der Umgebung steht. Die Eindüsung endet bei  $t = 1560$  s, und es folgt die Trocknung der Agglomerate. Wiederum kann ein Absinken der Gasaustrittsfeuchte und ein Ansteigen der Gasaustrittstemperatur beobachtet werden.

In der Literatur werden nur allgemeine Agglomerationskerne besprochen, welche die Produktfeuchte als Eigenschaftskordinate vernachlässigen [4], [5], [78], [97], [98], [176], [190] und lediglich die Durchmesser der Kollisionspartner enthalten. Lediglich in [22] wird die Haftwahrscheinlichkeit zwischen zwei Partikeln durch eine lineare Funktion in Abhängigkeit von der Partikelfeuchte beschrieben. Hierbei wurde die Wirbelschicht in vier Zonen unterteilt, wodurch die Annahme der ideal rückvermischten dispersen Phase aufgehoben wurde. Sämtliche partikuläre Eigenschaften werden jedoch lediglich durch Mittelwerte und nicht durch populationsdynamische Ansätze wiedergegeben. Somit ist der Einfluss der Produktfeuchte auf die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung bei der Wirbelschicht-Sprühagglomeration insgesamt nicht quantifizierbar. Um die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung dennoch zu

beschreiben, wurde ein größenabhängiger empirischer Agglomerationskern von Kapur [98] angewendet:

$$\beta = \beta_0 \frac{(u + v)^a}{(u \cdot v)^b} \quad (31)$$

und unter Berücksichtigung monodisperser Keimbildung erweitert, wobei die Anpassungsparameter  $a$ ,  $b$  und  $\beta_0$  aus den Messdaten mittels einer inversen Technik zu  $a = 0.71053$ ,  $b = 0.06211$  und  $\beta_0 = 5.174 \cdot 10^{-4}$  bestimmt wurden [158]. In Bild 33 ist schließlich ein übereinstimmender Vergleich zwischen Experiment und Simulation dargestellt.

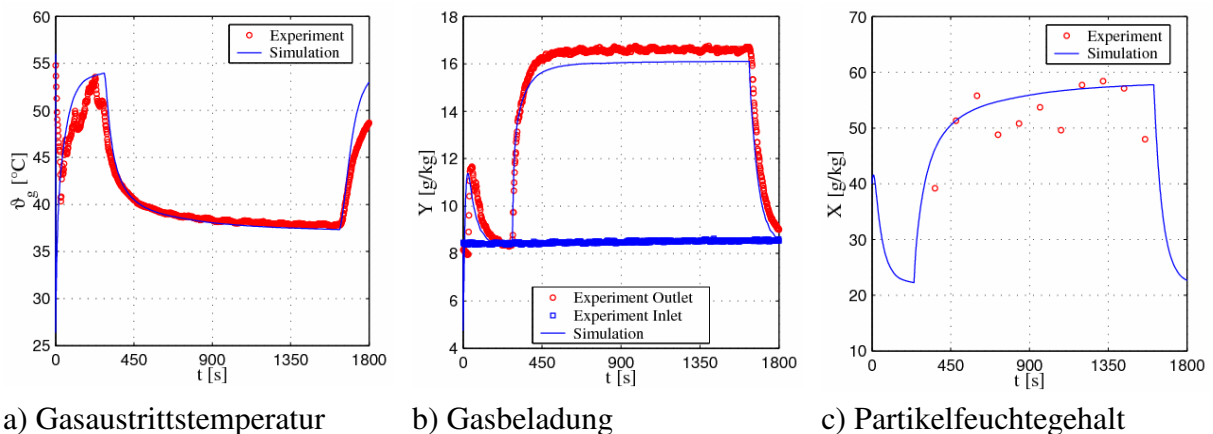
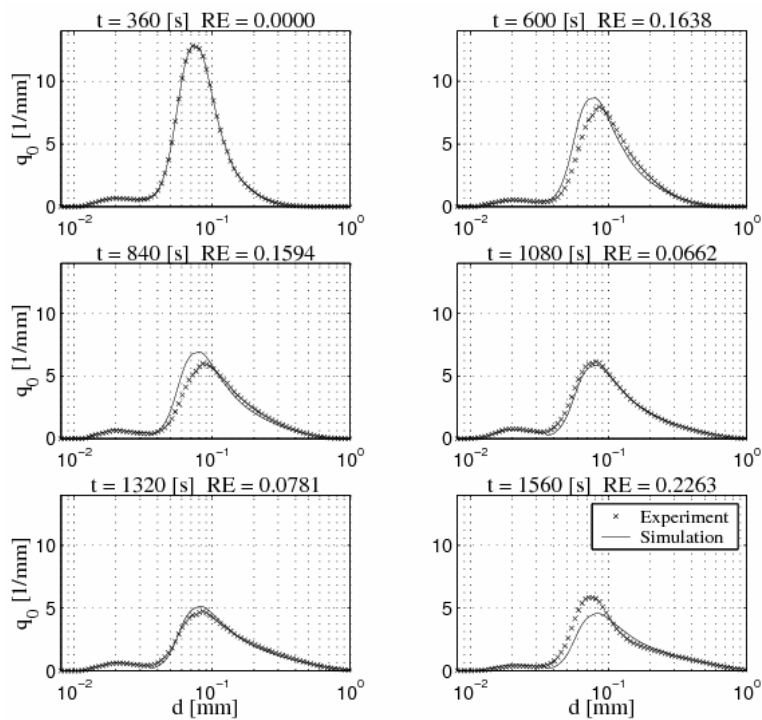


Bild 32: Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit dem Modell.



### 3 Numerische Methoden zur Lösung von Populationsbilanzen

#### 3.1 Eindimensionale Populationsbilanzen

Es lässt sich zunächst eine allgemeine eindimensionale Populationsbilanz für ein ideal vermisches System mit den simultan ablaufenden Grundmechanismen *Keimbildung*, *Wachstum*, *Aggregation (Agglomeration)*, *Zerteilung (Bruch)* und unter Berücksichtigung von *Partikelaustrag* angeben:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn(t, x)}{dt} &= B^{\text{nuc}}(t, x) && \text{Keimbildung} \\
 & - \frac{\partial [G(t, x)n(t, x)]}{\partial x} && \text{Wachstum} \\
 & + \frac{1}{2} \int_0^x \beta(t, x - \varepsilon, \varepsilon) n(t, x - \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon - n(t, x) \int_0^\infty \beta(t, x, \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon && \text{Aggregation} \quad (32) \\
 & + \int_x^\infty b(t, x, \varepsilon) S(t, \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon - S(t, x) n(t, x) && \text{Zerteilung} \\
 & - O(t, x) n(t, x) && \text{Austrag}
 \end{aligned}$$

Hierbei sind  $n$  die Anzahldichteverteilung,  $B^{\text{nuc}}$  die Bildungsrate neuer Keime,  $G$  die Wachstumsrate der Partikel,  $\beta$  der Aggregationskern,  $S$  die Selektionsfunktion,  $b$  die Bruchfunktion und  $O$  die Schwundrate.

Es existieren verschiedene numerische Methoden zur Lösung von Populationsbilanzgleichungen, wie die Methode der sukzessiven Approximation, die Methode der Laplace-Transformation, die Methode der Momente und gewichteten Residuen, diskrete Formulierungen für die Lösungen unter Nutzung von Punktmassen und Monte-Carlo-Simulationsmethoden [164]. Existierende analytische Lösungen sind jedoch nur für begrenzte, vereinfachte Probleme verfügbar. Die am häufigsten angewendeten diskreten Formulierungen der Populationsbilanzgleichungen zeichnen sich durch ihre Einfachheit und ihre Erhaltungseigenschaften aus. Dabei werden alle Partikel innerhalb einer Zelle (in der Literatur auch als Klasse, Intervall oder Abschnitt bezeichnet) mit gleicher Größe angenommen, mit einer Bilanzgleichung für jede Zelle. Die kontinuierliche Populationsbilanzgleichung ist dann auf ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem der Form

$$\frac{dN_i}{dt} = B_i - D_i \quad (33)$$

reduziert (Anwendung Kapitel 2.4), dass keine explizite Größenabhängigkeit besitzt, mit  $N_i$  als Anzahl der Partikel in der Zelle. Die Entstehungs- und Schwundraten sind mit  $B_i$  bzw.  $D_i$  (englisch: „birth“ und „death“) bezeichnet.

Das Hauptziel der vorgestellten Arbeiten ist die Überwindung der numerischen Probleme in derartigen verfügbaren diskretisierten Populationsbilanzen. So wurde in [109] festgestellt, dass die „fixed pivot“-Technik von Kumar und Ramkrishna [108] in einer stetigen Überschätzung der Anzahldichte großer Partikel und in einer damit verbundenen Abweichung bei höheren Momenten resultiert. Kumar u.a. [109] entwickelten daher die sogenannte „cell average“-Technik. Das gesamte Größengebiet wird in eine finite Anzahl kleiner Zellen geteilt, mit einer unteren Grenze  $x_{i-1/2}$  und einer oberen Grenze  $x_{i+1/2}$ . Alle einer Zelle zugehörigen Partikel sind durch eine representative Größe, einen sogenannten Gitterpunkt, gekennzeichnet. Diese repräsentative Größe einer Zelle kann an einer beliebigen Position zwischen der unteren und oberen Grenze der Zelle gewählt werden. Als repräsentative Größe wird die Mitte dieser Zelle, d.h. die arithmetische Mitte der Zellengrenzen, definiert. Das durchschnittliche mittlere Volumen oder der geometrische Mittelwert können alternativ gewählt werden.

Der erste Schritt ist die Berechnung von Entstehung und Schwund von Partikeln in jeder Zelle. Die Bildung neuer Partikel charakterisiert den Entstehungsterm, gleichermaßen wird der Verlust von Partikeln aus einer Zelle als Schwund bezeichnet. Die neuentstandenen Partikel in der Zelle können entweder zu bestimmten diskreten Positionen hinzukommen (wie bei der Aggregation) oder entsprechend der Verteilungsfunktion kontinuierlich verteilt werden (wie beim Bruch, entsprechend der Bruchfunktion). Infolge des ungleichmäßigen Gitters ist es möglich, dass die Größe eines in einer Zelle neuentstandenen Partikels nicht exakt die repräsentative Größe dieser Zelle trifft, was eine Inkonsistenz bezüglich der Momente in der Formulierung hervorruft. Die Lösung dieses Problems ist das Ziel. Dazu wird die „cell average“-Technik passend zu den ersten beiden Momenten vorgeschlagen. Die gleiche Idee kann jedoch verallgemeinert werden, um zwei beliebige Momente zu erhalten. Somit steht für die Formulierung der Zelle:

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & B_{i-1} \lambda_i^-(\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) + B_i \lambda_i^-(\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) + B_i \lambda_i^+(\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) \\ & + B_{i+1} \lambda_{i+1}^+(\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}) - N_i \sum_{k=1}^I \beta_{i,k} N_k, \end{aligned} \quad (34)$$

wobei  $\bar{a}_i$  das durchschnittliche Volumen von neuentstandenen Partikeln in der i-ten Zelle ist. Die Funktionen  $\lambda_i^+$  und  $\lambda_i^-$  sind definiert als:

$$\lambda_i^\pm(x) = \frac{x - x_{i\pm 1}}{x_i - x_{i\pm 1}} \quad (35)$$

Die „Heaviside“-Funktion ist eine diskontinuierliche Funktion, auch bekannt als gewichtete Funktion:

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 1/2, & x = 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (36)$$

Um die Verbesserung der „cell average“-Technik gegenüber der „fixed pivot“-Technik zu demonstrieren, wurden in [109]-[113] zahlreiche numerische Ergebnisse mit analytischen Lösungen verglichen. Nachfolgend erfolgt eine kurze Zusammenfassung dieser Ergebnisse.

Zunächst soll das *reine Aggregationsproblem* getestet werden: Bild 34 und Bild 35 vergleichen analytische und numerische Lösungen der kompletten, doppelt-logarithmisch dargestellten Größenverteilung und des 2. Momentes für den Fall einer exponentiell fallenden Anfangsbedingung mit einem Summenkern. Die „cell average“-Technik beschreibt beide Verläufe exzellent. Bei sehr kurzen Zeiten sind die Beschreibungen des 2. Momentes durch „cell average“- und „fixed pivot“-Technik gleich, während zu späteren Zeiten die „cell average“-Methode wesentlich genauer ist und die „fixed pivot“-Technik stark abweicht. Bild 34 zeigt die Verbesserung der Überschätzung bezüglich der Partikelgrößenverteilung bei großen Abmessungen durch die neue Technik.

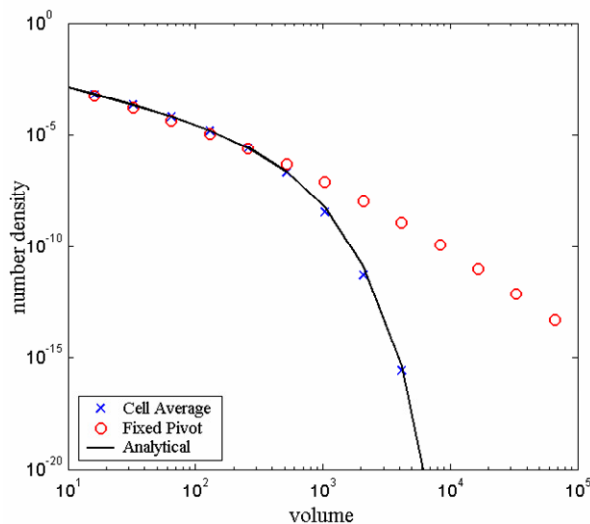


Bild 34: Vergleich der Partikelgrößenverteilung bei reiner Aggregation.

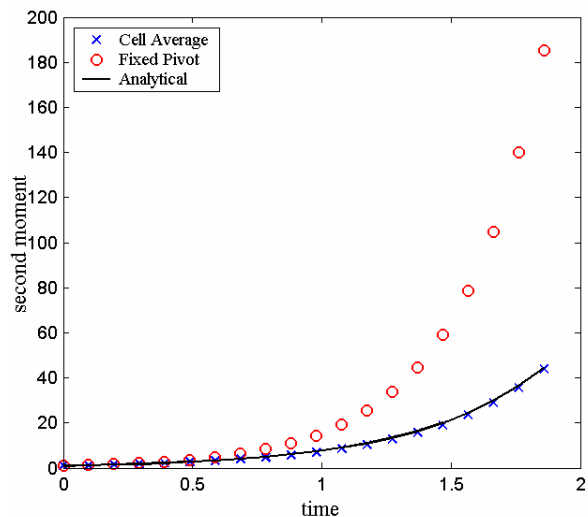


Bild 35: Zeitliche Änderung des zweiten Momentes bei reiner Aggregation.

Bezüglich des *reinen Bruch- bzw. Zerteilungsproblems* vergleicht Bild 36 die mittleren Anzahldichtefunktionen im semi-logarithmischen Maßstab, um den Vorteil der „cell average“-Technik im kleinen Größenbereich zu zeigen, was insbesondere beim Bruchprozess von Bedeutung ist. Interessant ist, dass selbst bei einem sehr groben Gitter unter Verwendung von 3 geometrischen Gitterpunkten die Größenverteilung der „cell average“-Technik sehr gut mit der analytischen Lösung übereinstimmt. Andererseits überschätzt die „fixed pivot“-Technik die numerischen Ergebnisse. In Bild 37 wird ein ähnlicher Vergleich im doppelt-logarithmischen Maßstab gemacht, der keinen offensichtlichen Unterschied zeigt.

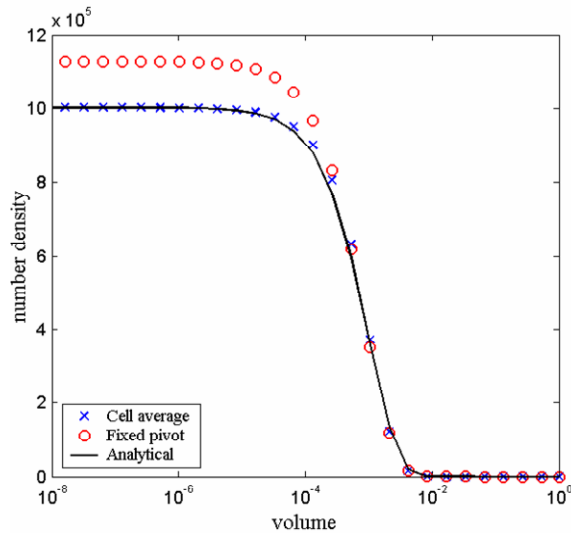


Bild 36: Vergleich der Partikelgrößenverteilung im semi-logarithmischen Maßstab bei reinem Bruch.

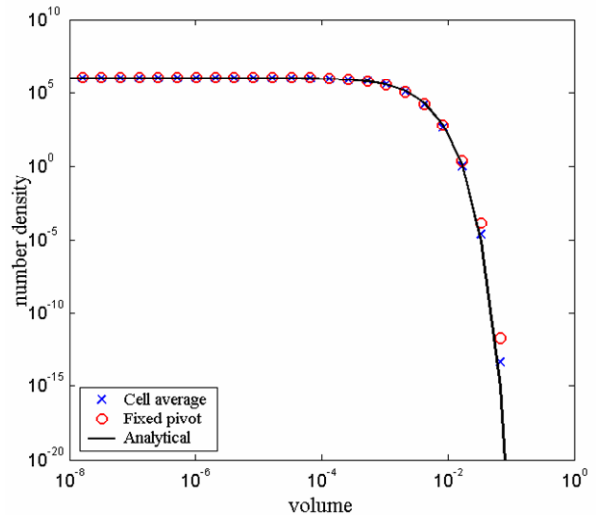


Bild 37: Vergleich der Partikelgrößenverteilung im doppelt-logarithmischen Maßstab bei reinem Bruch.

Einen interessanten Vergleich beider Techniken für ein *kombiniertes Aggregations- und Bruchereignis* zeigen Bild 38 und Bild 39, für die Annahme eines stationären Problems, d.h., die Anzahl der Partikel bleibt während der Berechnung konstant. Die „cell average“-Technik ist wiederum genauer, speziell wächst die Überbewertung der „fixed pivot“-Technik mit der Zeit, d.h., eine Stabilität bezüglich des stationären Zustandes wird nicht erreicht.

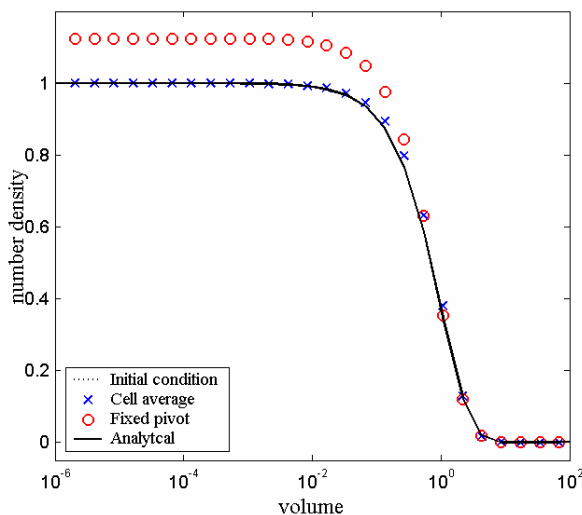


Bild 38: Vergleich der Partikelgrößenverteilung im semi-logarithmischen Maßstab bei simultaner Aggregation und Bruch.

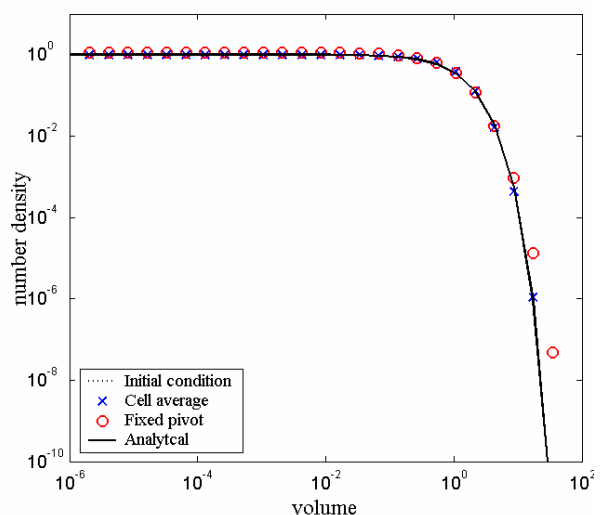


Bild 39: Vergleich der Partikelgrößenverteilung im doppelt-logarithmischen Maßstab bei simultaner Aggregation und Bruch.

Die neue Diskretisierung wurde schließlich für die gleichzeitig ablaufenden Grundmechanismen von Aggregation, Bruch, Wachstum und Keimbildung entwickelt. In [112] und [113] ist die spezielle Art der Kopplung beschrieben. Es wird deutlich, dass die neue Technik nicht nur genauer sondern bezüglich der Rechenzeit auch wesentlich schneller ist. Weiterhin wird eine

neue Idee präsentiert, die annimmt, dass das Wachstum als Aggregation existierender Partikel mit neuen kleinen Keimen stattfindet. Dabei wird die resultierende Diskretisierung des Wachstumsprozesses sehr einfach und konsistent mit den ersten beiden Momenten und lässt sich leicht mit anderen Prozessen kombinieren. Auch das Auftreten von negativen Werten oder Instabilitäten wird so vermieden. Letzlich wurden auch Diskretisierungskombinationen an verschiedenen analytisch lösbaren Problemen getestet. Die neue Technik erlaubt sowohl die Nutzung geometrischer als auch linearer Gitter (äquidistante Größenintervalle).

### 3.2 Zweidimensionale Populationsbilanzen

Wie schon diskutiert, berücksichtigt die eindimensionale Populationsbilanzgleichung lediglich die Partikelgröße (Masse, Volumen) als Eigenschaft der partikulären Phase. Zur Lösung soll daher in Bezug zu Kapitel 2.4 am Beispiel der Aggregation von Partikel erläutert werden, wie zusätzlich eine zweite Eigenschaftskordinate nutzbar ist. Für den Fall von zwei unabhängigen Eigenschaften der dispersen Phase kann eine zweidimensionale Populationsbilanz für Aggregation formuliert werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^c \beta(t, v-\varepsilon, \varepsilon, c-\gamma, \gamma) f(t, v-\varepsilon, c-\gamma) f(t, \varepsilon, \gamma) d\gamma d\varepsilon \\ & - \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(t, v, \varepsilon, c, \gamma) f(t, v, c) f(t, \varepsilon, \gamma) d\gamma d\varepsilon, \end{aligned} \quad (37)$$

wobei  $v$  und  $c$  die beiden extensiven Eigenschaften der Aggregate und  $\beta$  den Aggregationskern kennzeichnen. Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung stellt die Entstehungsrate der Partikel ( $v, c$ ) infolge der Aggregation kleiner Partikel dar, der zweite Term repräsentiert die Schwundrate der Partikel ( $v, c$ ) infolge von Kollisionen und Adhäsionen und dem resultierenden Verschwinden von Partikeln aus einzelnen Zellen. Die numerische Lösung der obigen Gleichung ist aufgrund der enthaltenen Doppelintegrale und der starken Nichtlinearität schwierig. Verschiedene numerische Methoden können in der Literatur gefunden werden [48], [90], [116], [203], [226], von denen alle jedoch Probleme bei der Erhaltung bestimmter Eigenschaften der dispersen Phase haben oder aber einen sehr hohen Rechenaufwand erfordern.

Bereits in Kapitel 2.4 wurde darauf eingegangen, dass der reduzierte Ansatz der „discretized tracer mass distribution (DTMD)“ von Hounslow [79] für die Berechnung verschiedener extensiver Eigenschaften (Wassergehalt der Partikel, Enthalpie der Partikel) von Aggregationsystemen genutzt werden kann. Jedoch ist eine Beschreibung intensiver Eigenschaften, die proportional zum Verhältnis der extensiven Eigenschaften und der Masse der Partikel sind, nicht möglich. Peglow u.a. [159] präsentierten eine neue Formulierung der diskreten Populationsbilanz von Hounslow u.a. [79], die ein konstantes Verhältnis von Tracer-Masse und Gra-



nulatmasse während eines Aggregationsereignis in einem diskontinuierlichen System beschreibt und die DTMD für ein geometrisches Gitter entsprechend Gl. (20) erweitert. In Erweiterung der Arbeit von Peglow u.a. [159] zur modifizierten DTMD wurde nun in [110] die „cell average“-Technik eingesetzt und mit analytischen Lösungen verglichen. Es stellte sich heraus, dass die „cell average“-Technik bei der Berechnung der Tracer-Massenverteilung und des Tracer-gewichteten mittleren Partikelvolumens wiederum wesentlich schneller und vor allem genauer für grobe Gitter ist. Das reduzierte Modell in [159] kann letztlich nicht die komplette zweidimensionale Verteilung der Population erfassen, da es annimmt, dass die Partikel gleicher Größe den gleichen Gehalt an der zweiten Eigenschaft besitzen.

Daher soll die Anwendung der „cell average“-Technik [109] für die echte zweidimensionale Populationsbilanz diskutiert werden: Hierzu wird zunächst der gesamte Eigenschaftsraum der Partikel in kleine Intervalle geteilt. Jedem dieser Intervalle wird ein Punkt zugeordnet, von dem angenommen wird, dass sich alle Partikel innerhalb des Intervalls an diesem Punkt befinden. Die einfachste Wahl ist das Zentrum eines Intervalls. Die Lösung erfolgt in zwei Stufen: Zunächst werden die Mittelwerte der Eigenschaften der neuentstandenen Partikel innerhalb eines Intervalls bestimmt. Anschließend werden diese Mittelwert den vier benachbarten Zentren der angrenzenden Intervalle so zugeordnet, dass die Eigenschaften der Verteilung exakt erhalten bleiben. Als finale Formulierung für die Zellmittelung folgt schließlich:

$$\begin{aligned}
\frac{dN_{ij}}{dt} = & \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i-p,j-q} \lambda_{i,j}^{-,-}(\bar{x}_{i-p}, \bar{y}_{j-q}) H\left[(-1)^p (x_{i-p} - \bar{x}_{i-p})\right] H\left[(-1)^q (y_{j-q} - \bar{y}_{j-q})\right] \\
& + \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i-p,j+q} \lambda_{i,j}^{-,+}(\bar{x}_{i-p}, \bar{y}_{j+q}) H\left[(-1)^p (x_{i-p} - \bar{x}_{i-p})\right] H\left[(-1)^{q+1} (y_{j+q} - \bar{y}_{j+q})\right] \\
& + \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i+p,j+q} \lambda_{i,j}^{+,+}(\bar{x}_{i+p}, \bar{y}_{j+q}) H\left[(-1)^{p+1} (x_{i+p} - \bar{x}_{i+p})\right] H\left[(-1)^{q+1} (y_{j+q} - \bar{y}_{j+q})\right] \quad (38) \\
& + \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i-p,j-q} \lambda_{i,j}^{+,-}(\bar{x}_{i+p}, \bar{y}_{j-q}) H\left[(-1)^{p+1} (x_{i+p} - \bar{x}_{i+p})\right] H\left[(-1)^q (y_{j-q} - \bar{y}_{j-q})\right] \\
& - \sum_{p=1}^{I_v} \sum_{q=1}^{I_c} \beta_{ij,pq} N_{ij} N_{pq},
\end{aligned}$$

wobei die „Heaviside“-Funktion  $H$  entsprechend Gl. (36) definiert ist.

Die mittleren Eigenschaftswerte aller neuentstandenen Partikel in der  $i$ -ten Zelle werden mit  $\bar{x}_i$  und  $\bar{y}_j$  bezeichnet. Die Funktion  $\lambda$  ist definiert zu:

$$\lambda_{i,j}^{\pm,\pm}(x, y) = \frac{(x - x_{i\pm 1})(y - y_{j\pm 1})}{(x_i - x_{i\pm 1})(y_j - y_{j\pm 1})} \quad (39)$$

Alle Details dieser Formulierung sind in [111], [112] und [113] wiedergegeben. Gl. (33) ist so formuliert, dass eine Erweiterung der Methode auch auf höherdimensionale Probleme (mehr als zwei Eigenschaften) erfolgen kann. So wird zum Beispiel im dreidimensionalen Fall jeder

Entstehungsterm entsprechend der dritten Variable  $z$  erweitert und die Anzahl der Gesamthauptentstehungsterme (jeweilige Dreiersumme) wird dann acht. Da die Formulierung dann jedoch sehr rechenintensiv wird, werden sicherlich andere Reduktionsmethoden oder Monte-Carlo-Methoden bevorzugt. Die Erweiterung der „cell average“-Technik für die zweidimensionale Aggregationspopulation basiert auf einer exakten Beschreibung einiger ausgewählter Momente. So wird eine exakte Vorhersage der Gesamtanzahl und der Gesamtmasse jeder Komponente der Population berücksichtigt. Die Genauigkeit der numerischen Ergebnisse wird anhand der Gegenüberstellung der Partikelgrößenverteilung und ihrer Momente für ein Testproblem gezeigt. Dazu bietet sich an, die numerische Formulierung mit den von Lushnikov [124] hergeleiteten analytischen Lösungen zu vergleichen.

Es wird dazu die Aggregation von monodispersen Partikeln, die zur Hälfte aus einer unterschiedlichen Zusammensetzung bestehen, mit zwei unterschiedlichen Aggregationskernen betrachtet: mit einem konstanten Kern  $\beta(t, v, \varepsilon, c, \gamma) = \beta_0$  und mit einem Summenkern  $\beta(t, v, \varepsilon, c, \gamma) = \beta_0(v + \varepsilon + c + \gamma)$ . Da die numerischen Ergebnisse sich nicht stark unterscheiden, sollen nachfolgend nur die Ergebnisse mit konstantem Aggregationskern erläutert werden. Bei der Simulation wurde ein hoher Aggregationsgrad von 0.98 gewählt. Die Anzahl der Gitterpunkte für jede Eigenschaftskordinate beträgt 20.

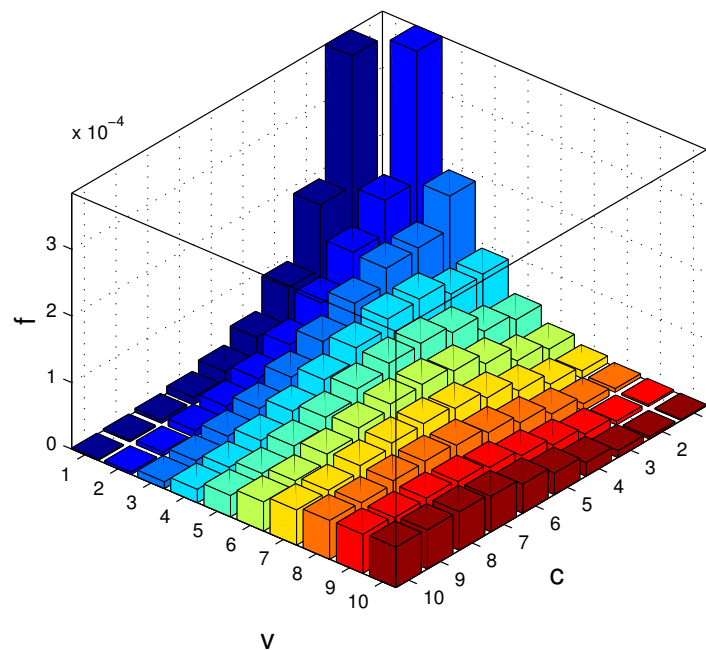


Bild 40: End-Partikelgrößenverteilung für  $I_{agg} = 0,98$ .

Die numerischen Ergebnisse sind symmetrisch, da die gleichen Anfangskonzentrationen für beide Partikelsysteme verwendet wurden. Die Verläufe der numerisch ermittelten Momente wurden zusammen mit den analytischen Lösungen in Bild 41 - Bild 43 wiedergegeben. Eine gute Übereinstimmung wird deutlich. Da die Formulierung mit den drei Momenten  $\mu_{00}$ ,  $\mu_{10}$  oder  $\mu_{01}$  und  $\mu_{11}$  konsistent ist, kann man die korrekte Beschreibung dieser Momente in den

numerischen Ergebnissen erwarten. Die Beschreibung von  $\mu_{00}$  und  $\mu_{10}$  oder  $\mu_{01}$  ist exzellent (Bild 41), mit einer geringen Unterbeschreibung von  $\mu_{11}$  (Bild 42). Dies ist durch den expliziten Runge-Kutta (2,3)-Integrator geringerer Ordnung hervorgerufen. Dieser musste jedoch ausgewählt werden, da Methoden höherer Ordnung, wie das explizite Runge-Kutta (4,5), negative Werte produzieren. Die zeitliche Änderung des zweiten Momentes in Bild 43 spiegelt eindeutig die Fähigkeit des Systems wieder, höhere Momente mit guter Genauigkeit zu beschreiben.

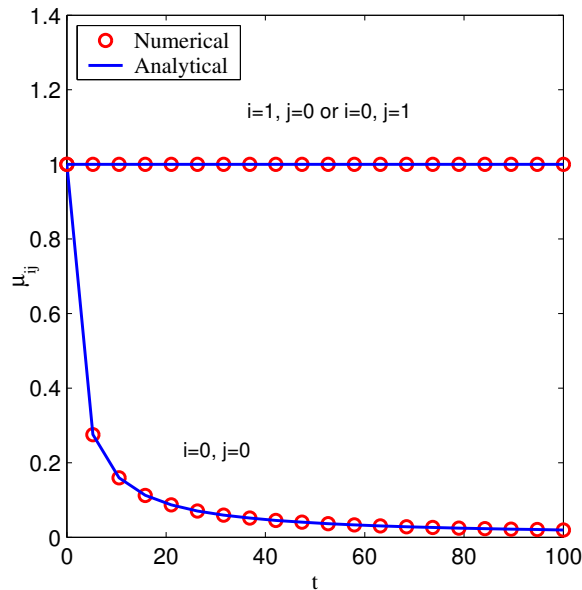


Bild 41: Zeitliche Änderung der Anzahl und Masse aller Partikel.

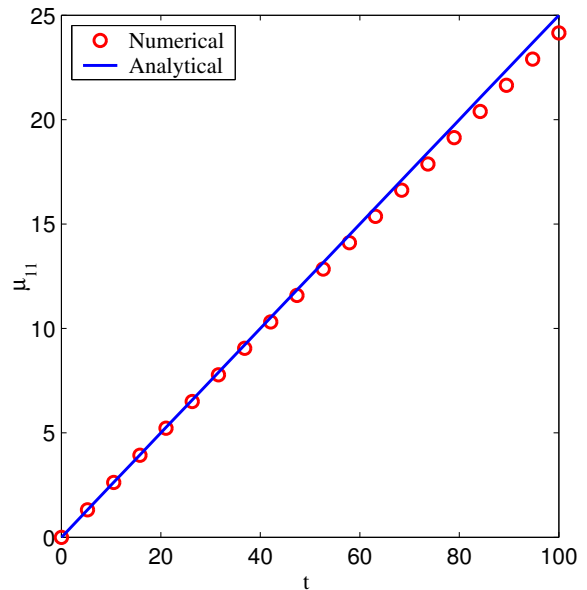


Bild 42: Zeitliche Änderung des ersten Momentes  $\mu_{11}$ .

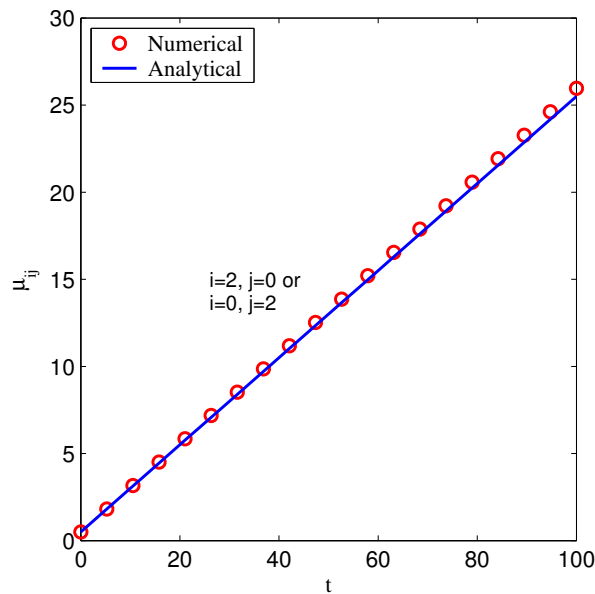


Bild 43: Zeitliche Änderung des zweiten Momentes.

#### 4 Temperatur- und Konzentrationsfelder in flüssigkeitsbedühten Wirbelschichten

Neben der Erzeugung von Partikeln aus der Flüssigphase werden flüssigkeitsbedühte Wirbelschichten z.B. auch für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen genutzt. Dabei werden Reaktanden, die bei Umgebungsbedingungen in flüssiger Form vorliegen, flüssig eingedüst und in der Wirbelschicht verdampft [31]. Man spart hierdurch einen separaten Vorverdampfer und hat bei stark exothermen Reaktionen den zusätzlichen Vorteil einer Direktkühlung der Wirbelschicht im thermisch hoch belasteten Bereich.

Die Flüssigkeit wird über Düsen in die Wirbelschicht entweder seitlich, von oben oder von unten eingebracht. Aufgrund ihrer guten Zerstäubungseigenschaften werden häufig Zweistoffdüsen bevorzugt. Dabei haben die Prozessbedingungen in der Eindüsungszone einen starken Einfluss auf die lokale Konzentration und Geschwindigkeit der Partikel, die Abscheidung der Tropfen und die Verfestigung des in der Flüssigkeit enthaltenen Feststoffes an den Partikeln. Die Produktqualität wird in diesem Sinne auch von den sich einstellenden Temperatur- und Konzentrationsverteilungen beeinflusst.

In einem industriellen Wirbelschichtgranulator (Durchmesser: 0,9 m; Höhe: 0,7 m) wurden diesbezüglich radiale und axiale Temperaturprofile in der Nähe einer horizontal gerichteten Mehrstoffdüse nachgewiesen [141]. In [25] wird ein 3-Zonen-Modell (1: bottom, 2: jet, 3: top) beschrieben. Die Flüssigkeit bildet bei seitlicher Eindüsung eine Eindüsungszone im Zentrum der Wirbelschicht mit vermutlich gleichmäßig befeuchteten Partikeln, wobei nahe des Anströmbodens aufgrund wesentlich höherer Temperaturen die Flüssigkeitsverdampfung sowie Partikelauflösung angenommen wird. Es werden unterschiedliche Flüssigkeitskonzentrationen in allen 3 Zonen festgestellt und über Bilanzgleichungen ein gekoppeltes Verweilzeitmodell erstellt, dass von bekannten Verweilzeitverteilungen für die drei Zonen ausgeht. Bei bekannter Größe und Feststoffströmung zwischen den Zonen kann mittels Anpassungsparametern die Verteilung der Feststofffeuchte in allen drei Zonen berechnet werden. Ein 2-Zonen-Modell mit idealer Durchmischung und einer Partikelumlaufzeit wurde von Wnukowski und Setterwall [224] erarbeitet, während ein ähnliches Modell von Kleinbach und Riede [102] zusätzlich die Änderung der Gaskonzentrationen beinhaltet. Die in [188] veröffentlichten Temperaturfelder und Röntgenaufnahmen eines Wirbelschichtgranulators im Labormaßstab (Durchmesser: 0.15 m, Höhe: 0.12 m), in den mit einer Einstoffdüse von oben Methanol auf Glaskugeln bzw. poröse Aluminiumoxidpartikel aufgegeben wurde, zeigen, dass die Flüssigkeit am Eindüsungsort infolge der Verdunstung eine kalte Befeuchtungszone bildet, die mit der umgebenden heißeren Mischungszone Partikel austauscht, wobei unmittelbar oberhalb des Anströmbodens eine Aufheizzone nachgewiesen wurde. In Erweiterung dieser Untersuchungen saugten Maronga und Wnukowski [128] mit einer speziellen Sonde über Filter lokal Gas aus einer von oben wasserbedühten Wirbelschicht aus Lactose- und Glaspartikel ab und zeichneten Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf. Sie kommen zu gleichen Schluß-

folgerungen und geben in [129] und [130] zudem Aussagen über die Bedeutung des Verhältnisses von Sprühzone zu nicht-aktiver Zone und der Partikelzirkulation.

Eine fluiddynamische Analyse der Eindüsungszone findet man in den Arbeiten von Merry [139], [140], Massimilla u.a. [132]-[138], Yang u.a. [227], [228] und Hong u.a. [75]. Merry [140] und Yang u.a. [227], [228] untersuchten die Eindringtiefe des Düsenstrahles in die Wirbelschicht und schlugen verschiedene empirische Korrelationen vor. In [139] wird eine experimentelle Studie zur Bewegung des Fluids und der Partikel in der Nähe einer in einer Feststoff-Flüssigkeits-Wirbelschicht eingetauchten Düse vorgestellt. Darauf basierend wurde ein Senke- und Quellenmodell für die Berechnung der Feststoffmitreißrate in den Düsenbereich einer Wirbelschicht entwickelt. Massimilla u.a. [132]-[138] haben viele experimentelle Untersuchungen mit Gasdüsen durchgeführt und ermittelte durch Messungen der Gasgeschwindigkeitsprofile mittels Pitot-Rohr die Impulsdissipation der Düse in der Wirbelschicht. Sie entwickelten ein Modell zur Berechnung der lokalen Gas- und Partikelgeschwindigkeiten sowie Gasvolumenkonzentrationen in der Düse, das auf der Theorie des turbulenten Freistrahles basiert. Das Modell zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messungen. Becher u.a. [21], [22] präsentieren auch ein auf der Theorie des Freistrahles beruhendes Modell, das die Berechnung von Gas-Feststoff-Strömen und Feuchteverteilungen in der Sprühzone einer mit einer Zweistoffdüse besprühten Wirbelschicht ermöglicht. Die Modellparameter wurden an experimentellen Messungen der mittleren Zirkulationszeit von Tracerpartikeln in einer Wirbelschicht angepasst. Hong u.a. [75] schlagen ein 2-Fluid-Euler-Modell für den Düsengasstrahl in einer Wirbelschicht vor. Sie berechneten die Eindringtiefe des Düsenstrahles und machten einen Vergleich mit Literaturdaten und eigenen Messungen.

Neueste Untersuchungen aus der Arbeitsgruppe von Kuipers [155] beschäftigen sich mit dem kritischen Vergleich zwischen zwei Modellen mit einem Euler-Ansatz bezüglich der Eindüsung in Gas-Feststoff-Wirbelschichten. Das erste Modell ist ein semi-empirisches Modell, das von einer konstanten Viskosität der Feststoffphase ausgeht, und das zweite Modell basiert auf der kinetischen Theorie der granularen Bewegung (engl.: „kinetic theory of granular flow“). Die numerischen Simulationen zeigen, dass beide Modelle ähnliche Vorhersagen liefern. Link u.a. [119], [120] nutzen ein Euler-Lagrange-Modell zur Beschreibung der Gas-Partikel-Strömung in einer bedüsten Wirbelschicht (engl.: „spout fluid bed“) und verifizierten sowohl die numerische Implementierung wie auch das Modell für die Gas-Partikel-Widerstandskraft. Das Modell ist bei genauer Beschreibung der Kopplung der Grenzflächen in der Lage, verschiedene Bewegungsregimes quantitativ zu beschreiben.

#### **4.1 Temperaturverteilungen**

In [64], [65] und [66] wurde unter Annahme von Pfropfenströmung der Luft ein mathematisches Modell zur Berechnung der Temperatur- und Feuchteverteilungen in flüssigkeitsbedüs-

ten Wirbelschichten vorgestellt, dass auch die Einbindung eines Abscheidemodells für die Tropfen an den Partikeln mit Auftreff- und Haftwahrscheinlichkeit beinhaltet, wobei die Numerik hierbei nur für Spezialfälle ausgeführt wurde: (a) Reduktion auf eine Raumdimension bei instationärer Betrachtung, was die Möglichkeit der Simulation von An- und Abfahrvorgängen sowie von Lastwechseln (Sprungantworten) bietet, bzw. (b) stationäre Lösung in zwei Raumdimensionen unter Berücksichtigung von Feststoff-Dispersionskoeffizienten in axialer und radialer Richtung. Dies bedeutet in Bezug zu den externen Koordinaten, dass sich die Wirbelschicht in einem homogenen Fluidisierungszustand befindet, d.h., das relative Lückenvolumen ist ortsunabhängig.

Mit einer speziell gefertigten Sonde wurden stationäre räumliche Lufttemperaturverteilungen an einer halbtechnischen (Durchmesser: 400 mm) [65], [66] und an einer großtechnischen Wirbelschichtanlage mit einem Durchmesser von 1500 mm im Schichtbereich (Bild 44) [72], [73] bei Eindüsung von Wasser auf Kunststoffgranulate, Glas- und Holzkugeln mit einem 1. Trocknungsabschnitt bzw. auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel mit einem ausgeprägten 2. Trocknungsabschnitt gemessen und mit Rechnungen verglichen.

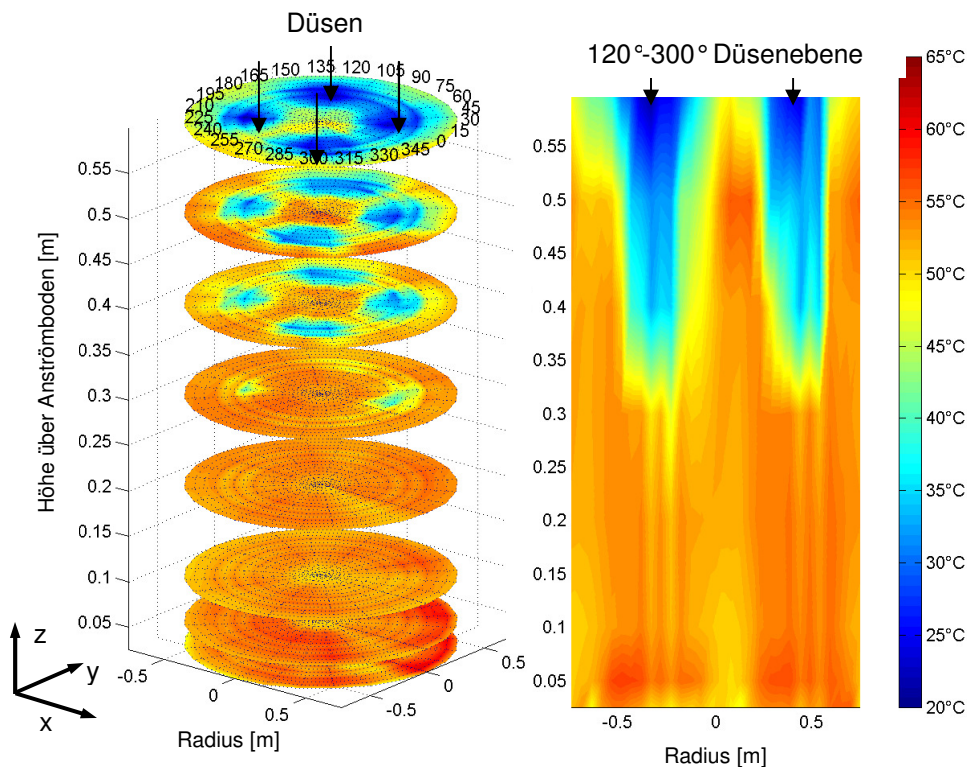


Bild 44: Gemessene räumliche Lufttemperaturverteilungen einer mit 4 Düsen wasserbedühten Glaspartikel-Wirbelschicht mit einem Apparatedurchmesser von 1500 mm [72], [73].

In Abhängigkeit von Düsenzahl, Düsenbauart (innenmischend, außenmischend, Vollkegel, Hohlkegel), Düsenposition und Betriebsparametern (Eindüsungsrate, Fluidisierungsluftdurchsatz und -temperatur) wurde festgestellt, dass ein schmaler Bereich direkt oberhalb des Anströmbodens existiert, in dem die Lufttemperatur schon nach wenigen Partikellagen aufgrund

des Energieentzuges durch kühlere Partikel stark abfällt. Aufgrund der Dispersion gelangen die somit aufgeheizten Partikel bis zur Schichtoberfläche, wo sie im Bedüsungsbereich wiederum Energie an die Luft abgeben. Infolge des Kontaktes der Luft mit der auf den Partikeln befindlichen Flüssigkeit verdunstet diese, und die Luftfeuchte steigt. Diese Bedüszungszone ist durch hohe Benetzungsgrade charakterisiert (Bild 45). Ihre Größe ist von der Flüssigkeitsabscheidung und von der Dispersion limitiert. Es wird nachgewiesen, dass auch die Flüssigkeitsabscheidung nach wenigen Partikellagen stattfindet und ein Bereich mit einer mittleren relativ konstanten Schichttemperatur existiert. Eine geringe Flüssigkeitsfilmdicke und eine infolge eines größeren radialen Dispersionskoeffizienten bessere Flüssigkeitsverteilung auf den Partikeln bewirkt eine ausgeprägtere Verteilung der Bilanzgrößen.

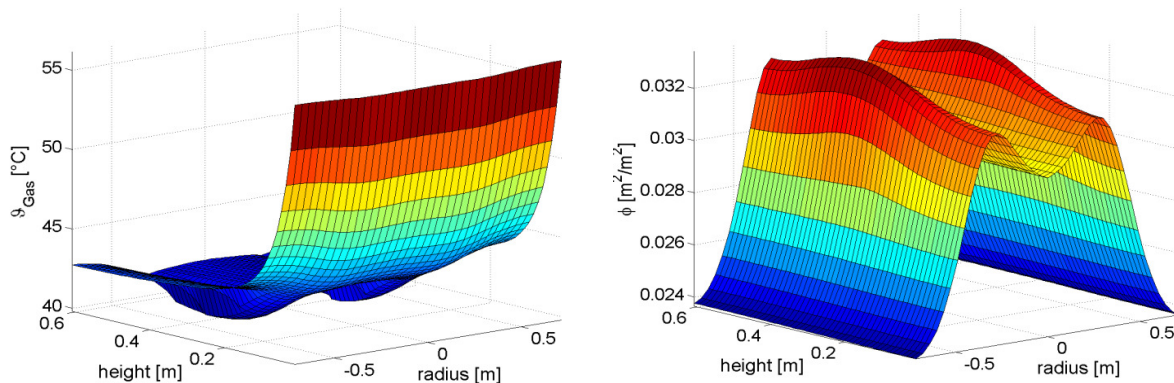


Bild 45: Berechnete stationäre Lufttemperatur- und Benetzungsgradverteilungen in einer mit 2 Einstoffdüsen (Sprühwinkel =  $60^\circ$ ) von oben wasserbedünten Wirbelschicht [72].

Das Temperatur- und Konzentrationsmodell wurde in [84]-[86], [88] mit einer Reaktionskinetik erweitert, um die Rauchgasentschwefelung bei gleichzeitiger Granulation des Reaktionsproduktes in der Wirbelschicht zu beschreiben. Die Benetzungsgradtheorie wird bestätigt, da eine Verbesserung der Absorptionsabscheideraten bei ansonsten gleichen Eingangsgrößen dann erzielt wird, wenn die benetzte Fläche durch Steigerung des eingedüsten Suspensionsmassenstromes (hier Kalziumhydroxid) erhöht wird. In Weiterführung wurden aber auch dreidimensionale, instationäre Temperatur- und Konzentrationsfelder in kartesischen Koordinaten berechnet [71]. Durch die Verwendung von Enthalpien als Bilanzgrößen gelang eine Eliminierung von Nichtlinearitäten. Die Ableitungen wurden durch koordinatenunabhängige Differentialoperatoren ausgedrückt.

Darauf aufbauend wurde in [152] statt des Finite-Differenzen-Verfahrens eine Finite-Elemente-Methode implementiert, welche die Verwendung lokal flexibler unstrukturierter Dreiecksgitter ermöglicht. Somit ist die Modellierung Gitterunabhängig, was auch die Berechnung von nicht-rechtwinkligen Geometrien erlaubt. Zudem ist der Quellterm der Eindüsung mittels Düse unterschiedlich zu [71]. Weiterhin ist damit eine Parallelisierung der Rechnungen, vor allem für kompliziertere Anwendungen mit mehreren Düsen, möglich.

## 4.2 Feststoffgeschwindigkeits- und -konzentrationsverteilungen

### *Numerisches Modell*

In der Arbeitsgruppe von Professor Kuipers (Faculty of Science and Technology, Fundamentals of Chemical Reaction Engineering Group, University of Twente, Enschede, Niederlande) wurde eine *Multiskalenmodellierung* entwickelt, die von detaillierten Fluid-Partikel- (Lattice-Boltzmann-Modell) und Partikel-Partikel-Wechselwirkungen (Diskretes Partikel Modell – DPM) ausgeht und diese mit Kontinuumsmodellen (Kinetic Theory of Granular Flow – KTGF) und diskreten Blasenmodellen (Blasenformation, -wachstum, -koaleszenz, -zerstörung) kombiniert.

Im Rahmen einer Zusammenarbeit wurde ein *Diskretes-Partikel-Modell* (DPM) dieser Arbeitsgruppe angewendet, das auf einem von Hoomans u.a. [76] und Link u.a. [119], [120] entwickelten “Hard-sphere”-Modell basiert, welches quasi-instationäre binäre Kollisionen ohne Partikelüberlappung annimmt. Die Partikelkollisionsdynamiken sind durch Kollisionsgesetze beschrieben, welche die Energiedissipation durch nicht-ideale Partikelinteraktionen mittels empirischer Koeffizienten, wie die Stoßzahl in Normal- und Tangentialrichtung sowie den Reibungskoeffizienten, annehmen. Die Partikelkollisionsdynamiken spielen eine bedeutende Rolle im Gesamtschichtverhalten, wie von Hoomans u.a. [76] und Goldschmidt u.a. [53], [54] gezeigt wurde. Zur Berücksichtigung der Kollisionseigenschaften der Partikeln wurden die Werte von Kharaz u.a. [100] verwendet. In weiterführenden Arbeiten sollen perspektivisch die Ergebnisse aus Kapitel 5 genutzt werden.

Das Ziel der theoretischen Untersuchungen ist die Beschreibung der Dynamiken der kontinuierlichen Gasphase sowie der diskreten Tropfen und Partikel in einer trockenen sowie bedüsten blasenbildenden Wirbelschicht. Für jedes Element werden die Impulsbilanzen gelöst, und der Impulsaustausch zwischen jeder dieser 3 Phasen wird durch individuelle Elemente im Detail beschrieben. Nachfolgend wird das Modell kurz erläutert:

Die Bewegung jedes individuellen Elementes  $i$  (Partikel oder Tropfen) im System wird mit dem Newtonschen Gesetz berechnet

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = -V_i \nabla p + \frac{V_i \beta}{\epsilon_s} (\mathbf{u} - \mathbf{v}_i) + m_i \mathbf{g}, \quad (40)$$

wobei die Kräfte auf der rechten Seite durch Druck, Luftwiderstand und Schwerkraft bestimmt sind. Der Zwischenphasen-Impulstransportkoeffizient  $\beta$  wird mittels einer Luftwiderstandsgleichung modelliert, die aus Lattice-Boltzmann-Simulationen von Koch und Hill [106] generiert wurde:



$$\beta = \frac{18\mu\epsilon_g^2\epsilon_s}{d_p^2} [F_0(\epsilon_s) + 0.5F_3(\epsilon_s) \text{Re}]$$

$$F_0(\epsilon_s) = \begin{cases} \frac{1 + 3(\epsilon_s/2)^{1/2} + (135/64)\epsilon_s \ln \epsilon_s + 17.14\epsilon_s}{1 + 0.681\epsilon_s - 8.48\epsilon_s^2 + 8.16\epsilon_s^3}, & \text{wenn } \epsilon_s < 0.4 \\ \frac{10\epsilon_s}{\epsilon_g^3}, & \text{wenn } \epsilon_s \geq 0.4 \end{cases} \quad (41)$$

$$F_3(\epsilon_s) = 0.0673 + 0.212\epsilon_s + \frac{0.0232}{\epsilon_g^5}$$

Die Gasphasenhydrodynamik wird mittels volumengemittelter Navier-Stokes-Gleichungen in drei Raumdimensionen berechnet:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \mathbf{u}) = 0 \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad (42)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\epsilon_g \nabla p - \nabla \cdot (\epsilon_g \boldsymbol{\tau}) - \mathbf{S}_p + \epsilon_g \rho_g \mathbf{g} \quad (\text{Impulserhaltung}), \quad (43)$$

wobei angenommen wird, dass der viskose Spannungstensor der allgemeinen Form für ein Newtonsches Fluid gehorcht [24]:

$$\boldsymbol{\tau} = -\left[ (\lambda_g - \frac{2}{3}\mu_g)(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} + \mu_g((\nabla \mathbf{u}) + (\nabla \mathbf{u})^T) \right] \quad (44)$$

Die Doppelkopplung zwischen der Gasphase und den Partikeln wurde mittels des Senketermes  $\mathbf{S}_p$  erreicht:

$$\mathbf{S}_p = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \sum_{i=0}^{N_p} \frac{V_i \beta}{\epsilon_s} (\mathbf{u} - \mathbf{v}_i) D(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) dV \quad (45)$$

Die Verteilungsfunktion  $D$  verteilt die auf die Gasphase wirkenden Reaktionskräfte über geeignete Wichtungsfunktionen lokal auf das Euler-Netz [119], [120]. Tabelle 1 zeigt, dass zusätzlich Tropfen-Partikel-Wand-Wechselwirkungen in dem DPM-Modell berücksichtigt sind [119], [120]. Dies ist erforderlich, um die nachfolgend aufgeführten Versuche bei Eindüsung von Wassertropfen aber auch das Partikelwachstum durch Tropfenabscheidung (Granulation) zu simulieren. Die Tropfen bewegen sich mit Auftreffgeschwindigkeit entsprechend dem Stokes-Fluss, und es kommt bei binären Tropfen-Partikel-Kollisionen zur aufeinanderfolgenden Anlagerung von Tropfen an Partikeln. Weitere Annahmen sind:

- Der Einfluss des Tropfens auf die Porosität wird vernachlässigt.
- Die Widerstandskraft der Tropfen auf die Gasphase ist nicht im Quellterm  $\mathbf{S}_p$  enthalten.
- Die Tropfen kollidieren nicht untereinander, da ihr Volumenanteil sehr gering ist.
- Die Winkelgeschwindigkeit der Tropfen ist Null.
- Bei Überlappung werden Masse und Impuls der Tropfen den Partikeln zugerechnet.
- Die Partikel bleiben ideal-sphärisch, und ihre Position ändert sich nicht.
- Die Agglomeration von Partikeln wird vernachlässigt.
- Der Radius der Partikel vergrößert sich entsprechend  $r_p' = (r_p^3 + r_{\text{Tropfen}}^3)^{1/3}$ .

Tabelle 1: Angenommene Wechselwirkungen zwischen Tropfen, Partikeln und Wänden [120].

	<b>Partikel</b>	<b>Tropfen</b>	<b>Obere Wand (Wirbelschichtaustrag)</b>	<b>Andere Wände</b>
<b>Partikel</b>	Kollision	<i>Koaleszenz</i>	Kollision	Kollision
<b>Tropfen</b>	<i>Koaleszenz</i>	nichts	Tropfenentfernung	nicht berücksichtigt

### *Experimentelle Untersuchungen*

Um das deterministische DPM-Modell mit experimentellen Daten zu vergleichen, wurden an 2 unterschiedlichen zylindrischen Wirbelschichtanlagen (WSA) mit einem Durchmesser von 150 mm (DN 150) bzw. 400 mm (DN 400) in-situ-Messungen lokaler Partikelkonzentrationen und -geschwindigkeiten, vor allem im düsen nahen Bereich, mittels eines faseroptischen Sensors [121], [122], [204], [205] zur Beurteilung der Vermischung, der Größe der Eindüsungszone und der Partikelzirkulation in der Wirbelschicht durchgeführt. Einen Überblick über andere Techniken, wie kapazitive und tomografische Messmethoden, gibt Werther [219].

An beiden Wirbelschichtanlagen wurden über außenmischende Zweistoffdüsen (WSA DN 400: Hohlkegeldüse, Firma Lechler; WSA DN 150: Vollkegeldüse, Firma BASF) wahlweise entweder nur Gas oder zusätzlich Wasser in Apparatemitte von unten nach oben (engl.: „bottom-spray“) in eine Wirbelschicht aus monodispersen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel der Geldart-Klasse B (Sauter-Durchmesser  $d_{p,32} = 1.0$  mm bzw. 1.8 mm) eingedüst. Die Flüssigkeit tritt zentral aus einer Rohrzuführung in der Mitte (Lechler-Düse: Öffnungsdurchmesser = 1.3 mm, BASF-Düse: Öffnungsdurchmesser = 2.0 mm) aus und wird durch einen in Rotation versetzten Luftmassenstrom zerstäubt, der durch einen Ringspalt mit einem Durchmesser von 11 mm (Lechler) bzw. 4.5 mm (BASF) aus der Düse tritt. Aufgrund der kugelförmigen Struktur der Aluminiumoxidpartikeln, der engen Partikelgrößenverteilung und Porosität sowie des stark hygroskopischen Verhaltens und der dadurch ausgeprägten Wasseraufnahmekapazität eignet sich  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sehr gut als Modellsubstanz. Diese Material wurde auch hinsichtlich seines Bruch- und Deformationsverhalten in Kapitel 5 untersucht.

Die Messung der Feststoffvolumenkonzentrationen und -geschwindigkeiten wurde mit dem eigens entwickelten faseroptischen Messsystem PARTIPROBE Typ QRV der BASF AG durchgeführt, das aus dem faseroptischen Sensor, einer Erfassungseinheit und einem Notebook zur Messdatenverarbeitung besteht. Die Sensorspitze hat nur einen Durchmesser von 2 mm und ist lediglich 30 mm lang, um die Strömung möglichst wenig zu beeinflussen. Der Sensor besteht aus sieben Glasfasern, die in drei verschiedenen Ebenen angeordnet sind (Bild 46). Über drei Glasfasern (emittierende Fasern) der mittleren Ebene wird Licht von einer IR-Lichtquelle in die Wirbelschicht emittiert. Durch Feststoffpartikeln, die an dem Sensor vorbeifliegen wird Licht reflektiert und zu den verbleibenden vier Glasfasern (detektierende Fasern) zurückgestreut. Die detektierenden Fasern sind in zwei Ebenen mit je zwei Glasfasern parallel links und rechts neben der mittleren, emittierenden Ebene angeordnet.

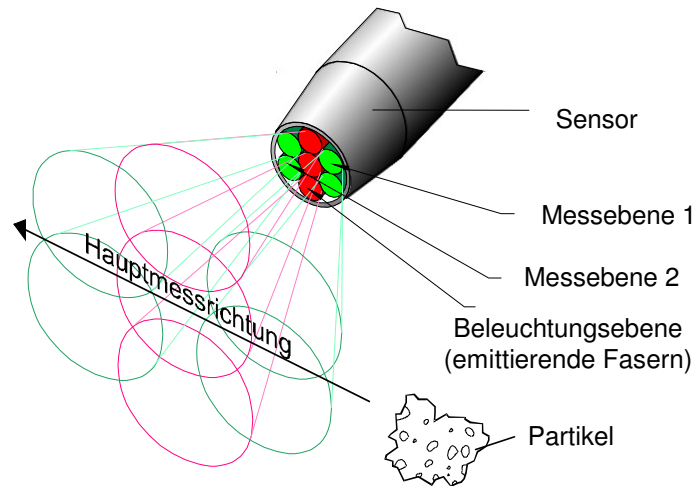


Bild 46: Aufbau des faseroptischen Sensors.

Das reflektierte Licht wird über die detektierenden Fasern zu IR-Lichtempfängern geleitet, die ein von der Intensität des von Feststoffpartikeln zurückgestreuten Lichtes abhängiges Spannungssignal erzeugen, das ein Maß für die *Feststoffkonzentration* ist. Die Signale der beiden detektierenden Glasfaserebenen werden getrennt voneinander erfasst. Durch diese getrennte Erfassung der Signale ist es möglich aus dem zeitlichen Versatz der Signale

$$\Phi_{1,2}(\tau, T) = \frac{1}{T} \int_{t=-T/2}^{+T/2} U_1(t) \cdot U_2(t + \tau) dt, \quad (46)$$

der mit Hilfe einer Kreuzkorrelation der beiden Signale nach Gl. (46) ermittelt wird und dem Abstand der Faserebenen von 240  $\mu\text{m}$  die *Geschwindigkeit der Partikeln* zu ermitteln, die senkrecht zu den Glasfaserebenen am Sensor vorbeifliegen (Bild 46). Aufgrund der Anordnung der Fasern im Sensor und der angewandten Korrelationstechnik kann eine korrekte Geschwindigkeitsmessung nur in den Bereichen durchgeführt werden, in denen eine gerichtete Partikelbewegung vorliegt, wie dies z.B. im Eindüsbereich in die Wirbelschicht mit einer Zweistoffdüse der Fall ist. Die Messwerte können über eine A/D-Wandlertkarte mit einer maximalen Samplingfrequenz von 5 MHz erfasst werden. Die Weiterverarbeitung erfolgt mittels eines Labview Programmes.

Das Messsignal und somit die Messung der Feststoffvolumenkonzentration hängt stark von den optischen Eigenschaften und der Partikelgröße des Feststoffes ab. Aus diesem Grund ist es notwendig für jedes Feststoffsystem eine eigene Kalibrierung durchzuführen. Die Kalibrierung des faseroptischen Messsystems folgt einem Vorschlag von Hartge u.a. [62]:

$$U - U_0 = k \cdot c_v^n, \quad (47)$$

mit  $U$  als gemessene Spannung,  $U_0$  als gemessene Spannung im feststofffreien Raum,  $k$  und  $n$  als Kalibrationsparameter und  $c_v$  als Feststoffvolumenkonzentration. Der Exponent  $n$  hängt von den optischen Eigenschaften und der Partikelgröße, der Faktor  $k$  hingegen von dem Suspensionsmedium ab. Beide Größen wurden durch Kalibrierung in einer homogen gerührten

Flüssigkeitssuspension ermittelt. Um den Einfluss von eingedüstem Wasser auf das Messsignal zu klären, wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen reines Wasser in den leeren Wirbelschichtapparat eingedüst wurde. Eine Übersicht beispielhafter Versuche zur Variation von Düsengasmassenstrom, Flüssigkeitseindüsungsrate, Schichtmasse, Partikel- sowie Apparatdurchmesser ist in Tabelle 2 gegeben, wobei bis auf Versuch 8, 5 und 6 alle Versuche mit und ohne zusätzlicher Flüssigkeitseindüsung durchgeführt wurden (siehe Klammerwerte).

Tabelle 2: Übersicht ausgewählter Versuche mit dazugehörigen Parametern.

Parameter	Einheit	Versuch									
		8	1	2 / 4	3	1	2	3	4	5	6
Apparate- durchmesser	m	400	400	400	400	150	150	150	150	150	150
Schichtmasse	kg	20	20	20	20	2	2	2	2	2	2
Partikel- durchmesser	mm	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.0	1.0	1.0
Gaseintritts- temperatur	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Partikeldichte	kg/m <sup>3</sup>	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1244	1244	1244
Fluidisations- gasdurchsatz	kg/h	806	847	768	768	85	85	85	45	45	45
Düsengas- durchsatz	kg/h	0	23.3	35.2	45.2	2.5	3.4	4.0	2.5	3.5	4.5
Flüssigkeits- eindüsungsrate	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			(35)	(50)	(65)	(3.8)	(5.0)	(6.5)	(3.8)	(-)	(-)

### Experimente ohne Eindüsung

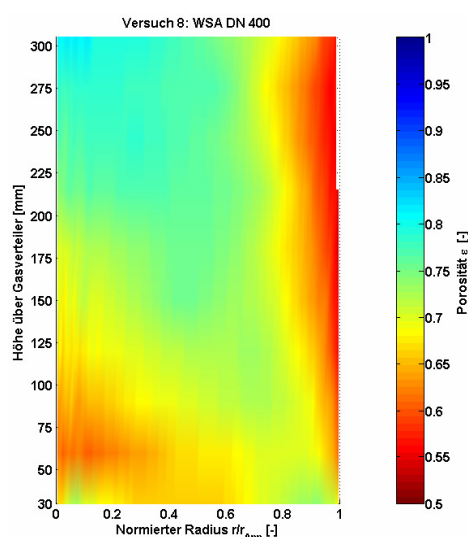


Bild 47: Gemessene Verteilung des relativen Schichtlückenvolumens mit  $d_{p,32} = 1.8$  mm ohne Eindüsung an der WSA DN 400.

Bild 47 zeigt die mit dem faseroptischen Gerät gemessene Verteilung des relativen Lückenvolumens bzw. der Porosität  $\varepsilon$  (mit  $\varepsilon = 1 - c_V$ ) und damit auch die Verteilung der Volumenkonzentration  $c_V$  einer blasenbildenden Wirbelschicht aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln ohne Eindüsung von Gas oder Flüssigkeit, wobei aus Symmetriegründen nur eine Apparathälfte mit normierten Koordinaten gezeigt ist. Der Versuch wurde an der Wirbelschichtanlage (WSA) DN 400 durchgeführt. Mit vertikalem Abstand vom Anströmboden (Gasverteiler) kommt es durch Blasenwachstum und -koaleszenz zu einer Vergrößerung des relativen Lückenvolumens der Wirbelschicht. Auffällig ist auch, dass die Feststoffkonzentrationen in der Kernströmung in Apparatemitte sowie an der Apparatewand am größten sind.

## Experimente mit Gaseindüsung

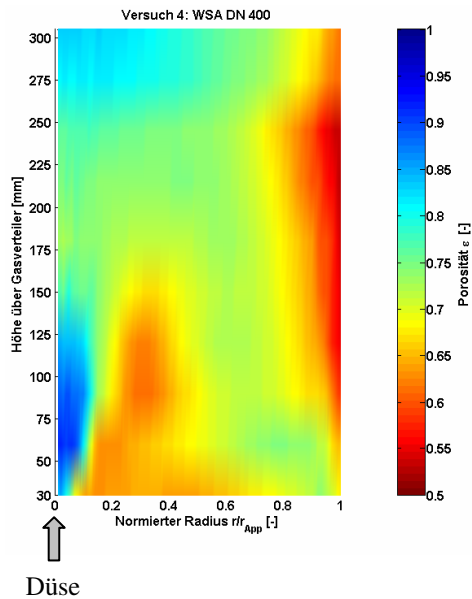


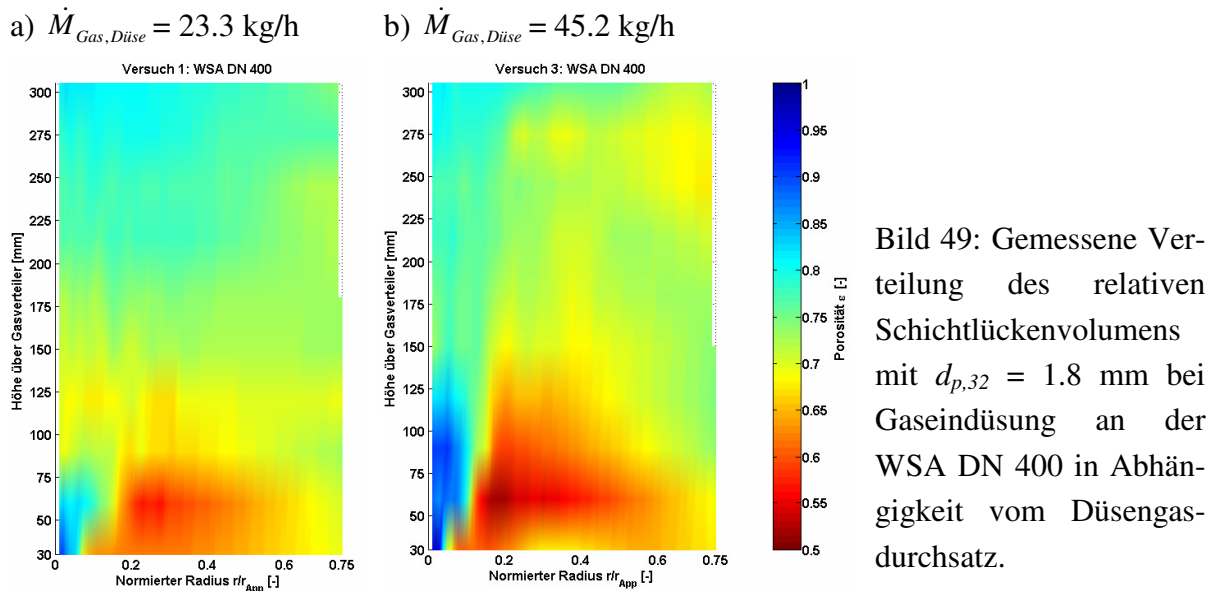
Bild 48: Gemessene Verteilung des relativen Schichtlückenvolumens mit  $d_{p,32} = 1.8$  mm bei Gaseindüsung an der WSA DN 400 ( $\dot{M}_{Gas,Düse} = 35.2$  kg/h).

Davon ausgehend bietet sich an, die Eindüsung für Partikelbildungsprozesse dort zu realisieren, wo lokal eine hohe Feststoffkonzentration vorliegt, also offensichtlich entweder in Apparatemitte von unten oder horizontal von der Seite aus. Dementsprechend zeigt Bild 48 die gemessene Schichtporosität einer von unten in der zentralen Apparateachse (normierter Radius  $r/r_{App} = 0$ ) mit Gas bedüsten Wirbelschicht. Es wird deutlich, dass die lokalen Porositäten sehr stark von der Eindüsung der Luft in die Wirbelschicht beeinflusst werden. Die Eindüsungszone ist durch hohe relative Lückenvolumina charakterisiert, die am Rande der Eindüsungszone geringer sind, d.h., hier sind die Partikelvolumenkonzentrationen größer als im unmittelbaren Düsenstrahl, gefolgt von einer Region mit einer relativ konstanten Porosität über einen weiten Bereich der Wirbelschicht, die dann jedoch wie

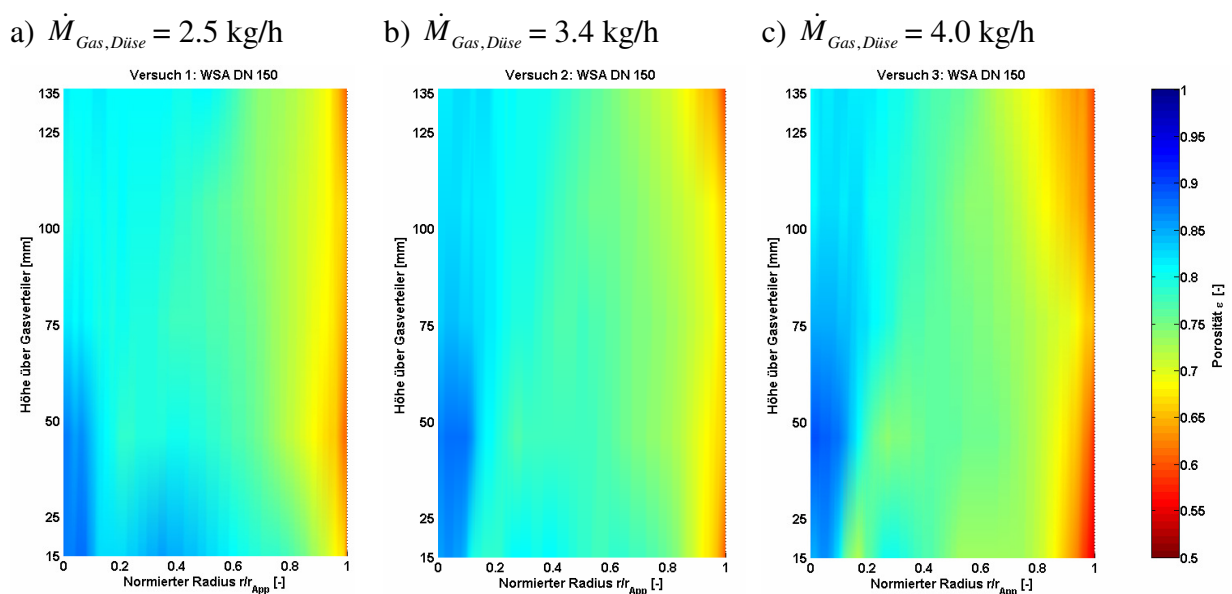
im vorherigen Beispiel in der Nähe der Apparatewand stark abfällt. Dies ist durch die Abwärtsbewegung der Partikel und deren Zirkulation in der Wirbelschicht begründet, die an der Wandgrenzschicht sehr stark ausgeprägt ist. Mit Erhöhung des Abstandes vom Anströmboden verringert sich das relative Lückenvolumen in der Eindüsungszone stetig, bis es nahezu die gleichen Werte des übrigen Bereiches der Wirbelschicht erreicht hat, d.h., durch den Partikeleintrag in den Düsenstrahl bzw. die Eindüsungszone und durch die Partikelbeschleunigung wird der Impuls der Düsenluft reduziert, und somit nimmt der Einfluss der Düsenluft auf die Wirbelschicht ab. Mit zunehmendem Abstand vom Anströmboden erhöht sich die Porosität im Zentrum der Wirbelschicht, da in den oberen Regionen der Wirbelschicht wiederum Blasenwachstum und -koaleszenz auftreten. Für das Coating, Granulieren und Agglomerieren bedeutet dies, dass die Abscheidung der verdüsten Flüssigkeitstropfen auf den Wirbelschichtpartikeln hauptsächlich durch die lokalen Partikelkonzentrationen in der Eindüsungszone bestimmt wird. Die Porositäten bzw. Partikelkonzentrationen selber werden durch den Impuls der Verdüsungsluft beeinflusst.

Bild 49 illustriert Porositätsverteilungen der Wirbelschicht bei zwei verschiedenen Düsengasdurchsätzen, die mit der mittleren Eindüsungszone von  $\dot{M}_{Gas,Düse} = 35.2$  kg/h des Versuches von Bild 48 zu vergleichen sind. Die Versuchsergebnisse in Bild 49 wurden jedoch nur bis zu einem auf den Gesamtapparatdurchmesser normierten Radius von 0.75 ( $r = 150$  mm) dargestellt, da vor allem die Größe der Eindüsungszone untersucht werden sollte. Die Menge an

eingedüster Luft hat einen erheblichen Einfluss auf die lokalen relativen Lückenvolumina in der Eindüsungszone sowie auf die Eindringtiefe des Düsenstrahles. Sowohl der Bereich geringer Partikelkonzentrationen im Zentrum der Wirbelschicht als auch der Bereich hoher Partikelkonzentrationen am Rand der Eindüsungszone vergrößern sich signifikant mit steigender Eindüsungsrate des Düsengases, da der Impuls des Düsengasstromes auf die Wirbelschicht dann auch zunimmt.



Auch bei Verringerung des Apparatedurchmessers von 400 mm auf 150 mm zeigt sich unter ähnlichen Versuchsbedingungen, jedoch bei konstantem Fluidisierungsluftdurchsatz, dass der charakteristische Bereich mit den niedrigen Feststoffvolumenkonzentrationen in Düsennähe ebenfalls auftritt (Bild 50).



Jedoch bildet sich der Bereich hoher Feststoffkonzentrationen um den Eindüsbereich nur in sehr geringem Maße aus. Dies ist vor allem auf den durch den Einsatz einer kleineren Düse bedingten deutlich niedrigeren Düsengasvolumenstrom zurückzuführen, da mit abnehmendem Zerstäubungsgasvolumenstrom der Vorgang des Einsaugens von Gas aus dem Wirbelschichtbereich vermindert wird, was zu einer reduzierten Partikelbeschleunigung in dem Eindüsbereich führt. Im Hinblick auf Beschichtungs- bzw. Agglomerationsprozesse in Wirbelschichten bedeutet dies, dass bei Wirbelschichtanlagen im Technikums- und Produktionsmaßstab bei einer mit der Anlagenvergrößerung bedingten Vergrößerung der Düse die Agglomerationsneigung im Nahbereich der Düse ansteigt.

Neben der Apparategröße war auch der Partikeldurchmesser ein Parameter, dessen Einfluss auf den Eindüsvorgang untersucht wurde. Bild 51 zeigt die Porositätsverteilungen der Versuche 4 bis 6 an der WSA DN 150, die mit 1 mm großen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln durchgeführt wurden. Im Vergleich zu den Versuchen mit den Partikeln mit einem Durchmesser von 1.8 mm (Versuche 1 bis 3) sind die relativen Lückenvolumina im Randbereich der Eindüsungzone deutlich niedriger. Dies ist auf die geringere Partikelmasse zurückzuführen, d.h., die Partikel werden besser durch das in den Eindüsbereich eingesaugte Gas beschleunigt.

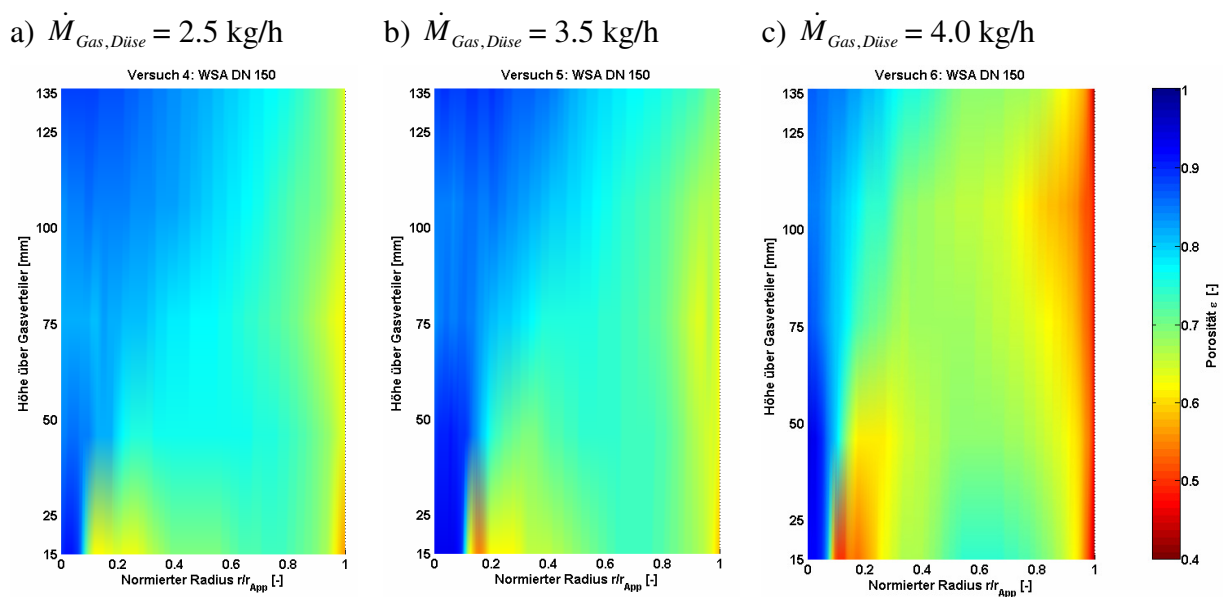


Bild 51: Gemessene Verteilung des relativen Schichtlückenvolumens mit  $d_{p,32} = 1.0$  mm bei Gaseindüsung an der WSA DN 150 in Abhängigkeit vom Düsengasdurchsatz.

In Bild 52 wird deutlich, dass die durch Kreuzkorrelation ermittelten Partikelgeschwindigkeitsverteilungen in einer Wirbelschicht aus 1.8 mm großen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln an der WSA DN 400 sehr stark von den Düsengasdurchsätzen und somit vom eingebrachten Düsengasimpuls abhängen. Mit Erhöhung des Abstandes vom Anströmboden verringert sich, wie schon erwähnt, der Düsengasimpuls durch Partikeleintrag und -beschleunigung, und somit reduzieren sich auch die Partikelgeschwindigkeiten. Es ist auch erkennbar, dass nur im unmittelbaren Düsenstrahlbereich eine signifikante Erhöhung der Partikelgeschwindigkeiten auftritt. Ab



einem normierten Radius von 0.15, der einem dimensionsbehafteten Radius von 60 mm entspricht, sind die Partikelgeschwindigkeiten unabhängig von der Eindüsungsrate und der Penetrationstiefe nahezu gleich. Dies ist besonders für die mit den Partikelgeschwindigkeits- und -konzentrationsverteilungen gekoppelten Temperatur- und Feuchteverteilungen (Kapitel 4.1) interessant, da die Annahme einer homogenen Wirbelschicht und damit einer konstanten Porosität bei mit Zweistoffdüsen betriebenen Wirbelschichten offensichtlich nicht korrekt ist.

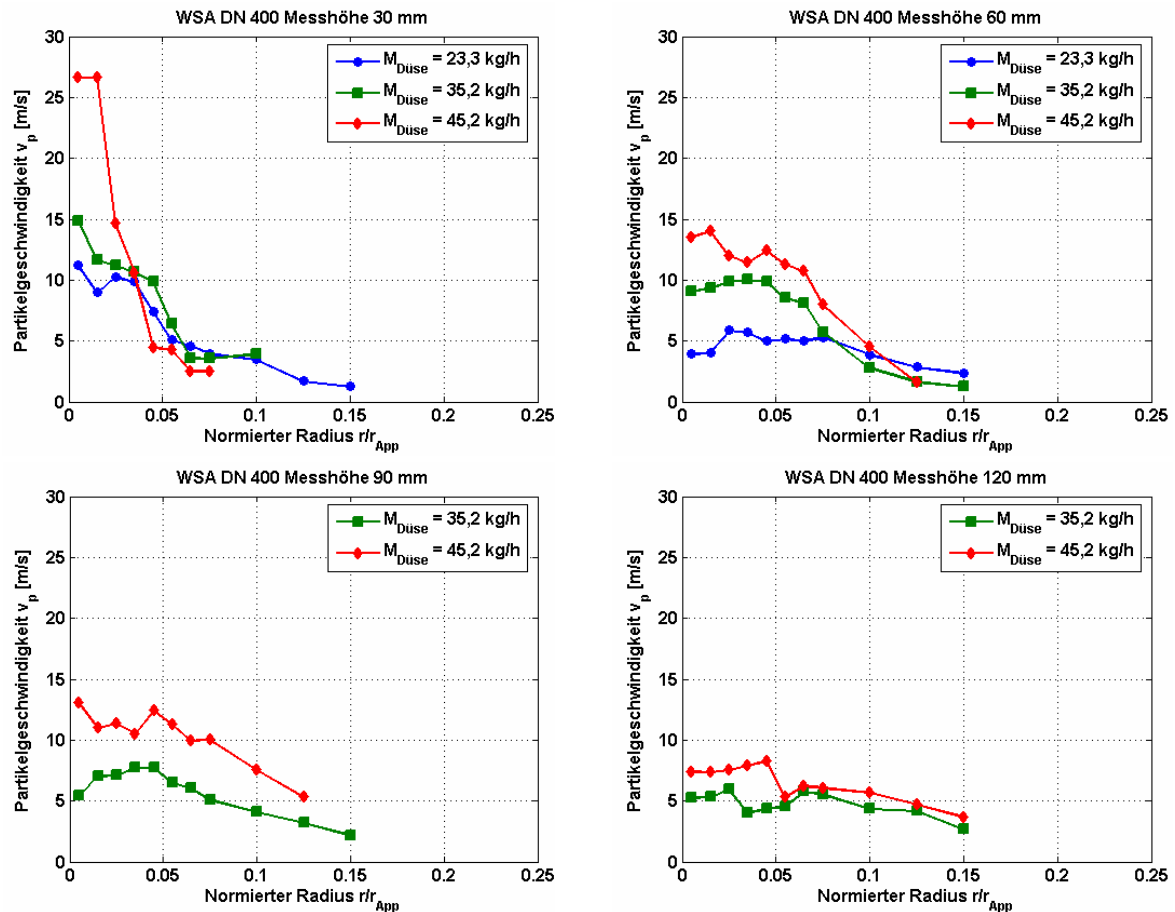


Bild 52: Gemessene Partikelgeschwindigkeitsverteilung mit  $d_{p,32} = 1.8$  mm bei Gaseindüsung an der WSA DN 400 in Abhängigkeit vom Düsengasdurchsatz.

### Experimente mit simultaner Gas- und Wassereindüsung

Es wurde nachgewiesen, dass das faseroptische Messsystem zusätzlich mit der Düsenluft eingebrachte Wassertropfen detektieren kann. Dies führt dann zu einem höheren Spannungssignal mit charakteristischen Peaks. In Bild 53 sind die radialen mittleren Spannungsmesswerte beispielhaft für einen vertikalen Abstand von 215 mm von der Düse für den Versuch 2 an der WSA DN 400 mit und ohne Eindüsung von Wasser bei ansonsten identischen Parametern dargestellt. Aus diesem Diagramm wurden die Koordinaten ermittelt, an denen die mittleren Spannungswerte beider Fahrweisen zusammenfallen. In diesem Falle erfolgt dies bei einem normierten Radius von 0.4, d.h. nach 80 mm horizontalem Abstand von der Düse (kleiner Kreis in Bild 53). Mit Hilfe dieser Koordinaten kann die Umrandung des Bereiches ermittelt



werden, in dem die eingedüste Flüssigkeit in Form von nicht abgeschiedenen bzw. nicht verdunsteten Wassertropfen in der Wirbelschicht vorliegt. In Bild 54 sind die für die übrigen vertikalen Abstandsebenen ermittelten Umrandungen der Eindüsungszone mit und ohne zusätzlicher Wassereindüsung dargestellt. Es ist eindeutig, dass die Eindüsungszone bei simultaner Eindüsung von Düsenluft und Wassertropfen wesentlich größer als bei reiner Düsenlufterbringung ist. Die eingedüsten Wassertropfen penetrieren demnach auch in Bereiche mit hohen Partikelkonzentrationen, in denen die Düsenluft keinen signifikanten Einfluss hat.

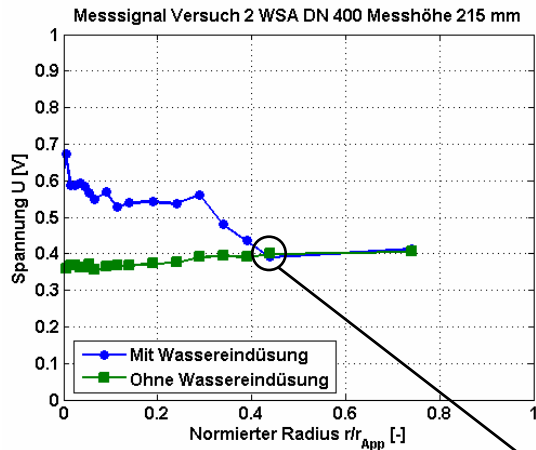


Bild 53: Gemessene mittlere radiale Spannungsverläufe in der vertikalen Messebene von 215 mm mit und ohne zusätzlicher Eindüsung von Wasser an der WSA DN 400.

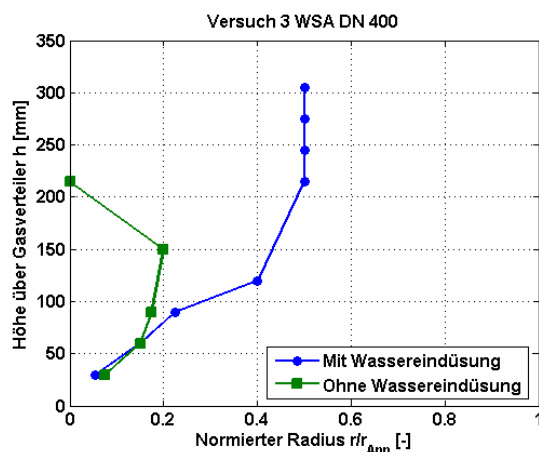
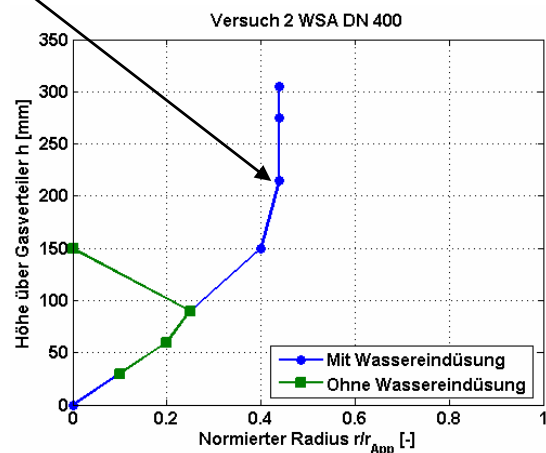
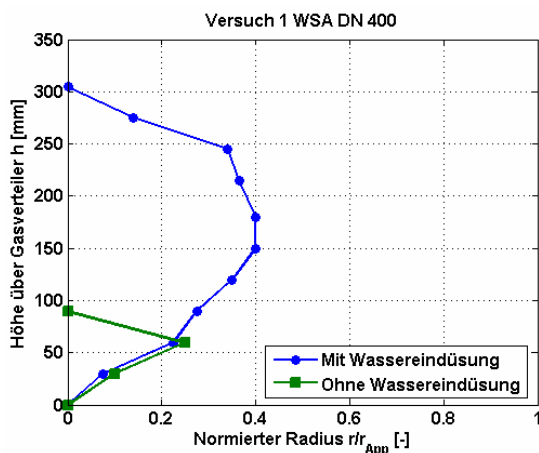


Bild 54: Gemessene Umrandung des Düsenbereiches bzw. Größe der Eindüsungszone mit und ohne zusätzlicher Eindüsung von Wasser an der WSA DN 400.

Bild 55 zeigt ähnliche Messergebnisse für die kleinere WSA DN 150. Das Verhältnis der Massenströme der eingedüsten Flüssigkeit und des Düsengases ist analog den Versuchen an der WSA DN 400. Für die Größe des Eindüsbereiches zeigen sich dieselben Tendenzen wie in der WSA DN 400. Ein Vergleich der Verhältnisse der Größe der Eindüsbereichszone mit Wassereindüsung und der Größe der Eindüsbereichszone bei reiner Eindüsung von Gas beweist, dass die eingedüsten Wassertropfen in der WSA DN 400 sowohl in axialer als auch in radialer Richtung sehr viel tiefer in die Wirbelschicht eindringen, d.h., bei Einsatz größerer Düsen und damit verbundener höherer Flüssigkeitsdurchsätze dringt die Flüssigkeit wegen erhöhter Düsengasdurchsätze viel tiefer in den Bereich höherer Feststoffvolumenkonzentrationen ein, als dies bei dem Einsatz kleinerer Düsen der Fall ist. Auf die mit dem Einsatz größerer Düsen verbundene Erhöhung der lokalen Flüssigkeitsbelastung muss im Zusammenhang mit der erhöhten Agglomerationsneigung hingewiesen werden. Im Allgemeinen hat der Eindüsbereichsgasstrom demnach einen enormen Einfluss auf die Abscheidung von Flüssigkeit und das Beschichten von Wirbelschichtpartikeln, d.h., er ist ein bedeutender Parameter zur kontrollierten Einstellung gewünschter Produktqualitäten. In diesem Sinne dienen die Untersuchungen der Analyse der optimalen Anzahl und Anordnung der Düsen in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschicht, um eine gleichmäßige Befeuchtung aller Partikel zu garantieren ohne dass es zum Durchbrechen der Wirbelschicht mit Sprühtropfen (wichtig für „Overspray“) bzw. Düsenluft kommt.

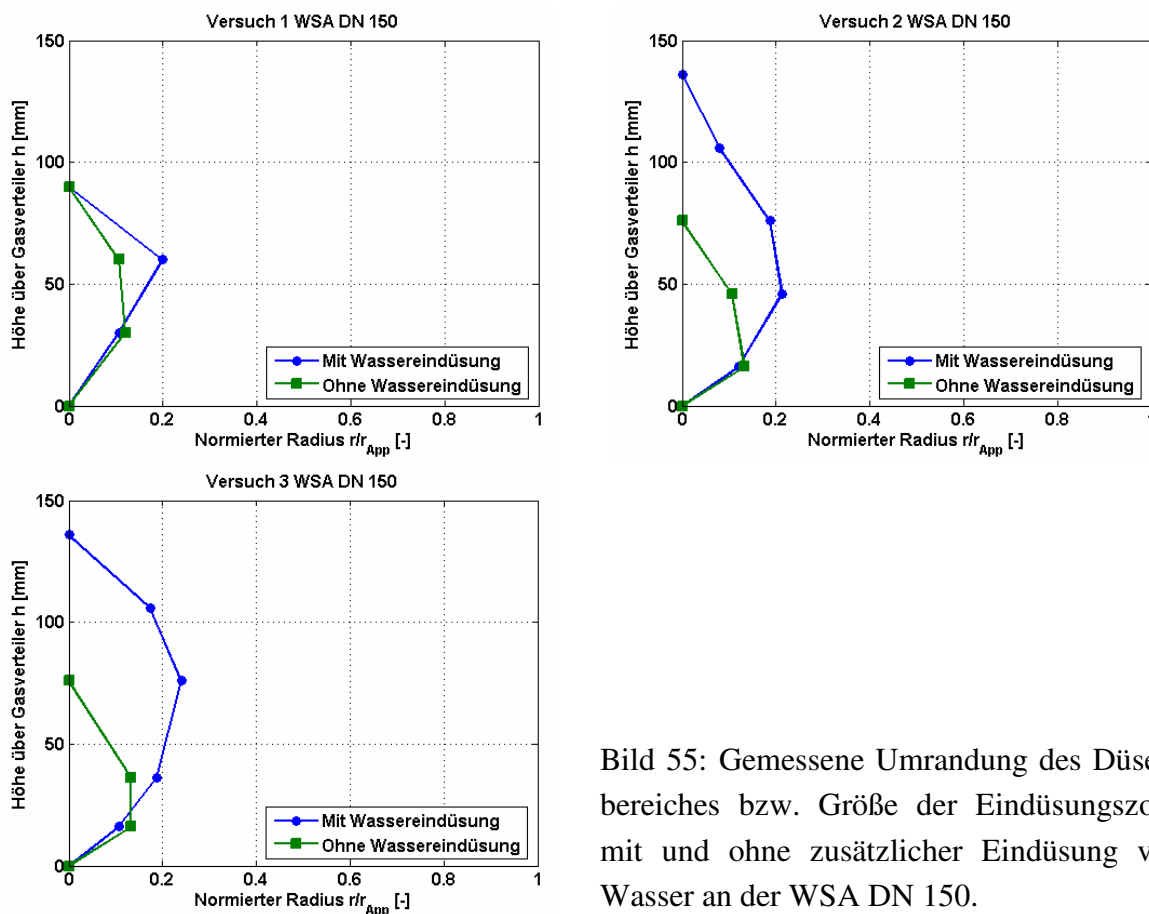


Bild 55: Gemessene Umrandung des Düsenbereiches bzw. Größe der Eindüsbereichszone mit und ohne zusätzlicher Eindüsung von Wasser an der WSA DN 150.

### Vergleich von DPM-Simulationen und Experimenten

Zur Darstellung des Potentials der DPM werden in [121] und [122] Simulationen mit ausgewählten Experimenten verglichen. Um die Rechenzeit zu reduzieren, wurden 2 Vereinfachungen für das System getroffen: (a) Die Wirbelschichtgeometrie wurde statt mit einer zylindrischen Geometrie mit einem rechteckigen Gitter modelliert. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da der Einfluss der Wände angesichts eines großen Apparatedurchmessers und relativ geringer Schichthöhen begrenzt ist; (b) die Gesamtanzahl aller Partikel wurde wesentlich reduziert, während das Gesamtpartikelvolumen konstant gehalten wurde, was durch die Erhöhung des Partikeldurchmessers von 1.8 auf 5.4 mm realisiert wurde. Außerdem ergab eine Anpassung der Partikeldichte eine gleiche Minimalfluidisationsgeschwindigkeit von 0.58 m/s in den Simulationen und den Experimenten. In zukünftigen Simulationsstudien sollten auch die Eigenschaften der Gasphase in der Art modifiziert werden, dass die dimensionslosen Reynolds- und Archimedes-Zahlen für den Vergleich konstant sind.

Zunächst sollen die numerischen DPM-Simulationen und die faseroptischen Messungen für zwei verschiedene Fälle diskutiert werden (Tabelle 3). Die statische Betthöhe wurde jeweils auf 0.3 m fixiert. Die Partikel in der Wirbelschicht werden mit Leerrohrgasgeschwindigkeit angeströmt und fluidisiert. Im ersten untersuchten Fall handelt es sich analog Versuch 8 (Tabelle 2) aus Bild 47 um das blasenbildende Regime, d.h., es erfolgt keine Eindüsung von Gas und Flüssigkeit, und die Wirbelschicht ist im blasenbildenden Zustand.

Tabelle 3: Experimentelle und numerische Parameter.

Parameter	Symbol	Simulationen		Experimente		Einheit
		Ohne	Mit	Ohne	Mit	
		Eindüsung	Eindüsung	Eindüsung	Eindüsung	
Anfangspartikeldurchmesser	$d_p$	5.4	5.4	1.8	1.8	mm
Partikeldichte	$\rho_p$	248	248	1040	1040	kg/m <sup>3</sup>
Partikelanzahl	$N_p$	$1.6 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$	$4.2 \cdot 10^6$	$4.2 \cdot 10^6$	-
Tropfendurchmesser	$d_d$	n.a.	100	n.a.	100	µm
Tropfendichte	$\rho_d$	n.a.	248	n.a.	1000	kg/m <sup>3</sup>
Tropfendurchsatz	$F_d$	n.a.	$1.4 \cdot 10^{-5}$	n.a.	$1.4 \cdot 10^{-5}$	m <sup>3</sup> /s
Gasdichte	$\rho_g$	1.2	1.2	1.2	1.2	kg/m <sup>3</sup>
Gasviskosität	$\mu_g$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	kg/(m s)
Leerrohrgasgeschwindigkeit	$u_{bg}$	1.78	1.71	1.78	1.71	m/s
Düsengasgeschwindigkeit	$u_{jet}$	1.78	22.9	1.78	22.9	m/s
Zellen in X-Richtung	$NX$	30	30	n.a.	n.a.	-
Zellen in Y-Richtung	$NY$	30	30	n.a.	n.a.	-
Zellen in Z-Richtung	$NZ$	200	200	n.a.	n.a.	-
Zeitschritt Partikeln	$\Delta t_p$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	n.a.	n.a.	s
Zeitschritt Tropfen	$\Delta t_d$	n.a.	$3.3 \cdot 10^{-5}$	n.a.	n.a.	s
Zeitschritt Gas	$\Delta t_g$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	n.a.	n.a.	s

In Bild 56 sind die DPM-Simulationsergebnisse für den ersten Fall ohne jegliche Eindüsung abgebildet, und Bild 57 präsentiert die DPM-Berechnungen für den zweiten Fall des Versuches 4 bei dem sowohl Verdüsungsluft als auch Flüssigkeit mit  $\dot{M}_{Gas,Düse} = 50 \text{ kg/h}$  (Tabelle 2) über eine Düse eingebracht wurde. Die Berechnungen zeigen beispielhaft die instationären Partikel- bzw. Tropfenpositionen, welche die Strömungsstruktur einschließlich der Blasengröße und -form widerspiegeln sowie die Partikel-Partikel-Kollisionsraten und Porositätsverteilungen. Von den 30 Zellen in Y-Richtung wurden nur die Ebenen 14, 15 und 16, d.h. die Wirbelschichtmitte, visualisiert. Es wurden aber alle Zellen in X-Richtung (gesamter Apparatequerschnitt) sowie alle Zellen in Z-Richtung dargestellt. Einerseits fällt die laterale Partikeldispersion an den je Ebene in Y-Richtung als Anfangsrandbedingung einheitlich eingefärbten Partikeln auf, die nach einer hier dargestellten Simulations- und Vermischungszeit von 3 Sekunden in Y- und X-Richtung unterschiedlich farbige Partikeln aufweisen. Die Wirbelschicht ohne Eindüsung zeigt zudem eine ausgeprägte Blasenbildung in vertikaler Richtung, was an den partikelfreien Zonen der instationären Partikelpositionen sowie den Porositätsverteilungen mit feststofffreien Zonen deutlich zu erkennen ist. Mit Abstand vom Anströmboden kommt es durch Blasenwachstum und -koaleszenz zu einer Vergrößerung des relativen Lückenvolumens - oder anders ausgedrückt - zu einer Verringerung der Volumenkonzentration der Partikel. Diese Tendenz wird auch im zweiten Simulationsbeispiel deutlich. Die dort zusätzlich im Partikel- und Tropfenpositionsdiagramm mit schwarzen Punkten gekennzeichneten Tropfen penetrieren nicht durch die gesamte Wirbelschicht. Dies ist positiv, da es ansonsten zum Ausstrag von nicht abgeschiedenen Sprühtropfen kommt. Vielmehr ist der Einfluss des Sprühstrahles limitiert. Die simulierten Ergebnisse zur Porositätsverteilung stimmen mit den experimentellen Ergebnissen sehr gut überein.

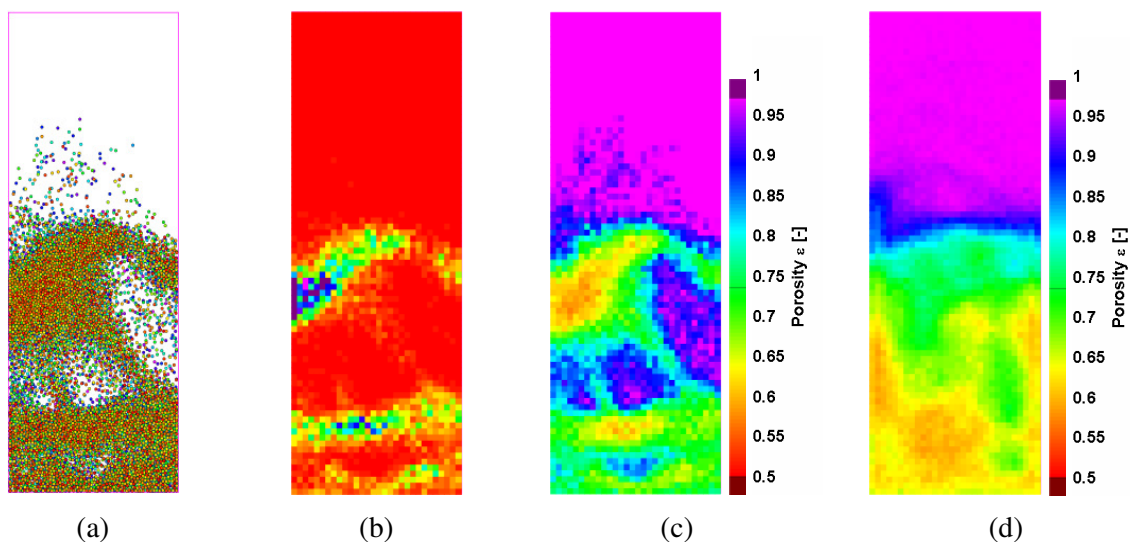


Bild 56: Ergebnisse der DPM-Simulationen: (a) instationäre Partikelpositionen, (b) instationäre Partikel-Partikel-Kollisionsraten mit  $4 \cdot 10^9$  Kollisionen / ( $\text{m}^3 \text{ s}$ ) bei blauer Farbmarkierung, (c) instationäre Verteilung des relativen Schichtlückenvolumens, (d) zeitlich gemittelte Verteilung des relativen Schichtlückenvolumens ohne Eindüsung an der Stelle  $y/D = 0.5$ .

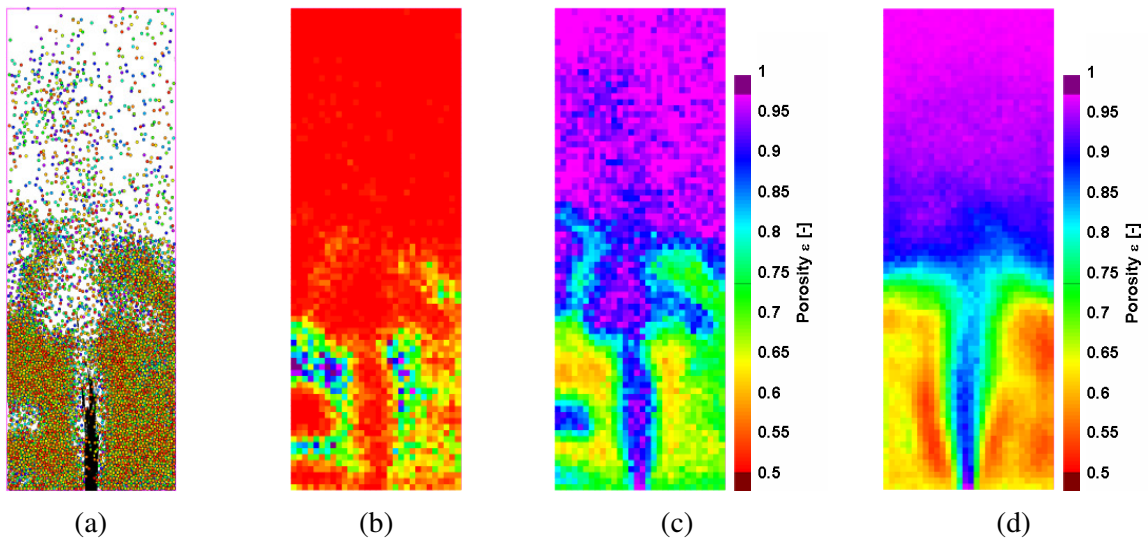


Bild 57: Ergebnisse der DPM-Simulationen: (a) instationäre Partikel- und Tropfenpositionen, (b) instationäre Partikel-Partikel-Kollisionsraten mit  $4 \cdot 10^9$  Kollisionen / ( $\text{m}^3 \text{s}$ ) bei blauer Farbmarkierung, (c) instationäre Verteilung des relativen Schichtlückenvolumens, (d) zeitlich gemittelte Verteilung des relativen Schichtlückenvolumens mit Eindüsung von Düsenluft und Flüssigkeitstropfen an der Stelle  $y/D = 0.5$ .

Es konnte gezeigt werden, dass das Diskrete-Partikel-Modell genutzt werden kann, um Informationen über die Interaktionen der diskreten Phasen, z.B. bezüglich der Wachstumszone in der flüssigkeitsbedüsten Wirbelschicht, zu erhalten. Diese Informationen können in größere Kontinuumsmodelle einfließen und insbesondere für die Entwicklung detaillierter Kinetikmodelle, welche wiederum Eingang in Populationsbilanzen finden, genutzt werden. Derzeit werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Fluidodynamik im Düsenbereich in das Temperatur- und Konzentrationsmodell aus Kapitel 4.1 implementiert, wobei die Düsencharakteristik ganz wesentlich die Qualität der Beschichtung von Granulaten und die Keimbildung beeinflusst. Diesbezüglich fanden jedoch noch keine Untersuchungen unter Granulationsbedingungen statt.

## 5 Bruch- und Deformationsverhalten von Partikelsystemen

Bei Herstellung, Transport und Handhabung sind Granulate unterschiedlichen mehrfachen Belastungen wie Druck, Stoß, Biegung, Abrieb und Schlag unterworfen. Dabei treten häufig Bruchprozesse der Granulatkörner auf, was zu einer Veränderung der Partikelgrößenverteilung und damit der Produktqualität führt, häufig verbunden mit einer gesundheitsschädlichen Staubbildung. Beispielsweise findet bei der Sprühgranulation in einer Wirbelschicht ein Zerfall zu granulierender Partikeln auf Grund häufiger Partikel-Partikel bzw. Partikel-Wand-Stöße statt, was das Partikelwachstum und die Keimbildung und somit die Verweilzeit der Produkte beeinflusst. Andererseits sind hierbei intern gebildete Keime bestimmter Größe und Menge nötig (Kapitel 2).

Zum Verständnis von an solchen Partikelkollektiven ablaufenden komplexen Bruchprozessen müssen zunächst erst einmal die Schädigungen am Einzelpartikel verstanden werden. Bei Partikelverbundstoffen, wie z.B. bei Granulaten, ist ein Zusammenhang zwischen mikroskopisch verteilten Stoffinhalten, Gefügebestandteilen, deren mechanischen Mikroeigenschaften und den kontinuumsmechanischen Produkteigenschaften unbestritten. Diese Korrelation läßt sich auch beim Zusammenhang zwischen Stoffpolydispersität, Bindungsmechanismen, örtlichen und zeitlichen Spannungs- und Deformationsverteilungen, daraus folgenden Schädigungen, Riß- und Bruchmustern und dem eher unerwünschten Bruch bei der mechanischen Beanspruchung von Granulaten, z.B. während ihres Transportes, beobachten. Eine geeignete Quantifizierung konnte aufgrund der erheblichen Schwierigkeiten bezüglich der notwendigen, physikalisch begründeten Beschreibung der mikromechanischen Partikelverbundeigenschaften, der wesentlichen Partikelwechselwirkungen und der stochastischen Mikroprozessdynamik bei mechanischer Beanspruchung hinsichtlich einer zu gewährleistenden Produktqualität bisher noch nicht hergestellt werden.

Im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs 828 „Mikro-Makro-Wechselwirkungen in strukturierten Medien und Partikelsystemen“ wird daher innerhalb der Arbeitsgruppe „Kontaktmodelle und dynamisches Verhalten fester Partikelsysteme“ mit den Herren Professor Tomas und Dr. Antonyuk (Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik) an der Entwicklung geeigneter Deformations- und Bruchmodelle von kugelförmigen Granulaten und Agglomeraten bei Druck- und Stoßbeanspruchung gearbeitet. Die Aufgabe besteht dabei darin, mit Hilfe partikel- oder mikromechanischer Betrachtungen und moderner Simulationstechniken die Ergebnisse mit Labormethoden zu vergleichen und physikalisch interpretierbare Modelle typischer Arten der Beanspruchungs- und Bruchdynamik von Granulaten zu entwickeln. Dabei wird versucht, Schlußfolgerungen für eine optimale Gestaltung technischer Transportvorgänge und Weiterverarbeitungsprozesse zu ziehen. Wissenschaftliche Ziele sind die Modellierung der wesentlichen Prozess- und Zielgrößen der quasistatischen, dynamischen und zyklischen Beanspruchung elastischer, elastisch-plastischer und plastischer Granulate, wie z.B. typische Druckkraft-Weg-Kurven, mechanische Kennwerte, räumliche Spannungsverteilungen, Bean-

spruchungsenergien, Stoßkraft-Zeit-Kurven, Energiedissipationen, Bruchmuster, Bruchwahrscheinlichkeiten sowie Bruchstückgrößenverteilungen.

Insbesondere ist der Nutzen der durchgeführten Druck- und Stoßuntersuchungen unter dem Aspekt der eigenschaftsverteilter Systeme darin zu sehen, dass am Einzelpartikel im Labormaßstab z.B. Bruchwahrscheinlichkeitsverteilungen von Granulaten ermittelt werden können, die als physikalisch begründete Kinetikfunktionen für die Quellen- und Senkenterme von Populationsbilanzen zur Untersuchung von Bruchvorgängen in trockenen Wirbelschichten aber auch in feuchten Wirbelschichten zur Vergasung, Verbrennung, chemischen Reaktionsführung sowie zur Trocknung feuchter körniger Güter bzw. zur Granulation und Agglomeration genutzt werden können. Die Bruchstückgrößenverteilung liefert die Bruchfunktion, d.h. die Auswahlfunktion in welche Klassen sich die Partikel nach dem Bruch aufteilen. Diese kann dann in Wirbelschichtexperimenten am Partikelkollektiv bestimmt werden.

Nachfolgend sollen einige Ergebnisse dieser Arbeiten aus [10]-[16] vorgestellt werden.

Das Verhalten von Granulaten bei der Druck- und Stoßbeanspruchung wird zunächst unter den Annahmen, dass das Partikel ideal kugelförmig und glatt sowie homogen und isotrop ist, betrachtet. Durch die erste Annahme werden die Rauigkeit und die Abweichung der realen Granulate von der Kugelform vernachlässigt. Mit der zweiten Beschränkung werden die Materialeigenschaften in jedem Punkt des Partikels als gleich und zusätzlich richtungsunabhängig angenommen. Durch diese Annahmen können für die Beschreibung des Deformationsverhaltens von Granulaten die Gesetze der Kontinuumsmechanik verwendet werden, was anhand der Auswertung der Druckversuche mit Granulaten (Kapitel 5.4) als hinreichend genau gezeigt wird. Das Bruchverhalten von Granulaten bezüglich Rissausbreitung und Bruchstückgrößenverteilung lässt sich damit nicht analysieren, weil es stark von der Mikrostruktur abhängig ist. Dafür ist die Diskrete-Elemente-Methode entsprechend Kapitel 5.7 nutzbar. Es lassen sich trotzdem aus der Spannungs-Dehnungs-Analyse der Kugel wichtige Einflussfaktoren erhalten, die für die Bruchauslösung der Granulate entscheidend sind und die Bruchphänomene beeinflussen.

## **5.1 Physikalische Grundlagen der Druckbeanspruchung**

Bei der Druckbeanspruchung eines weichen kugelförmigen Partikels mit einem steifem Stempel (ebene Wand) bildet sich eine runde Kontaktzone auf der Partikeloberfläche aus, deren Radius viel kleiner als die Partikelgröße ist. Die Druckverteilung und die Kraft im Kontakt hängen von dem Partikelradius und dem Verhalten der Kontaktpartner ab. Das mechanische Verhalten lässt sich in drei verschiedene Elementareigenschaften einteilen: in das elastische, elastisch-plastische und plastische Verhalten.

### Elastische Kontaktdeformation

Aufbauend auf den in [16] erläuterten Spannungszustand innerhalb einer Kugel sollen nachfolgend die Druckverteilung sowie die Kraft im Kontakt erläutert werden. Bei dem elastischen Verhalten wird nach Hertz [74] der Druck  $p_{el}(r_k)$  elliptisch innerhalb der runden Kontaktzone mit dem Radius  $r_{k,el}$  verteilt:

$$\left(\frac{p_{el}}{p_{max}}\right)^2 = 1 - \left(\frac{r_k}{r_{k,el}}\right)^2, \quad r_k \leq r_{k,el}, \quad (48)$$

wobei der maximale Druck im Zentrum der Kontaktfläche (Punkt K in Bild 58) auftritt:

$$p_{max} = \frac{3F_{el}}{2\pi r_{k,el}^2} = \frac{3}{2}\bar{p} \quad (49)$$

$\bar{p} = F_{el} / A_{k,el}$  ist der mittlere Kontaktdruck.

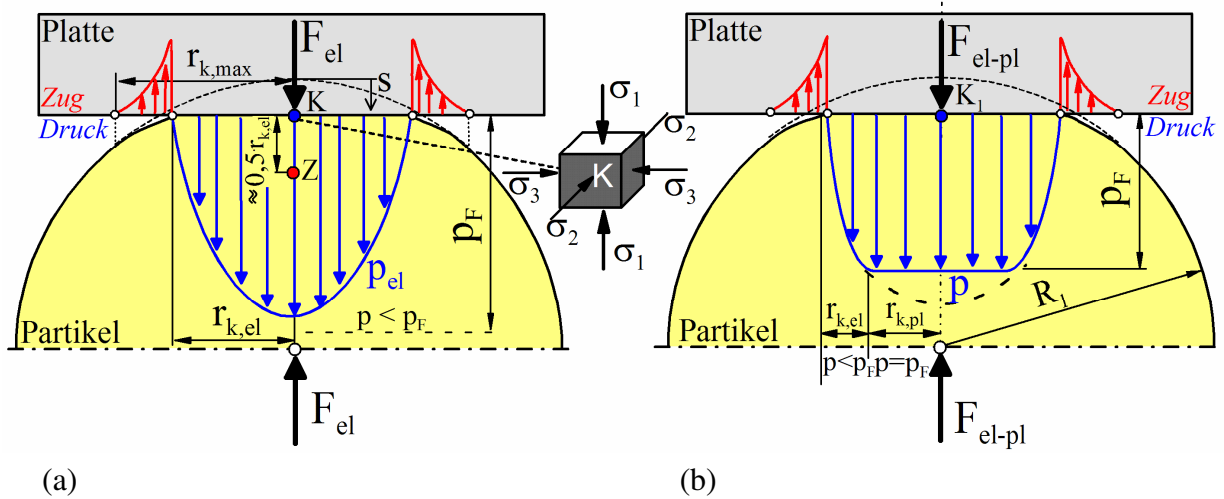


Bild 58: Charakteristische Partikelkontaktdruckverteilung  $p(r_k)$  für den Partikel-Platte-Kontakt unter der Normalkraft: bei der elastischen Deformation (a) und bei der elastisch-plastischen Deformation (b).

Der mittlere Radius der Partner  $R^*$  ergibt sich für einen Kugel-Platte-Kontakt aus:

$$R^* = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^{-1} \approx R_1, \quad R_2 \rightarrow \infty \quad (50)$$

Mit dem Index 1 werden hier und im Folgenden die Partikeleigenschaften bezeichnet. Der Index 2 kennzeichnet den zweiten Kontaktpartner bzw. die Platte. Es muss schon am Anfang darauf hingewiesen werden, dass die von Hertz entwickelte Theorie gute Ergebnisse liefert, wenn der Kontaktkreisradius viel kleiner als der Kugelradius ( $r_k \ll R_1$ ) ist. Der Kontaktkreisradius bei der elastischen Deformation nimmt mit der Vergrößerung der Kontaktkraft  $F_{el}$  und des mittleren Radius  $R^*$  zu [74]:



$$r_{k,el}^3 = \frac{3R^* F_{el}}{2E^*} \quad (51)$$

Der mittlere Elastizitätsmodul  $E^*$  beider Kontaktpartner ergibt sich aus der Summe der Nachgiebigkeiten:

$$E^* = 2 \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \approx \frac{2}{1-\nu_1^2} E_1 \quad (52)$$

Im Falle eines weichen Partikels und steifer Wand ( $E_2 \gg E_1$ ) lässt sich der Elastizitätsmodul der Wand vernachlässigen. Der mittlere Schubmodul folgt aus der Gl. (52) mit  $G_i = E_i / (2 \cdot (1 + \nu_i))$  [201]:

$$G^* = 2 \left( \frac{2-\nu_1}{G_1} + \frac{2-\nu_2}{G_2} \right)^{-1} \approx \frac{2}{2-\nu_1} G_1 \quad (53)$$

Nach der Berechnung von Huber [81] wirkt eine Zugspannung im Umkreis außerhalb des Kontaktkreises, was zu einer Biegung führt. Wegen dieser Biegung ist der Radius des verformten Bereichs größer als der Kontaktradius:  $r_{k,max} \geq r_{k,el}$ , [46] (Bild 58). Die nichtlineare Beziehung zwischen der elastischen Kontaktkraft und der gesamten Deformation von beiden Kontaktpartnern lässt sich nach Hertz [74] ausdrücken:

$$F_{el} = \frac{2}{3} E^* \sqrt{R^*} s^3 \quad (54)$$

Die gesamte elastische Deformation  $s$  ist eine Summe der Kontaktdeformation, die zur Kontaktabplattung führt und der Kugeldeformation [74]:

$$s = r_{k,el}^2 / R^* \quad (55)$$

Für den Partikel-Wand-Kontakt lässt sich die Gl. (54) mit  $R^* \approx R_I$  vereinfachen:

$$F_{el} = \frac{2}{3} E^* \sqrt{\frac{d_1}{2}} s^3, \quad (56)$$

$d_1$  ist hier der Partikeldurchmesser. Diese Schreibweise wird bevorzugt, weil nicht der Radius sondern der Durchmesser vom Partikel gemessen wird. Mit der aus der Elastizitätstheorie bekannten Nachgiebigkeit [115]:

$$D = \frac{3}{4} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \approx \frac{3(1-\nu_1^2)}{4E_1} \quad (57)$$

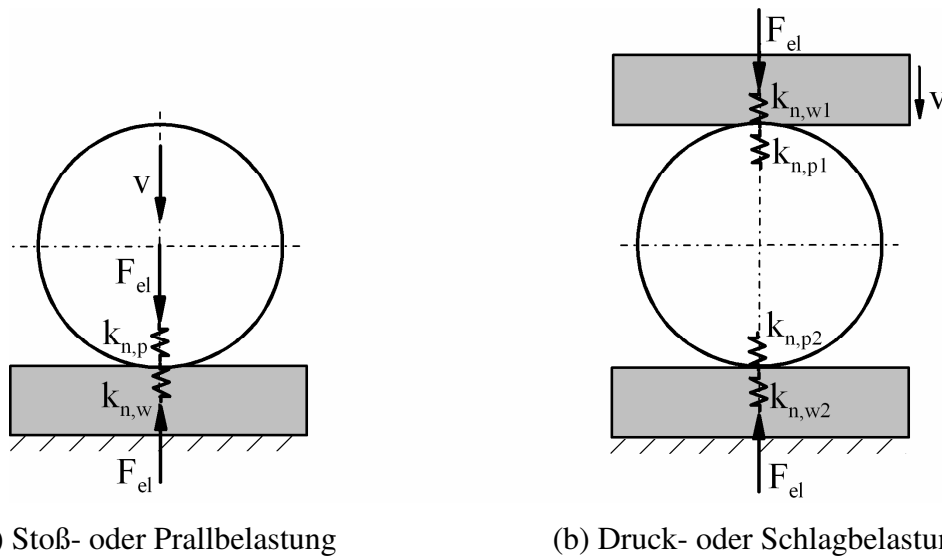
lässt sich ebenfalls die Kontaktkraft ausdrücken:

$$F_{el} = \frac{1}{D} \sqrt{\frac{d_1}{2}} s^3 \quad (58)$$

Wegen des parabolischen Kraftverlaufes  $F_{el}(s)$  steigt die Kontaktsteifigkeit in Normalrichtung mit der Vergrößerung der Deformation und des Partikeldurchmessers [193]:

$$k_{n,el} = \frac{dF_{el}}{ds} = E^* \sqrt{\frac{d_1}{2}} s = \left( \frac{F_{el} d_1}{4D^2} \right)^{1/3} \quad (59)$$

Das bedeutet, je größer die Granulate desto steifer wird ihr elastisches Kontaktverhalten. Die gesamte Kontaktsteifigkeit  $k_{n,el}$  resultiert aus den einzelnen Kontaktsteifigkeiten der Partner. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen der Stoß-, Druck- und Schlagbelastung. Bild 59 stellt Belastungsarten eines kugelförmigen Partikels dar, die in den Arbeiten [10]-[16] untersucht wurden. Im Falle des bisher diskutierten Partikelaufralles auf die Wand bildet sich eine Kontaktfläche unter der Normalkraft  $F_{el}$  aus. Bei der Beanspruchung des Partikels zwischen zwei Platten entstehen zwei Kontaktflächen.



(a) Stoß- oder Prallbelastung

(b) Druck- oder Schlagbelastung

Bild 59: Symbolische Darstellung des elastischen Partikels (a) an einer Werkzeugfläche, (b) an zwei Werkzeugflächen (Formzwang) in Normalrichtung.

Man kann davon ausgehen, dass die Steifigkeit vom weichen Partikel (Granulat) viel kleiner als die Steifigkeit der steifen Belastungswand ( $k_{n,p} \ll k_{n,w}$ ) ist. Die gesamte Kontaktsteifigkeit für den Partikel-Wand-Kontakt  $k_{n,p-w}$  bzw. Stoßsteifigkeit (Bild 59 a) wird dann mit der Größe der Partikelsteifigkeit  $k_{n,p}$  bestimmt:

$$k_{n,p-w} = \left( \frac{1}{k_{n,p}} + \frac{1}{k_{n,w}} \right)^{-1} \approx k_{n,p} = \frac{2E_1}{1-\nu_1^2} \sqrt{\frac{d_1}{2}} s \quad (60)$$

Die Kraft-Weg-Kurve wird mit dem einaxialen Drucktest ermittelt, wobei ein Partikel zwischen zwei Platten (Stempeln) zusammengedrückt wird (Bild 59 b). Die elastische Drucksteifigkeit dieses Wand-Partikel-Wand-Systems resultiert aus vier in Reihe geschalteten Federsteifigkeiten. Auf Grund der angenommenen Homogenität des Partikels sind die beiden Kontakte vom Partikel gleich steif ( $k_{n,p1} = k_{n,p2}$ ). Die Drucksteifigkeit  $k_{n,w-p-w}$  ist dann halb so groß wie die Stoßsteifigkeit  $k_{n,p-w}$  beim Partikel-Wand-Kontakt:

$$k_{n,w-p-w} = \left( \frac{1}{k_{n,p1}} + \frac{1}{k_{n,w1}} + \frac{1}{k_{n,p2}} + \frac{1}{k_{n,w2}} \right)^{-1} \approx \frac{k_{n,p}}{2} = \frac{k_{n,p-w}}{2} \quad (61)$$

Die Kontaktkraft bei der Reihenschaltung „Wand-Partikel-Wand“ lässt sich mit der Hertz-Gleichung (56) ausdrücken:

$$F_{el,w-p-w} = \frac{2}{3} E^* \sqrt{\frac{d_1}{2} \left( \frac{s}{2} \right)^3} = \frac{1}{6} E^* \sqrt{d_1 s^3} \approx \frac{1}{3} \frac{E_1}{(1-\nu_1^2)} \sqrt{d_1 s^3} \quad (62)$$

$s$  ist hier die gesamte Deformation der beiden Kontakte, d.h., der Deformationsweg besteht aus zwei Partikel- und zwei Wandabplattungen. Die Wanddeformation kann jedoch für diesen Fall vernachlässigt werden. Mit Gl. (55) ergibt sich:

$$s = s_{k,1} + s_{k,2} = \frac{r_{k,el}^2}{R^*} + \frac{r_{k,el}^2}{R^*} = \frac{2r_{k,el}^2}{R_1} \quad (63)$$

Die gesamte Kontaktsteifigkeit für den Wand-Partikel-Wand-Kontakt erhält man nach der Differenzierung der Beziehung (62) zu:

$$k_{n,el,w-p-w} = \frac{dF_{el,w-p-w}}{ds} = \frac{1}{4} E^* \sqrt{d_1 s} \approx \frac{1}{2} \frac{E_1}{(1-\nu_1^2)} \sqrt{d_1 s} \quad (64)$$

### ***Elastisch-plastische Kontaktdeformation***

Die Fließgrenze des Partikels kann bei der Kontaktdeformation wegen des extrem hohen Druckes im Kontaktbereich überschritten werden, bevor der Bruch eintritt. Dies ist auch von der Partikelgröße abhängig. Da bei konstanter Belastung ( $F_{el} = \text{konstant}$ ) das Spannungsniveau bzw. der Druck im Kontakt mit der Abnahme der Partikelgröße entsprechend Gl. (49) und Gl. (51) zunimmt, verhalten sich kleinere Partikeln immer weicher als die größeren Partikeln. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Kraft-Weg-Kurven bestätigen das elastisch-plastische Verhalten der Granulate nach Überschreitung der Fließgrenze (Kapitel 5.4). Folglich kann der plastische Anteil nicht vernachlässigt werden.

Das elastisch-plastische Verhalten ist anhand des in Bild 60 dargestellten Analogiemodells zusammen mit dem zugehörigen Kraft-Weg-Verlauf veranschaulicht. Die Kraft-Weg-Kurve zeigt am Anfang der Belastung bis zur Fließgrenze ( $F < F_F$ ) eine nichtlineare elastische Deformation nach dem Hertz-Gesetz. Für  $F \geq F_F$  tritt plastisches Fließen ein, das zusätzlich durch eine weitere elastische Verformung ( $F_{el,1}$  in Bild 60 a) beeinflusst wird. Deshalb heißt diese Kurve elastisch-plastische Fließgrenze. Die Grenzkurve kann nicht überschritten werden, da ja schon Fließen eingesetzt hatte. Unterhalb dieser Grenzfunktion liegt der Bereich elastischer Kontaktdeformation. Die resultierende Kontaktkraft bei der elastisch-plastischen Deformation kann als Reihenschaltung eines Federersatzelementes mit den parallelgeschalteten Feder- und Reibungersatzelementen dargestellt werden (Bild 60 a):

$$F = F_{el,1} + F_{pl} = F_{el} \quad (65)$$

Nach Überschreiten des Fließpunktes wird allerdings nicht das gesamte Material im Kontakt des kugelförmigen Partikels plastisch deformiert. Es bildet sich im Kontakt eine kreisförmige Abplattungsfläche mit dem plastisch verformten inneren Bereich,  $r_k \leq r_{k,pl}$  in Bild 58 b. Der äußere Ring der Kontaktfläche  $r_k > r_{k,pl}$ , wo die Druckspannung noch kleiner als die Fließspannung ist, verformt sich elastisch.

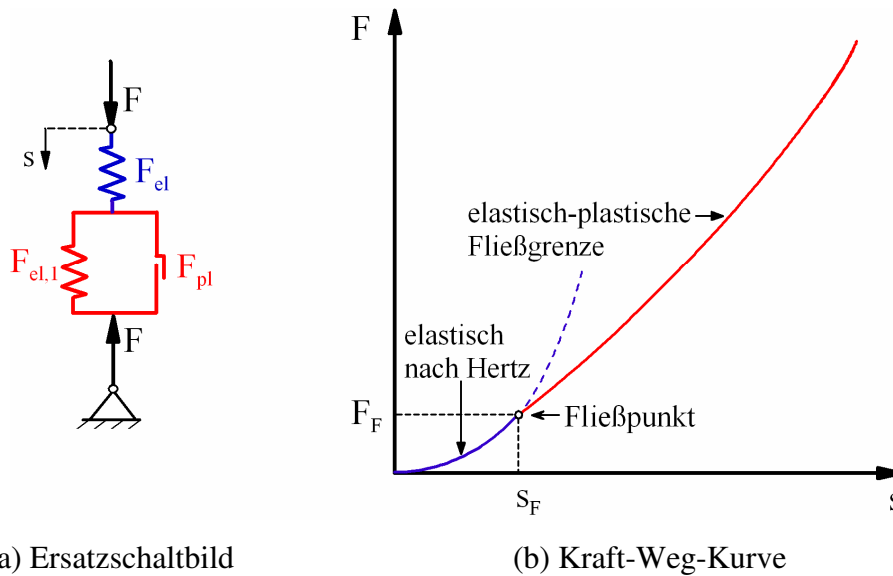


Bild 60: Elastisch-plastisches Elementarmodell bei der Einpunktbelastung in der Normalrichtung.

Bei zunehmender Deformation vergrößern sich sowohl die plastischen als auch die elastischen Kontaktbereiche. Dies kann mit dem elastisch-plastischen Kontaktflächenverhältnis  $\kappa_A$  beschrieben werden [200]:

$$\kappa_A = \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \frac{A_{pl}}{A_K} \quad (66)$$

Das Verhältnis vom plastischen Kontaktflächenanteil  $A_{pl}$  zur gesamten Kontaktfläche  $A_K = A_{pl} + A_{el}$  liegt im Bereich zwischen 0 und 1. Dieses Verhältnis ist 0 für ideal elastische und 1 für ideal plastische Deformation. Dementsprechend liegt das Kontaktflächenverhältnis  $\kappa_A$  im Bereich von  $2/3$  für ideal elastisches Verhalten bis 1 bei ideal plastischer Kontaktdeformation. Setzt man die Flächen des Kontaktkreises in Gl. (66) ein, so ergibt sich die Beziehung für das Kontaktflächenverhältnis, die sowohl für die Einpunkt- als auch Zweipunktbelastung in der Normalrichtung gilt [200]:

$$\kappa_A = 1 - \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{s_F}{s}} \quad (67)$$

$s_F$  ist hier die Deformation des Partikels, bei der das plastische Fließen beginnt. Ihr Wert kann aus der experimentellen Kraft-Weg-Kurve abgelesen werden.

### Einpunktbelastung in der Normalrichtung

Ausgehend von dem Modell von Schubert u.a. [181] wird nun die Kraft-Weg-Beziehung für das elastisch-plastische Verhalten der Granulatkörner (ohne Haftung  $\kappa_p = 0$ ) hergeleitet. Die resultierende Kontaktkraft zwischen der Wand und dem Partikel während der elastisch-plastischen Deformation ( $s \geq s_F$ ) (Bild 61 a) ergibt sich nach [199] zu:

$$F_{el-pl} = F_{el} + F_{pl} = \pi r_k^2 p_F \kappa_A \quad (68)$$

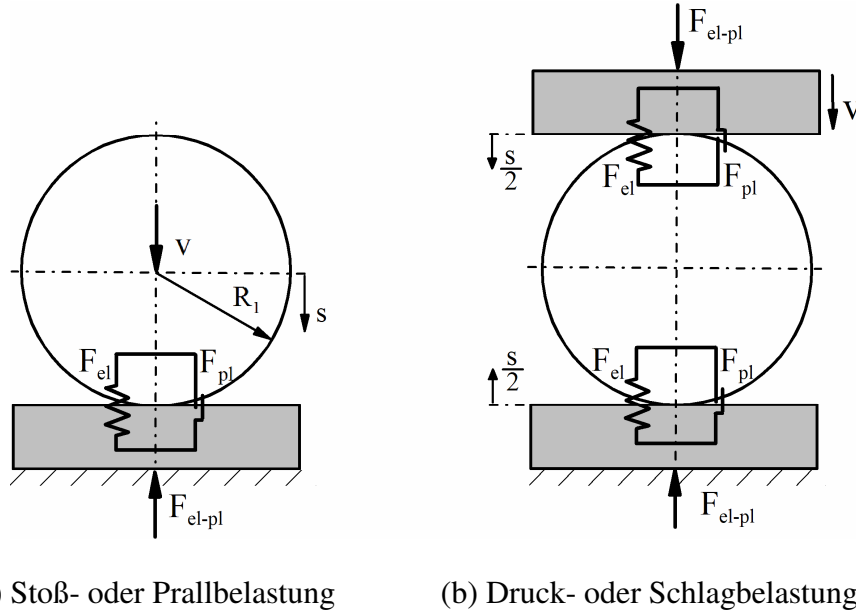


Bild 61: Symbolische Darstellung des elastisch-plastischen Verhaltens des Partikels (a) an einer Werkzeugfläche, (b) an zwei Werkzeugflächen (Formzwang) in Normalrichtung.

Man erhält dementsprechend aus Gl. (68) mit den Gln. (55) und (67):

$$F_{el-pl} = \pi R_1 p_F \left( 1 - \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{s_F}{s}} \right) s \quad (69)$$

Beim elastischen Verhalten nimmt das Kontaktflächenverhältnis gemäß Gl. (66) den Wert  $\kappa_A = 2/3$  an, womit die Gl. (69) bei  $s = s_F$  in die Hertz-Gleichung (54) übergeht. Die Kraft-Weg-Kurve geht im Fließpunkt bei  $s = s_F$  vom elastischen zum elastisch-plastischen Verlauf über. Deshalb müssen Gl. (56) und Gl. (69) bei dieser Deformation den gleichen Wert der Kraft liefern,  $F_{el}(s_F) = F_{el-pl}(s_F)$ . Daraus ergeben sich der Fließdruck:

$$p_F = \frac{E^*}{\pi} \sqrt{\frac{s_F}{R_1}} \quad (70)$$

und die Deformation im Fließpunkt [199]:

$$s_F = \frac{\pi^2 R_1 p_F^2}{E^{*2}} \quad (71)$$

Setzt man Gl. (71) in Gl. (54), so erhält man den Ansatz für die Kontaktkraft, bei der die elastisch-plastische Deformation anfängt:

$$F_F = \frac{2\pi^3 R_1^2 p_F^3}{3E^{*2}} \quad (72)$$

Mit Hilfe der Gl. (72) und Gl. (51) lässt sich der Kontaktkreisradius im Fließpunkt ( $s = s_F$ ) ausdrücken [201]:

$$r_{k,F} = \frac{\pi R_1 p_F}{E^*} \quad (73)$$

Die Steifigkeit bei der elastisch-plastischen Deformation ist proportional zu dem Granulatkornradius und der Mikrofließspannung. Sie lässt sich in Analogie mit der elastischen Steifigkeit nach der Differenzierung der Kontaktkraft in Gl. (69) bestimmen:

$$k_{n,el-pl} = \frac{dF_{el-pl}}{ds} = \pi R_1 p_F \left( 1 - \frac{2}{9} \sqrt[3]{\frac{s_F}{s}} \right) \quad (74)$$

Die elastisch-plastische Steifigkeit ist eine Funktion der Deformation  $s$ . Je mehr das Partikel in diesem Bereich deformiert wird, desto größer wird seine Steifigkeit. Die Fließgrenze ist ein Schnittpunkt verschiedener Kraft-Weg-Kurven. Deshalb sind die Kontaktsteifigkeiten von elastischer Deformation und elastisch-plastischer Deformation in diesem Punkt nicht gleich. Das Verhältnis zwischen beiden Steifigkeiten bei  $s = s_F$  lässt sich aus Gl. (59) und Gl. (74) und mit Berücksichtigung der Gl. (70) bestimmen:

$$\frac{k_{n,el-pl}(s_F)}{k_{n,el}(s_F)} = \frac{\left(1 - \frac{2}{9}\right) \pi R_1 p_F}{E^* (R_1 s_F)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\left(1 - \frac{2}{9}\right) E^* (R_1 s_F)^{\frac{1}{2}}}{E^* (R_1 s_F)^{\frac{1}{2}}} = \frac{7}{9} \quad (75)$$

Die Kontaktsteifigkeit nimmt beim Übergang von der elastischen zur plastischen Deformation auf  $2/9 k_{el}(s_F)$  ab.

#### *Diametrale Belastung eines Partikels zwischen zwei Wänden*

Für diesen Fall (Bild 61 b) können die Kontaktkraft aus Gl. (68) mit den Gln. (63) und (67) in der Form:

$$F_{el-pl,w-p-w} = \pi R_1 p_F \left( 1 - \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{s_F}{s}} \right) \frac{s}{2} \quad (76)$$

und die Kontaktsteifigkeit mit Gl. (74) als

$$k_{n,el-pl,w-p-w} = \frac{1}{2} \pi R_1 p_F \left( 1 - \frac{2}{9} \sqrt[3]{\frac{s_F}{s}} \right) \quad (77)$$

geschrieben werden. Ausgehend von Gl. (70) gilt für den Fließdruck in jedem der beiden Kontakte:

$$p_F = \frac{E^*}{\pi} \sqrt{\frac{s_F}{2R_1}} \quad (78)$$

Für die Deformation im Fließpunkt ergibt sich analog Gl. (71) die Beziehung:

$$s_F = \frac{2\pi^2 R_1 p_F^2}{E^{*2}} \quad (79)$$

### Plastische Kontaktdeformation

Die plastischen Materialien zeigen allerdings bei sehr kleinen Deformationen ein elastisches Verhalten [18]. Streng genommen müssen diese Stoffe als dominant plastisch bezeichnet werden. Bei der Modellierung dieses Verhalten wird der Spannungs-Dehnungs-Zustand durch Reihenschaltung eines Feder- und eines Reibungersatzelementes berechnet [232]. Die ideal plastische Deformation fängt an, wenn der Kontaktdruck eine bestimmte Grenze erreicht, die nach Johnson [94] ist:

$$\bar{p} = 2,8\sigma_{F,t} \quad (80)$$

Hierbei ist  $\sigma_{F,t}$  die Fließspannung bei der einachsigen Zugbeanspruchung. Aus Gründen der Vereinfachung des Modells kann die elastische Deformation vernachlässigt werden. Die ganze Kontaktfläche des Partikels wird während der Belastung plastisch verformt. Für den Partikel-Wand-Kontakt (Bild 62 a) kann der Kontaktkreisradius aus den geometrischen Überlegungen einfach ausgedrückt werden:

$$r_{k,pl}^2 = R_1^2 - (R_1 - s)^2 = 2R_1s - s^2 \approx d_1s \quad (81)$$

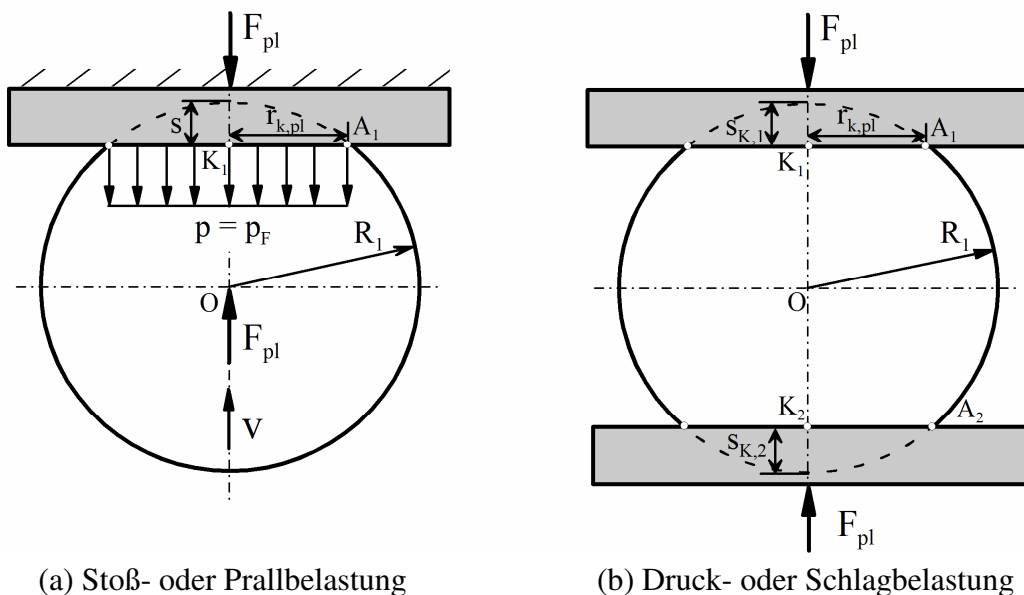


Bild 62: Kontaktgeometrie und Druckverteilung bei der plastischen Verformung einer Kugel.

Vergleicht man diese Beziehung mit dem elastischen Fall in Gl. (55), ergibt sich das Radiusverhältnis:  $r_{k,pl} / r_{k,el} = 1,41$ . Wenn das Partikel von beiden Seiten beansprucht wird (Bild 62 b), kann der Radius aus der Summe der Deformationsanteile der beiden Kontakte ( $s_{K,1} = s_{K,2}$ ,  $s = s_{K,1} + s_{K,2}$  und  $r_{k,1,pl} = r_{k,2,pl}$ ) gewonnen werden:

$$r_{k,pl,w-p-w}^2 = R_1 s \quad (82)$$

Unter Annahme der konstanten Fließspannung lässt sich die Kontaktkraft bei der plastischen Deformation in einem Kontakt ausdrücken [199]:

$$F_{pl} = p_F A_K = \pi r_{k,pl}^2 p_F = \pi d_1 p_F s \quad (83)$$

woraus nach der Differenzierung die Kontaktsteifigkeit

$$k_{n,pl} = \frac{dF_{pl}}{ds} = \pi d_1 p_F \quad (84)$$

hervorgeht. Die Kontaktsteifigkeit ist also konstant bei ideal plastischem Deformationsverhalten. Bei dem Wand-Partikel-Wand-Kontakt (Bild 62 b) gelten die Beziehungen für die Kraft:

$$F_{pl,w-p-w} = p_F A_K = \pi r_{k,pl}^2 p_F = \pi R_1 p_F s \quad (85)$$

und für die Kontaktsteifigkeit:

$$k_{n,pl,w-p-w} = \frac{dF_{pl}}{ds} = \pi R_1 p_F \quad (86)$$

## 5.2 Physikalische Grundlagen der Stoßbeanspruchung

Ein physikalischer Stoßvorgang liegt dann vor, wenn sich das Partikel während eines sehr kleinen Zeitabschnittes  $dt$  ( $dt \rightarrow 0$ ) die Platte oder das andere Partikel berührt und dabei seinen Bewegungs- und Spannungszustand ändert. Die Stoßbeanspruchung ist im Vergleich zur langsamen Druckbelastung durch eine größere Beanspruchungsgeschwindigkeit (von mehr als 5 m/s) gekennzeichnet.

### *Merkmale des elastischen Stoßes nach der Hertz-Theorie*

Die von Hertz entwickelte Stoßtheorie der Kugeln beruht auf der Annahme, dass der elastische Zustand beider Körper im Nahbereich des Stoßpunktes während des gesamten Verlaufs nahe am Gleichgewichtszustand ist, den ein zwischen beiden Körpern vorhandener Gesamtdruck bei längerer Dauer hervorrufen würde [74]. Diese Voraussetzung bedeutet erstens, dass die Pressdruckzunahme im Kontaktbereich während des Stoßes langsam genug ist, um die Belastung als einen quasi-statischen Zustand betrachten zu dürfen. Zweitens muss die Stoßzeit



groß genug sein, damit die ausgelösten elastischen Wellen einen Weg, von der Länge der gesamten Ausdehnung der stoßenden Körper, durchlaufen können [107]. In diesem Fall wird ihre Einwirkung auf den Spannungszustand ziemlich klein. Für den elastischen Stoß zweier Partikeln kann die maximale Abplattung und dementsprechend die maximale Kontaktkraft aus dem Energieerhaltungssatz ermittelt werden [115]:

$$s_{el,max} = \left( \frac{225 m^{*2} v^{*4}}{64 E^{*2} R^*} \right)^{1/5} \quad (87)$$

Bei der maximalen Abplattung  $s_{el,max}$  erreicht auch die Kontaktkraft ihr Maximum:

$$F_{el,max} = \frac{2}{3} E^* R^{1/2} \left( \frac{225 m^{*2} v^{*4}}{64 E^{*2} R^*} \right)^{3/10} = \left( \frac{125 m^{*3} E^{*2} R^* v^{*6}}{144} \right)^{1/5} \quad (88)$$

Die Kontaktzeit  $t_{el}$  kann wie folgt berechnet werden [115]:

$$t_{el} = 2 \int_0^{s_{max}} \frac{ds}{(v^{*2} - bs^{5/2} / m^*)} = 2 \left( \frac{m^{*2}}{b^2 v^*} \right)^{1/5} \int_0^1 \frac{ds}{\sqrt{1-s^{2/5}}} = 3,78 \left( \frac{m^{*2}}{v^* R^* E^{*2}} \right)^{1/5} \quad (89)$$

Der maximale Kontaktradius  $r_{k,el,max}$  und die Abplattungsfläche  $A_{el,max}$  lassen sich mit der Gl. (51) ausdrücken:

$$r_{k,el,max} = 1,13 \left[ \frac{R^{*2} m^* v^{*2}}{E^*} \right]^{1/5}, \quad A_{el,max} = 4,04 \left[ \frac{R^{*2} m^* v^{*2}}{E^*} \right]^{2/5} \quad (90)$$

Für den Stoß eines weichen Partikels mit der steifen Platte ( $E_1 \ll E_2$ ) gilt entsprechend:

$$m^* = m_1, v = v_1, E^* = 2E_1 / (1 - v_1^2), R^* = R_1 \quad (91)$$

Dadurch vereinfachen sich die Gln. (87)-(89) zu:

$$F_{el,max} = \left[ \frac{125 m_1^3 R_1 E_1^2 v_1^6}{36 (1 - v_1^2)^2} \right]^{1/5}, \quad (92)$$

$$s_{el,max} = \left[ \frac{225 m_1^2 v_1^4 (1 - v_1^2)^2}{64 R_1 E_1^2} \right]^{1/5}, \quad (93)$$

$$t_{el} = 2,87 \left[ \frac{m_1^2 (1 - v_1^2)^2}{v_1 R_1 E_1^2} \right]^{1/5} \quad (94)$$

Als Beispiel zeigt Bild 63 die Ergebnisse der Berechnung nach Gl. (92)-(94) für ein  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel mit folgenden Eigenschaften:  $R_1 = 0,85$  mm,  $\rho_1 = 1040$  kg/m<sup>3</sup>,  $v_1 = 0,3$ ,  $E_1 = 14,45$  GPa (Der Elastizitätsmodul wurde mittels der in Kapitel 5.4 beschriebenen Druckversuche bestimmt.). Beim elastischen Verhalten führt entsprechend Bild 63 die Vergrößerung der Stoßgeschwindigkeit zur Zunahme der Kraft und Abplattung bei Verkürzung der Stoßzeit.

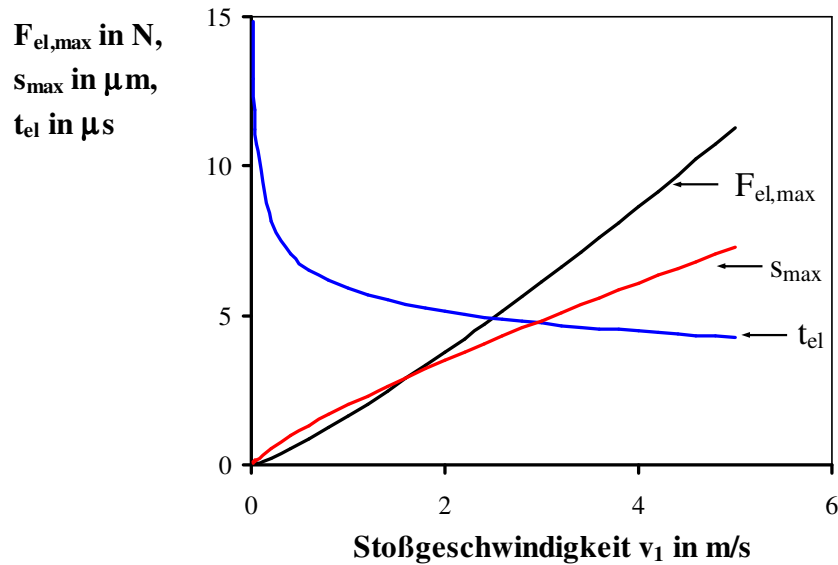


Bild 63: Maximale Deformation, Kraft und Kontaktzeit in Abhängigkeit von der Stoßgeschwindigkeit beim elastischen Stoß des  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Partikels mit der Stahlwand.

### *Gültigkeit der Hertz-Theorie für die Beschreibung des Stoßvorganges*

Die von Hertz entwickelte Theorie der Druckbeanspruchung eines Kugelkontaktes hat bei ihrer Übertragung auf den dynamischen Stoßvorgang gewisse Grenzen [83]. Solange die Stoßzeit, d.h. die Zeit, während der die stoßenden Körper im Kontakt stehen, groß bleibt im Vergleich zu Laufzeiten der durch den Stoß ausgelösten elastischen Wellen innerhalb jedes stoßenden Körpers, liefert die Hertz-Theorie bei der Beschreibung des Stoßverhaltens gute Ergebnisse. Für beide Stoßpartner muss also folgende Beziehung erfüllt sein:

$$\frac{t_{el}}{t_{welle}} \gg 1 \quad (95)$$

Wird dieses Verhältnis nicht erfüllt, muss der Spannungszustand beim Stoß als Resultat der Fortpflanzung der elastischen oder elastisch-plastischen Wellen behandelt werden [2], [221], [234]. Die Zeit, welche die elastische Welle benötigt, um durch den Stoßpartner entlang der Stoßrichtung durchgehen, lässt sich mit der Wellengeschwindigkeit [234] ausdrücken:

$$t_{welle} = \frac{2R_i}{v_{welle}} = \left( \frac{4R_i^2 \rho_i}{E_i} \right)^{1/2} \quad (96)$$

Setzt man in Gl. (95) die Zeit des Kontaktes in Gl. (89) und der Ausbreitung der Welle in Gl. (96) ein, erhält man die kritische Stoßdauer:

$$t_{k,krit} = \frac{t_{el}}{t_{welle}} = 3,78 \left( \frac{m^{*2}}{v^* R^* E^{*2}} \right)^{1/5} \left( \frac{E_i}{4R_i^2 \rho_i} \right)^{1/2} \quad (97)$$

und für die Wand:

$$t_{k,krit} = \frac{t_{el}}{t_{welle}} = 3,78 \left( \frac{m^{*2}}{v^* R_1 E^{*2}} \right)^{1/5} \left( \frac{E_2}{\delta^2 \rho_2} \right)^{1/2}, \quad (98)$$

wobei  $\delta$  die Wanddicke,  $E_2$  ihr Elastizitätsmodul und  $\rho_2$  die Dichte der Wand sind. Die Berechnungen mit den Stoffdaten der in dieser Arbeit untersuchten Granulate haben gezeigt, dass die Laufzeit der elastischen Wellen innerhalb des Granulatkorner kleiner als durch die Wand ist. Deswegen muss die Voraussetzung der Gültigkeit der Hertz-Theorie für den Stoß der untersuchten Granulate überprüft werden. Die Gl. (97) kann für den Kontakt einer steifen Wand mit einem weichen Partikel vereinfacht werden:

$$t_{k,krit} = \frac{t_{el}}{t_{welle}} = \frac{3,78 \left[ \frac{m_1^2 (1-v_1^2)}{v R_1 E_1^2} \right]^{1/5}}{2R_1 / (E_1 / \rho_1)^{1/2}} = 1,43 \left[ \frac{m_1^2 E_1^{1/2} (1-v_1^2)^2}{v R_1^6 \rho_1^{5/2}} \right]^{1/5} \quad (99)$$

Mit den Materialeigenschaften aus Tabelle 1 und Tabelle 2 in [13] für die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Granulate und die kleinsten Fraktionen der Zeolith-Granulate ergibt sich mit der Gl. (99) die Abhängigkeit der kritischen Stoßdauer von der Aufprallgeschwindigkeit der Granulate (Bild 64). Daraus folgt, dass die elastischen Wellen nur bei sehr hohen Stoßgeschwindigkeiten eine merkliche Wirkung besitzen ( $t_{k,krit} \gg 1$ ). Vorher treten jedoch schon plastische Deformationen und Bruch auf. Die minimale Geschwindigkeit, bei der die Stoßkraft die Fließgrenze des Partikels überschreitet, wurde in Kapitel 5.6 bestimmt. In Bild 64 wird sie durch Punkte gekennzeichnet. Bei Geschwindigkeiten größer als die Fließgeschwindigkeit verliert die Hertz-Theorie ihre Gültigkeit. Außerdem führen die plastischen Verformungen und Bruchvorgänge zur Vergrößerung der Stoßdauer [182].

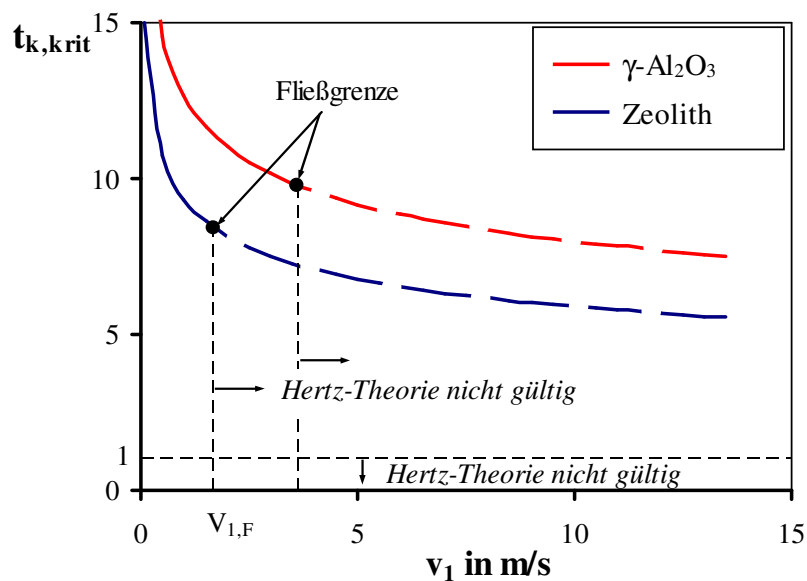


Bild 64: Einfluss der Stoßgeschwindigkeit  $v_1$  der Granulate auf die kritische Stoßdauer  $t_{k,krit}$ .

## Stoßzahl

Der Stoßvorgang lässt sich in zwei Abschnitte unterteilen. Der erste Stoßabschnitt stellt eine Kompressionsphase dar. Der zweite Stoßabschnitt ist die Ablösephase oder die Restitutionsphase, bei der sich die Kontaktpartner entlasten. Die realen festen Partikeln verhalten sich beim Stoß mehr oder weniger inelastisch. Die zugeführte kinetische Energie dissipiert teilweise infolge von plastischer oder viskoplastischer Deformation und der Reibung der Stoßpartner. Der Rest dieser Energie wird im zweiten Stoßabschnitt zurückgegeben und ist für die Trennung und den Abprall der Partikeln verantwortlich. Daher ist die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner nach dem Stoß immer kleiner als vor dem Stoß. Das Verhältnis des Kraftstoßes der Ablösephase ( $t_k \leq t \leq t_A$ ) zum Kraftstoß der Kompressionsphase ( $0 \leq t \leq t_k$ ) in Gl. (100) wird als Stoßzahl bezeichnet [192]. Die Stoßzahl wird ebenfalls als Verhältnis zwischen den Relativgeschwindigkeiten nach und vor dem Stoß in Gl. (100) bestimmt. Die Stoßzahl lässt sich durch Fallversuche nach der in Kapitel 5.6 beschriebenen Methode ermitteln:

$$e = \frac{\int_{t_k}^{t_A} F dt}{\int_0^{t_k} F dt} = \frac{v_{j,2} - v_{i,2}}{v_{i,1} - v_{j,1}} = \frac{v_{ij,2}}{v_{ij,1}}, \quad (100)$$

wobei  $v_{ij,1}$  und  $v_{ij,2}$  die Relativgeschwindigkeiten bei Aufprall und Rückprall der Partikeln  $i$  und  $j$  sind. Beim Stoß eines Partikels gegen eine Wand beziehen sich diese Geschwindigkeiten auf das Partikel. Setzt man in Gl. (100) statt der Geschwindigkeiten die entsprechenden Beziehungen für die Energien ein, so ergibt sich die Stoßzahl als ein Verhältnis aus der elastischen Deformationsarbeit zur kinetischen Prallenergie:

$$e = \sqrt{\frac{E_{kin,2}}{E_{kin,1}}} = \sqrt{\frac{E_{kin,1} - E_{diss}}{E_{kin,1}}} = \sqrt{1 - \frac{E_{diss}}{E_{kin,1}}} \quad (101)$$

$E_{diss}$  ist hierbei der Anteil der kinetischen Aufprallenergie  $E_{kin,1}$ , der bei dem Stoß dissipiert. Im allgemeinen Fall hängt die Stoßzahl von den Stoffeigenschaften der Stoßpartner und der Aufprallgeschwindigkeit ab [192]. Bei ideal elastischem Verhalten der Kontaktpartner erreicht die Stoßzahl den Wert  $e = 1$ . In diesem Fall findet während des Stoßes verlustfreier Energieaustausch ( $E_{kin,1} = E_{kin,2}$ ) statt. Die Geschwindigkeiten der Stoßkörper verändern sich wegen des Stoßes entsprechend der Aufprallgeschwindigkeiten und Massen [16], [28]. Die Relativgeschwindigkeit vor und nach dem elastischen Stoß bleibt jedoch konstant. Wenn die kinetische Prallenergie vollständig in die potenzielle Energie der plastischen Deformation, in Erwärmung infolge äußerer und innerer Reibung und in die Adhäsion der Stoßpartner umgewandelt wird, prallen die Stoßkörper nicht ab, d.h., sie bewegen sich zusammen bei einer gleichen Geschwindigkeit. Dieser Fall bei  $e = 0$  wird als plastischer Stoß bezeichnet. Reale Stoffe besitzen eine Stoßzahl im Bereich von  $0 < e < 1$ , was einem elastisch-plastischen Stoß entspricht. Die relativen und absoluten Geschwindigkeiten der Stoßpartner nach dem Stoß können dabei mit der Stoßzahl bestimmt werden. Die Klassifizierung der Stoßarten entspricht

im strengen Sinne nicht dem Verformungsverhalten von Partikeln. Ein rein elastisches Partikel weist eine Stoßzahl von Eins vermindert um den Betrag auf, der durch zusätzliche Energieverluste wie Reibung und elastische Wellen hervorgerufen wird. Sind diese Verluste gering, was nur bei sehr präzisen Apparaturen gemessen werden kann, zeigt sich das elastische Deformationsverhalten bei Fallversuchen in Form von  $e \approx 0,99$  [107]. Solange die Fließgrenze des jeweiligen Stoßpartners nicht überschritten wird, bleibt die Stoßzahl eine rein stoffabhängige Konstante. Zahlreiche Untersuchungen [3], [47], [80], [94], [96], [192], [197], [198] weisen darauf hin, dass die Stoßzahl beim elastisch-plastischen Stoß mit der Vergrößerung der Stoßgeschwindigkeit abnimmt. Dies folgt aus der Vergrößerung der Energiedissipation bei Geschwindigkeitszunahme, d.h., die kinetische Stoßenergie wird immer mehr durch plastische Deformation und Erwärmung verbraucht als durch Rückprall des Partikels. Bei dem viskosen Verhalten kann die Stoßzahl mit der Geschwindigkeitszunahme steigen, weil in diesem Fall der dissipierte Energieanteil abnimmt. Dasselbe erfolgt auch bei der zyklischen Beanspruchung aufgrund der Verfestigung [221].

### 5.3 Auswertung der Bruchenergie und Bruchwahrscheinlichkeit

Die Bruchwahrscheinlichkeit stellt die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der charakteristischen Bruchereignisse in Abhängigkeit von der einwirkenden Kraft bzw. Energie dar. Die Beanspruchungsenergie, die ein Partikel bis zum Eintreten des ersten Bruchereignisses aufnimmt, bezeichnet man als die Bruchenergie. Bei der Ermittlung dieser Energie soll das Partikel nur bis zum ersten Bruchpunkt belastet werden, deshalb ist der langsame *Einzelkorndrucktest* am besten dazu geeignet. Für diesen Fall gibt die Bruchwahrscheinlichkeit den Anteil jener Partikeln an, die eine bestimmte Energie nicht überstehen, was als Bruchanteil bezeichnet wird [182]. Die Bruchenergie  $W$  lässt sich mit der Integration der Kraft-Weg-Kurve bis zum primären Bruchpunkt berechnen:

$$W = \int_0^{s_B} F ds, \quad (102)$$

wobei  $s_B$  die Deformation im Bruchpunkt bezeichnet. Die Bestimmung dieser Energie erfolgt in der Praxis durch die Ermittlung der Fläche unter der experimentellen Kraft-Weg-Kurve. Bezieht man die ermittelte Bruchenergie auf die Masse des Granulatkornes, so erhält man die massenbezogene Bruchenergie  $W_m$ . Sie stellt eine Zufallsvariable dar, deren Verteilung durch die Bruchwahrscheinlichkeit beschrieben werden kann. Für die Zuordnung der Bruchwahrscheinlichkeit verteilt man die Werte von  $W_m$  aus den einzelnen Druckversuchen in die Bruchenergieklassen, so bekommt man die Häufigkeitsverteilung. Der weitere Ablauf der Berechnung der Bruchenergieverteilung erfolgt analog zur Partikelgrößenverteilung. Mit den *Stoßversuchen* lässt sich die Zerkleinerungsenergie der Granulate ermitteln, die mit Sicherheit größer ist als die für den primären Bruch ausgenutzte Energie. Die Zerkleinerungsenergie er-

gibt sich aus der kinetischen Stoßenergie ( $E_{kin} = mv^2/2$ ), bei der das aufprallende Partikel erstmals zum Bruch kommt. Der Bruch wird dabei durch eine vorgegebene Volumen- oder Massenreduktion der Partikeln definiert [182]. Bei kugelförmigen Granulaten mit einer engen Größenverteilung kann der Bruchanteil durch Zusammenstellung der massenbezogenen Partikelgrößenverteilungen vor und nach dem Stoß ermittelt werden (Bild 65). Diese Methode bringt gute Ergebnisse, wenn die größten Bruchstücke kleiner als die kleinste Anfangspartikelgröße sind. Führt man die Versuche bei verschiedenen Prallgeschwindigkeiten durch, so bekommt man die Masseanteile der zerbrochenen Partikeln in der Abhängigkeit von der Beanspruchungsenergie. Die Bruchwahrscheinlichkeit ist dann ein Wert der jeweiligen Partikelgrößenverteilung an der unteren Grenze der Anfangsverteilung ( $P$  in Bild 65) [212].

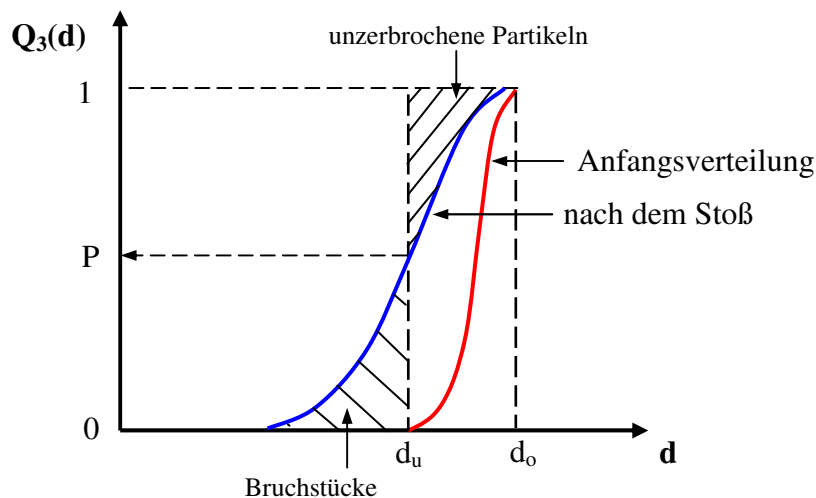


Bild 65: Schematische Darstellung des Ermittlungsprinzips des Bruchanteils.

#### 5.4 Druckversuche von Granulaten

Für die experimentelle Ermittlung des Deformations- und Bruchverhaltens der Granulate wurden verschiedene Messmethoden und Testgeräte entwickelt. Einen Überblick über die wichtigsten Methoden vermittelt [13] und [16]. Diese Methoden lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Gutbett- und Einzelkornbeanspruchung.

Für die Untersuchungen des Deformations- und Bruchverhaltens von Granulaten bei der Druckbeanspruchung wurde das Einzelgranulatfestigkeits-Prüfsystem der Fa. Etewe verwendet, das zur Ermittlung wichtiger Kenngrößen wie Bruchkraft und Druckfestigkeit dient. Beim Versuch wird ein Partikel auf den unteren Stempel (Bild 66) aufgegeben. Danach fährt der Stempel in Messposition. Bei Berührung mit dem oberen Stempel wird automatisch der Durchmesser der Probe vor der Deformation gemessen und die Aufzeichnung der Daten (Kraft, Weg, Zeit) beginnt. Die Aufzeichnung wird beendet, sobald das Abbruchkriterium erfüllt ist. Die Deformations- und Bruchvorgänge werden mit einer CCD-Kamera mit 50 Bil-

dern pro Sekunde aufgenommen. Die Messdaten wurden mit einem selbst entwickelten Matlab-Programm ausgewertet.

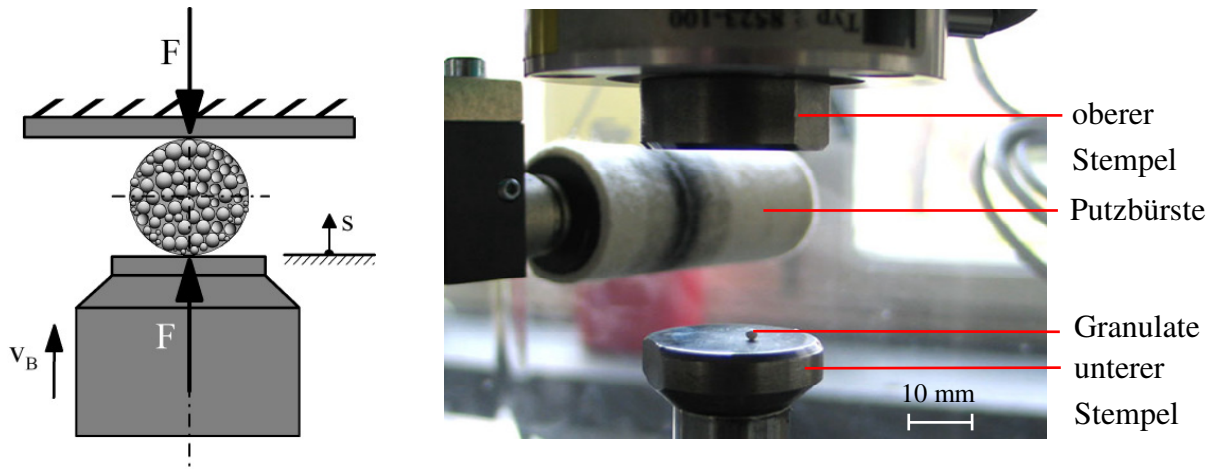


Bild 66: Prinzipielles Schema des Einzelkorndruckversuches und Foto der Stempelzone.

Beim Druckversuch wird der Bruchpunkt durch simultane Auswertung der ermittelten Kraft-Weg-Daten erfasst. Dabei können entweder ein steiler Kraftabfall zwischen aufeinander folgenden Messpunkten ( $\Delta F/F \geq 2\%$ ) oder eine steile Abnahme der momentanen Kontaktsteifigkeit in aufeinander folgenden Messpunkten ( $\Delta F/\Delta s$ ) zur Erkennung eines Bruches genutzt werden.

Das Gerät erlaubt Druckversuche für Granulate mit einer Größe von  $d = 0,1-20$  mm. Der Kraftmessbereich hängt von der eingebauten Kraftmesszelle ab. Der sich bewegende untere Stempel ist dehnungsgesteuert, d.h., seine Bewegung erfolgt bei einer konstanten Geschwindigkeit bzw. der Geschwindigkeit der Partikelverformung. Die Genauigkeit der Wegmessung beträgt  $1\ \mu\text{m}$ . Die Beanspruchungsgeschwindigkeit kann im Bereich von  $0,01-0,5$  mm/s variiert werden, was für die Untersuchung des viskosen Verhaltens von Granulaten verwendet wurde [10], [11]. Mit diesem Gerät wurden auch Belastungs-Entlastungskurven (Hysterese) ermittelt, die das Granulatverhalten bei einer zyklischen Beanspruchung beschreiben. Bei einer Hysterese-Messung bewegt sich der untere Stempel nach oben und drückt das Granulatkorn bis zu einer bestimmten Kraft oder Deformation, die unterhalb der Bruchgrenze liegt. Bei Erreichen dieser Kraft bewegt sich der Stempel nach unten, wodurch eine Entlastung des Partikels erreicht wird. Dieser zyklische Vorgang wiederholt sich bis zum Bruch, wobei die Rückstellkraft und die Deformation gemessen werden. Nach dieser Messmethode muss das Partikel vom Stempel in jedem Zyklus im gleichen Kontaktpunkt beansprucht werden. Für die beiden Versuchsgranulate (Zeolith und Natriumbenzoat) wurde die konstante Partikelposition bezüglich der Druckachse durch die Haftung des Partikels am Stempel gewährleistet. Wegen der großen elastischen Rückdehnung wird nach der Entlastung das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel auf dem Stempel verdreht, weshalb der zyklische Test für dieses Granulat kaum möglich war.

In Bild 67-Bild 69 sind die typischen Kraft-Weg-Kurven der untersuchten Granulate bei der Beanspruchungsgeschwindigkeit von 0,02 mm/s gezeigt. Jeder dieser repräsentativen Kraft-Weg-Verläufe nähert sich einer jeweiligen mittleren Kraft-Weg-Kurve vor dem primären Bruch. Beim elastisch-plastischen Materialverhalten, das für die Zeolith- und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Granulate typisch ist, enthält das Kraft-Weg-Diagramm 4 Bereiche:

- I. Bei Berührung des Stempels mit dem Granulatkorn beginnt auf der Mikroebene eine sehr starke Verformung der Rauigkeitsspitzen durch mikroplastisches Fließen. Diese Verformung läuft oft unter Auftreten der mikroskopischen Bruchvorgänge ab, die sich in einem zickzackförmigen Verlauf der Kraft-Weg-Kurve äußern. Für das Zeolith-Granulat endet dieser Bereich bei der Deformation von 3  $\mu\text{m}$ , was der Größe seiner Primärpartikeln entspricht. Im Vergleich zur makroskopischen Deformation bis zum Bruchpunkt betrifft diese Mikroverformung nur 5-7 %. Deshalb wurde dieser Bereich bei der Darstellung der Kraft-Weg-Kurven vernachlässigt.
- II. Der Rauigkeitsdeformation schließt sich ein Bereich elastischer Kontaktdeformation der Granulatkugel an. Diese elastische Rückstellkraft lässt sich gut mit der Hertz-Theorie nach Gl. (62) beschreiben. Die approximierte theoretische Kurve nach Hertz ist mit einer gestrichelten Parabel in Bild 67-Bild 68 darstellt. Die Kraft-Weg-Kurve von Natriumbenzoat (Bild 69) ist vom Anfang der Belastung bis zum Bruchpunkt linear. Deswegen kann sie nicht mit der elastischen Hertz-Kurve approximiert werden, d.h., die Fließgrenze dieses Granulates liegt unter der Messgrenze des verwendeten Gerätes ( $F_F < 10 \text{ mN}$ ), was im Vergleich mit der Bruchkraft vernachlässigbar klein ( $F_F/F_B \leq 0,2 \%$ ) ist. Dies erlaubt die Annahme, dass für vorherrschend plastische Stoffe der kleine elastische Deformationsanteil vernachlässigt werden kann (Kapitel 5.1).

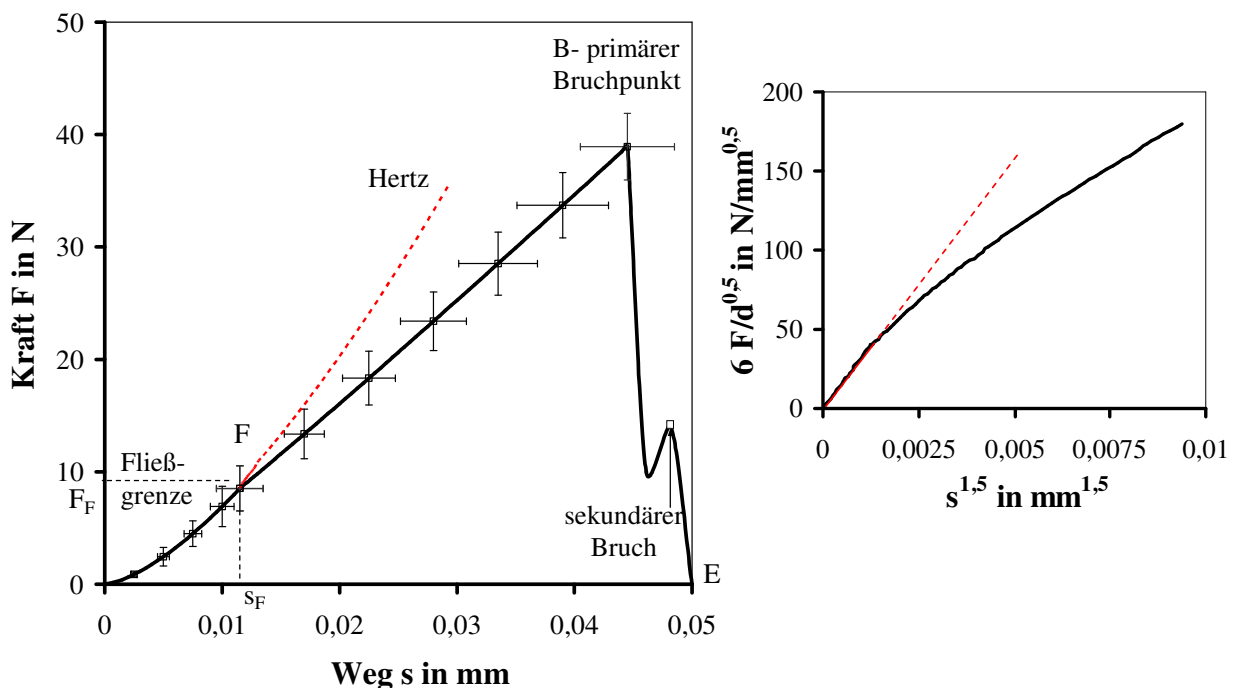


Bild 67: Typische Kraft-Weg-Kurve für  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Granulate ( $d = 1,62\text{-}1,76 \text{ mm}$ ) bei der Druckbeanspruchung mit einer Geschwindigkeit von 0,02 mm/s.



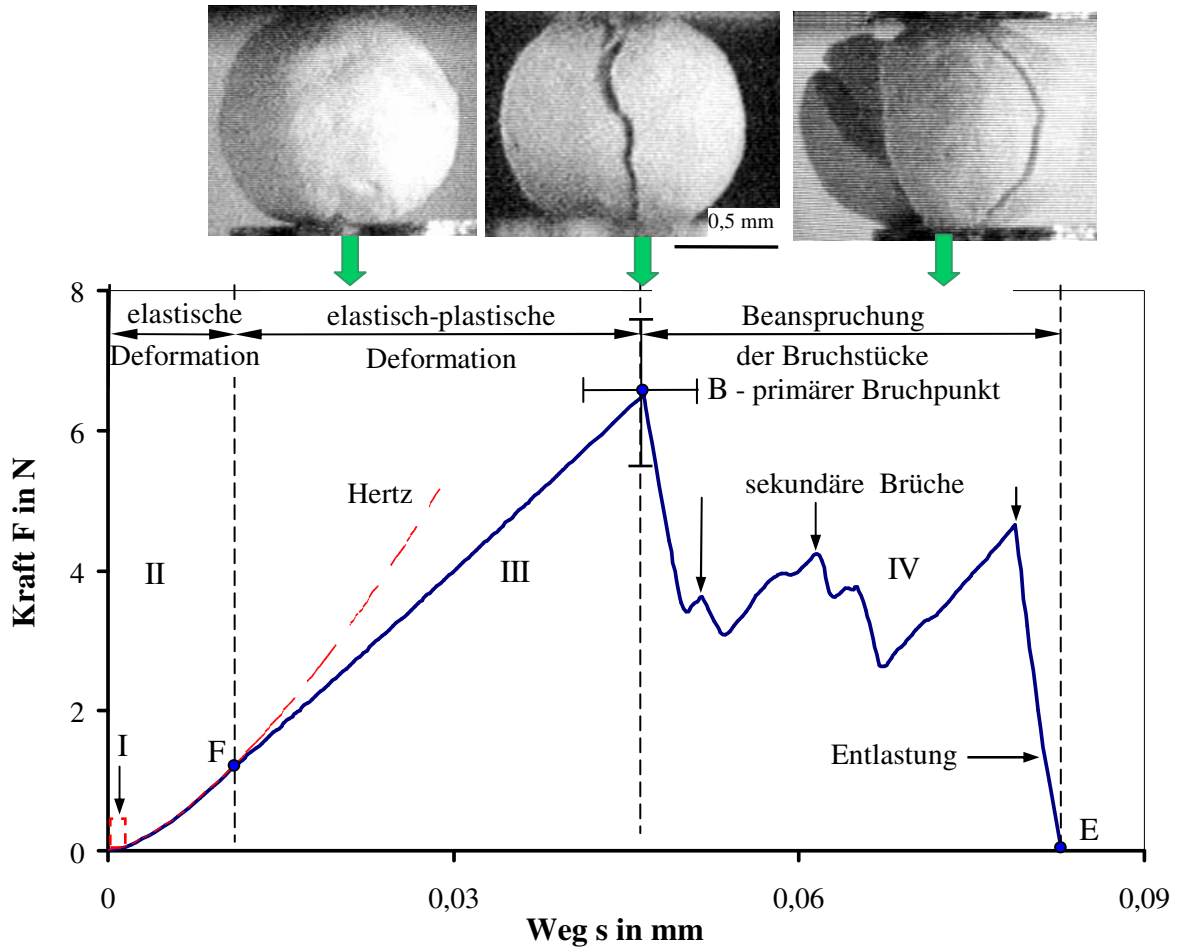


Bild 68: Typische Kraft-Weg-Kurve für Zeolith-Granulate ( $d = 0,9-1,2$  mm) bei der Druckbeanspruchung mit einer Geschwindigkeit von  $0,02$  mm/s.

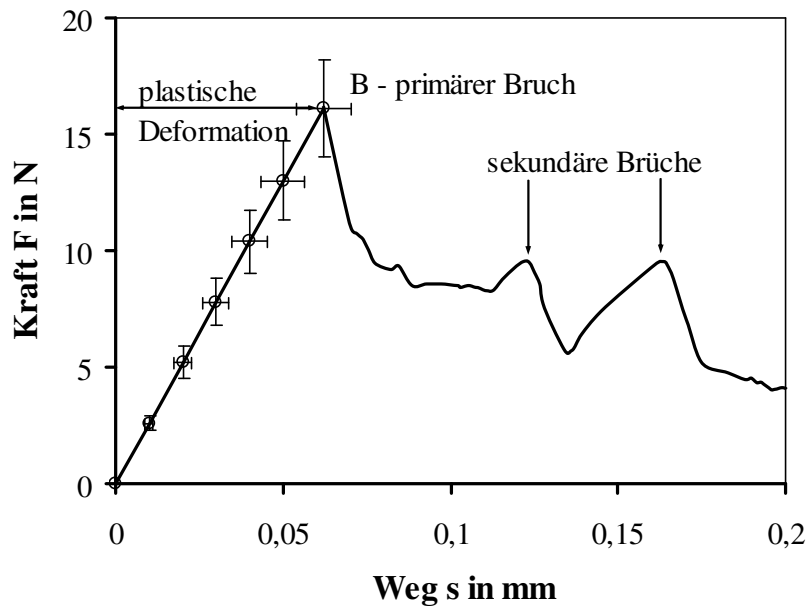


Bild 69: Typische Kraft-Weg-Kurve für Natriumbenzoat-Granulate ( $d = 1,24-1,60$  mm) bei der Druckbeanspruchung mit der Geschwindigkeit von  $0,02$  mm/s.

- III. Bei Erreichen der Fließgrenze (Punkt F in Bild 67-Bild 68) beginnt das irreversible plastische Fließen. In diesem Punkt weicht die Kraft-Weg-Kurve von der theoretischen Hertz-Kurve ab. Durch die Darstellung der Kraft-Weg-Kurve in den Koordinaten  $6F/d^{1/2}$  als Funktion von  $s^{3/2}$  entsprechend dem Hertz-Gesetz in Gl. (62) lassen sich der elastische Bereich, der Fließpunkt und der elastisch-plastische Bereich gut erkennen (Bild 67 rechts). Der elastische Deformationsbereich ist bei einer solchen Darstellung durch einen linearen Verlauf gekennzeichnet. Die Kraft bei der elastisch-plastischen Deformation (F-B) wurde mit dem Modell entsprechend Gl. (76) beschrieben. Der Anstieg der Kurve in diesem Bereich ist ein Maß der elastisch-plastischen Steifigkeit, die vom Granulatradius abhängt. Ein geringer Anstieg bedeutet plastisch-weiches und ein großer Anstieg steifes Materialverhalten. Beim ideal plastischen Verhalten ist die Kurve in diesem Bereich linear, wie es für die Natriumbenzoat-Granulate in Bild 69 gezeigt wird.
- IV. Bei dem primären Bruch im Punkt B fällt die Kraft steil ab, da der Widerstand des Granulatkornes verschwindet. Der untere Stempel bewegt sich weiter zum oberen Stempel hin und zerstört die bei dem Bruch entstandenen Bruchstücke. Der Kraft-Weg-Verlauf (B-E) besteht aus aufeinander folgenden Belastungs- und Entlastungsbereichen. Der Bereich von sekundären Brüchen kann fehlen, wenn das Partikel spröde bricht. In diesem Fall folgt infolge des hohen Energievorrates ein explosionsartiger Bruch, verbunden mit dem Auseinanderfliegen der Bruchstücke mit einer Geschwindigkeit, die viel größer als die Stempelgeschwindigkeit ist, so dass beim nächsten Messpunkt schon keine Bruchstücke zwischen den Stempeln mehr vorhanden sind. Dieses Bruchverhalten zeigt sich bei den  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Granulaten. Ihre Kraft-Weg-Kurve in Bild 67 weist aber nach dem primären Bruch einen sekundären Bruch auf, bei dem eine dünne Restachse zerstört wird. Die Bruchdynamik in diesem Bereich hängt stark von der Struktur der Granulate ab, was in [12] und [16] ausführlich diskutiert wird.

### ***Bruchenergie und Bruchwahrscheinlichkeit bei Druckbeanspruchung***

Da die mechanischen Eigenschaften der Primärpartikeln und des Bindemittels der Granulate variieren, sind die unter gleichen Beanspruchungsbedingungen gemessenen Bruchkräfte für die Granulate gegebener Größe und Materialien nicht konstant. Sogar bei identischer Herstellung unterscheiden sich die einzelnen Granulatkörner in der Mikrostruktur bezüglich Defektgrößenverteilung und -orientierung, Oberflächenrauhigkeit und Porengrößenverteilung. Die experimentellen Befunde zeigen beispielsweise, dass die Anzahl der Kontakte (Koordinationszahl) von Primärpartikeln mit der Zunahme der Porosität abnimmt [23], [187], was zur Verminderung der Festigkeit führt [173]. Zudem hat die Orientierung der Belastungsachsen zu den existierenden Inhomogenitätsstellen einen wesentlichen Einfluss auf das Bruchverhalten. Alle diese Einflüsse lassen sich nur als statistische Bruchwahrscheinlichkeitsfunktion nach dem Anteil der zerbrochenen Partikeln in Abhängigkeit von der zugeführten Energie beschreiben (Kapitel 5.3).

In Analogie zu den Modellen von Weibull [216] und Weichert [217] wurde die Bruchwahrscheinlichkeit als das Verhältnis der zugeführten Bruchenergie zu einem charakteristischen Bruchenergiewert  $W_{m,c}$  hergeleitet:

$$P = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{d_{50}}{d_c} \right)^2 \left( \frac{W_m}{W_{m,c}} \right)^z \right] \quad (103)$$

Als Partikelgröße  $d_{50}$  wurde der mittlere Durchmesser der Granulatfraktion gewählt. Der Parameter  $d_c$  (1 mm) wird verwendet, um die Bruchwahrscheinlichkeit dimensionslos darzustellen. Die Größe vom Parameter  $W_{m,c}$  beeinflusst mit der Partikelgröße  $d_{50}$  die Lage der Verteilungsfunktion. Sind die Parameter  $d_{50}$  und  $z$  konstant, so werden die Verteilungsfunktionen mit Vergrößerung des Parameters  $W_{m,c}$  nach rechts parallel verschoben. Der Exponent  $z$  bestimmt die Steigung der Bruchwahrscheinlichkeitsverteilung, was vor allem die Stoffeigenchafts- und Fehlstellenverteilung im Granulat charakterisiert. Je kleiner der Parameter  $z$  ist, desto breiter wird die jeweilige Bruchenergiestreuung.

Die Parameter  $W_{m,c}$  und  $z$  sind in Tabelle 4 für die drei untersuchten Granulate zusammengestellt. In Bild 70 wurde die Bruchwahrscheinlichkeit der experimentellen Bruchenergiedaten mit der theoretischen Bruchwahrscheinlichkeit nach Gl. (103) verglichen. Die geschätzten  $\chi^2$ -Werte sind in Tabelle 4 mit den kritischen Werten angegeben, die aus einer Tabelle in [162] je nach Anzahl der Bruchenergieklassen beim 5%-Signifikanzniveau abgelesen wurden. Die  $\chi^2$ -Werte und Korrelationskoeffizienten liegen im zulässigen Bereich, dadurch wird eine gute Anpassung bestätigt.

In Bild 70 ist zu erkennen, dass das Zeolith-Granulat weniger Energie für den Bruch als die beiden anderen Granulate benötigt. Im Gegenteil dazu muss für den Bruch von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine größere Energie zugeführt werden. Die Bruchwahrscheinlichkeitsfunktionen von Zeolith- und Natriumbenzoat-Granulaten werden für verschiedene Granulatgrößen dargestellt. Wie erwartet, verschiebt sich bei steigender Granulatgröße die Kurve nach links, was zeigt, dass für die Bruchauflösung in kleinen Granulaten immer mehr massenbezogene Energie notwendig ist als in den großen Granulaten. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass kleinere Granulate weniger Fehlstellen auf der Oberfläche und im Innern aufweisen. Eine weitere Ursache beruht auf dem Unterschied in den Mikrostrukturen von den Granulatfraktionen bezüglich der Größenverteilung der Primärpartikeln und der Poren sowie in der Granulatdichte. Der wesentliche Unterschied in der Primärpartikelgröße im Kontaktbereich kann einen entscheidenden Einfluss auf die Bruchfestigkeitsstreuung der Agglomerate haben [101]. Weiterhin lässt sich die Bruchenergiezunahme für die kleinere Fraktion dadurch erklären, dass bei der Berechnung die Bruchenergie auf die Masse der Granulate bezogen wird.

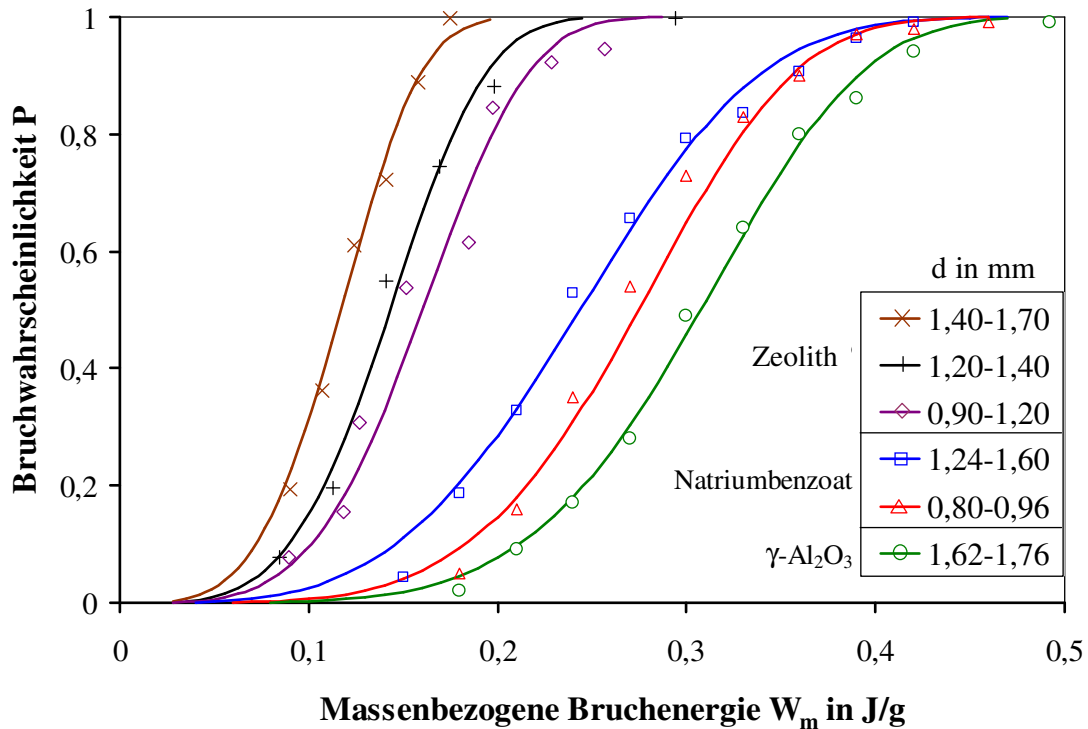


Bild 70: Bruchwahrscheinlichkeit der Granulate in Abhängigkeit von der massenbezogenen Bruchenergie bei der Druckbeanspruchung mit der Geschwindigkeit von 0,02 mm/s.

Tabelle 4: Parameter der Verteilungsfunktion nach Ansatz (103) zur Beschreibung der Bruchwahrscheinlichkeit der untersuchten Granulate bei der Druckbeanspruchung.

Granulate	$d_{50,3}$ in mm	$z$	$W_{m,c}$ in J/g	$\frac{W_{m,95} - W_{m,5}}{W_{m,50}}$	$\chi^2$	
					geschätzt	kritisch
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,69	5,02	0,408	0,7	2,28	14,1
Zeolith	1,48	3,91	0,157	0,9	1,10	12,6
	1,32	4,02	0,180	0,9	1,76	9,49
	1,13	4,11	0,186	0,9	8,09	9,49
Natrium- benzoat	1,39	3,67	0,323	0,9	4,73	15,5
	0,87	4,65	0,280	0,8	4,84	15,5

Die Werte vom Exponenten  $z$  in Tabelle 4 nehmen mit der Vergrößerung der Granulate ab, wiederum wird der Bruchenergiebereich breiter. Die experimentellen Daten weisen auch darauf hin, dass die Breite dieses Bereichs proportional zum Erwartungswert der Verteilung ansteigt. Dies veranschaulicht ein Verhältnis der Differenz zwischen den Grenzwerten der Bruchenergie ( $W_{m,95} - W_{m,5}$ ) zum Erwartungswert der Verteilung ( $W_{m,50}$ ) in Tabelle 4. Die erhaltenen Werte sind dabei von der Partikelgröße unabhängig und für die drei Granulate praktisch identisch.

### Zyklische Druckbeanspruchung der Partikel

Zwei Versuchsgranulate (Zeolith und Natriumbenzoat) wurden auf Ermüdung im Kurzfestigkeitsbereich untersucht. Bei der Messung erfolgte eine mehrmalige Be- und Entlastung eines Granulatkornes bis zum Erreichen eines Kraftniveaus  $F_{zyk}$ , das nah an der Bruchgrenze des jeweiligen Granulates liegt. Die Verformungsgeschwindigkeit beträgt sowohl bei der Belastung als auch bei der Entlastung  $v_B = 0,02 \text{ mm/s}$ .

Bild 71 zeigt beispielhaft die Ergebnisse einer Messung bei 20 Zyklen für Zeolith-Granulate. Aus Darstellungsgründen wurden die Zyklen 3 bis 18 im Diagramm nicht abgebildet.

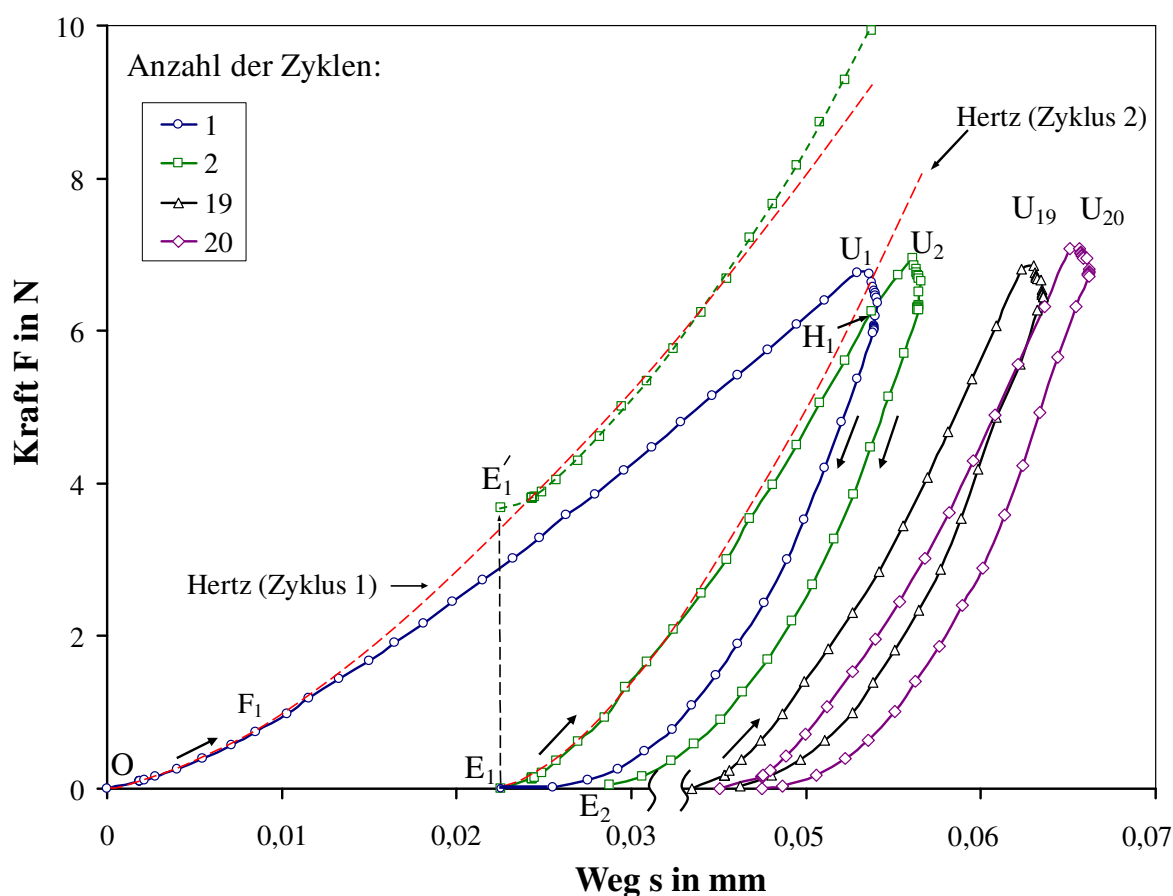


Bild 71: Typischer Kraft-Weg-Verlauf bei zyklischer Druckbeanspruchung von Zeolith-Granulaten ( $d_I = 1,68 \text{ mm}$ ,  $F_{zyk} = 7 \text{ N}$ ,  $v_B = 0,02 \text{ mm/s}$ ).

Am Anfang jedes Beanspruchungszyklus' verhält sich das Partikel elastisch, solange die in diesem Fall konstante Fließgrenze nicht erreicht wird. Verschiebt man die Belastungskurve des zweiten Zyklus ( $E_1-U_2$ ) solange parallel nach oben bis sie mit der Hertz-Kurve der ersten Beanspruchung zusammentrifft ( $E_1 \rightarrow E_1'$  in Bild 72), wird deutlich, dass der zweite Belastungszyklus mit der Hertz-Gleichung der ersten Beanspruchung gut beschrieben werden kann. Der Kraft-Weg-Verlauf im elastischen Bereich jeder Belastung hängt also von dem Elastizi-

tätsmodul, der schon im ersten Zyklus ermittelt wurde, und von der plastisch deformierten Abplattung, die zu Beginn der Belastung vorhanden ist, ab. Anhand dieser Überlegungen kann man die elastische Kraft im laufenden Beanspruchungszyklus ( $z$ ) durch die Kraft des vorangegangenen Zyklus ( $z-1$ ) berechnen:

$$F_{el,z} = F_{el,z}(s_{el,z} + s_{pl,z-1}) - F_{el,z-1}(s_{pl,z-1}) = \frac{1}{6} E^* \sqrt{d_1} \left( \sqrt{(s_{el,z} + s_{pl,z-1})^3} - \sqrt{s_{pl,z-1}^3} \right) \quad (104)$$

Mit der Differenzierung ergibt sich die Steifigkeit der elastischen Deformation im Zyklus  $z$ :

$$k_{n,el,z} = \frac{dF_{el,z}}{ds} = \frac{1}{4} E^* \sqrt{d_1} (s_{el,z} + s_{pl,z-1}) \quad (105)$$

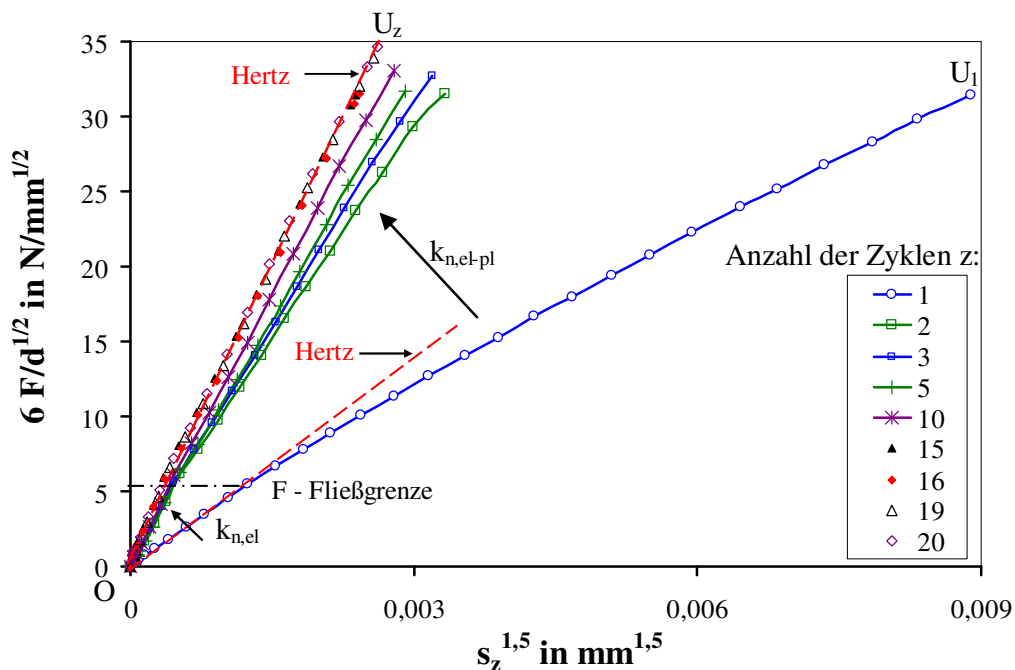


Bild 72: Einfluss der Anzahl der Zyklen auf die Kontaktsteifigkeit der Zeolith-Granulate ( $d_1 = 1,68 \text{ mm}$ ,  $F_{zyk} = 7 \text{ N}$ ,  $v_B = 0,02 \text{ mm/s}$ ).

Mit jedem weiteren Zyklus nimmt die Kontaktsteifigkeit des Granulates sowohl für den elastischen als auch für den elastisch-plastischen Bereich zu. In Bild 72 wurden die Belastungskurven von Bild 71 in den Koordinaten  $6F/d^{1/2}$  als Funktion von  $s_z^{3/2}$  dargestellt, wobei  $s_z$  die während eines Zyklus  $z$  auftretende Deformation ist. Die Steifigkeit steigt besonders stark beim Übergang vom ersten zum zweiten Zyklus an. Eine weitere Zunahme des Anstieges der Kraft-Weg-Kurve (O-U) kann nur während der ersten 15 Zyklen beobachtet werden. Bei weiteren Zyklen ändert sich der Anstieg der Belastungskurve nicht, deshalb liegen alle Messpunkte (für  $z > 15$ ) auf der gleichen Kurve O- $U_z$ , die sich praktisch bis zur Belastungsgrenze (Punkt  $U_z$ ) der Hertz-Kurve gut nähert. Kein Anteil der plastischen Deformation bei weiteren Belastungen weist auf die schon erwähnte zyklische Sättigung hin. Diese Sättigung zeigt das Zeolith-Granulat zuerst nur bei der Belastung. Bei der Entlastung treten immer noch kleine viskoplastische Kriechdeformationen auf, dadurch fallen die Entlastungskurven der einzelnen

Zyklen im unteren Bereich nicht zusammen. Das viskoplastische Kriechen bei der Entlastung führt beispielsweise zur Verschiebung der Kurve des 20-ten Zyklus parallel nach rechts bezogen auf die Kurve des 19-ten Zyklus (Bild 71). Es bilden sich damit Hystereseschleifen zwischen Entlastungs- und Wiederbelastungskurven dieser Zyklen. Nach einer bestimmten Anzahl von Wechselperformungen tritt keine plastische Deformation mehr auf, wodurch die Entlastungskurven in den Anfangspunkt der Belastungskurve zurückkehren. In [16] wird festgestellt, dass die Natriumbenzoat-Granulate nach 25 Zyklen schon keine plastische Deformation erhalten und damit die gleichen Kraft-Weg-Verläufe in allen weiteren Zyklen aufweisen. Die dominant plastischen Natriumbenzoat-Granulate zeigen außerdem eine Erhöhung der Kontaktsteifigkeit und eine Abnahme der plastischen Deformation mit zunehmender Zyklenzahl. Durch die zyklische Kontaktbeanspruchung ändert sich das Verhalten der beiden untersuchten Granulate von plastisch sowie elastisch-plastisch auf elastisch-spröde.

Die Energieanteile wurden durch die Ermittlung der Flächen unter den Belastungs- und Entlastungskurven der Zyklen bestimmt (Bild 73). Für die Berechnung wurden die zyklischen Versuche verwendet. Bild 1 zeigt beispielhaft für die Zeolith-Granulate den Einfluss der Zyklenzahl auf die Veränderung der Belastungsenergie und ihrer Komponenten. Aus diesem Diagramm lässt sich entnehmen, dass die größte Energie dem Partikel bei der Belastung im ersten Zyklus zugeführt wird. Der größere Anteil dieser Energie wird durch die plastische Deformation dissipiert. Da der Verlauf der Kraft-Weg-Kurve bei der Belastung im Laufe der zyklischen Verformung steiler wird, nimmt die zugeführte Belastungsenergie in weiteren Zyklen ab. Ganz ähnlich ändert sich die Energie der plastischen Verformung. Im Gegensatz dazu ist die elastisch gespeicherte Energie (Rückdehnungsenergie) gleich, was zu parallelen Kraft-Weg-Verläufen bei der Entlastung führt. Dies beweist die bereits beschriebene Tatsache, dass die Fließgrenze der Granulate bei der Druckbeanspruchung von der Zyklenzahl unabhängig ist.

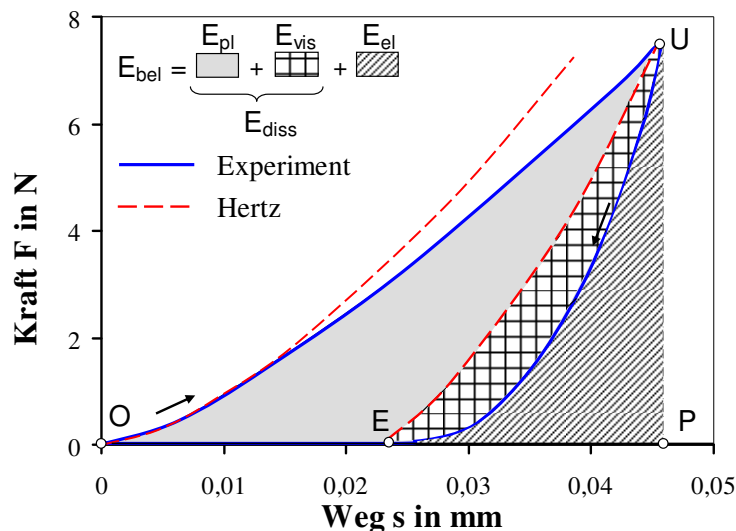


Bild 73: Ermittlung der Energieanteile eines Beanspruchungszyklus.

Sowohl die Belastungsenergie als auch der dissipative Anteil der Entlastungsenergie erreichen bei einer charakteristischen Anzahl an Zyklen einen Grenzwert, der sich mit weiteren Zyklen nicht mehr ändert. Dieser Energiewert entspricht einer Anzahl an Zyklen, bei denen keine plastische Deformation mehr auftritt. Wie aus Bild 74 und [16] folgt, erreichen die Zeolith-Granulate bei 15 Zyklen und die Natriumbenzoat-Granulate bei 25 Zyklen die Sättigung. Danach verhalten sich die Granulate wie ideale viskoelastische Körper [40]. Diese charakteristische Zyklenzahl hängt offensichtlich noch von dem zyklischen Kraftniveau und der Beanspruchungsgeschwindigkeit ab.

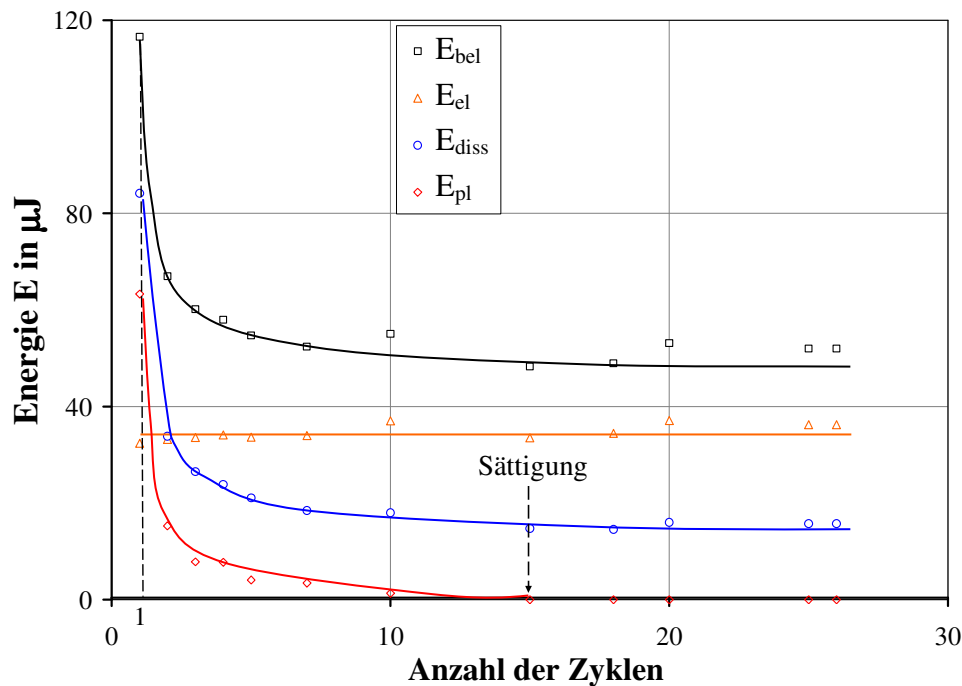


Bild 74: Zyklischer Energieverlauf nach Messung für das Zeolith-Granulat mit  $d_I = 1,68$  mm bei  $F_{zyk} = 7$  N und  $v_B = 0,02$  mm/s.

Ein Maß für die Energiedissipation bei der zyklischen Druckbeanspruchung stellt die äquivalente Stoßzahl dar. In Analogie zur Stoßbelastung ist sie das Verhältnis der elastischen Rückdehnungsenergie  $E_{el}$  zur gesamten Belastungsenergie  $E_{bel}$ :

$$e_{\text{äq}} = \sqrt{E_{el} / E_{bel}} \quad (106)$$

Bild 75 zeigt die äquivalente Stoßzahl in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl. Aufgrund der Abnahme der Belastungs- und Dissipationsenergie mit wachsender Zyklenzahl steigt die Stoßzahl der Granulate solange bis sich ein Sättigungszustand in der plastischen Verformung einstellt.



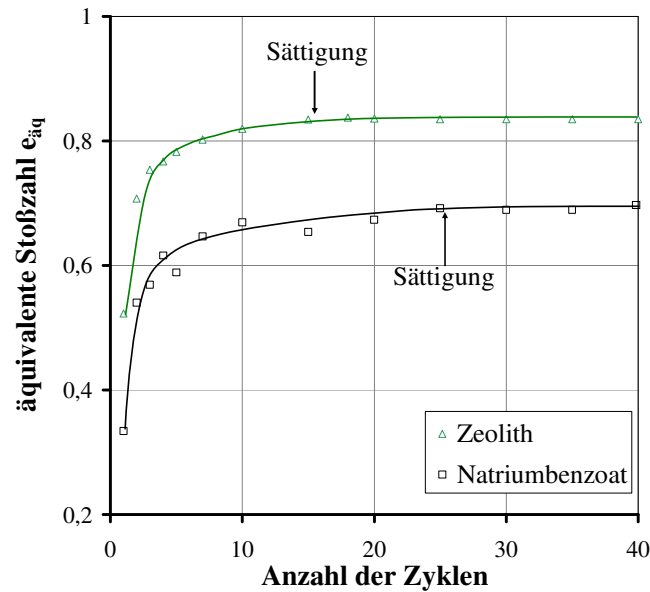


Bild 75: Einfluss der Anzahl der Druckbelastungs-Entlastungs-Zyklen auf die äquivalente Stoßzahl der Granulate.

## 5.5 Stoßversuche von Granulaten

Die Einzelkornstoß- bzw. -prallversuche der drei Versuchsgranulate wurden mit Hilfe einer Luftkanone, die mit einer Prallapparatur kombiniert ist, durchgeführt. Diese Versuchsanordnung wurde im Institut für Apparate und Umwelttechnik im Rahmen eines AiF-Projektes entwickelt [230].

Bild 76 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Prallapparatur. Bei dem Prallversuch werden die untersuchten Granulate mit Hilfe einer Vibro-Dosierrinne 1 in den Trichter des Injektors 2 dosiert. Die Vibro-Dosierrinne ist in einer luftdichten Kammer installiert, die mit dem Trichter des Injektors dicht verbunden ist, um Ansaugungen von Umgebungsluft und einen Rückstrom aus dem Injektor auszuschließen. Die Granulate werden aus dem Injektor-Trichter in die Rohrbeschleunigungsstrecke 3 aufgegeben und mit dem Luftstrom mit einer definierten Geschwindigkeit beaufschlagt. Die Luftmenge liefert der Kompressor 4 durch den Druckluftbehälter 5, der zur Speicherung und zum Ausgleich der Druckluft dient. Der Luftstrom aus dem Druckluftbehälter wird über das Vordruck-Regulierventil 6 in zwei Düsen geleitet, die je mittels zwei Kugelhähne zugeschaltet werden. Dadurch kann die Luftmenge bzw. Luftgeschwindigkeit in der Rohrbeanspruchungsstrecke 3 geregelt werden. Die Geschwindigkeit der Luft wird in dem angeschlossenen Prandtlrohr 7 mit dem Mikromanometer PVM100 (Firma AIRFLOW) gemessen. Die aufgegebenen Granulate prallen horizontal gegen eine gehärtete Stahlwand 8 in der Prallkammer 9. Die Bruchstücke und nicht zerbrochenen Partikeln fallen danach in den Filter 12. Die Fallgeschwindigkeit wird durch zwei parallelgeschaltete Sauggebläse 13 am Ende des Systems erhöht. Die senkrechte Entfernung der

Bruchstücke aus der Prallkammer mit hoher Geschwindigkeit vermeidet zusätzliche Stöße mit inneren Wänden der Prallkammer und anderen Partikeln. Die Partikelgrößenverteilung wird on-line mit einem Laserbeugungsspektrometer 11 (Helos-System Typ KF, Firma SYMPATEC) vor Eintritt in den Filter gemessen.

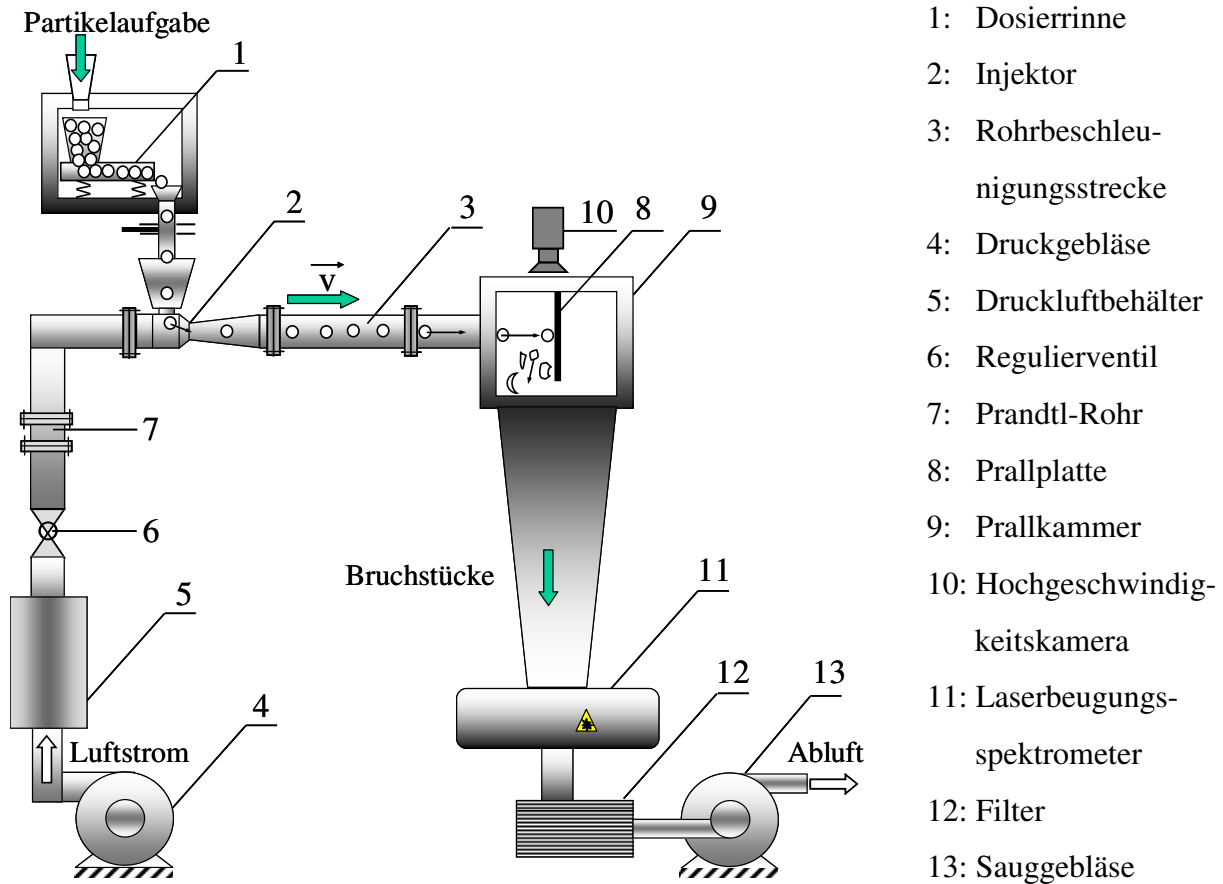


Bild 76: Pneumatische Prallapparatur.

Mit Hilfe des digitalen Hochgeschwindigkeitsvideosystems Kodak Ektapro HS Motion Analyser (Modell 4540mx) wurden der Partikelweg kurz vor der Prallplatte, der Stoß und der folgende Abprall oder Bruch des Partikels aufgenommen. Die Videoaufnahmen erfolgten durch ein Glasfenster in der Prallkammer.

Die Luftgeschwindigkeit im Beschleunigungsrohr der Prallkanone wurde in einem Bereich von 15 m/s bis 55 m/s variiert, dadurch konnte das Bruchverhalten der Granulate bei verschiedenen Aufprallgeschwindigkeiten untersucht werden. Die durch den Injektor in das Beschleunigungsrohr eintretenden Granulate werden bei dem Flug zur Prallplatte beschleunigt und erreichen vor dem Stoß nur einen Teil der eingestellten Luftgeschwindigkeit. Für die Berechnung der Stoßenergie ist der genaue Wert der Partikelstoßgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Diese Partikelgeschwindigkeit wurde in Abhängigkeit von den Partikel- und Lufteigenschaften bei Berücksichtigung der inneren Geometrie des Luftkanals für jedes Versuchsgrenulat berechnet [13]. Die Partikelgeschwindigkeit ist wegen des Luftwiderstands kleiner

als die Luftgeschwindigkeit, deshalb umfassten die entsprechenden Partikelgeschwindigkeiten einen Bereich von 10 bis 50 m/s.

Die Fotos von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen des Stoßes in Bild 77 zeigen den zeitlichen Ablauf der Aufprall- und Rückprallabschnitte für drei Granulate bei der gleichen Partikelstoßgeschwindigkeit von 23 m/s. Um den zeitlichen Ablauf des Stoßes gut zu erkennen, wurde das erste Bild zu dem Zeitpunkt  $t = 0$  verknüpft. Man beachte, dass das aufgenommene Partikel sich jeweils in zufälligem Abstand von der Platte befindet. Die ersten zwei Bilder von jeder Aufnahmereihe zeigen den Bewegungsweg des Partikels zur Prallplatte. Durch die Videobearbeitung dieser Bilder wurden die wirklichen Aufprallgeschwindigkeiten der Granulate bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten ermittelt. Insgesamt wurden 15 Aufnahmen bei Luftgeschwindigkeiten von 15, 20, 30 und 40 m/s durchgeführt. Im Vergleich zu den berechneten Werten sind die wirklichen Stoßgeschwindigkeiten der Granulate um 7-10 % kleiner, was mit der Vernachlässigung der Turbulenz erklärt werden kann. Eine kleine Abweichung in den Partikelgrößen innerhalb einer Granulatfraktion sowie der Unterschied in den Bewegungsbahnen der einzelnen Partikeln im Rohr führen zu einer Streuung der Prallgeschwindigkeiten von 5-11 % bei konstanter Luftgeschwindigkeit.

Hochgeschwindigkeitsaufnahmen ermöglichen in der Regel eine Analyse des Stoßverhaltens, die aber in dem untersuchten Fall infolge kurzer Pralldauer noch nicht weitgehend genug ist. Bei allen Aufnahmen wurde der gerade Stoß beobachtet. Die Partikeln haben unmittelbar vor der Stoßberührung (Bewegungsweg von etwa zwei Partikeldurchmessern) keine Rotation aufgewiesen, so dass der Stoß in der ersten Annäherung als rotationsfrei betrachtet werden kann. Während des Stoßes der Granulate mit der Prallplatte konnte nur ein Foto (bei  $t = 148 \mu\text{s}$  in Bild 77) aufgenommen werden. Auf dem nächsten Foto (bei  $t = 222 \mu\text{s}$ ) ist schon der Abprall der Bruchstücke von der Prallplatte zu erkennen, d.h. der Stoß ist innerhalb des Zeitraums von  $74 \mu\text{s}$  abgelaufen, was jedoch eine grobe Abschätzung der Stoßzeit ist. Der elastische Stoß musste gemäß Gl. (94) bei der Stoßgeschwindigkeit von 23 m/s für das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel im Zeitabschnitt von  $3,4 \mu\text{s}$  und für das Zeolith-Partikel innerhalb von  $5,7 \mu\text{s}$  ablaufen. Wegen der plastischen Deformation und des anschließenden Bruches, die in Bild 77 deutlich zu sehen sind, wird die Kontaktzeit im Vergleich zum elastischen Stoß wesentlich vergrößert.

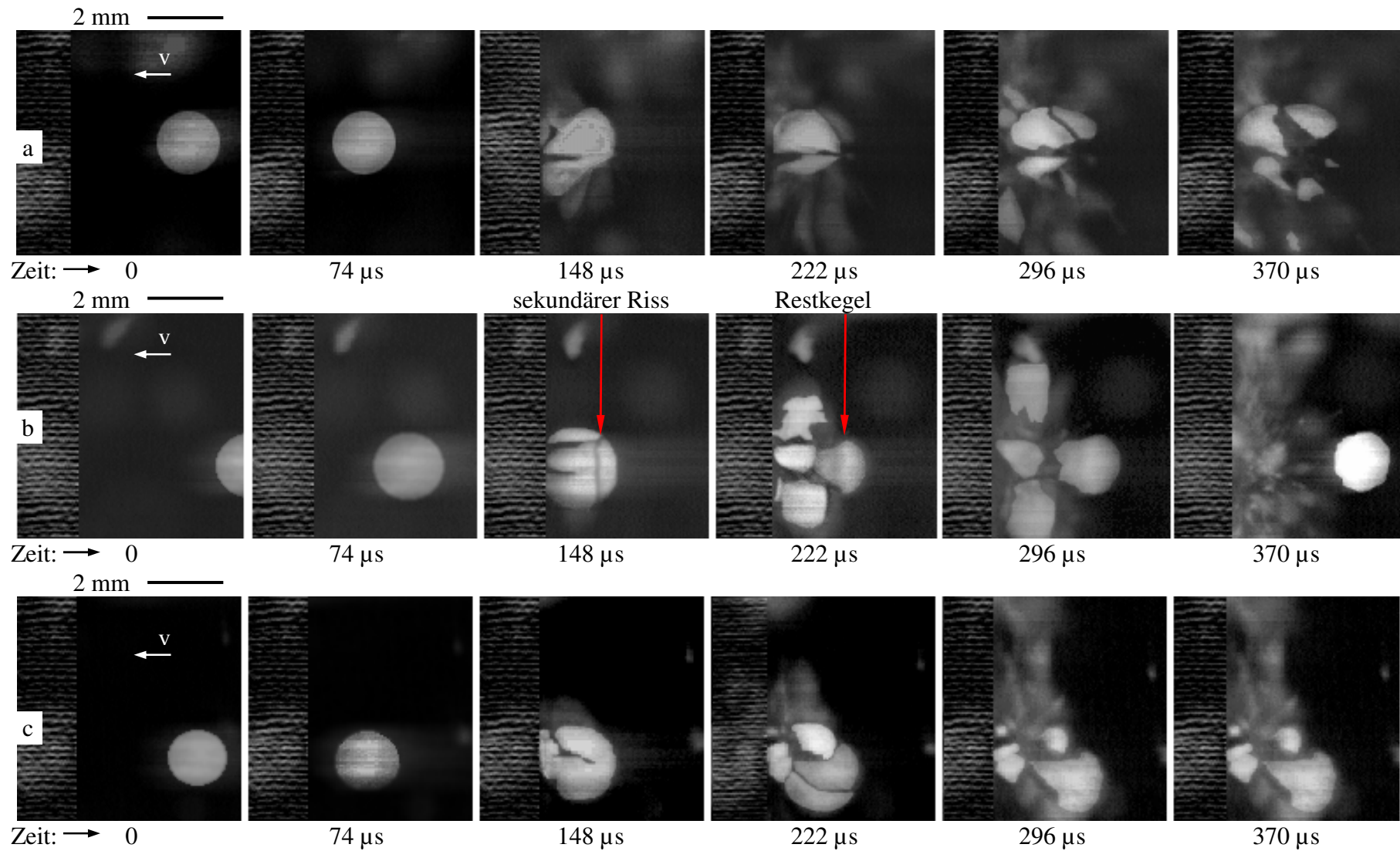


Bild 77: Abfolge der Hochgeschwindigkeitsvideoaufnahme des Stoßes der Granulate mit der Wand bei der Geschwindigkeit von 23 m/s (Aufnahme mit 13500 Bildern pro Sekunde): a –  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b – Zeolith, c – Natriumbenzoat.

Aus den Fotoreihen a, b und c in Bild 77 (ab  $t = 148 \mu\text{s}$ ) lassen sich die unterschiedlichen Bruchphänomene der drei Granulate beim Stoß erkennen. Die  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Granulate zerfallen durch primäre Meridianrisse. Bei großen Stoßgeschwindigkeiten wurden auch zahlreiche sekundäre Brüche beobachtet. Die Zeolith- und Natriumbenzoat-Granulate verformen sich beim Stoß stark plastisch, was man deutlich bei  $t = 148 \mu\text{s}$  in Bild 77 b, c erkennen kann. Die primären Risse breiten sich in der Meridianebene der Partikeln in Richtung der Stoßnormale aus. Beim Stoß von Zeolith-Granulaten (Bild 77 b) wird der Kontaktbereich ins Innere des Partikels hineingetrieben. Der dadurch entstehende innere Druck löst einen ringförmigen Riss auf der dem Kontaktpunkt gegenüberliegenden Seite aus, der senkrecht zur Stoßrichtung verläuft und anschließend den Restkegel abtrennt. Bei der schichtweisen Granulatstruktur mit Schale und Kern lösen die Risse die Schalenstücke vom Kern los (Bild 77 c), wie das bei den durchgeführten Druckversuchen vom Natriumbenzoat erfolgte [16], [12]. Die bei dem Bruch entstandenen feinen Bruchstücke flogen schnell vom Stoßpunkt in verschiedene Richtungen weg. Auf den Fotos in Bild 77 können sie als weiße Wolke erkannt werden, die mit der Zeit wächst und sich entgegen der Stoßrichtung bewegt. Diese Feingutbildung wurde auch beim Bruch der Granulate unter Druckbeanspruchung aufgenommen [16].

Eine weitere Aufklärung der Bruchmechanismen bei dem Stoß unter Nutzung von REM-Analysen der Bruchstücke ist in [13], [14] und [16] zu finden. Zum Vergleich mit dem Stoß können die Untersuchungen dieser Granulate bei langsamer Druckbeanspruchung aus der Arbeit [12] entnommen werden.

### ***Partikelgrößenverteilung und Bruchwahrscheinlichkeit bei Stoßbeanspruchung***

Die Messungen der Partikelgrößenverteilungen nach dem Stoß wurden mit dem der Prallkammer angeschlossenen Laserbeugungsspektrometer durchgeführt. Mittels der Partikelgrößenanalyse der Bruchstücke wurde für drei Granulate festgestellt, dass bei dem Stoß je nach der Stoßgeschwindigkeit zwei bis drei Teilkollektive entstehen.

Bild 78 und Bild 79 zeigen am Beispiel der Stoßversuche mit den Natriumbenzoat-Granulaten, wie sich drei Bruchfraktionen ausbilden und mit zunehmender Geschwindigkeit verändern. In Bild 78 sind die massenbezogenen Partikelgrößenverteilungen nach den Stoßversuchen bei vier Partikelstoßgeschwindigkeiten und eine Anfangsverteilung gegenübergestellt. Mit steigender Geschwindigkeit verschiebt sich die untere Grenze der Verteilungskurve in den Feinbereich, d.h., der Masseanteil von Bruchstücken nimmt zu, damit wird ihre Größe kleiner. Bei kleinen Partikelgeschwindigkeiten (von mehr als zirka 12 m/s) folgen die primären Brüche. Die bimodale Form der anzahlbezogenen Partikelgrößenverteilungsdichte bei 14 m/s (Bild 79) verdeutlicht die Bildung der groben Bruchstücke von 300-1000  $\mu\text{m}$ . Bei primären Brüchen entstehen auch die feinen Partikeln wegen der Rissgabelungen. Ihre Anzahl ist aber klein und wird erstmals bei einer Partikelgeschwindigkeit von mehr als 31 m/s erkennbar (Bild 79).

Bei Stoßgeschwindigkeiten von mehr als 31 m/s entstehen schon mittlere als auch feine Teilkollektive, deswegen verwandelt sich die anzahlbezogene Partikelgrößenverteilungsdichte in die Verteilung mit einem Peak (Bild 79). Die Anzahl der Partikeln der mittleren Bruchfraktion (30-300  $\mu\text{m}$ ) ist wesentlich kleiner als die Anzahl der feinen Partikeln (< 30  $\mu\text{m}$ ). Deswegen ist ihre Menge in den Kurven nicht erkennbar. Die feinen Partikeln stammen aus dem Bereich der Rissgabelungen. Ihre untere Grenze entspricht etwa der Primärpartikelgröße (zirka 1-2  $\mu\text{m}$ ). Bei wachsender Geschwindigkeit nimmt der Masseanteil dieser Fraktion erheblich zu, was durch die Vergrößerung der gesamten Länge der Rissbahnen und mit dem Zerfall der Granulate in Primärpartikeln erklärt werden kann.

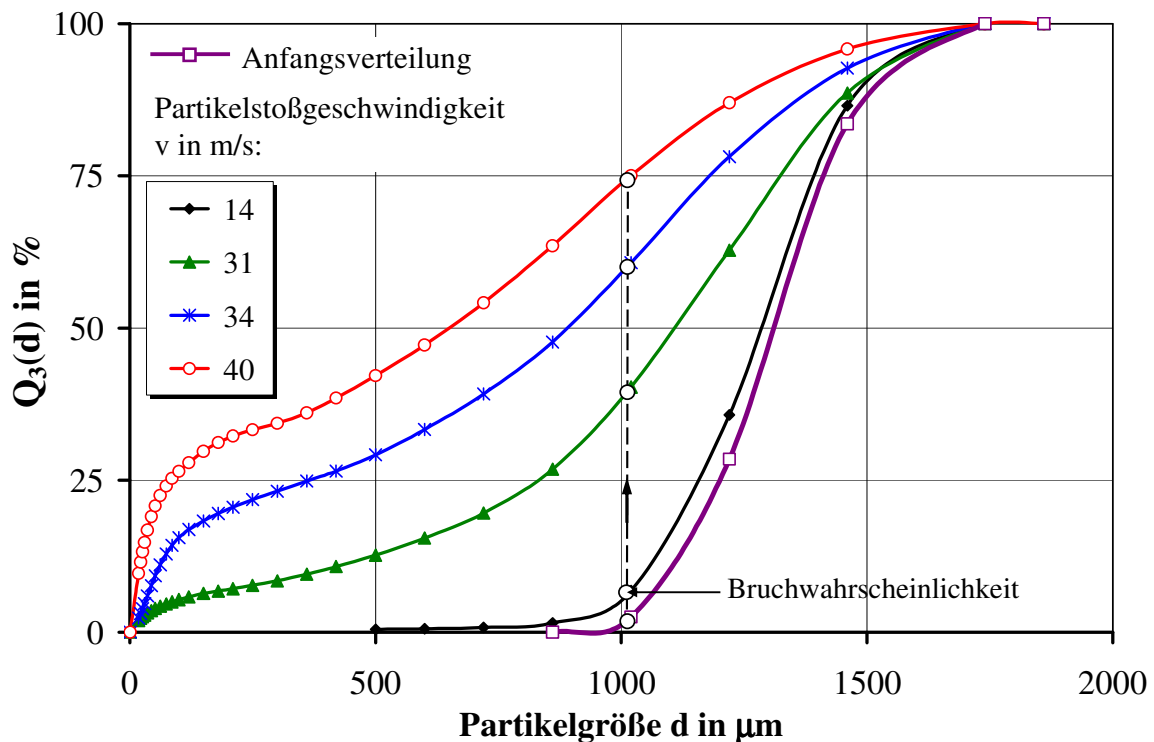


Bild 78: Einfluss der Stoßgeschwindigkeit auf die massenbezogene Partikelgrößenverteilung  $Q_3(d)$  von Natriumbenzoat-Granulaten (1,0-1,7 mm) nach der Stoßbeanspruchung.

Bei Geschwindigkeiten von mehr als 34 m/s werden die sekundären Risse ausgelöst, die die Schale und den Kern von Natriumbenzoat-Granulaten in mehrere Bruchstücke zerteilen. Die Größe dabei entstehender Teilchen liegt im Bereich von etwa 30-300  $\mu\text{m}$ . Ihre Anzahlzunahme wird bei Steigung der Stoßgeschwindigkeit von 34 m/s bis 40 m/s in Bild 79 deutlich erkennbar. Aus den Partikelgrößenverteilungen heraus wurde die Bruchwahrscheinlichkeit für jede Stoßgeschwindigkeit bzw. kinetische Energie bestimmt. Die Partikelgrößenverteilung von Natriumbenzoat-Granulaten in Bild 78 besitzt vor dem Stoßversuch eine untere Grenze bei ca. 1 mm. Nach dem Stoßversuch ist die Bruchwahrscheinlichkeit durch den Masseanteil der Partikeln mit der Größe unterhalb 1 mm zu bestimmen [182], [212]. Der Versuch bei der Stoßgeschwindigkeit von 14 m/s ergab beispielsweise eine Bruchwahrscheinlichkeit von 5%. Für die Beschreibung der Zerkleinerungsenergieverteilung bzw. der Bruchwahrscheinlichkeit

wurde der gleiche Ansatz (103) wie bei der Druckbeanspruchung verwendet. Die angepassten Parameter dieser Verteilungsfunktion sind in Tabelle 5 angegeben. In Bild 80 wurde die ermittelte Bruchwahrscheinlichkeit der untersuchten Granulate mit der theoretischen Bruchwahrscheinlichkeit verglichen.

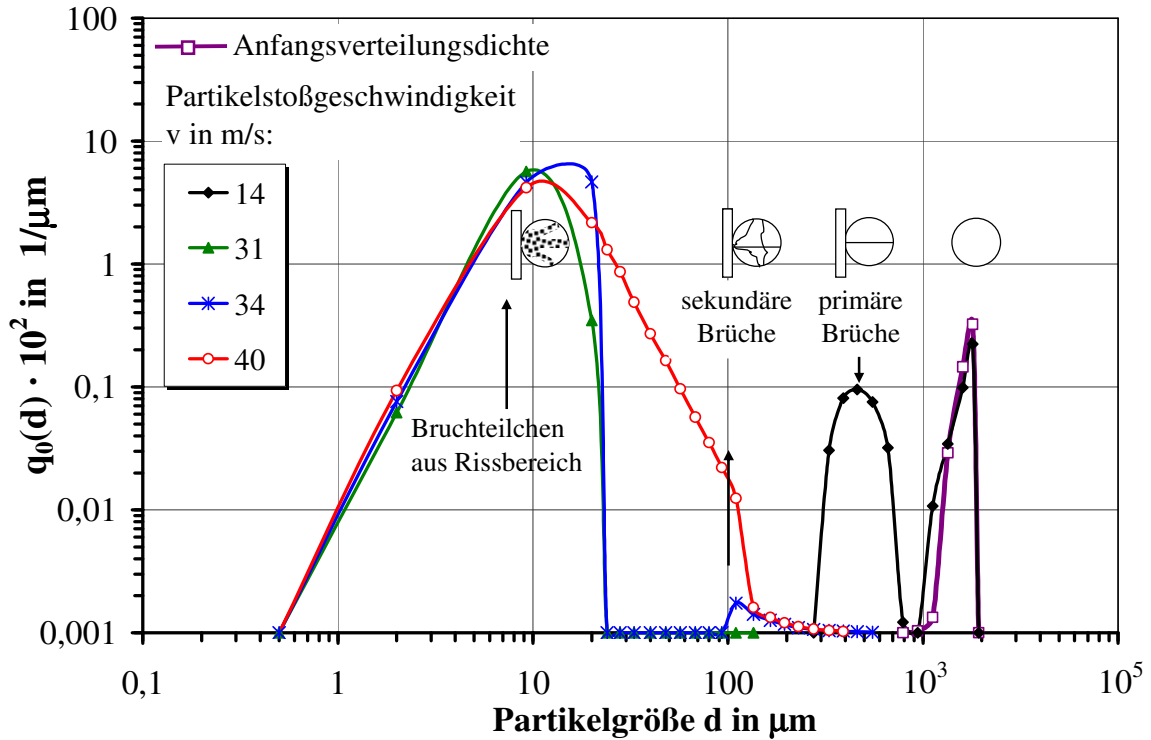


Bild 79: Anzahlbezogene Partikelgrößenverteilungsdichte  $q_0(d)$  von Natriumbenzoat-Granulaten (1,0-1,7 mm) nach der Stoßbeanspruchung

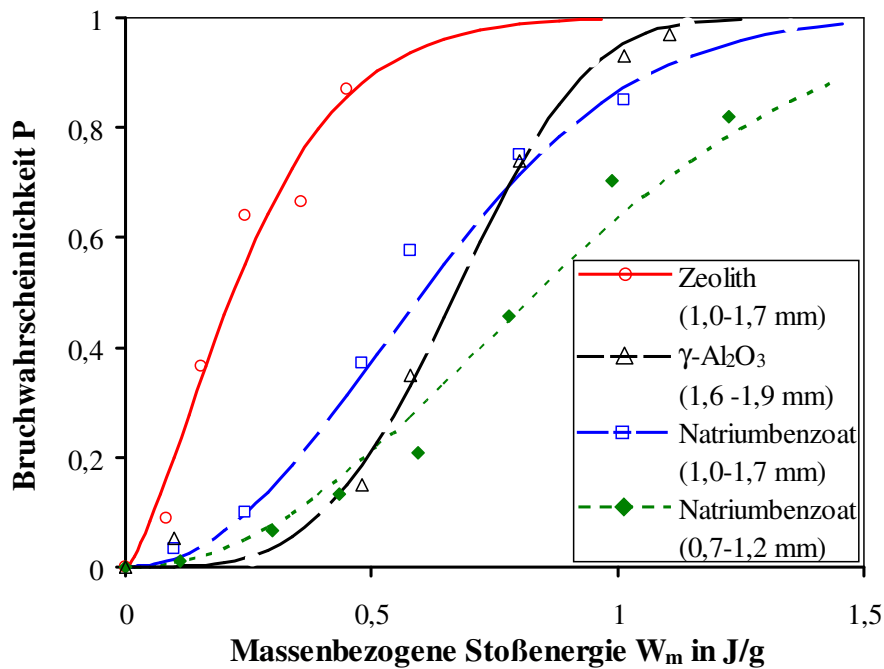


Bild 80: Bruchwahrscheinlichkeit der Granulate bei der Stoßbeanspruchung in Abhängigkeit von der massenbezogenen Stoßenergie.

Tabelle 5: Parameter der Bruchwahrscheinlichkeitsverteilung der untersuchten Granulate bei der Stoßbeanspruchung.

Granulate	$d_{50,3}$ in mm	$z$	$W_{m,c}$ in J/g	$\frac{W_{m,95} - W_{m,5}}{W_{m,50}}$	$\chi^2$	
					geschätzt	kritisch
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,80	3,63	1,03	1,0	8,2	9,49
Zeolith	1,38	1,44	0,44	2,6	6,06	7,81
Natrium- benzoat	1,31	2,00	0,87	1,7	5,15	9,49
	0,93	2,10	0,93	1,7	3,99	11,1

Es wird erkennbar, dass die Zeolith-Granulate weniger Energie für den Bruch als die beiden anderen Granulate brauchen. Die Bruchwahrscheinlichkeit von Natriumbenzoat ist für kleinere und größere Fraktionen dargestellt. Wie erwartet, verschiebt sich bei steigender Granulatgröße die Kurve nach links, was zeigt, dass für die Bruchauflösung in kleinen Granulaten immer mehr massenbezogene kinetische Stoßenergie notwendig ist als für große Granulate.

Ein Vergleich der Bruchwahrscheinlichkeit der untersuchten Granulate bei der Stoß- und Druckbeanspruchung ergibt folgendes:

- 1.) Die Breite der Verteilung ist bei der Stoßbelastung eindeutig größer als bei der Druckbeanspruchung. Die typischen Bruchwahrscheinlichkeitskurven in Bild 81 veranschaulichen diesen Unterschied. Die Streuung der Bruchenergie wird durch den Parameter  $z$  im verwendeten Modell in Gl. (103) beschrieben. Die kleineren Werte dieses Parameters weisen auf die breitere Bruchenergieverteilung hin. Die Stoßversuche mit Natriumbenzoat ( $d_{50} = 1,31$  mm) ergaben beispielsweise einen Streuungswert  $z$  von 2,0. Bei Druckversuchen ( $d_{50} = 1,39$  mm) lag dieser Wert bei 3,67. Bezieht man die Breite der Verteilung auf den Zentralwert  $((W_{m,95} - W_{m,5})/W_{m,50}$  in Tabelle 5), so bekommt man bei der Stoßbeanspruchung die breiteste Verteilung beim Zeolith und die engste Verteilung bei  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei den Druckversuchen ist dieses Verhältnis für alle drei Granulate kleiner und annähernd konstant (Tabelle 4/Tabelle 4).
- 2.) Die untere Grenze der Bruchenergieverteilung nimmt beim Stoß etwas kleinere Werte als beim Druck an.
- 3.) Im Gegenteil zur Druckbeanspruchung besitzt die Kurve von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Granulaten einen größeren Anstieg als die Kurven der beiden Natriumbenzoat-Fractionen.



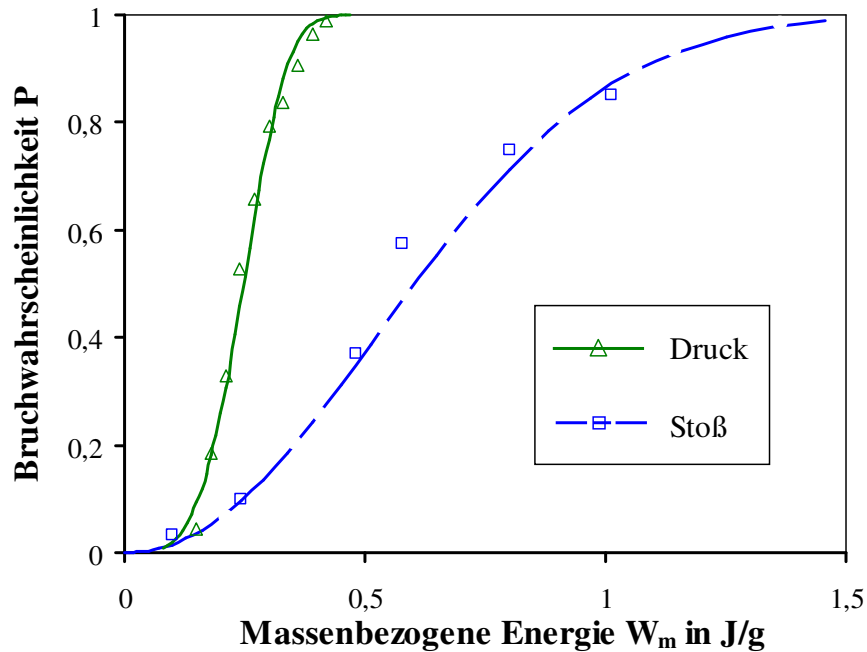


Bild 81: Vergleich der Bruchwahrscheinlichkeiten der Natriumbenzoat-Granulate bei der Druck- und Stoßbeanspruchung (Granulatgröße beim Druckversuch: 1,24-1,60 mm und beim Stoßversuch: 1,0-1,7 mm).

Die Ursache für die größere obere Grenze der Energieverteilung beim Stoß im Vergleich zum Druck ist einerseits der Unterschied zwischen der Bruchenergie beim stationären Druckversuch und der Zerkleinerungsenergie bei dem Stoßversuch, so dass die zweite um einen Beitrag der zusätzlichen Verluste für sekundäre Bruchprozesse immer größer ist als die erste, außerdem entstehen die Abweichungen der Stoßgeschwindigkeiten der einzelnen Partikeln innerhalb einer Granulatfraktion bei Stoßversuchen, die bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurden.

## 5.6 Fallversuche von Granulaten

In diesem Abschnitt sollen die experimentellen Ergebnisse von Fallversuchen zur Ermittlung der Stoßzahl und Dissipationsenergie bei der Stoßbeanspruchung diskutiert werden.

Dabei wird ein Partikel auf eine festliegende Platte von einer Höhe  $h_1$  frei fallengelassen und die Rückprallhöhe  $h_2$  gemessen (Bild 82). Für die Ermittlung der Rückprallhöhen von fallenden Partikeln wurden diese Versuche mit einer Digitalkamera aufgenommen. Um die kleinen Partikeln gut erkennen zu können, wurde ein schwarzer Hintergrund hinter der Fallebene eingerichtet.

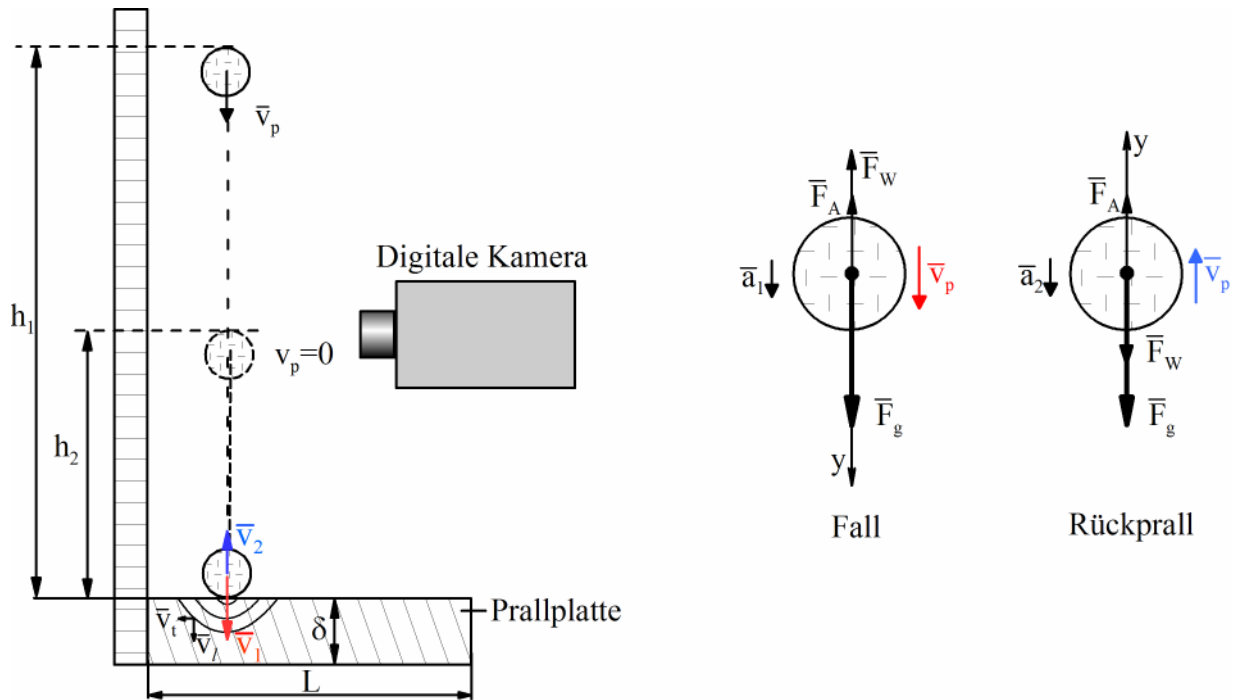


Bild 82: Schema des Fallversuches und Kräftebilanz für das fallende und abgeprallte Partikel.

Die Geschwindigkeiten vor und nach dem Stoß (Index 1 und 2 in Gl. (107)) lassen sich mit den Gesetzen des freien Falls und des senkrechten Wurfs bei Vernachlässigung des Luftwiderstandes einfach ausdrücken:

$$v_1 = \sqrt{2gh_1}, \quad v_2 = \sqrt{2gh_2}, \quad (107)$$

womit die Stoßzahl in Gl. (100) als Verhältnis der Rück- und Fallprallhöhen berechnet werden kann:

$$e = \frac{v_2}{v_1} = \sqrt{\frac{h_2}{h_1}} \quad (108)$$

Bei der Ermittlung der Stoßzahl in Normalrichtung muss bei der Versuchsdurchführung ein gerader Stoß gewährleistet sein. Bei Fallversuchen prallten manche Partikel schief von der Plattebene ab. Ihr Anteil nahm mit Vergrößerung der Fallhöhe zu. Dies lässt sich durch die Abweichung von der idealen Kugelform erklären. Außerdem besitzt die Partikeloberfläche strukturelle Defekte, die bei ihrem Auftreffen den Prallwinkel beeinflussen können. Da die Rückprallhöhe bzw. Stoßzahl vom Stoßwinkel stark abhängt [42], [100], würden schief abgeprallte Partikel die Messung der Stoßzahl in Normalrichtung erheblich verfälschen, so dass bei der Auswertung der Messdaten nur näherungsweise senkrecht reflektierte Partikel in Betracht gezogen wurden. Zur Erhöhung der statistischen Sicherheit wurde die mittlere Stoßzahl aller untersuchten Granulate jeweils aus 200 „guten“ Fallversuchen für jede Geschwindigkeit bestimmt. Durch den Luftwiderstand wird die Geschwindigkeit bzw. kinetische Energie des Partikels reduziert. Deshalb ist die reale Geschwindigkeit beim Aufprall kleiner und beim Rückprall größer als die mit Gl. (107) bestimmten Geschwindigkeiten. Diese Verluste können

bei kleiner Partikeldichte und großer Fallhöhe relativ groß sein, was zu wesentlichen Fehlern bei der Berechnung der Stoßzahl durch gemessene Fallhöhe führt. Um diese Verluste für die untersuchten Granulate zu ermitteln, muss die Partikelbewegung vor und nach dem Stoß unter Berücksichtigung aller wirkenden Kräfte beschrieben werden. Auf ein in der Luft frei fallendes oder senkrecht nach oben geworfenen Partikel wirken die Schwerkraft  $F_g$ , der statische Auftrieb  $F_A$  und die Widerstandskraft  $F_W$  (Bild 82), die in einer Bewegungsgleichung zusammengefasst wurden. Dementsprechend wurde der Geschwindigkeitsverlust infolge von Luftreibung berücksichtigt [16].

Als Prallplatte wurde eine gehärtete dicke Stahlplatte mit einer glatten Oberfläche verwendet. Aus diesem Material wurde auch die Prallplatte für die Stoßversuche (Kapitel 5.5) hergestellt. Die Prallplattenabmessungen mussten so ausgewählt werden, um mögliche Einflüsse der reflektierten elastischen Stoßwellen auf den Rückprall zu vermeiden. Hierbei löst der Aufprall des Partikels auf die Platte elastische Schwingungen im Plattenkontaktbereich aus (Bild 82), die sich als longitudinale und transversale elastische Wellen ins Innere der Platte ausbreiten. Nach der Reflektion an den Plattengrenzen kehren sie anschließend in den Kontaktbereich zurück und können den Energieaustausch zwischen dem noch im Kontakt befindlichen Partikel und der Platte beeinflussen. Wegen der Einwirkung von reflektierenden Stoßwellen verliert das Partikel zusätzlich Energie, was zu einer Abnahme der Stoßzahl führt. Beispielsweise weisen die experimentellen Daten von Koller [107] darauf hin, dass bei dem elastischen Stoß einer Stahlkugel mit einer dicken Glasplatte (19 mm) bis zu 3,6 % der Energie verloren gehen.

Die Fallversuche mit den untersuchten  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln erfordern entsprechend [16] eine minimale Wanddicke von 21 mm, damit das Partikel abprallt, bevor die reflektierten Wellen den Kontaktpunkt erreichen. Da die Kontaktzeit beim elastisch-plastischen Stoß größer als für den elastischen Fall ist, wurde eine Prallplatte mit einer Dicke von 25 mm verwendet. Die Breite und die Länge der Platte betragen 210 mm. Sie spielen aber keine entscheidende Rolle, da die sich in Scherrichtung ausbreitende transversale Welle mit  $v_t < 0,64 \cdot v_l$  relativ langsam ist [192].

Um den Einfluss der Aufprallgeschwindigkeit auf die Stoßzahl der Granulate zu überprüfen, wurde die Fallhöhe der Granulate im Bereich von 125-1000 mm variiert, was einer Stoßgeschwindigkeit von 1,6 m/s bis 3,7 m/s entspricht. Die Größenordnung dieses Messbereiches wurde nach zwei Kriterien gewählt. Die obere Grenze musste weit unterhalb der minimalen Bruchgeschwindigkeit liegen, die für Zeolith entsprechend der Stoßversuche bei 6,1 m/s liegt. Die untere Grenze entspricht der minimalen Rückprallhöhe, die noch genügend genau ermittelt werden kann, da die Standardabweichung der Stoßzahlmessung bei kleinen Fallhöhen erheblich zunimmt. In Bild 83 ist die ermittelte Stoßzahl bei verschiedenen Stoßgeschwindigkeiten für die untersuchten Granulate dargestellt. Für alle drei Granulate liegt die Stoßzahl im Bereich des elastisch-plastischen Stoßes. Vergleicht man die Stoßzahlen dieser Granulate, bestätigt sich entsprechend der vorherigen Bestimmung mittels Druckversuchen das Deforma-

tionsverhalten von vorherrschend elastischem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , elastisch-plastischem Zeolith und vorherrschend plastischem Natriumbenzoat.

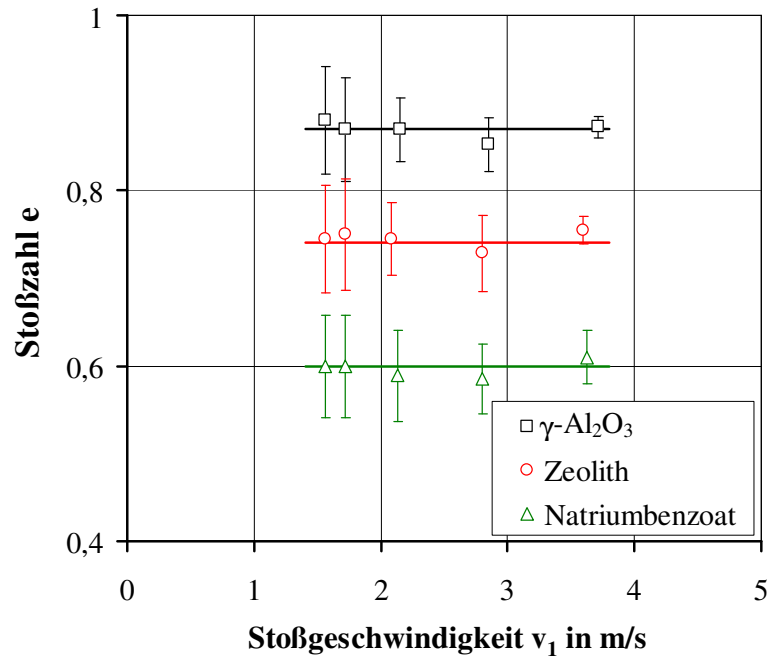


Bild 83: Stoßzahl der Granulate in Abhängigkeit von der Stoßgeschwindigkeit.

Tabelle 6: Stoßzahl und dissipativer Anteil der Stoßenergie bei Fallversuchen.

Granulate	Durchmesser d in mm	e	Standardabweichung von e		$\frac{E_{\text{diss}}}{E_{\text{kin},I}}$
			$\sigma^+$	$\sigma^-$	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$1,8 \pm 0,03$	0,87	0,040	0,042	0,24
Zeolith	$1,4 \pm 0,10$	0,74	0,045	0,049	0,45
Natriumbenzoat	$1,4 \pm 0,14$	0,60	0,048	0,052	0,64

Im Vergleich mit der Druckbelastung zeigen dieselben Granulate bei dem Stoß höhere Stoßzahlen. Beim Drucktest von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beträgt die äquivalente Stoßzahl 0,57 [16]. Für Zeolith liegt sie bei 0,52 und das Natriumbenzoat hat einen Wert von 0,33 [16] (Bild 75), dementsprechend werden die relativen Anteile der dissipierten Energie beim Stoß kleiner als beim Druck (für Zeolith und Natriumbenzoat auf 38 %). Die relativen Energieverluste bei dem Stoß wurden mit der Stoßzahl entsprechend Gl. (101) berechnet (Tabelle 6). Bei dem Stoß des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Granulates wird die geringste Energie dissipiert, das Zeolith-Granulat verliert fast soviel Energie, wie es für den Rückprall verbraucht, und beim Natriumbenzoat sind die Energieverluste am größten.

## 5.7 Modellierung des Bruch- und Deformationsverhaltens mittels DEM

Für die Modellierung der Spannungszustände und Bruchmechanismen bei verschiedenen Beanspruchungsarten von Festkörpern wird häufig die Finite-Elemente-Methode verwendet. Die kontinuumsmechanischen Methoden sind aber für die Modellierung der Granulate als inhomogene Systeme verbundener Partikeln nicht geeignet. Daher wurde für die Simulation der Bruchprozesse der Granulate die 2D-Diskrete-Elemente-Methode verwendet. Beispielhaft wurde die Mikrostruktur von experimentell untersuchten Zeolith-Granulaten mit diskreten, miteinander verbundenen Primärpartikeln nachgebildet [16], [15], [14], [13]. Durch die Kopplung des viskoplastischen Kontaktmodells mit dem elastischen Festkörperbrückenmodell werden die mechanischen Wechselwirkungen zwischen den Primärpartikeln und festen Bindungen der Granulate beschrieben.

Die Kalibrierung des DEM-Modells und der Mikroeigenschaften der Primärpartikeln und ihrer Bindungen (Tabelle 8) erfolgte mit Hilfe der experimentell ermittelten Kraft-Weg-Kurven und typischen Bruchmustern und damit der Makroeigenschaften der Zeolith-Granulate, die in Tabelle 7 wiedergegeben sind.

Tabelle 7: Makroeigenschaften der simulierten Modellgranulate.

Merkmal	Werte
Granulatdurchmesser in mm	1,2
Feststoffdichte in $\text{kg/m}^3$	2100
Kontaktsteifigkeit in N/m	$1,5 \cdot 10^5$
Elastizitätsmodul in GPa	2,3
Bruchkraft in N	6,0
Druckfestigkeit in MPa	8,8

Tabelle 8: Mikroeigenschaften der simulierten Primärpartikeln und Festkörperbrücken.

Merkmal	Werte
Anzahl der Partikeln	690
Kontaktsteifigkeit in den normalen und tangentialen Richtungen in N/m	$3 \cdot 10^4$
Gleitreibungskoeffizient der Partikeln	0,5
Dämpfungskoeffizient der Partikeln	0,2
Mittlere Koordinationszahl der Partikeln	4,1
Flächenbezogene Steifigkeit der Festkörperbrücken in $\text{N/m}^3$	$1,5 \cdot 10^{10}$
Druck- und Scherfestigkeit der Festkörperbrücken in $\text{N/m}^2$	$1,6 \cdot 10^4$
Bezogener Radius der Festkörperbrücken	0,7

### *Simulation der einaxialen Druckversuche*

Die DEM-Simulation des Drucktestes bei einer konstanten Beanspruchungsgeschwindigkeit von 0,02 mm/s ergab den Kraft-Weg-Verlauf in Bild 84. Zum Vergleich mit dem numerischen Ergebnis wird in diesem Bild eine experimentelle Kraft-Weg-Kurve vom Druckversuch der

Zeolith-Granulate mit der gleichen Partikelgröße gezeigt. Die Bildung des primären Risses zeigen kleine Kraftabfälle zwischen Punkten  $B_1$  und  $B$  der simulierten Kraft-Weg-Kurve. Der primäre Riss löst sich im oberen Kontaktbereich des simulierten Granulatkorner und läuft relativ langsam zum unteren Kontakt entlang der Hauptbelastungsachse, was eine Aufteilung des Granulatkorner in zwei grobe Bruchstücke verursacht.

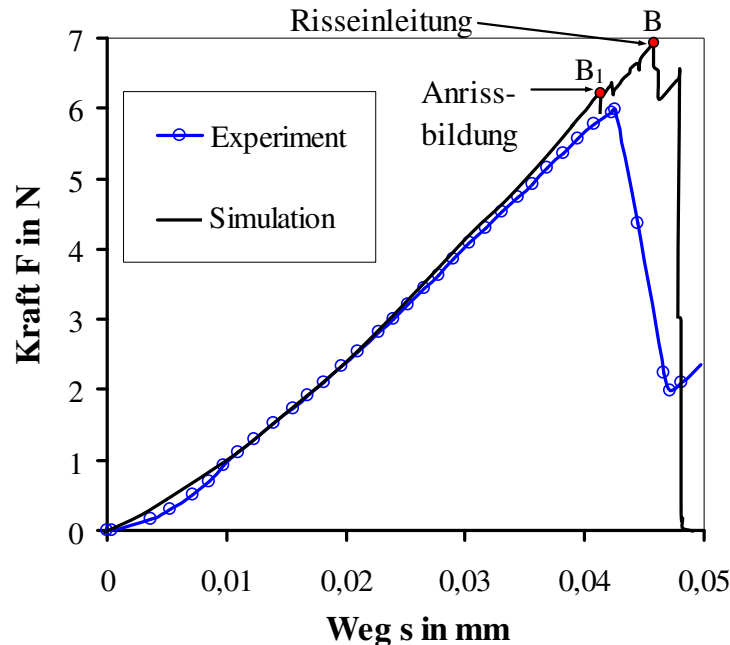


Bild 84: Vergleich der simulierten und gemessenen Kraft-Weg-Verläufe bei der Druckbeanspruchung der Granulate (Druckversuch der Zeolith-Granulate mit einem Durchmesser von 1,2 mm und bei einer Beanspruchungsgeschwindigkeit von 0,02 mm/s).

Bei der Simulation wurden die gemittelten Kräfte auf die obere und die untere Belastungswand ermittelt. Der Vergleich beider Kräfte hat keinen wesentlichen Unterschied ergeben. Aus der simulierten Kraft-Weg-Kurve in Bild 84 ergibt sich die massenbezogene Bruchenergie von 105 J/kg.

### *Simulation der einaxialen Stoßversuche*

Für die Simulation der Einzelkornstoßversuche wurde das bereits im vorigen Abschnitt kalibrierte Modell verwendet, dessen Parameter in Tabelle 7 und Tabelle 8 angegeben sind. Die DEM-Simulation eines geraden Stoßes der Granulate mit einer Wand ergibt die Stoßkraftverläufe während der Kontaktzeit in Abhängigkeit von der Aufprallgeschwindigkeit in Bild 85. Die minimale für den Bruch notwendige Aufprallgeschwindigkeit liegt bei 11,6 m/s. Dieser Wert hat eine Standardabweichung von 0,7 m/s, die durch die Beanspruchung eines Granulatkorner an verschiedenen Lastpunkten ermittelt wurde. Die Modellgranulate zeigen damit eine typische Anisotropie der Granulatfestigkeit, die mit der DEM gut nachgebildet werden kann. Weiterhin wird aus der Simulation eine mittlere minimale Bruchkraft von  $4,7 \pm 0,2$  N ermit-

telt. Die Bruchkraft beim Stoß ist also im Vergleich zur langsamen Druckbeanspruchung der gleichen Modellgranulate geringer (Punkt B<sub>1</sub> in Bild 84).

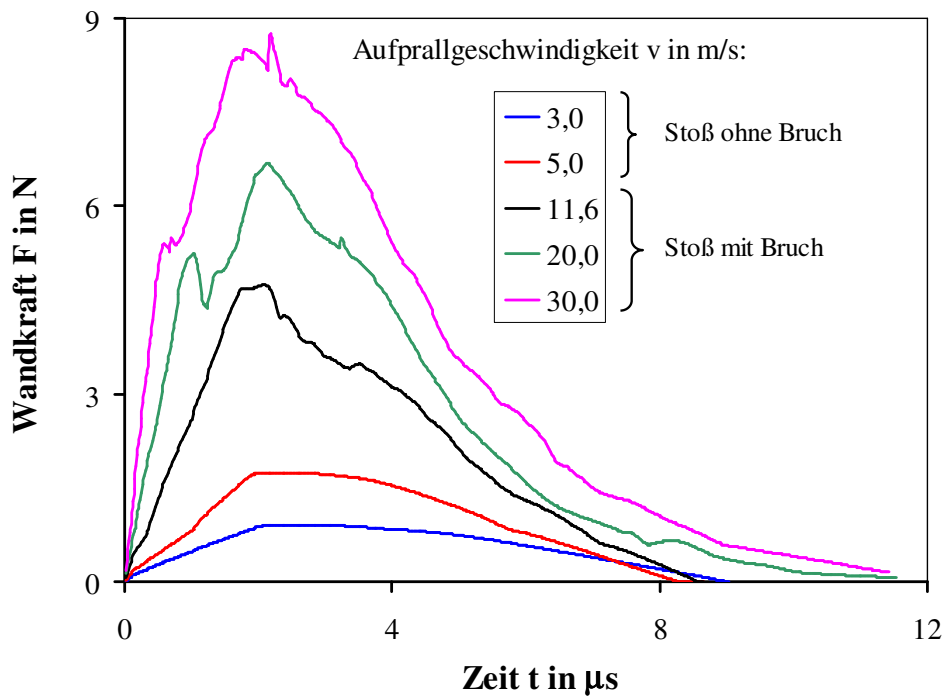


Bild 85: Zeitlicher Verlauf der Wandreaktionskraft beim geraden Aufprall der Granulate, erhalten aus den DEM-Simulationen bei verschiedenen Aufprallgeschwindigkeiten.

Die Kurven bei Geschwindigkeiten von 3 und 5 m/s in Bild 85 beschreiben den Stoß ohne Auftreten des Bruches. Hierbei führt die Vergrößerung der Aufprallgeschwindigkeit erwartungsgemäß zur Abnahme der Stoßzeit und zur Zunahme der maximalen Stoßkraft. Die berechneten Granulate und elastischen Kugeln verhalten sich beim Stoß ohne Bruch ähnlich. Nach Überschreiten der Bruchgrenze bei  $v = v_{min} = 11,6$  m/s treten schon die primären Brücken auf. Deswegen dauert der Stoß in diesem Fall umso länger, je größer die vorgegebene Aufprallgeschwindigkeit ist. Bei den hohen Geschwindigkeiten ( $\geq 45$  m/s) wird die Abnahme der Stoßzeit bis zu einem konstanten Wert beobachtet. Bei der Geschwindigkeit von 55 m/s erfolgt ein vollständiger Zerfall der Granulate in einzelne Primärpartikeln, so dass eine weitere Erhöhung der Geschwindigkeit keinen Einfluss auf das Bruchverhalten ausübt. Die maximale Stoßkraft nimmt mit der Vergrößerung der Aufprallgeschwindigkeit jedoch unabhängig vom Bruch zu.

In Bild 86 sind die Simulationsergebnisse von Stoßversuchen bei drei Stoßgeschwindigkeiten gegenübergestellt. Die dargestellten Bruchabläufe wurden zu einer gleichen Stoßzeit von 9 µs aufgenommen. Die Bilder zeigen eindeutig, dass sowohl bei kleinen als auch bei großen Geschwindigkeiten die Risse im Kontaktbereich ausgelöst werden. Die Erhöhung der Stoßgeschwindigkeit führt zur Vergrößerung des Kontaktbereiches und des Feingutkeiles, dementsprechend steigt die Anzahl der entstehenden Bruchstücke. Bei der Geschwindigkeit von 50

m/s wird mehr als die Hälfte der Festkörperbrücken der Granulate zerbrochen, dadurch erscheinen mehrere Striche im entsprechenden Kraftnetz nicht.

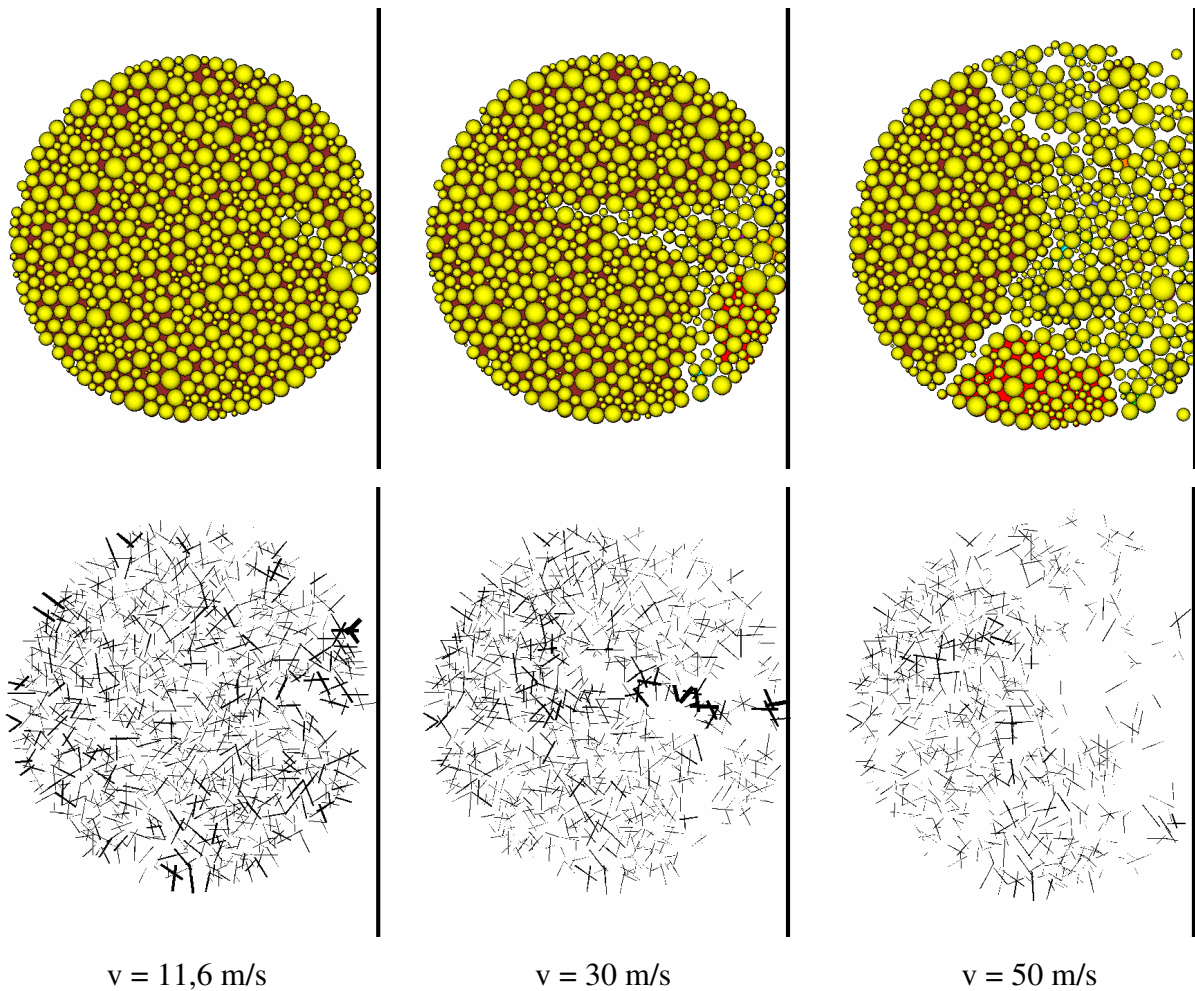


Bild 86: Momentane Aufnahmen aus den DEM-Simulationen der Stoßversuche von Granulaten mit der Wand (Kontaktzeit  $t = 9 \mu\text{s}$ ) bei verschiedenen Aufprallgeschwindigkeiten  $v$ .



## 6 Membranunterstützte Reaktionsführung in Wirbelschichten

Im Rahmen der aus 8 Teilprojekten bestehenden DFG-Forschergruppe „Membranunterstützte Reaktionsführung“ (FKZ: FOR 447/1-1) wird im Teilprojekt 7 „Wirbelschicht-Membranreaktor“ (FKZ: MO 692/3-2, HE 4526/1-3) die Nutzung von in blasenbildenden Katalysatorwirbelschichten eingetauchten Membranen zur partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen untersucht. Bei der Bearbeitung dieses Forschungsthemas wird unter anderem mit dem Institut für Verfahrenstechnik und dem Max-Planck-Institut in Magdeburg zusammengearbeitet.

Reaktionskinetische Fragestellungen werden gezielt mit Aspekten der Optimierung der Sauerstoffdosierung, der Fluidodynamik, der mechanischen Partikelbelastung, des Wärme- und Stofftransportes, der selektiven Permeation durch die Membran, der Adsorption und Diffusion im Katalysator sowie des Vergleiches zwischen Festbettreaktor, konventionellem Wirbelschichtreaktor und Wirbelschicht-Membranreaktor verbunden [6], [7], [32], [37], [44]. Insbesondere wird das Konzept der kontinuierlichen Sauerstoffverteilung über Rohrmembranen zur Steigerung der Selektivität bei der partiellen Oxidation von Ethan zu Ethylen in einem Wirbelschichtreaktor studiert. Dabei sind der sehr gute Wärme- und Stoffübergang sowie die nahezu isothermen Bedingungen in der Wirbelschicht als Hauptvorteile zu nennen.

Die Untersuchungen wurden an zwei partikulären  $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit einem Sauterdurchmesser von 0.44 bzw. 1.8 mm in zwei Reaktorkonfigurationen – co-feed und örtlich verteilte Sauerstoffdosierung – durchgeführt. Der Aspekt der Eigenschaftsverteilung ist hauptsächlich durch die Temperatur- und Konzentrationsgradienten der Gas- und Feststoffphase berücksichtigt. Die Eigenschaftsverteilung ist demnach durch die externe Raumkoordinate aufgeprägt. Da bei der Reaktionsführung in der Wirbelschicht auch ungewünschter Partikelabrieb entsteht, kommt es zusätzlich zu einer Veränderung der internen Eigenschaftskoordinate Partikeldurchmesser und damit der Partikelgrößenverteilung. Um diesen Effekt zu unterdrücken, wurden relativ monodisperse Katalysatorpartikel verwendet.

Die verschiedenen Dosierstrategien wurden unter Variation der Prozessparameter Temperatur, Eduktkonzentration, Gasgeschwindigkeit und des Zufuhrverhältnisses von Membrangasstrom zu Fluidisationsgasstrom bewertet. Durch die Sauerstoffverteilung in der Schicht wurden Konzentrations- und Verweilzeitprofile realisiert, die im membranunterstützten Wirbelschichtreaktor (WSMR) aufgrund der niedrigeren lokalen Sauerstoffkonzentration zu einer wesentlichen Steigerung der Ethylenselektivität und -ausbeute gegenüber dem konventionellen Wirbelschichtreaktor ohne Membranen (WSR) geführt haben. Zusätzlich wurde die Anzahl der Membranen in der Wirbelschicht variiert, um somit eine bessere Sauerstoffverteilung zu erreichen.

## 6.1 Konzepte der Reaktandendosierung

Die verteilte Reaktandendosierung ist ein Werkzeug, das seit vielen Jahren zur Reaktionskontrolle eingesetzt wird und auch heute noch von Interesse für die Optimierung vieler Prozesse ist. Besonders ist die separate Eduktdosierung bei Parallel- und Folgereaktionen, wo die Zwischenproduktselektivität stark von der Eduktkonzentration abhängt. Bei der verteilten Reaktandendosierung wird die Eduktkonzentration als beeinflussender Faktor genutzt, und durch Einstellung von optimalen Konzentrationsprofilen kann eine Selektivitätsverbesserung erzielt werden. Reaktorkonzepte, die auf diesem Prinzip beruhen, sind außerdem auf Grund der höheren Prozesssicherheit von Vorteil. Da die Reaktanden getrennt in den Reaktionsraum zugeführt werden, ist keine Vormischung erforderlich. Die bessere Kontrolle der Temperatur und der Explosionsbereiche ermöglicht die Prozessführung in einem breiteren Parameterbereich.

### *Diskrete Reaktandendosierung*

Ein industrielles Beispiel für das Konzept der getrennten Reaktandendosierung ist der Sohio-Prozess für die Produktion von Acrylnitril, der in Wirbelschichtreaktoren mit Durchmessern von 3 bis 8 m durchgeführt wird [114]. Luft wird durch den Anströmboden eingespeist, während das Propylen-Ammoniak-Gemisch durch einen zweiten Verteiler gleichmäßig über den Querschnitt in die Schicht eingedüst wird. Dadurch wird der Katalysator mittels einer Verbrennung des Kohlenstoffs im Raum zwischen den beiden Verteilern regeneriert. Die sekundäre Luftendüsung wird vorwiegend bei Wirbelschicht-Verbrennungsanlagen angewendet. Der Verbrennungsprozess hängt vor allem von der Sekundärluftdosierung ab. Infolge der besseren Kontrolle der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration werden unerwünschte  $\text{NO}_x$ -Emissionen vermindert, und durch die Reduzierung von Ausfall-, Reinigungs- und Reparaturkosten kann die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gesteigert werden [20], [233].

Zur Kontrolle von Gleichgewichtsreaktionen, die eine stufenweise Temperaturkontrolle erfordern, wird häufig ein Multi-Festbettreaktor eingesetzt, der aus mehreren adiabatischen Reaktoreinheiten besteht, die in einem Gehäuse eingebracht sind. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch Wärmeaustausch zwischen den Stufen oder durch die Zufuhr vom entlang der Strömung verteilten temperierten Gas oder Wasserdampf. Das Prinzip wird für exotherme und endotherme Reaktionen angewendet, indem das sekundär zugeführte Gas gekühlt oder aufgeheizt wird. Beispielprozesse sind u.a. die Ammoniak- und Methanolsynthese, das Hydrocracken, die Hydrogenierung von Benzen, die Entschwefelung von Vakuumgasöl (exotherm) oder die Dehydrierung von Ethylbenzen zu Styren (endotherm) [210]. Es sind eine Reihe z. T. auch großtechnisch realisierter Reaktorkonzepte für katalytische Prozesse bekannt, die nach dem Prinzip der zirkulierenden Wirbelschicht funktionieren. Für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid wird Butan im sogenannten Riser-Regenerator-System am VPO-Katalysator oxidiert. Der Katalysator wird abwechselnd mit Butan und mit Luft beaufschlagt (DuPont) [151]. Die Vorteile dieser Wirbelschichtfahrweise sind die gute Wärmeabfuhr (isotherme Fahrweise)

und die Möglichkeit zur Katalysatorregenerierung während des Betriebes. Der Katalysatorabrieb infolge der hohen Belastung des Feststoffes schon bei geringen Zirkulationsraten stellt jedoch eines der Hauptprobleme für den Betrieb dieser Anlagen dar.

Neben der industriellen Anwendung verschiedener Dosierstrategien wurde in den letzten Jahren intensiv an neuen Verfahren geforscht, die die Vorteile der separaten Eduktzufuhr nutzen und somit eine Steigerung der Produktausbeute erzielen. In der Arbeitsgruppe von Santamaria wurde der Wirbelschichtreaktor in zwei Reaktionszonen geteilt und die Auswirkung der getrennten Sauerstoff- und Butanzufuhr für die oxidative Dehydrierung von n-Butan untersucht [191]. Mittels Trennung der Oxidations- und Reduktionszone durch Dosierung des Butans am Ende eines eingetauchten Quarzrohres konnte die Ausbeute an dem gewünschten Produkt Butadien um 200 % gegenüber dem konventionellen Wirbelschichtreaktor gesteigert werden. Die verteilte Eduktzufuhr untersuchten Mleczko u.a. [142] bei der oxidativen Kopplung von Methan mit dem Ziel der Erhöhung der Ausbeute von  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen. Der Sauerstoff wurde nicht nur durch den Anströmboden zugegeben, sondern auch durch einen sekundären Gasverteiler homogen auf der Querschnittsfläche verteilt. Damit wurde die Bildung von kleineren Gasblasen angestrebt, die einen besseren Stofftransport in der Emulsionsphase hervorrufen. Mit Variation des Verhältnisses vom durch den Sekundärgasverteiler zugeführten Sauerstoff zu dem gesamten Sauerstoffstrom wurden eine höhere  $C_{2+}$ -Selektivität und Ausbeute an zwei verschiedenen Katalysatoren ( $PbO/Al_2O_3$  und  $La_2O_3/CaO$ ) in einem bestimmten Parameterbereich erzielt. Es wurde ein signifikanter Einfluss des Gasverteilerdesigns, der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur festgestellt. Die Arbeitsgruppe von Grace untersuchten die verteilte Eduktzufuhr in einem Wirbelschichtreaktor theoretisch und experimentell am Beispiel der Ethanoxidation zu Ethylen und Essigsäure [55]. Die Reaktanten wurden separat zugeführt, wobei ein Ethan- oder Ethan-Sauerstoff-Gemisch über den Anströmboden zugegeben wurde, während eine bestimmte Sauerstoffmenge mittels einer oder mehrerer Düsen an der Reaktorwand eintritt. Die Simulationen und die Experimente wurden für hohe Ethankonzentrationen durchgeführt. Dabei zeigten die Ergebnisse sowohl die Möglichkeit der sicheren Prozessbeherrschung in einem breiten Parameterspektrum als auch eine Verbesserung der Selektivität der gewünschten Produkte Ethylen und Essigsäure. Die Leistungsfähigkeit des Reaktors war deutlich besser, wenn das Sekundärgas nicht nur durch eine Düse sondern an mehreren Stellen entlang der Betthöhe verteilt wurde.

### ***Kontinuierliche Reaktandendosierung***

Das multifunktionale Membranreaktor-konzept in der chemischen Reaktionsführung bietet neben der Möglichkeit der Produktabfuhr bei Gleichgewichtsreaktionen und der Verwendung der Membranen als katalytisch aktive Materialien auch den Einsatz inerte poröser Membranen zur getrennten Zufuhr von Reaktanden. Solche Membranreaktoren sind vor allem bei Parallel- und Folgereaktionen von großer Bedeutung, wo die Zielprodukte in der Regel reaktiver sind als die Ausgangsstoffe und leichter weiterreagieren. Durch einer Senkung der lokalen Eduktkonzentration können die unerwünschten Nebenreaktionen reduziert werden. Derartige

Konfigurationen werden z.B. bei der partiellen Oxidation von Methan zu Synthesegas und bei der partiellen Oxidation von Ethan, Propan und Butan angewendet und zeigen eine signifikante Verbesserung der Produktausbeute. Membranreaktoren zur separaten Edukt dosierung sind bei der partiellen Oxidation von Vorteil, da durch die Senkung der lokalen Oxidantkonzentration sowohl die Olefinausbeute als auch die Prozesssicherheit verbessert werden. Bei der gezielten Verteilung der Reaktanden können unterschiedliche Verweilzeiten und Konzentrationsprofile eingestellt und damit höhere Umsätze und Selektivitäten der gewünschten Produkte erzielt werden [37].

Viele Autoren demonstrieren die Leistungsfähigkeit des Festbett-Membranreaktors (mit Katalysatorpartikeln gefüllte inerte Membran) und des katalytischen Membranreaktors (katalytisch aktive Membran) [41]. Trotz der starken Aktivitäten auf diesem Gebiet bezieht sich eine große Zahl der Studien vorwiegend auf Festbettkonfigurationen [41], [127], [175]. Auf dem Gebiet der Wirbelschicht-Membranreaktoren wurden bisher nur wenige Arbeiten publiziert [37].

Für viele Reaktionssysteme eröffnet der Wirbelschichtreaktor einige technologische Vorteile gegenüber einem Festbettreaktor. Hierbei sind zu nennen der sehr gute Wärme- und Stoffübergang, was zu einer Vermeidung von „Hot-Spots“ und Katalysatordeaktivierungen bei exothermen Reaktionen führt, die nahezu isothermen Bedingungen, die Möglichkeit der Abfuhr der Reaktionswärme durch in der Schicht eingetauchte Kühlflächen und die anschließende Weiternutzung dieser Wärme, der geringere Kostenaufwand für die Medieneinspeisung durch den niedrigeren Druckverlust, die Möglichkeit zur Kontrolle der Katalysatoraktivität bei kontinuierlicher Prozessführung (Katalysatorregenerierung durch Zirkulieren) sowie die größere Flexibilität in der Membrananordnung. Wirbelschichten eignen sich ebenfalls zur Durchführung der Prozesse im Explosionsbereich, da die höhere Wärmekapazität des Feststoffs und die intensive Vermischung eine Explosionsausbreitung verhindern [218]. Allerdings sind auch Nachteile zu beachten. Eine Gasrückvermischung kann zum Umsatzrückgang führen, und durch die mechanische Belastung kann verstärkt Katalysatorabrieb entstehen. Eine neue Richtung in der Membranreaktor-Technologie ist der Einsatz von anorganischen Membranen in einer Wirbelschicht. Eine Übersicht der Anwendung dieses Reaktortyps wird von Deshmukh u.a. [37] gegeben. Auf dem Gebiet der Wirbelschicht-Membranreaktoren mit separater Edukt dosierung existieren nur wenige Publikationen.

Alonso u.a. [8], [9] studierten die Partialoxidation von Butan in einem externen Wirbelschicht-Membranreaktor. Sie koppeln Festbett und Wirbelschicht, indem sie den Katalysator im Inneren der inaktiven porösen Membran als Festbett positionieren und die Membranen in einer mit Inertpartikeln gefüllten Wirbelschicht vertikal eintauchen. Der Kohlenwasserstoff wird durch das Festbett zugeführt, während der Sauerstoff durch die Wirbelschicht in der Außenseite der Membran strömt und quer in das Festbett permeiert. Dabei reagiert er mit dem Kohlenwasserstoff. Das Konzept wurde für die partielle Oxidation von Butan theoretisch beschrieben und später auch experimentell getestet. Die Simulationen demonstrieren das Potential des Konzeptes bezüglich der Minimierung von „Hot-Spots“ sowie einer 50 % höheren

Ausbeute von Maleinanhydrid gegenüber dem konventionellen Festbettreaktor. In der späteren experimentellen Studie bestätigt sich die höhere Ausbeute von Maleinanhydrid infolge einer Umsatzsteigerung. Trotz der positiven Simulationsergebnisse wurden jedoch unerwartete „Hot-Spots“ gemessen, die die Ausbeuteverbesserung nicht kompensieren kann.

Ein ähnliches Konzept wurde von Ramos u.a. [166] für die partielle Oxidation von Propan zu Propen vorgeschlagen. Luft strömt von der Außenseite der Membranen in die Wirbelschicht, während sich in den Membranen eine Festbett-Katalysatorschicht befindet. Zusätzlich wurde die Schicht gekühlt. Die auf dem Modell basierenden Ergebnisse zeigen eine deutliche Verbesserung gegenüber dem konventionellen Festbettreaktor. Deshmukh u.a. [36] zeigen in einer theoretischen and experimentellen Studie die Möglichkeit der Realisierung der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd in Wirbelschichten mittels horizontal positionierten keramischen Membranen. Der Sauerstoff wurde zwischen dem über dem Anströmboden zugeführten Gasstrom und dem über die Membranen eingedüsten Gasstrom verteilt. Die Untersuchung wurde bei hoher Methanol-Konzentration durchgeführt, und durch verteilte Dosierung von Sauerstoff über die Membranen wurde eine höhere Formaldehydausbeute erzielt. Die Autoren erzielten bessere Produktivitäten bei höherer Prozesssicherheit.

## **6.2 Untersuchung der Fluidodynamik von Wirbelschicht-Membranreaktoren**

Der optimale Betrieb des Wirbelschicht-Membranreaktors wird in starkem Maße von der Reaktorgeometrie (Durchmesser, Anströmboden, Einbauten) als auch von den physikalischen Eigenschaften des Fluidisationsmediums und der fluidisierten Katalysatorpartikel bestimmt. Neben den reaktionstechnischen Untersuchungen wurde daher zunächst eine pneumatische Studie der neuen Reaktorkonfiguration durchgeführt, um die Auswirkung der getrennten Gaszufuhr auf das Fluidisationsverhalten der Wirbelschicht aufzuklären. Mittels der Charakterisierung der Fluidisationsbereiche und mit Anwendung verschiedener Dosierstrategien wurde die Wirkung des Sekundärgases analysiert:

### ***Einfluss von Einbauten und Sekundärgaszufuhr***

Bekannt ist, dass die intensive Partikelvermischung ohne Einbauten zu Rückvermischungseffekten des Gases führt (Kapitel 2.1), was den Umsatz bei heterogen katalytischen Reaktionen verringert. Außerdem verringern Einbauten (vertikal oder horizontal) das Blasenwachstum und reduzieren den Bypassanteil und die effektive axiale Dispersion [213]. Zwar tragen Blasen zur Vermischung des Feststoffes bei, während sie aber aufsteigen und wachsen führen sie zu Stofftransportlimitierungen zwischen Gas und Partikeln. In diesem Sinne kann der Einsatz von Einbauten zum Zerplatzen der Blasen beitragen, das Blasenwachstum limitieren und damit den Stofftransport intensivieren.

Die Eindüsung von Medien in die Wirbelschicht wird in zahlreichen industriellen Prozessen angewendet, mit dem Ziel die Eduktkonzentration oder die Temperatur zu kontrollieren [105]. Untersuchungen der Wirkung der Sekundärgaszufuhr in Wirbelschichten sind vor allem für zirkulierende Wirbelschichten publiziert [34], [95]. Einige Autoren bestimmen die Eindüsungsposition als Übergangsebene zwischen der turbulenten Fluidisation (unterhalb der Eindüsung) und der pneumatischen Förderung (oberhalb der Eindüsung) [17], [184]. Bei pneumatischer Förderung kann das Sekundärgas die Partikelrückvermischung im unteren Teil der Schicht reduzieren, während es im turbulenten Bereich zu einer Erhöhung der Gas-Feststoff- und Partikel-Partikel-Vermischung führen kann. Arena u.a. [17] beschreiben, wie das Sekundärgas die Partikelbewegung an der Wand unterdrückt. In den Arbeiten [34], [95] wurde das Sekundärgas bei Variation der Gasgeschwindigkeit im Riser, der Zufuhrverhältnisse und der Feststoff-Rezirkulationsrate tangential an der Wand eingedüst. Anhand von Messungen der Druckdifferenzschwingungen und mittels Anwendung einer stochastischen Charakterisierungsmethode wurde der Sekundärgaseinfluss auf den Strömungszustand analysiert. Aufgrund der Gasverteilung erhöht sich der Feststoff-Holdup signifikant. Cho u.a. [34] haben auch die Feststoff-Holdup-Verteilung bestimmt und zusätzlich ein modifiziertes Freiraum-Austrags-Modell zur Beschreibung des Einflusses der Sekundärgaszufuhr hergeleitet. Willigen u.a. [222] verglichen den Einfluss eines elektrischen Feldes und einer verteilten Sekundärgaszufuhr auf die Fluidisation. Beide Maßnahmen führten zur signifikanten Verringerung des Blasendurchmessers und -anteils, wobei eine Steigerung der Zahl der kleinen Blasen beobachtet wurde. Das elektrische Feld erzeugt eine homogene Fluidisation bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten, während das Sekundärgas die Blasengröße bei höheren Strömen reduziert.

Sherehy u.a. [185] führten pneumatische Untersuchungen durch Messungen der Druckverlustschwingungen und anschließender Statistikanalyse in einem Wirbelschichtreaktor mit einem Durchmesser von 152 mm bei Umgebungsbedingungen durch. Das Sekundärgas wurde über Wandöffnungen eingespeist, und auch hier wurde eine Reduzierung des Blasenwachstums für verschiedene Zufuhrverhältnisse und Gasgeschwindigkeiten bei Einsatz von FCC-Partikeln demonstriert. Es wurde festgestellt, dass die mittlere Blasengröße und die Aufstiegs geschwindigkeit mit Erhöhung der Sekundärgasgeschwindigkeit größer werden. Da die Blasen infolge des Düsenstrahls koaleszieren, wachsen und steigen sie schneller über die Schicht. Mittels stationärer und instationärer Tracer-Messungen wurden gleichmäßige Konzentrationsprofile des Sekundärgases für verschiedene Gasgeschwindigkeiten in der Eindüsungsebene gemessen. Die Rückvermischung wurde hauptsächlich durch den über dem Boden einströmenden Gasstrom beeinflusst, wobei die axiale Dispersion und der Stofftransport im Gegensatz zu der co-feed-Konfiguration signifikant gesunken sind. Christensen u.a. [35] führten Untersuchungen der Verweilzeitverteilung mit Sekundärgaseindüsung an verschiedenen Positionen in der Wirbelschicht und mit Gaszufuhr nur über den Boden durch. He-Tracer wurde mit den Primär- oder mit dem Sekundärgas eingedüst und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen. Die Ergebnisse der Variation des totalen Volumenstroms und der Zufuhrverhältnisse zeigen eine schwache Verringerung der mittleren Verweilzeit und ein Strömungsverhalten ähnlich dem eines Plug-Flow-Regimes. Es wurde ein positiver Effekt auf den Gas-Partikel-Kontakt

festgestellt. Durch die direkte Gaseindüsung in die Schicht wurden auch hier eine Reduzierung der Rückvermischung, der Blasengröße und des Blasenanteils erzielt.

Deshmukh u.a. [36] führten eine sehr detaillierte Studie zum Einfluss der Sekundärgaszufuhr über horizontal und vertikal positionierte Rohrmembranen auf die Rückvermischung bzw. die effektive axiale Dispersion durch. Durch stationäre, in verschiedene Positionen in die Schicht (punktuell oder über Membranen) eingedüste CO<sub>2</sub>-Tracer wurde festgestellt, dass die effektive axiale Dispersion durch den Einbau von Rohrmembranen infolge der Verringerung des Partikelrückflusses an der Wand und der Reduzierung von Blasengröße und -anteil wesentlich niedriger gegenüber Wirbelschichten ohne Einbauten ist.

In [7] und [44] wurde ein Modell für die Durchströmung von senkrecht in einer Wirbelschicht angeordneten Membranen hergeleitet, um die Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit zwischen den Membranrohren, des relativen Lückenvolumens in der Wirbelschicht und der Schichtdichte von der Schichthöhe bei Sekundärgaszufuhr über eine beliebige Membranzahl zu berechnen.

### ***Zeit- und Frequenzspektrumanalyse***

Zur Überprüfung des Modells wurde eine Studie zur Fluidodynamik ohne [32] und mit [7] in einer Wirbelschicht eingebaute Membranen vorgestellt, die auf einer Zeit- und Frequenzspektrumanalyse und damit der Theorie basiert, dass die Standardabweichung der gemessenen Druckschwingungen proportional der Blasengröße ist und die Druckschwingungen abhängig von der Blasengröße unterschiedliche Amplitude und Frequenz besitzen. Kleine Blasen charakterisieren sich mit niedriger Amplitude und hoher Frequenz, während bei großen Blasen die Schwingungen eine höhere Amplitude und größere Periode aufweisen [39]. Es wurden die Fluidisationsbereiche sowie die Einflussfaktoren beim Einsatz ohne als auch mit vertikal positionierten Membranen ohne und mit Sekundär- bzw. Membrangaszufuhr durch Messungen der Absolut- und Differenzdruckschwingungen bei Variation der Fluidisations- bzw. Primärgasgeschwindigkeit, des Sekundär- zu Primärgasstrom-Verhältnisses sowie der Sekundärgasgeschwindigkeit ermittelt.

Der verwendete Wirbelschichtapparat ist in Bild 87 dargestellt. Der Apparat aus Edelstahl hat einen rechteckigen Querschnitt mit den Abmessungen 100 x 100 mm und eine gesamte Höhe von 2.1 m. Der Anströmboden ist aus einer Sintermetallplatte mit einer freien Querschnittsfläche von 42 % gefertigt. Für die Untersuchungen wurden die in Kapitel 6.3 beschriebenen VO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorpartikel eingesetzt, wobei nachfolgend nur die Ergebnisse mit den kleinen Partikeln ( $d_{p,32} = 0.44$  mm) dargestellt werden. Als Fluidisationsmedium wurde nur Druckluft verwendet. Die Eindüsung des Sekundärgases erfolgte durch vier im Viereck vertikal eingebaute Sintermetallmembranen. Jede Membran hat eine Länge von 165 mm mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einem Innendurchmesser von 3 mm (Kapitel 6.3). Während dieser Untersuchungen lag die statische Schichthöhe bei 125 mm. Der Differenzdruck

wurde mittels des an den Positionen H1 und H3 angebrachten Differenzdrucktransmitters (PD-23, Keller) gemessen. Über einen A/D-Schnittstellenkonverter wurden die Signale über die RS232-Schnittstelle auf einen PC übertragen. Die Auswertung und Visualisierung der Messwerte erfolgte mit Hilfe der Software DIA/DAGO. Das Signal jeder Messung wurde mit einer Frequenz von 100 Hz innerhalb 20 s (insgesamt (2048 Messdaten) aufgenommen.

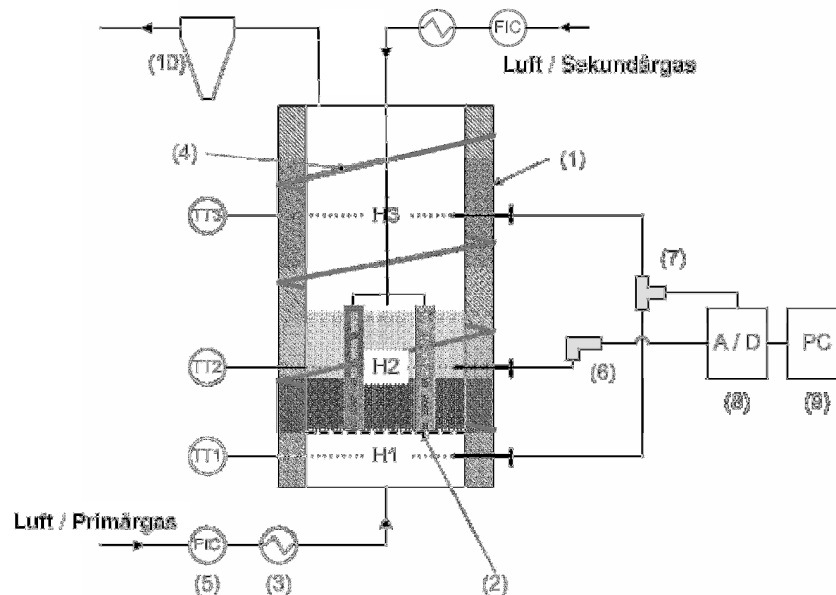


Bild 87: Schema der Wirbelschicht-Versuchsanlage zur Untersuchung der Fluidynamik (1: Wirbelschichtapparat, 2: Anströmboden, 3: Elektrischer Vorheizer, 4: Spiralheizer, 5: Massendurchflussregler, 6: Absolutdrucksensor, 7: Differenzdrucksensor, 8: A/D-Umwandler, 9: Computer, 10: Zyklon).

Für die gemessenen Druckschwingungen wurde die Standardabweichung für unterschiedliche Fluidisationsgeschwindigkeiten ermittelt und über die Leerrohrgeschwindigkeit aufgetragen. Es können somit grundsätzlich die Fluidisationsbereiche des Einzelblasenregimes, des schnell wachsenden Blasenregimes und des turbulenten Regimes unterschieden werden [32].

#### *Variation des Sekundär- zu Primärgasstrom-Verhältnisses*

Im Konzept der verteilten Eduktdosierung im Wirbelschichtreaktor wurde der Gesamtstrom aufgeteilt und ein Teil des Gases als Sekundärstrom durch die Rohrmembranen zugeführt. Die Aufteilung kann in unterschiedliche Sekundär- zu Primärgasstrom-Verhältnisse  $F_s/F_p$  realisiert werden, um verschiedene Konzentrationsprofile der Komponenten bei der Reaktion einzustellen (Kapitel 6.3). Der Gesamtstrom wurde jedoch konstant gehalten. Die Untersuchung wurde für 5 totale Geschwindigkeiten zwischen  $u_t = 0.2$  und  $0.6$  m/s durchgeführt.

Bild 88 zeigt beispielhaft die gemessenen Signale der Differenzdruckschwingungen im Zeit- und im Frequenzspektrumbereich bei einer totalen Gasgeschwindigkeit von  $0.6$  m/s und 3



unterschiedlichen  $F_s/F_p$ -Verhältnissen. Mit Erhöhung des  $F_s/F_p$ -Verhältnisses nimmt die Amplitude der Druckschwingungen deutlich ab. Da die Amplitude sich proportional zum Blasendurchmesser verhält, weist diese Abnahme auf eine Verringerung der Blasengröße hin. Diese Tendenz ist noch deutlicher im Frequenzspektrumbereich zu erkennen. Mit der Erhöhung von  $F_s/F_p$  werden die Peaks kleiner und verschieben sich zu den höheren Frequenzen. Durch die Aufteilung des Gases zwischen dem Anströmboden und den Membranen nimmt die Primärgeschwindigkeit gegenüber der Konfiguration mit dem über den Boden eintretendem Gesamtstrom ab. Die Senkung von  $u_p$  führt im Bereich der blasenbildenden Wirbelschicht demnach zur Reduzierung des Blasendurchmessers. Das Frequenzspektrum ohne Sekundärgaseindüsung zeigt Peaks mit einer höheren Amplitude (max. 40 Pa) im Frequenzgebiet von 3 Hz. Bei der Aufteilung des Gesamtstromes im Verhältnis  $F_s/F_p = 1$  ist keine dominante Frequenz zu erkennen. Auch die Amplitude ist deutlich niedriger (max. 16 Pa). Da die Primärgeschwindigkeit nur halb so groß wie bei der Konfiguration ohne Aufteilung des Gases ( $3u_{mf}$ ) ist, werden die Blasen kleiner. Dieser Effekt wird auch dadurch bestätigt, da das Frequenzspektrum bei  $6u_{mf}$  (3 m/s im Apparat ohne Sekundärgas) das gleiche Verhalten hat. Der Effekt der Reduzierung von Blasengröße und -anteil wird vor allem durch die Änderung des am Reaktoreintritt zugeführten Gasstromes erzielt, während der Einfluss des Sekundärgasstroms nicht signifikant ist. Für das Verhältnis  $F_s/F_p = 2$  (mit Primärgasgeschwindigkeit  $4u_{mf}$ ) ist die gleiche Tendenz erkennbar: Es treten keine Peaks auf, die Fluidisierung ist homogen.

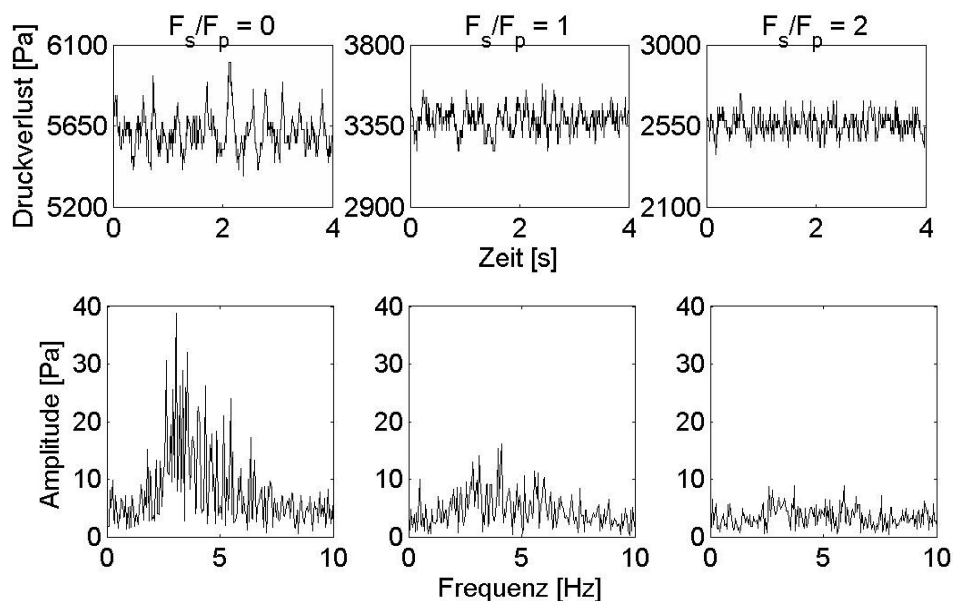


Bild 88: Variation des Zufuhrverhältnisses  $F_s/F_p$  ( $u_t = 0.2$  m/s,  $H_{mf} = 125$  mm,  $T = 550$  °C).

Bei der Auswertung der Standardabweichung ergibt sich eine abnehmende Tendenz mit Vergrößerung des  $F_s/F_p$ -Verhältnisse, die sich mit Erhöhung der totalen Fluidisationsgeschwindigkeit noch verstärkt. Die Ergebnisse sind bei der Reaktionsführung und beim Vergleich verschiedener Dosierungsstrategien von Bedeutung. Wenn die Reaktorkonfiguration mit Sekundärgaseindüsung dem Wirbelschichtreaktor mit co-feed-Dosierung bei einer gleichen Kon-

taktzeit gegenüber gestellt wird, sind im Bereich der blasenbildenden Wirbelschicht Blasengröße und -anteil bei der verteilten Dosierung kleiner. Das kann zu höheren Umsätzen führen.  
*Variation des Sekundärgasstromes*

Weiterhin wurde der Sekundärstrom bei jeweils konstantem Primärgasstrom für fünf verschiedene Primärgasgeschwindigkeiten variiert. Die  $F_s/F_p$ -Verhältnisse sind entsprechend 0, 1/1.5 und 1/1.2. Die in Bild 89 dargestellten Ergebnisse der ermittelten Zeitsignale der Differenzdruckschwingungen und der entsprechenden Frequenzspektren sind für eine Primärgasgeschwindigkeit von 0.3 m/s ( $6u_{mf}$ ) dargestellt. Das Signal der Differenzdruckschwingungen ändert über die Zeit nur sehr schwach seine Struktur und zeigt keine deutliche Verringerung oder Zunahme der Amplitude mit Erhöhung des Sekundärgasstromes von 0 auf 40 auf 70  $l_n/min$ . In beiden Konfigurationen – ohne und mit Sekundärgaszufuhr – haben die Peaks der Frequenzspektren ein ähnliches Profil und liegen im hohen Frequenzbereich (5Hz). Das deutet auf das Entstehen von vielen kleinen Blasen hin, die schnell durch die Schicht aufsteigen.

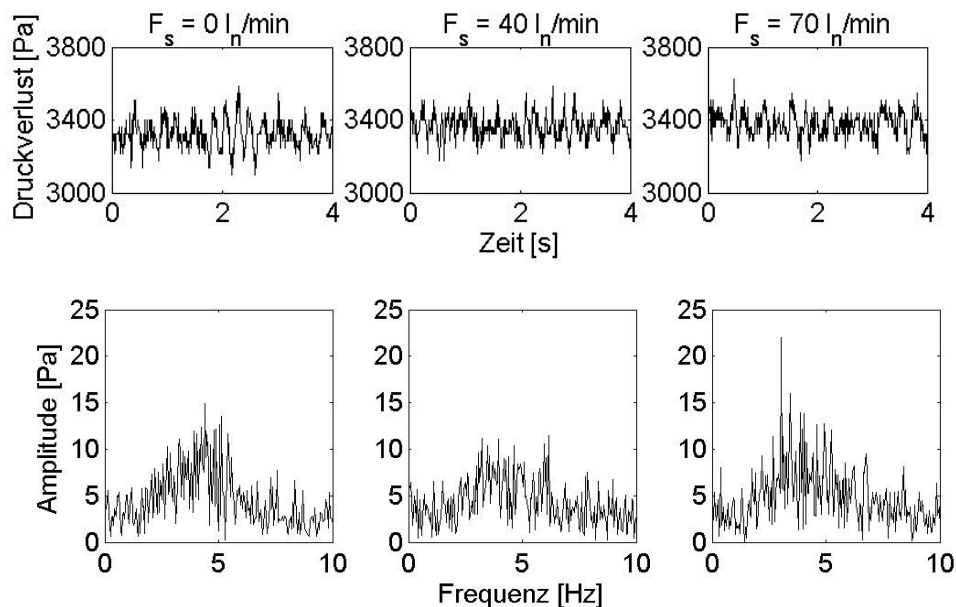


Bild 89: Variation des Sekundärgasstromes bei konstanter Primärgasgeschwindigkeit ( $u_p = 0.3$  m/s,  $H_{mf} = 125$  mm,  $T = 550$  °C).

Ein in [7] und [44] dargestellter Vergleich der Standardabweichung in Abhängigkeit verschiedener Primärgeschwindigkeiten zeigt, dass kein signifikanter Effekt im gemessenen Bereich ermittelt wurde. Im Gegensatz dazu würde eine Erhöhung des Primärgasdurchsatzes, wie in Bild 88 gezeigt wurde, zu einem Anstieg der Standardabweichung und damit der Blasengröße führen. Hier ist aber der Eintrittsgasstrom (Primärgasstrom) konstant und der Geschwindigkeitseffekt resultiert lediglich durch die Erhöhung des Gesamtgasstromes durch Änderung des Sekundärgasstromes. Wenn der Sekundärgasstrom ein gleichmäßiges Profil aufweist (relativ hoher Membrandruckverlust) steigt der Gesamtgasstrom über die Höhe linear an. Im unteren Teil der Schicht entstehen die Blasen durch den Boden und wachsen durch Koaleszenz während sie aufsteigen. Das dazukommende Sekundärgas kann auch zur Blasenbildung führen,

mit dem Unterschied, dass die Blasen sich entlang der Schichthöhe bilden und einen viel kürzeren Weg zum Koaleszieren und Wachsen haben. Zu erwarten ist einen Effekt erst bei viel höheren  $F_s/F_p$ -Verhältnissen, wenn der Volumenstrom nahe des Reaktoreintritts stark zunimmt und das Wachstum der Blasen begünstigt. Solche Messungen wurden in dieser Studie nicht durchgeführt, da die großen Gasströme durch die Membran zur Erhöhung des Druckes auf die Innenseite der Membranen führte, was Schwankungen im Massendurchsatzregler verursacht hat.

### *Variation der Primärgasgeschwindigkeit*

Bei der Untersuchung der Fluidisationsbereiche wurde das Wachstum der Blasengröße mit Erhöhung der Gasgeschwindigkeit demonstriert. In einer Vergleichsstudie wurde die Primärgasgeschwindigkeit variiert, indem ein konstanter Strom zusätzlich über die Membranen zugeführt wurde. Die Messungen erfolgten bei drei verschiedenen Sekundärströmen. Die Zeitsignale und die Frequenzspektren sind in Bild 90 dargestellt.

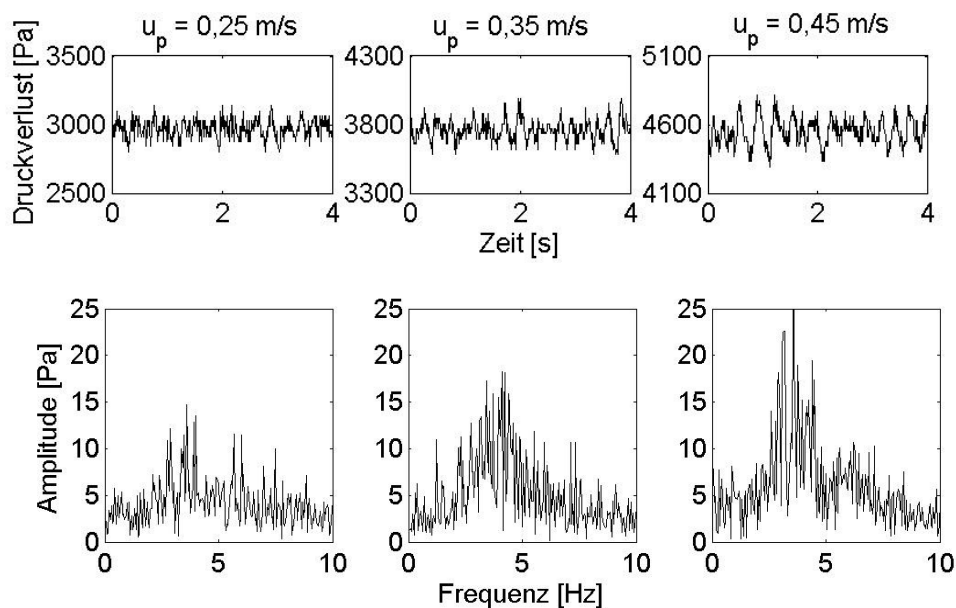


Bild 90: Variation der Primärgasgeschwindigkeit bei konstantem Sekundärstrom ( $F_s = 60$  l<sub>n</sub>/min,  $H_{mf} = 125$  mm,  $T = 550$  °C).

Ähnlich der Untersuchungen zur Charakterisierung der Fluidisationsbereiche nimmt die Amplitude mit Erhöhung der Primärgeschwindigkeit zu. Die ermittelte Abhängigkeit der Standardabweichung von der Primärgasgeschwindigkeit unterscheidet sich sehr wenig von der Tendenz in Bild 88. Mit Erhöhung der Sekundärgasströme ist nur ein geringer Anstieg aufgetreten. Damit bestätigt sich wiederum, dass hauptsächlich der Gasstrom durch den Anströmboden zum Blasenwachstum beiträgt.

### 6.3 Untersuchung der partiellen Oxidation von Ethan

#### *Experimentelle Untersuchungen in der Wirbelschicht*

##### *Versuchsanlage*

In Bild 91 ist die Wirbelschicht-Versuchsanlage schematisch dargestellt, an der die partielle Oxidation von Ethan (POE) unter Normaldruck durchgeführt wurde. Die Anlage besteht aus zwei Einrichtungen zur Gaseinspeisung über den Anströmboden (1) und über die Membranen (2), einem Reaktionsraum (3) mit vertikal positionierten Rohrmembranen (4), einem Zyklon (5) und einem Wäscher (6) am Reaktoraustritt zur Abscheidung von ausgetragenen Katalysatorpartikeln und einem Gaschromatographen (7) für die Analyse des Reaktionsgases. Die Reaktorelemente sind aus Edelstahl (CrAl 4742) mit einem Querschnitt von 100 x 100 mm und einer Gesamthöhe von 2.1 m gefertigt. Das Fluidisationsgas wird mittels eines Elektroheizers vorgeheizt und tritt in den Reaktionsraum über einen Sintermetallplatten-Anströmboden (Inconel, Fa. GKN Sinter Metals Filters). Der Anströmboden hat eine Dicke von 3 mm, einen mittleren Porendurchmesser von 20  $\mu\text{m}$  und eine Porosität von 42 %. Der Reaktionsraum verfügt über eine separate Begleitheizung, über die die Reaktorwände erhitzt werden. Um die Wärmeverluste zu verringern sind die Reaktorwände zusätzlich isoliert. Mit der Reaktorkonstruktion lassen sich unterschiedliche Dosierstrategien für die Edukte realisieren. Die Reaktandenströme (Luft und Ethan) können gemeinsam über den Anströmboden sowie getrennt über die Rohrmembranen dosiert werden.

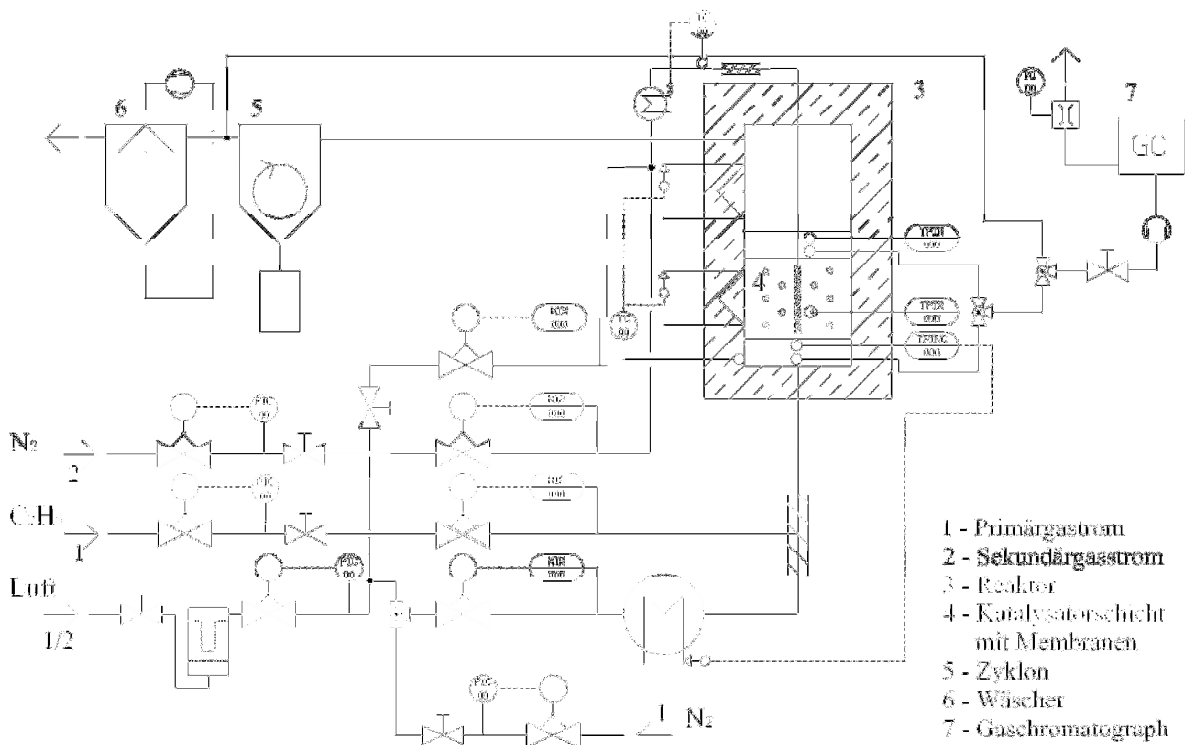


Bild 91: Schema der Wirbelschicht-Versuchsanlage zur Ethanoxidation.

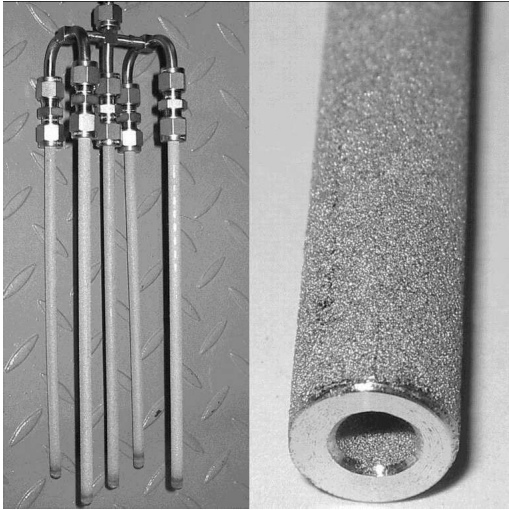


Bild 92: Foto der Rohrmembranen.

Für die Dosierung des Sekundärgases (Luft) wurden homogene poröse Rohrkörper aus Sintermetall Inconell der Fa. GKN Sinter Metals Filters verwendet. Das Membranrohr ist an einem Ende geschlossen und hat eine Länge von 165 mm. Die entsprechenden Innen- und Außendurchmesser sind 3 mm und 6 mm. Der mittlere Porendurchmesser beträgt  $8\ \mu\text{m}$  und erlaubt die Dosierung hoher Gasdurchsätze bei relativ niedrigem Druck auf der inneren Seite der Membran. Die Wahl von Metallkörper für die Gaseindüsung erfolgte aufgrund ihrer mechanischen Stabilität gegenüber den keramischen Membranen, die ebenso kommerziell verfügbar sind. Ein weiterer Vorteil ist die einfachere Ab-

dichtung des Membrankörpers bei hohen Temperaturen. Die Experimente wurden bis auf die Versuche in [7] und [44] mit Einsatz von vier Rohrmembranen durchgeführt. Die Membranen sind direkt oberhalb des Anströmbodens vertikal positioniert. Der über die Membranen zugeführte Gasstrom wird in Gegenstrom zum Fluidisationsgas eingespeist.

Für die experimentellen Untersuchungen der partiellen Oxidation von Ethan wurden  $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren vom Max-Planck-Institut in Magdeburg im Rahmen des Teilprojektes 1 der DFG-Forschergruppe 447 präpariert und zur Verfügung gestellt. Die benötigte Katalysatormenge (ca. 2 kg) wurde durch Imprägnierungsverfahren in 100-250 g Chargen präpariert. Die hohe Reproduzierbarkeit des Imprägnierungsverfahrens garantiert einen gleichbleibenden Dotierungsgrad des Trägermaterials in den einzelnen Chargen. Die porösen, kugelförmigen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägerpartikel wurden in Vanadylacetylacetonat-Lösung getränkt. Einzelheiten über den Präparationsprozess sind in [103] zu finden. Die Charakterisierung der Katalysatoren mittels AAS-Analyse (SpectrAA 250 plus, Varian) zeigte einen Metallgehalt von 1.4 Mass-% V. Die in der BET-Analyse (Nova 2200e, Quantachrome) ermittelte spezifische Oberfläche des  $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators betrug  $147\ \text{m}^2/\text{g}$  für die Partikel mit einem mittleren Sauterdurchmesser von 0.44  $\mu\text{m}$  und  $184\ \text{m}^2/\text{g}$  für die 1.8  $\mu\text{m}$  großen Partikeln [6], [7], [44].

Nachfolgend sollen nur die Ergebnisse mit den kleinen Partikeln vorgestellt werden, die durch eine geringere Diffusionslimitierung als die großen Partikel charakterisiert sind, jedoch qualitativ ähnliche Resultate geliefert haben [6], [7], [44]. Das detaillierte Versuchsprogramm ist aus Tabelle 9 zu entnehmen. Alle Experimente, bis auf die mit gezielter Variation der Temperatur, wurden bei einer konstanten Schichttemperatur von 590 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur besaß der Katalysator eine genügend hohe Aktivität, damit hohe Ethanumsätze erreicht werden konnten, während unerwünschte Gasphasen- und Wandreaktionen (signifikant erst über 630-650 °C) noch vernachlässigbar waren.

Tabelle 9: Versuchsprogramm zur Ethanoxidation in der Wirbelschicht.

Nr.	Temperatur	Volumenstrom am Reaktoreintritt			Volumenstrom durch die Membranen		Molenanteil der Edukte		Kontaktzeit	Gasstrom-Verhältnis
	[°C] T <sub>kat</sub>	[l <sub>n</sub> /min]			[l <sub>n</sub> /min]		[%]		[kg·s/m <sup>3</sup> ] W/F	[-] F <sub>s</sub> /F <sub>p</sub>
		N <sub>2</sub>	Luft	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	Luft	c(O <sub>2</sub> )	c(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )		
<i>Experimente im WSMR</i>										
1	590	16.0	-	0.3	17-12	1-6	variabel	1.00	1750	1.1
2	590	43.1-16.0	-	0.9-0.3	37-16.5	4-1.5	1.00	1.00	variabel	1.0
3	variabel	16.0	-	0.3	17.0	1.0	0.61	1.00	1750	1.1
4	variabel	16.0	-	0.3	12.0	6.0	3.66	1.00	1750	1.1
5	variabel	30.0	-	0.7	18.0	12	4.14	1.00	990	1.0
6	variabel	30.0	-	0.7	28.5	1.5	0.52	1.00	990	1.0
7	590	58.1-18.0	-	0.7	0-40.6	1.5	0.52	1.00	990	variabel
8	590	48.1-18	-	0.7	0-29.6	12.0	4.00	1.00	990	variabel
9	590	18.0-30.0	-	0.7	38.6-27.0	3.0	1.00	1.00	990	variabel
10	590	18.0-54.1	-	0.7	35.1-0	6.0	2.00	1.00	990	variabel
<i>Experimente im WSR</i>										
11	590	33.1-28	1.0-6.0	0.3	-	-	variabel	0.99	1750	-
12	590	32.6-80.1	1.5-4.0	0.3-0.9	-	-	1.00	1.00	variabel	-
13	variabel	33.1	1.0	0.3	-	-	0.61	0.99	1750	-
14	variabel	28.1	6.0	0.3	-	-	3.66	0.99	1750	-
15	variabel	58.1	1.5	0.7	-	-	0.52	1.00	990	-
16	variabel	48.1	12.0	0.7	-	-	4.14	1.00	990	-
<i>O<sub>2</sub>-Zufuhr im Primärstrom</i>										
17	590	40.0-38.0	1.0-4.0	0.4	-	-	0.5-2	1.0	1400	-
18	590	20.0	0.5-1.0	0.4	20	1.5-3	1-2	1.0	1400	1.0
19	590	20.0	1.0-2.0	0.4	20	1-2	1-2	1.0	1400	1.0
20	590	20.0	0.0	0.4	18-20	1-4	0.5-2	1.0	1400	1.0

Eine wichtige Einflussgröße bei der POE ist die lokale Eduktkonzentration. Aus diesem Grund galt im Versuchsprogramm besonderes Augenmerk der Sauerstoffkonzentration, die in einem Bereich zwischen 0.5 und 4 % bei einer Ethankonzentration von 1 Vol.-% untersucht wurde. Die Ethankonzentration wurde aus Sicherheitsgründen in einem engen Bereich unterhalb der unteren Explosionsgrenzen (UEG ca. 2 %, Minimale Sauerstoffkonzentration (MOC) 4 % bei 600 °C) zwischen 0.75 bis 1.75 Vol.-% für zwei verschiedene Sauerstoffkonzentrationen (1 und 2 Vol.-%) variiert. Die Eduktkonzentrationen beziehen sich auf den in den Reaktor zugeführten Gesamtvolumenstrom. Die gewünschte Sauerstoffkonzentration wurde im WSR durch Zugabe von Stickstoff als Ballastgas eingestellt und somit der Gesamtstrom konstant gehalten. Im WSMR wurde nur die Zusammensetzung des Sekundärgases verändert, damit das Sekundär- zu Primärstrom-Verhältnis unverändert bleibt. Bei den Versuchen mit Variation der Ethankonzentration wurde analog vorgegangen. Weiterhin wurde die Fluidisierungsgeschwindigkeit bei verschiedenen statischen Betthöhen zur Ermittlung des Einflusses der Schichtporosität (verursacht durch u.a. Veränderung des Blasenanteils) variiert. Während dieser Messungen wurde im WSMR eine Membranenkonstruktion verwendet, d.h., die Membranlänge wurde nicht geändert. Die Temperaturvariation wurde im Bereich von 540 °C bis 590 °C für O<sub>2</sub>-Überschuss und für stöchiometrische C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnisse durchgeführt. Um

die gewünschte Temperatur in der Schicht zu erreichen, wurden beide Feedströme vorgeheizt. Außerdem erfolgte eine zusätzliche Nachregelung der Begleitheizung. Im Rahmen dieser Parameterstudie wurde im WSMR auch der Einfluss der Aufteilung der Reaktandenströme auf die Reaktorleistung studiert. Durch Einstellen verschiedener Sekundär- zu Primärgasstrom-Verhältnisse konnten bei konstant zugeführtem Gesamtstrom und Eduktkonzentration sowohl die lokalen Eduktkonzentrationsprofile als auch das Verweilzeitverhalten im Reaktor wesentlich beeinflusst werden. Dieser Effekt wurde bei vier unterschiedlichen  $O_2$ -Konzentrationen bei einer Temperatur von  $590\text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Der Gesamtvolumenstrom wurde konstant gehalten, indem der  $N_2$ -Gasstrom im Sekundärgas stufenweise reduziert und die Differenz mit dem Primärgas zugeführt wurde. In einer separaten Versuchsreihe wurden Untersuchungen mit Aufteilung der Sauerstoffmenge zwischen Reaktoreingang und Membranen durchgeführt.

Die Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung unterscheidet sich für die beiden Betriebsweisen (WSR und WSMR) nicht wesentlich voneinander. Beim An- und Abfahren des Reaktors wurde die Wirbelschicht mit Luft fluidisiert. Nach Erreichen einer gewünschten konstanten Schichttemperatur wurde das Reaktandengemisch zugegeben. Ethan und Luft wurden mit Stickstoff verdünnt, um eine bestimmte Konzentration einzustellen. Die Ethaneinspeisung erfolgte durch eine nach dem Elektroheizer angebrachte Gasleitung, um dabei den Kontakt mit den Heizkörpern zu vermeiden. Im WSMR wurden nur Ethan und Stickstoff vorgemischt und durch den Anströmboden zugeführt, während sich das Oxidant (Luft oder Luft/ $N_2$ -Gemisch) entlang der Schicht verteilte. In einer separaten Versuchsreihe wurden Untersuchungen mit Aufteilung der Sauerstoff-Menge zwischen Reaktoreingang und Membranen durchgeführt. Die Messung der Gasproben erfolgte nach Erreichen des stationären Zustandes nach 20-60 min. Jeder Messpunkt wurde drei Mal wiederholt. Der Reaktor wurde auch hinsichtlich von Blindreaktionen mit Ethan getestet, indem die längsten Verweilzeiten und die größten (von den bei der Reaktionsuntersuchung verwendeten) Sauerstoffkonzentrationen eingestellt wurden. Mit katalytisch inerten Partikel ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) wurden Messungen bis zu einer Temperatur von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Der maximale Ethanumsatz betrug  $2\%$ . Daraus lässt sich schließen, dass homogene Reaktionen bzw. die katalytische Aktivität der metallischen Reaktorwand im untersuchten Temperaturbereich eine geringfügige Rolle spielen und vernachlässigt werden können. Die Temperaturverteilung im Katalysatorbett wurde sowohl im WSR als auch im WSMR unter Reaktionsbedingungen axial und radial gemessen. Die Temperaturunterschiede im Reaktionsraum lagen in beiden Reaktortypen bei 2 bis 3 K und zeugen von weitestgehend isothermen Bedingungen in der Katalysatorschicht.

Da es ein wesentliches Ziel des Projekts ist, das Prinzip der verteilten Dosierung im WSMR mit dem Festbett-Membranreaktor zu vergleichen, wurde eine experimentelle Studie am für beide Reaktorkonzepte gleichen  $VO_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit den Durchmesser  $d_{p,32} = 1.8\text{ mm}$  durchgeführt. Somit konnten ähnliche Bereiche realisiert werden, was vor allem die Kontaktzeit der Reaktoren betrifft. Die erzielte Ethylen-Produktivität wird mit Variation der Tem-

peratur für zwei Bereiche – O<sub>2</sub>-Unterschuss- und O<sub>2</sub>-Überschuss-Konditionen – bei dem gleichen Umsatz gegenübergestellt.

### Versuchsergebnisse zum Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Um den Einfluss der örtlichen Reaktantenverteilung in Wirbelschichtreaktoren zu untersuchen, wurde die Sauerstoffkonzentration in beiden Reaktorkonfigurationen (WSR und WSMR) in einem Bereich von 0.6 bis 3.7 Vol.-% variiert (Experiment 1 und 11), während die Ethankonzentration konstant gehalten wurde (1 Vol.-%). Die Untersuchungen erfolgten bei einer Temperatur von 590 °C und einer Kontaktzeit von zirka 1750 kg·s/m<sup>3</sup>. Für die Erhöhung der O<sub>2</sub>-Konzentration im WSR (Experiment 11) wurde N<sub>2</sub> bei gleichbleibendem Gesamtstrom stufenweise durch Luft ersetzt. Im WSMR (Experiment 1) wurde nur die Zusammensetzung des Sekundärgases variiert, um das Sekundär- zu Primärgasstrom Verhältnis konstant zu halten. Der Ethanumsatz sowie die Ethylenselektivität und -ausbeute aus diesen Untersuchungen sind in Bild 93 dargestellt.

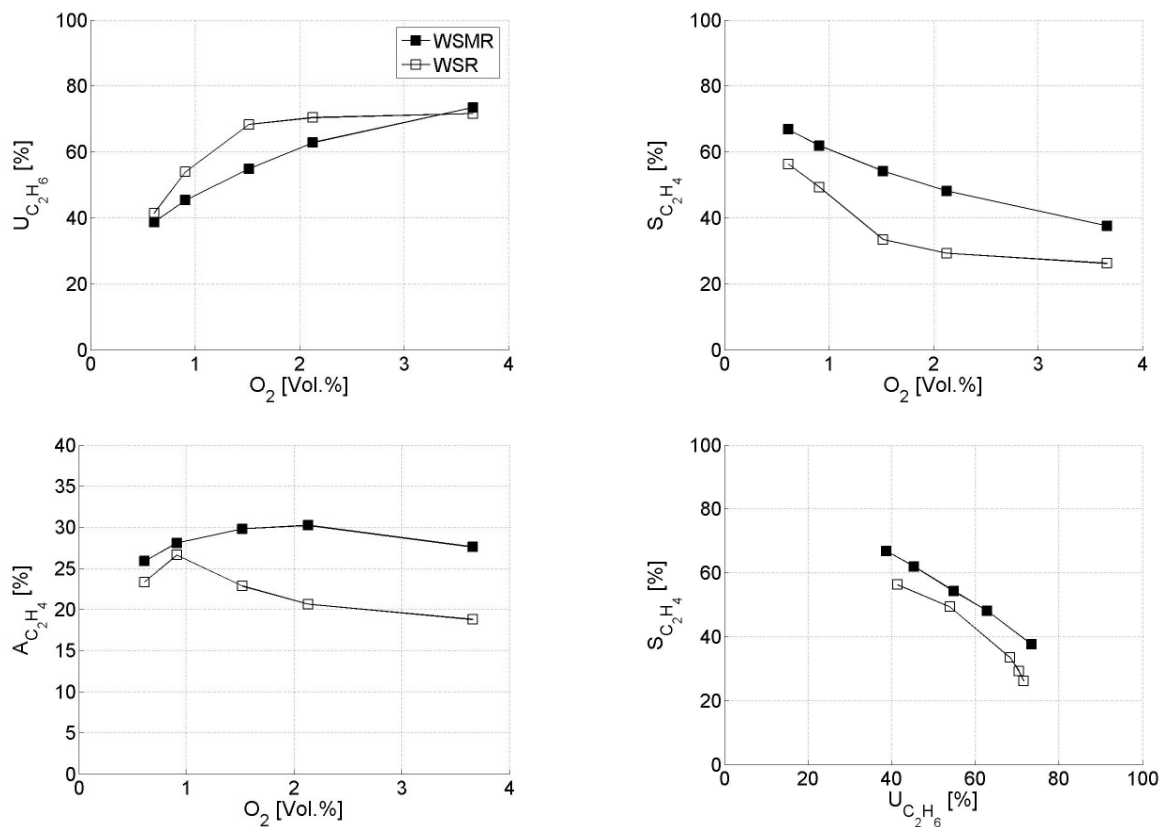


Bild 93: Variation der Sauerstoffkonzentration (Exp. 1 und 11), Temperatur 590 °C,  $F_s/F_p = 1/1$ .

Im WSR sind zwei O<sub>2</sub>-Konzentrationsbereiche zu unterscheiden. Im ersten, sauerstoffarmen Bereich zwischen 0.6 bis 1.5 Vol.-%, ist eine ausgeprägte Umsatzabhängigkeit festzustellen. Eine kleine Erhöhung der O<sub>2</sub>-Konzentration führt zu einer signifikanten Umsatzsteigerung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in der Nähe des stöchiometrischen Verhältnisses der oxydativen Dehydrierung von Ethan stark Sauerstofflimitiert. Oberhalb von 1.5 Vol.-%, im Sauer-



stoffüberschussbereich, ist der Einfluss der  $O_2$ -Konzentration wesentlich geringer. Im Gegensatz zum WSR wird im untersuchten Bereich im WSMR kein Umsatzmaximum erreicht. Es ist weiterhin interessant, dass über einen weiten Bereich die Umsatzwerte im WSMR niedriger als im WSR liegen. Um möglichst hohe Umsätze zu erzielen, sollte bei der verteilten Dosierung eine höhere Sauerstoffkonzentration bzw. ein höheres  $O_2/C_2H_6$ -Verhältnis als im WSR eingestellt werden. Bezüglich der Ethylenselektivität weisen beide Reaktoren die gleichen Tendenzen auf. Im Sauerstoffunterschuss wird als Hauptprodukt Ethylen gebildet. Die Erhöhung der  $O_2$ -Konzentration fördert die Folgeoxidation zu Kohlenoxiden, die Ethylenselektivität nimmt ab. Oberhalb von 1.5 Vol.-%  $O_2$  wurden im WSR nahezu konstante Selektivitätswerte beobachtet. Eine Überlegenheit des WSMR Konzeptes zeichnet sich gegenüber dem WSR ab, wird aber erst beim Blick auf die erzielten Ethylenausbeuten deutlich. In beiden Reaktorkonfigurationen geht die Ethylenausbeute durch ein Maximum. Im WSR kommt es bei 1 Vol.-%  $O_2$  zu einer Spitze im Kurvenverlauf, während der WSMR zeigt sich mit einem breiten Maximum zwischen 1.5 und 2.5 Vol.-%  $O_2$  weniger sensitiv auf die Sauerstoffkonzentration. Unter  $O_2$ -Unterschuss-Bedingungen liegt die Ethylenausbeute im WSMR gerade noch oberhalb der im WSR. Die Differenz in den Ausbeuten nimmt aber mit der  $O_2$ -Konzentration schnell zu. Die zirka 9 % höheren Ethylenausbeuten im WSMR demonstrieren eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit dieses Dosierkonzeptes. Vergleicht man beide Reaktoren in einem Selektivitäts-Umsatz-Diagramm, sieht man, dass der WSMR durchschnittlich 7-8 % Selektivitätsvorteil bei identischen Umsatzwerten gegenüber der konventionellen Reaktorkonfiguration besitzt. In diesem Parameterbereich ist deshalb die verteilte der co-feed Dosierung vorzuziehen.

#### *Versuchsergebnisse zum Einfluss der Temperatur*

*Sauerstoffunterschuss-Konditionen:* Die Untersuchung des Temperatureinflusses erfolgte im Bereich von 540 °C bis 590 °C, sowohl im sauerstoffarmen Gebiet als auch bei Sauerstoffüberschuss. Die Experimente wurden bei zwei mittleren Kontaktzeiten – 1750 und 990  $kg \cdot s/m^3$  durchgeführt. An dieser Stelle werden Ergebnisse jedoch nur bei der längeren Verweilzeit diskutiert, denn die daraus ergebenden Folgerungen sind auch in dem anderen Fall zutreffend. Bei Sauerstoffunterschuss ( $c(C_2H_6) = 1.0$  Vol.-% und  $c(O_2) = 0.6$  Vol.-%) wurden die Vergleichsmessungen in den Experimenten 3 und 13 durchgeführt. Bild 94 gibt einen Überblick über die Änderung des Ethanumsatzes sowie der Selektivität und Ausbeute von Ethylen für beide Reaktorkonfigurationen.

Für die co-feed-Dosierung (WSR) ist der Anstieg des Ethanumsatzes sehr schwach, da der Sauerstoff aufgrund der langen Verweilzeit noch bei 540 °C fast vollständig (bis zu 90 % Sauerstoffumsatz) verbraucht wurde. Der Umsatz ist dementsprechend durch die Sauerstoffkonzentration limitiert und bleibt mit der Temperatur nahezu konstant. Im Gegensatz dazu liegen die Anfangswerte des Umsatzes im WSMR bei der Temperatur von 540 °C zirka 10 % niedriger im Vergleich zum WSR und nehmen mit der Erhöhung der Temperatur bis zum Erreichen

des Umsatzniveaus des WSR (bei 39 %) zu. Hier ist die lokale Sauerstoffkonzentration durch die verteilte Dosierung im starken Unterschuss, und trotz der langen Kontaktzeiten wird im WSMR ein niedrigerer Ethanumsatz als im WSR erzielt. Da die  $O_2$ -Konzentration sehr niedrig ist, wird die Ethylenselektivität sehr schwach beeinflusst. Im WSMR nimmt sie von 72 % auf 68 % leicht ab und im WSR bleibt sie wie der Umsatz nahezu unverändert. Die Verbesserung der Ethylenselektivität durch die verteilte Reaktandendosierung im WSMR gegenüber der co-feed-Dosierung ist im gesamten Temperaturbereich signifikant. Zwar tritt ein schwach ausgeprägtes sinkendes Profil mit steigender Temperatur auf, sie liegt aber deutlich höher (bis 15 %) als die Selektivität im WSR. Eine Differenz in der Ethylenausbeute tritt zwischen den Reaktoren erst bei höheren Temperaturen auf. Trotz des Umsatzrückgangs im WSMR führt die höhere Selektivität zur Ausbeutesteigerung gegenüber dem WSR, deren maximaler Wert hier 26 % beträgt. Die schwache Wirkung der Temperatur in diesem Konzentrationsbereich ist auch im Umsatz-Selektivitäts-Diagramm zu sehen. Es umfasst einen sehr schmalen Bereich, wo die relativ konstanten Werte im WSR niedriger als die im WSMR sind.

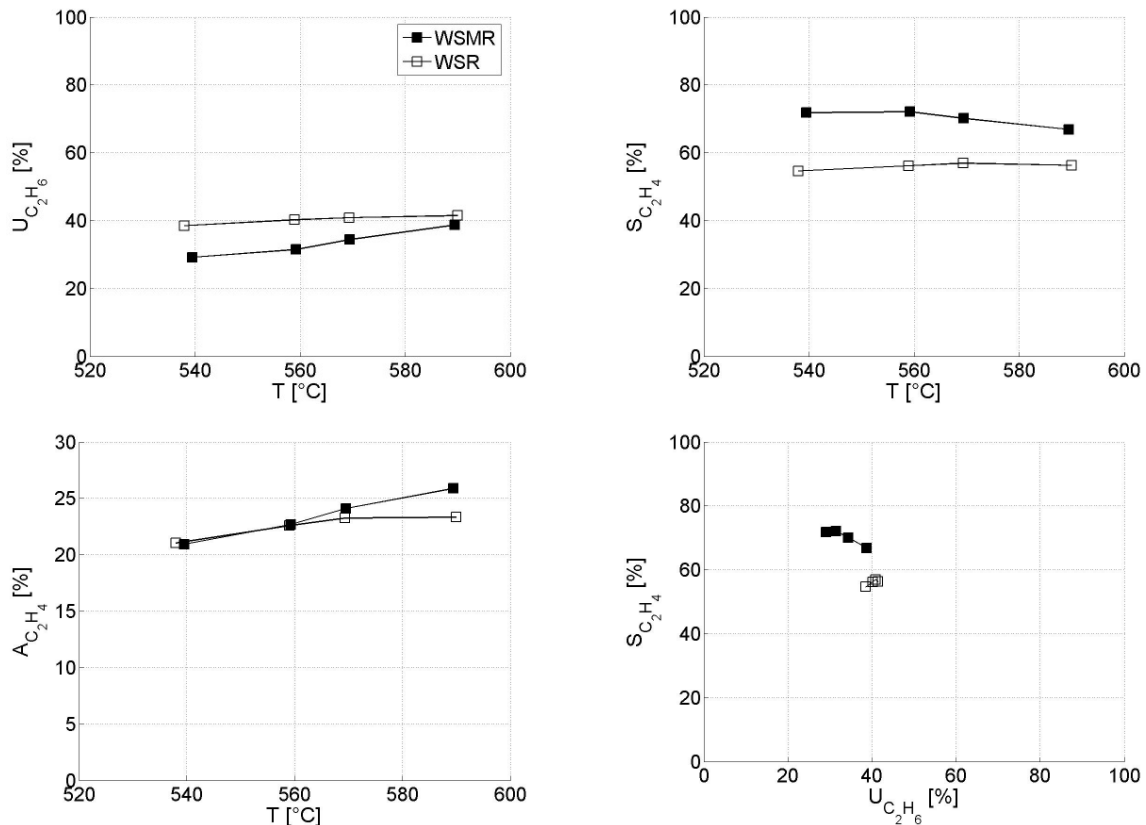


Bild 94: Variation der Temperatur bei Sauerstoffunterschuss (Exp. 3 und 13).

*Sauerstoffüberschuss-Konditionen:* Weiterhin wurden beide Reaktorkonzepte in dem oben genannten Temperaturbereich unter  $O_2$ -Überschuss-Bedingungen einem Vergleich unterzogen (Experiment 4 und 14). Die Ethan- und die Sauerstoffkonzentration betragen in diesen Experimenten 1.0 Vol.-% bzw. 3.7 Vol.-%. Die in Bild 95 dargestellten Ergebnisse zeigen im Gegensatz zum Bereich des  $O_2$ -Unterschusses eine deutliche Änderung der Reaktorleistung mit der Temperatur.

Unter sauerstoffreichen Bedingungen stieg so der Umsatz im WSR von 49 auf 72 % um 23 % während im WSMR ein Anstieg von 55 auf 74 % festgestellt werden konnte. Der niedrigere Umsatz im WSR kann unterschiedliche Gründe haben. Eine mögliche Ursache wäre die etwas niedrigere mittlere Verweilzeit der Ethanmoleküle im WSR [104], [161], [202], die jedoch bei diesen hohen Kontaktzeiten eher eine untergeordnete Rolle spielt. Wahrscheinlicher ist es, dass der Umsatz im WSR wegen der größeren Rückvermischung und des höheren Bypass-Anteils die Werte aus dem WSMR nicht erreichen kann, denn der größere Primärgasstrom in der Schicht begünstigt die Bildung größerer Blasen. Diese führt zu einem höheren Bypass sowie zu einem geringeren Stoffaustausch zwischen Suspensions- und Blasenphase und so zu einem niedrigeren Ethanumsatz im WSR. Der Unterschied im Ethanumsatz nimmt mit der Erhöhung der Temperatur zwischen den Reaktoren ab, denn wegen der niedrigeren mittleren Sauerstoffkonzentration im WSMR fällt auch der Umsatzanstieg weniger stark aus. Die Ethylenselektivität sinkt erwartungsgemäss mit der Erhöhung der Schichttemperatur in beiden Reaktoren, denn bei hohen Sauerstoffkonzentrationen werden auch die Folgereaktionen durch die Erhöhung der Temperatur begünstigt und dadurch Ethylen zu Kohlenoxiden umgesetzt. Aufgrund des hohen Umsatzes im WSMR sind die erzielten Ethylenselektivitäten rund 20 % niedriger als mit 0.6 Vol.-% Sauerstoff im Feed. Im WSR ist auch ein Selektivitätsrückgang zu verzeichnen, der aber nur zirka 10 % beträgt. Trotz des starken Rückganges konnten also im WSMR 10 % höhere Ethylenselektivitäten als im WSR erreicht werden.

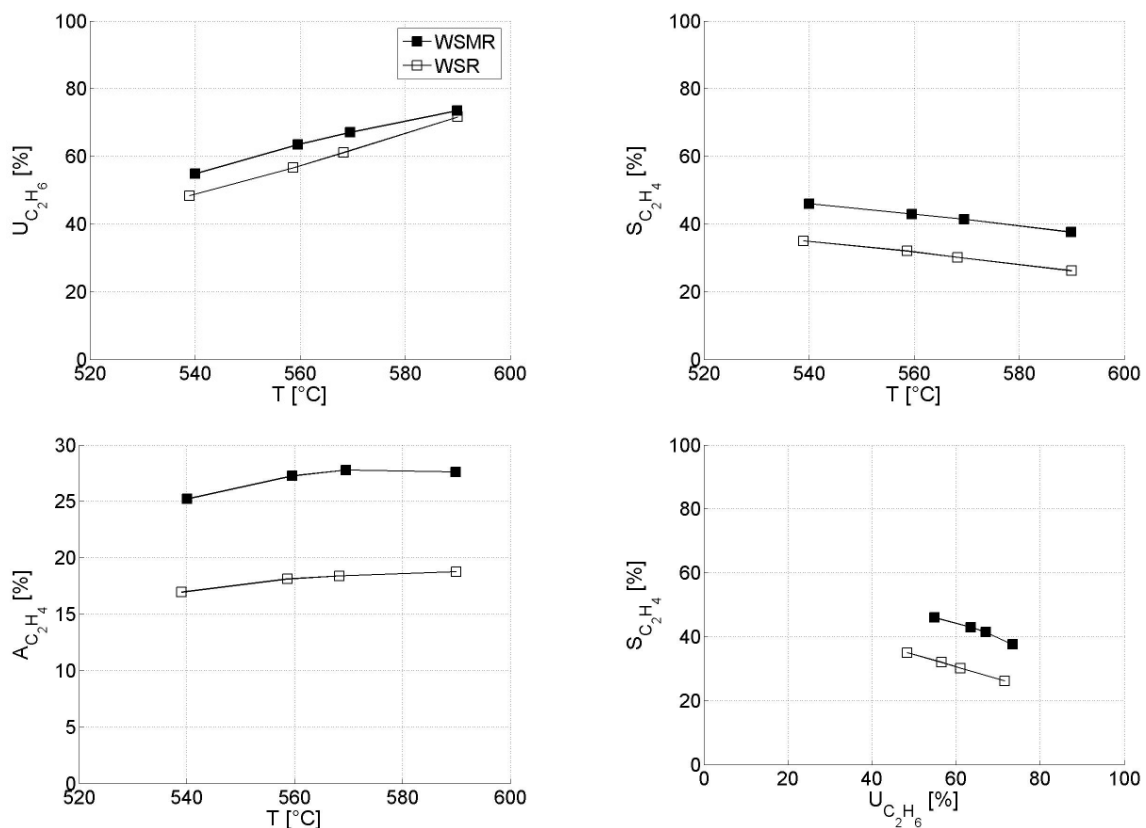


Bild 95: Variation der Temperatur bei Sauerstoffüberschuss (Exp. 3 und 13).

Mit Verteilung des Sauerstoffs über der Betthöhe, werden niedrigere lokale  $O_2$ -Konzentrationen erzielt und so die Totaloxidation effektiv unterdrückt. Weiterhin ist eine niedrigere Rückvermischung im WSMR günstig für die Ethylenselektivität. Die deutliche Umsatzsteigerung im WSMR hat auch positiven Einfluss auf die Ethylenausbeute. Im Vergleich zum vorherigen Fall konnte sie vor allem bei niedrigeren Temperaturen gesteigert werden. Das optimale  $O_2/C_2H_6$ -Verhältnis für die Reaktion liegt aber bei etwas niedrigeren Werten (vergleiche mit Bild 93). Trotzdem ist der WSMR mit 27.8 % maximaler Ausbeute dem WSR (18.9 %) auch bei diesen Betriebsbedingungen deutlich überlegen. Das Selektivitäts-Umsatz Diagramm zeigt auch in diesem Bereich zirka 9 % Selektivitätsvorteil bei identischen Umsätzen im WSMR. Interessant ist, dass unter diesen Bedingungen nicht nur die Selektivität, sondern auch der Umsatz im WSMR gegenüber dem WSR gesteigert werden konnte.

#### *Versuchsergebnisse zum Einfluss der Gasgeschwindigkeit*

Wichtig für eine effektive Reaktionsführung in Wirbelschichtreaktoren ist die Fluidodynamik, da die Partikeleigenschaften, die Betthöhe, das Fluidisationsmedium und die Fluidisationsgeschwindigkeit eine komplexe Wirkung auf das Gesamtsystem haben. Der Einfluss der Fluidisationsgeschwindigkeit wurde in den Experimenten 2 und 12 für beide Dosierstrategien untersucht. Der Bereich liegt zwischen  $4u_{mf}$  und  $10u_{mf}$  ( $u_{mf,500\text{ }^\circ\text{C}} = 0.05\text{ m/s}$ ). Die Gasgeschwindigkeiten beziehen sich dabei auf den Gesamtvolumenstrom. Um die anderen Parameter möglichst wenig zu beeinflussen, wurde das Primär- zu Sekundärgasstrom-Verhältnis konstant gehalten. Die Experimente sind mit zwei unterschiedlichen Schichtmassen (mit entsprechender Schichthöhe  $H_{mf} = 110\text{ mm}$  und  $125\text{ mm}$ ) ausgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Studie illustriert Bild 96.

Die Tendenzen sind in Übereinstimmung mit dem Schrifttum auf dem Gebiet der blasenbildenden Wirbelschichten und mit den in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten fluiddynamischen Untersuchungen [114], [117]. Die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit führt zu einem Umsatzrückgang in beiden Reaktoren, der im WSMR aber weniger ausgeprägt ist. Da mit zunehmender Gasgeschwindigkeit der Blasenphasenanteil ansteigt, hat sie nicht nur auf die Verweilzeit der Reaktanden sondern auch auf den Stofftransport und so auf die Reaktorleistung einen Einfluss. Dies ist bezüglich des Umsatzes im WSR deutlich signifikanter, was auf ein schnelles Blasenwachstum hindeutet. Da mit der Erhöhung der Fluidisationsgeschwindigkeit größere Blasen entstehen, wird der Stoffaustausch zwischen der Blasen- und der Suspensionsphase gehemmt. Überdies strömt ein größerer Anteil von dem in die Schicht zugeführten Ethan in die Blasen und hat somit kein Kontakt mit der Katalysatoroberfläche. Die Umsatzabnahme im WSR liegt in dem untersuchten Bereich bei 14 %, während dieser Unterschied im WSMR nur 6 % beträgt. Der Verlauf im WSMR ist schwächer ausgeprägt, da der Primärgasstrom 50 % kleiner als im WSR ist. Dies führt zu einem niedrigeren Blasenanteil im Vergleich zur co-feed-Dosierung [36]. Trotzdem liegen die Umsätze im WSR höher, was vor allem auf die niedrige lokale Sauerstoffkonzentration im WSMR zurückzuführen ist (Bild 93). Die Selektivität ist weitestgehend konstant im untersuchten Bereich. Aufgrund der niedrigen Sauer-

stoffkonzentration ist der Effekt der Kontaktzeit auf die Ethylenselektivität in diesem Fall schwach. Die signifikant höheren Werte im WSMR resultieren, trotz niedrigerer Ethanumsätze, in zirka 4 % höheren Ausbeuten.

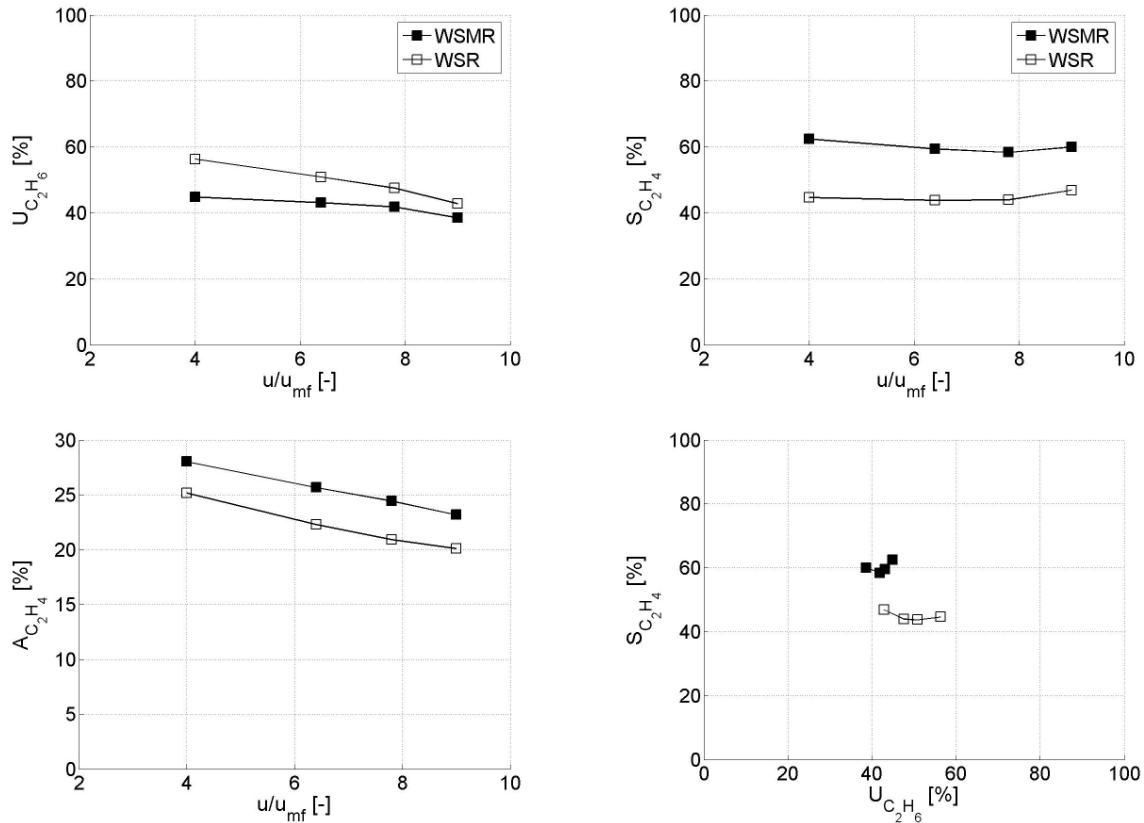


Bild 96: Variation der Gasgeschwindigkeit (Exp. 2 und 12).

### Versuchsergebnisse zum Einfluss des Sekundär- zu Primärgasstrom-Verhältnisses

Die bisher durchgeführten Experimente zeigten, dass sich bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen im WSMR zwar eine Verbesserung der Ethylenselektivität erreichen lässt, gleichzeitig muss aber auch hier mit Umsatzrückgang gerechnet werden. In zahlreichen früheren Arbeiten wurde darauf aufmerksam gemacht, dass durch die verteilte Sauerstoffdosierung ein zu hohes Kohlenwasserstoff-zu Sauerstoff-Verhältnis nahe des Reaktoreingangs auftreten kann. Dies kann u.U. zu Katalysatordeaktivierung, Verkokung und weiteren unerwünschten Nebenreaktionen führen. Man kann diesen Effekten durch die Zudosierung von kleineren Sauerstoffmengen im Primärgasstrom oder durch Erhöhung des Sekundär- zu Primärgasstrom-Verhältnisses entgegenwirken. In diesem Abschnitt wird Letzteres untersucht. Auf theoretischem Wege lässt sich leicht zeigen, dass mit Erhöhung des Sekundärgasanteiles ein schnellerer Anstieg der lokalen Sauerstoffkonzentration am Reaktoreintritt und dadurch eine höhere mittlere Konzentration in dem ganzen Bett erreicht werden kann. In einer Wirbelschicht treten zusätzlich auch Dispersionseffekte auf, die diese Profile entschärfen bzw. verändern und selbst von der Bettstruktur, Fluidisationsgeschwindigkeit, Betthöhe u.a. abhängen. Bei den hier vorgestellten Ergebnissen aus den Experimenten 7, 8, 9 und 10 konnten Konzentrations-

profile im Reaktionsraum konstruktionsbedingt nicht gemessen werden. Zum Vergleich werden deshalb nur die integralen Leistungsgrößen herangezogen. Die in Bild 97 dargestellten Ergebnisse zeigen die Tendenzen in Abhängigkeit des Sekundärgasanteils mit Änderung der  $O_2$ -Konzentration in einem Bereich von 0.5 bis 4 %.

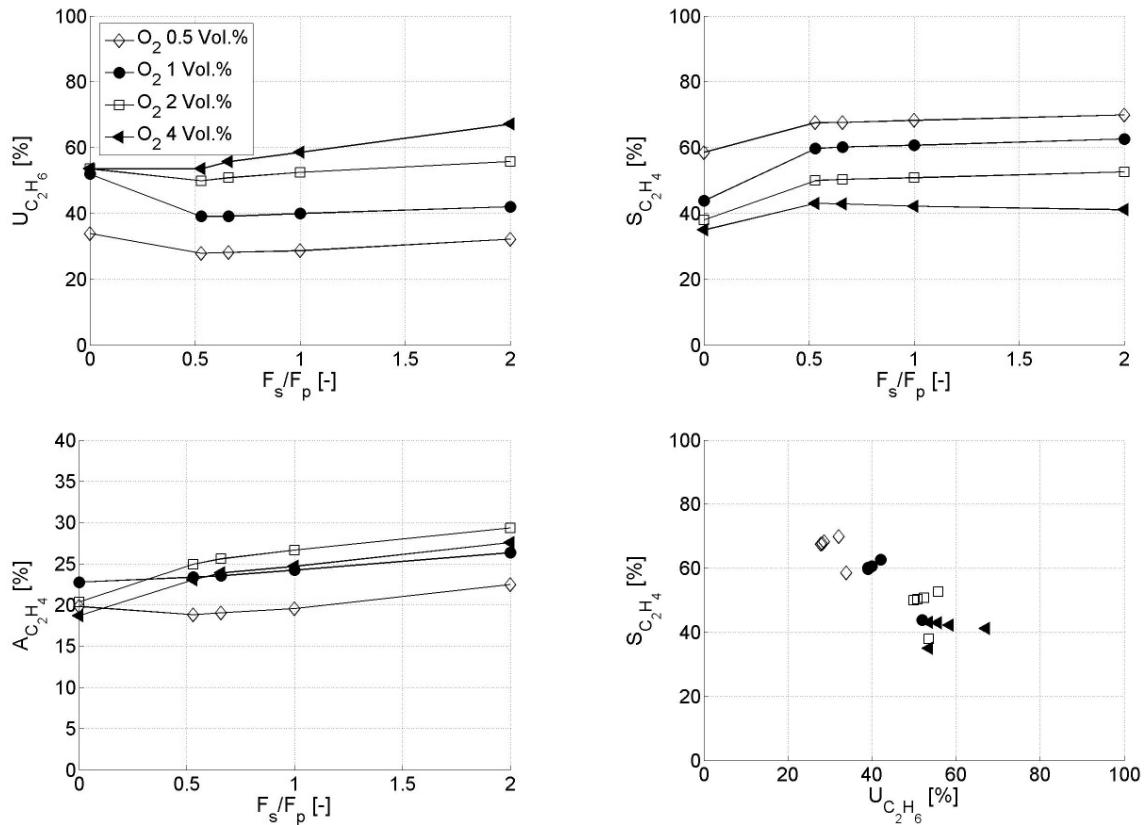


Bild 97: Variation des Zufuhrverhältnisses  $F_s/F_p$  (Exp. 7, 8, 9 und 10).

Zum Vergleich sind im gleichem Diagramm auch die zugehörigen WSR-Ergebnisse bei  $F_s/F_p = 0$  gezeigt. Der Umsatz zeigt mit Erhöhung der Feedkonzentration den erwarteten typischen Anstiegstrend für alle Zufuhrverhältnisse. Abhängig von der Sauerstoffkonzentration können zwei Bereiche unterschieden werden. Bei Sauerstoffüberschuss (2 und 4 %) steigt der Umsatz mit Erhöhung des Sekundärgasanteils. Der WSR zeigt hier die niedrigsten Umsätze (53 %), der WSMR mit einem 2/1-Verhältnis die höchsten Umsätze (56 % bzw. 67 %). Im Bereich stöchiometrischer Konzentrationen ist der Umsatz dagegen bei der co-feed-Dosierung am höchsten. Im WSMR tritt ein signifikanter Umsatzrückgang auf. Dieser lässt sich durch Erhöhung des Sekundärgasstromes reduzieren, bleibt aber trotzdem auch bei einem 2/1-Verhältnis auf einem niedrigeren Niveau als im WSR. Dieses Diagramm zeigt noch einmal deutlich, wie stark der Umsatz von der lokalen Eduktkonzentration abhängt bzw. sich dadurch auch beeinflussen lässt (siehe Kapitel zum Einfluss der Sauerstoffkonzentration). Bei Ethylenselektivitäten sind, wie in den vorherigen Abschnitten bei höheren Kontaktzeiten, Vorteile durch die verteilte Reaktandendosierung festzustellen. Besonders ausgeprägt ist die Selektivitätssteigerung mit Erhöhung des Membranstromes im Bereich stöchiometrischer Eduktkonzentrationen (70 % S bei 0.5 %  $O_2$ ). Interessant dabei ist, dass hier gleichzeitig ein leichter Umsatzanstieg

erzielt werden konnte. Bei 2 und 4 % Sauerstoffkonzentration zeigt sich ein größerer Primärgasstrom als vorteilhaft (2/1-Verhältnis). Mit Erhöhung der mittleren  $O_2$ -Konzentration (durch den höheren Sekundärgasanteil) steigt der Umsatz im WSMR stark an, was jedoch eine leichte Abnahme der Ethylenselektivität von 2 % nach sich zieht. Das Maximum in der Ethylenausbeute verschiebt sich von 1 % im WSR in Richtung höherer Sauerstoffkonzentration (ca. 2 %) im WSMR. Eine hohes Sekundär- zu Primärgasstrom-Verhältnis scheint für die ODH Reaktion besonders günstig zu sein. Im WSMR lassen sich bei gleichem Gesamtstrom allein durch gezielte Einstellung des Membrangasstromes 6-9 % höhere Ethylenausbeuten als in dem konventionellen Reaktor erreichen.

#### *Versuchsergebnisse zur verteilten Eduktdosierung mit $O_2$ -Zufuhr im Primärgasstrom*

Die vorherigen Parameterstudien zeigten in einem breiten Betriebsbereich eine signifikante Verbesserung der Ethylenselektivität und -ausbeute im WSMR gegenüber dem Wirbelschichtreaktor mit co-feed-Dosierung. Dennoch wurden im Sauerstoff-Unterschussbereich niedrigere Umsätze im WSMR gemessen. Es wurde auch gezeigt, dass sich diese durch Erhöhung des Sekundärgasanteils bei sonst identischen Feedparametern steigern lassen. Eine andere Alternative ist es, einen Teil der  $O_2$ -Menge am Reaktoreintritt zuzuführen. Um diese kombinierte Dosierstrategie zusätzlich zu untersuchen, wurde in den Experimenten 17, 18, 19 und 20 die im Primärgasstrom zugeführte Sauerstoffmenge bei  $O_2$ -Konzentrationen zwischen 1 % und 2 % variiert. Neben den zwei bis jetzt studierten Dosiervarianten, WSMR (bei  $x(O_{2,p}) = 0$ ) und WSR (bei  $x(O_{2,p}) = 1$ ) werden hier zwei Konfigurationen mit einem Sauerstoff-Verteilungsverhältnis von 1/3 und 1/1 zwischen Primär- und Membrangasstrom betrachtet. Bei allen vier Dosierstrategien ist die gleiche  $O_2$ -Konzentration (bezogen auf den Gesamtstrom) eingestellt worden. Das Sekundär- zu Primärgasstrom-Verhältnis wurde mit 1/1 festgelegt. Ein Vergleich der Ergebnisse ist in Bild 98 gegeben.

Das Umsatz-Diagramm zeigt die niedrigsten Werte für den Fall ohne Sauerstoff im Primärgasstrom. Unterhalb 1.5 Vol.-% Sauerstoffkonzentration bewirkt die Verringerung der Sauerstoffkonzentration im Primärgasstrom eine Umsatzabnahme. Erhöht man die Sauerstoffkonzentration im Feed zeigt die kombinierte Dosierstrategie eine signifikante Steigerung des Umsatzes gegenüber dem WSMR (bei  $x(O_{2,p}) = 0$ ). Dabei werden die höchsten Werte in der Konfiguration, wo die Hälfte der Sauerstoffmenge durch den Anströmboden zugeführt wird (72 %), erzielt. In diesem Fall wird gerade so viel Sauerstoff über die Membranen dosiert, dass die Verdünnung des Gasgemisches kompensiert wird. In Abwesenheit von chemischen Reaktionen würde sich dadurch also ein konstantes Dosierprofil über der Betthöhe ergeben, wie es beim WSR der Fall ist. Dennoch ist der Umsatz bei 2 %  $O_2$  durch die Verteilung der Ströme 8 % höher als im WSR, was vor allem auf eine längere Kontaktzeit und eine niedrigere Rückvermischung zurückzuführen ist. Die höchsten Ethylenselektivitäten wurden auch in diesen Experimenten im WSMR beobachtet. Durch die Zugabe von  $O_2$  am Eintritt, nimmt die lokale  $O_2$ -Konzentration zu. Diese bewirkt eine Umsatzsteigerung und damit eine Abnahme der Selektivität des Zwischenproduktes Ethylen. Trotzdem sind die erzielten Selektivitätswerte zirka

10 % höher als im WSR. In Anbetracht der gemessenen Ausbeuten und der bei identischen Umsätzen erreichbaren Ethylenselektivitäten lässt sich feststellen, dass im untersuchten Parameterbereich die kombinierte Dosierstrategie – zumindest was die Reaktorleistung angeht – keine wesentlichen Vorteile gegenüber dem WSMR (bei  $x(\text{O}_{2,p}) = 0$ ) besitzt. Diese Konzepte könnten aber eingesetzt werden, um einer bei niedriger Sauerstoffkonzentration eventuell auftretenden Katalysatorverkokung entgegenzuwirken.

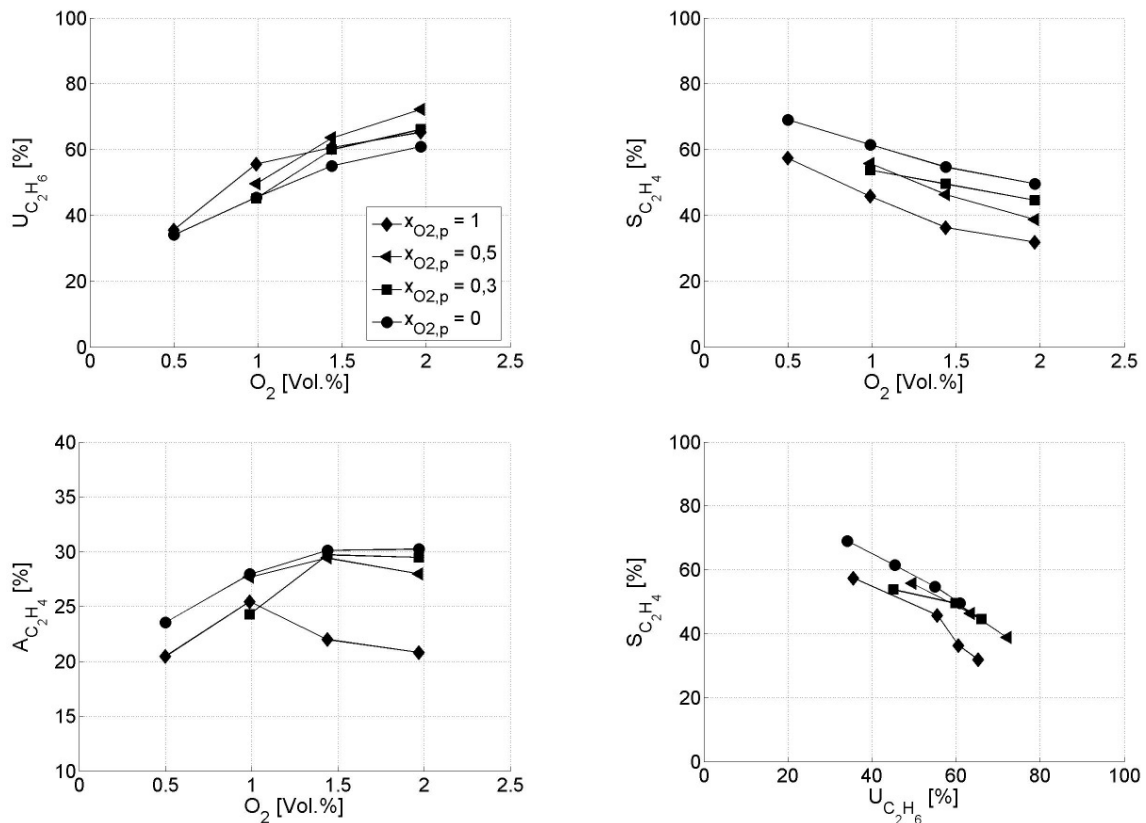


Bild 98: Variation der Sauerstoffverhältnisse (Exp. 17, 18, 19 und 20).

### Vergleich zwischen Festbettreaktor und Wirbelschicht-Membranreaktor

Wesentliche Zielstellung im Rahmen dieses Projektes ist die vergleichende Bewertung der Leistungsfähigkeit des Wirbelschicht-Membranreaktors mit dem im Rahmen der DFG-Forschergruppe untersuchten Festbett-Membranreaktor (PBMR - „Packed Bed Membrane Reactor“). Es wurde der gleiche partikuläre  $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit einem Durchmesser von 1.8 mm verwendet [6]. Es konnten annähernd gleiche Kontaktzeiten und Temperaturen in beiden Reaktoren realisiert werden. Die Parameter sind in Tabelle 10 dargestellt.

Dadurch, dass jeder Reaktor gewisse Limitierungen aufweist, beschränkte sich der Vergleich nur auf bestimmte Kriterien. Für die Bewertung des Potentials der Reaktoren wurden zwei Prozessparameter ausgewählt – Sauerstoffkonzentration und Temperatur. Um signifikante Effekte infolge der Kontaktzeitunterschiede auszuschließen, wurden die Ethylenselektivität und -ausbeute der Reaktoren bei gleichem Umsatz verglichen. Neben den Membranreaktor-



Konzepten sind auch Ergebnisse bezüglich der co-feed-Konfigurationen des Festbett- (FBR - „Fixed Bed Reactor“) und des Wirbelschichtreaktors (WSR) dargestellt. In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse der ausgewählten Bereiche bei Variation der Temperatur bei Sauerstoffunterschuss und -überschuss-Konditionen dargestellt.

Tabelle 10: Versuchsprogramm zum Vergleich der Reaktorkonzepte.

Reaktor	Temperatur [°C] $T_{\text{kat}}$	Molenanteil der Edukte [%]		Kontaktzeit [kg·s/m <sup>3</sup> ] W/F	Gasstrom-Verhältnis [-] $F_s/F_p$
		$c(\text{O}_2)$	$c(\text{C}_2\text{H}_6)$		
<b><i>O<sub>2</sub>-Unterschuss-Konditionen</i></b>					
<b>WSMR</b>	540-645	0.97	0.52	225	0.25
<b>WSR</b>	530-650	0.97	0.50	225	-
<b>PBMR</b>	525-635	0.73	0.35	413	9
<b>FBR</b>	540-640	0.67	0.49	239	-
<b><i>O<sub>2</sub>-Überschuss-Konditionen</i></b>					
<b>WSMR</b>	507-678	0.97	4.18	225	0.25
<b>WSR</b>	507-680	0.97	4.37	225	-
<b>PBMR</b>	504-668	0.70	1.94	413	9
<b>FBR</b>	507-661	0.68	1.98	60	-

Bild 99 gibt einen Überblick über die Ethylenselektivität und -ausbeute der verschiedenen Reaktorkonfigurationen mit Variation der Temperatur im Bereich 525-650 °C bei Sauerstoffunterschuss-Konditionen ( $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ -Verhältnis = 2/1).

Die Kontaktzeit im FBR, im WSR und im WSMR lag zwischen 225 und 239 kg·s/m<sup>3</sup>, während im PBMR ein Wert von 413 kg·s/m<sup>3</sup> herrschte. Das Selektivitäts-Diagramm zeigt eine signifikante Verbesserung (ca. 10 %) durch die verteilte Sauerstoffdosierung in beiden Membranreaktoren (WSMR und PBMR) gegenüber den co-feed-Konfigurationen (WSR und FBR). Im gleichen Temperaturbereich konnte im WSMR ein maximaler Umsatz von 35.6 % erreicht werden, während der maximale Wert im Festbett-Membranreaktor deutlich höher, bei 56.6 %, liegt. Dies kann aufgrund des sehr hoch eingestellten  $F_s/F_p$ -Verhältnisses von 9/1 und der daraus resultierenden längeren Verweilzeit der Ethanmoleküle erklärt werden. Der Unterschied bezüglich der Selektivität zwischen den Festbettkonfigurationen FBR und PBMR ist größer als für die Wirbelschichtreaktoren. Interessant ist, dass im PBMR die Ethylenselektivität mit der Erhöhung der Temperatur schnell abnimmt, während sich diese im WSMR stabiler verhält. Der Vorteil der Membranreaktoren wird auch beim Vergleich der Ausbeuten von Ethylen für identische Umsätze deutlich. Der Unterschied zwischen den Reaktoren nimmt für höheren Umsatz zu und erreicht in diesem Bereich zirka 4 % zwischen WSMR und WSR bzw. PBMR und FBR. Dabei wurde die höchste Ausbeute im WSMR erzielt – mit 27.5 %  $S(\text{C}_2\text{H}_6)$  gegenüber dem PBMR mit zirka 24 % bei 36 %  $U(\text{C}_2\text{H}_6)$ .

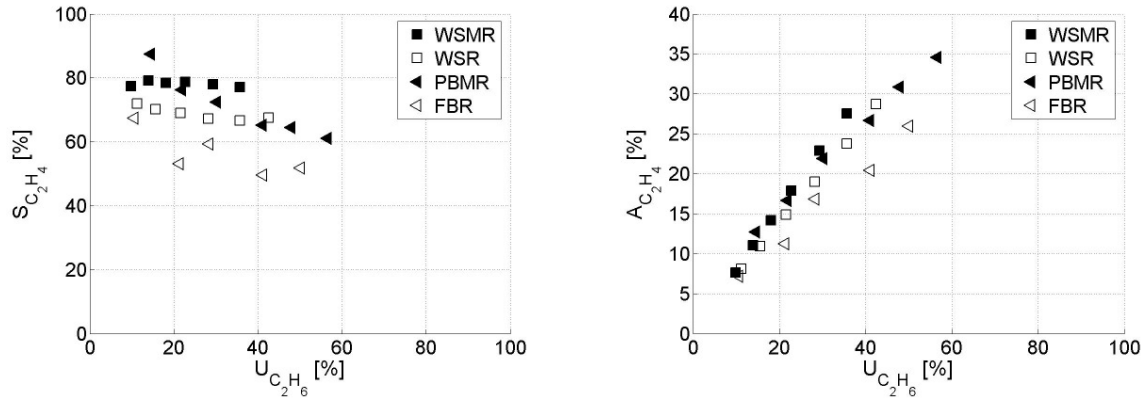


Bild 99: Vergleich der Reaktorkonfigurationen bei Sauerstoffunterschuss.

In Bild 100 sind die Reaktoren bei Sauerstoffüberschuss mit Variation der Temperatur im Bereich zwischen 500 und 680 °C verglichen. Der WSMR übertrifft wieder alle anderen Konfigurationen mit einem höheren Selektivitäts- und Ausbeuteniveau. Der Vorteil des PBMR sinkt im Vergleich zum Bereich der Sauerstoffunterschuss-Konditionen signifikant, da die Selektivität mit der Temperaturerhöhung noch stärker abnimmt. Bei einem Ethanumsatz von 64 % betrug die Differenz der Selektivitäten zwischen WSMR und PBMR zirka 20 %. Das führt zum großen Unterschied bei den Ausbeuten – die maximale Ethylenausbeute im PBMR lag bei 26 %, während sie im WSMR für diesen Parameterbereich einen Wert von 36,6 % erreichte. Trotz des Umsatzrückgangs im Wirbelschicht-Membranreaktor, konnte durch die signifikant höhere Selektivität auch eine Ausbeutesteigerung erzielt werden.

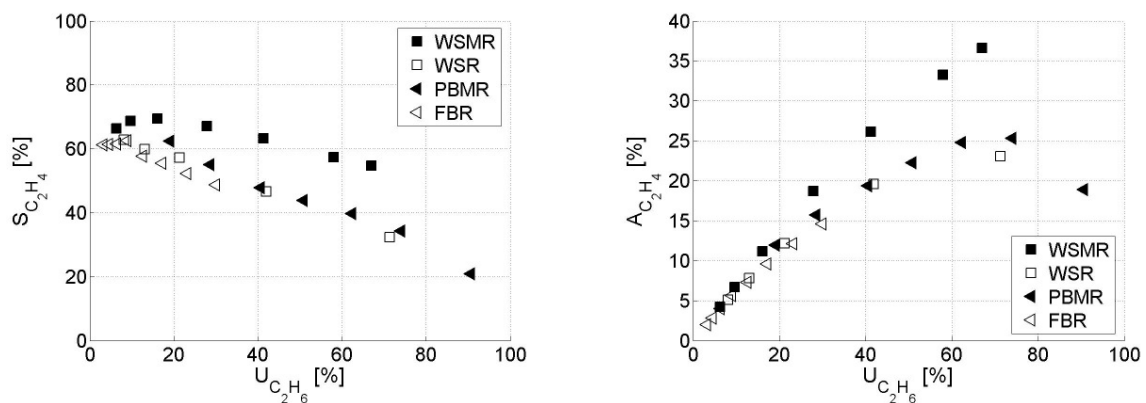


Bild 100: Vergleich der Reaktorkonfigurationen bei Sauerstoffüberschuss.

Diese Ergebnisse demonstrieren vor allem die Vorteile der Membranreaktor-Konfigurationen gegenüber dem konventionellen Festbett- und Wirbelschichtreaktor und zeigen dazu die Vorteile des Konzeptes des Wirbelschicht-Membranreaktors. Durch die Anwendung der verteilten Eduktdosierung in Wirbelschicht konnte eine bessere Produktivität erzielt werden.

Durch den hier durchgeführten Vergleich der Reaktorkonzepte konnten Tendenzen nur in einem engen Betriebsbereich dargestellt werden. Das beschränkt die Bewertung, da sich die optimalen Parameterbereiche beider Reaktortypen aufgrund der verschiedenen Dimensionen

stark differenzieren. Daher zeigt dieses Gegenüberstellen bei identischen Bedingungen nicht das vollständige Potential der Reaktoren. In den bisher durchgeführten Studien lagen die im PBMR realisierten maximalen Kontaktzeiten ( $400 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ ) deutlich niedriger als diese im Wirbelschicht-Membranreaktor ( $1750 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$  mit Katalysator I). Eine zusätzliche Grenze für den WSMR trat bei der Variation der Temperatur für die langen Kontaktzeiten auf. Sehr niedrige Volumenströme führten oberhalb einer Temperatur von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  zu Gasphasen- und Wandreaktionen, und daher wurden bei der Betriebskonfiguration mit dem Katalysator I ( $d_p = 0.44 \text{ mm}$ ) keine Untersuchungen oberhalb dieser Temperaturgrenze durchgeführt.

Eine andere Einflussgröße auf die Reaktorleistung, die sich in beiden Reaktorkonfigurationen deutlich unterscheidet, ist das Sekundär- zu Primärgasstrom-Verhältnis. Für den PBMR ist das hohe  $F_s/F_p$ -Verhältnis von 9/1 günstig, da damit sehr hohe Verweilzeiten und höhere lokale  $\text{O}_2$ -Konzentrationen nahe des Reaktoreintritts eingestellt werden. Außerdem kann durch die großen Gasströme über die Membran eine Rückdiffusion verhindert werden. Im Gegensatz dazu ist das Einstellen hoher  $F_s/F_p$ -Verhältnisse im WSMR beschränkt, da der Primärgasstrom die Fluidisationsgeschwindigkeit und damit das Fluidisationsverhalten der Katalysatorschicht bestimmt. Zusätzliche Barriere für das Erreichen größerer Sekundärgasströme war der große Anstieg des Druckes in den Membranen, verbunden mit Störungen auf die im System verwendeten Massendurchflussregler. Im Gegensatz zum PBMR können im WSMR auch kleinere  $F_s/F_p$ -Verhältnisse ausreichen, da die Partikelvermischung zur  $\text{O}_2$ -Verteilung im Katalysatorbett beiträgt. Ein niedrigeres  $F_s/F_p$ -Verhältnis ist im PBMR nicht optimal, da dies zu einem starken  $\text{O}_2$ -Defizit nahe dem Reaktoreintritt und zur Verkokung des Katalysators führen kann.

Aufgrund der genannten Limitierungen und Unterschiede der Reaktorkonzepte ist der durchgeführte Vergleich für eine Bewertung der Konzepte nicht vollständig. Daher sollen abschließend die optimalsten Arbeitsbereiche und die besten Ergebnisse beider Membranreaktor-Konfigurationen erwähnt werden. Für die Untersuchungen am gleichen Katalysator (Katalysator II) ist das maximale Niveau für den PBMR bei Sauerstoffunterschuss-Konditionen mit  $34.9 \%$  (Bild 99 bei  $U(\text{C}_2\text{H}_6) = 56.6 \%$ ) zu finden, während der höchste Wert im WSMR mit  $36.6 \%$  bei  $\text{O}_2$ -Überschuss-Konditionen erreicht wurde (Bild 100 bei  $U(\text{C}_2\text{H}_6) = 67 \%$ ). Dabei resultiert der Vorteil des Wirbelschicht-Membranreaktors nicht nur aufgrund der höheren Produktivität, sondern auch infolge der höheren Prozesssicherheit und der Möglichkeit den Reaktor in einem breiten Parameterbereich (Temperatur und  $\text{KW}/\text{O}_2$ -Verhältnis) zu betreiben.

Beide Reaktorkonzepte wurden auch mit Einsatz kleinerer Katalysatorpartikel untersucht – Katalysator I im WSMR und  $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit einem Durchmesser von  $1 \text{ mm}$  im FBMR. In diesem Fall wurden die Ausbeutemaxima in unterschiedlichen Temperatur- und Verweilzeit-Bereichen aber für dasselbe  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ -Verhältnis von 1/2 erreicht. Im WSMR zeigte sich eine Höchstleistung von  $30.2 \%$  bei  $62.8$  Umsatz ( $1750 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ ,  $590 \text{ }^\circ\text{C}$ ), und im PBMR betrug die höchste Ausbeute  $29.8 \%$  bei einem Umsatz von  $73.8 \%$  ( $280 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ ,  $660 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Damit zeigen die Grenzen beider Reaktorsysteme in den bisher durchgeführten Untersu-

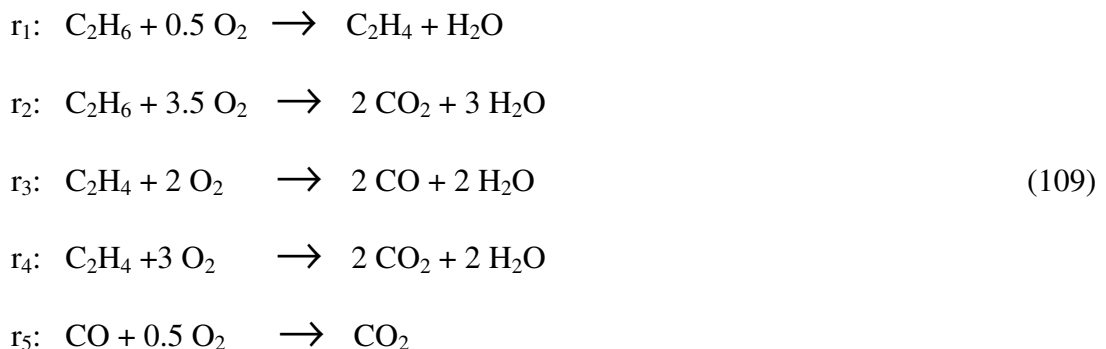
chungen ein Maximalniveau. Im WSMR wurde eine sehr lange Kontaktzeit und im PBMR eine hohe Temperatur eingestellt. Nicht zuletzt sind auch die Unterschiede der Reaktorkonstruktion wichtig. Während im PBMR die klassische mesoporöse Keramikmembran eingesetzt wurde, erfolgten die Experimente im WSMR mit Anwendung von Sintermetallmembranen. Diese besitzen eine höhere mechanische Stabilität und erlauben eine einfachere Abdichtung und Anpassung der Länge beim Einbau. Der Einsatz solcher Membranen in Festbetten wird momentan am MPI untersucht, und ein Vergleich mit dieser Reaktorkonfiguration soll in nachfolgenden Arbeiten in der DFG-Forschergruppe durchgeführt werden.

### *Reaktormodellierung und Simulationsergebnisse*

In [7] und [44] wurde ein heterogenes Zweiphasenmodell zur Beschreibung der Konzentrationsprofile in Wirbelschichtreaktoren mit und ohne Sekundärgaszufuhr entwickelt und gelöst. Das Modell beschreibt advektiv-dispersiven Stofftransport in den einzelnen Phasen (Suspensions- und Blasenphase) unter Berücksichtigung von effektiven Dispersionskoeffizienten und geht von stationären Bedingungen aus. Die Blasenphase strömt in Kolbenströmung, und die chemische Reaktion läuft nur in der Suspensionsphase. Konzentrationsgradienten im Katalysatorkorn sowie zwischen Katalysatoroberfläche und Suspensionsgas wurden vernachlässigt. Die Veränderung der Leerrohrgasgeschwindigkeit infolge der Gaszufuhr entlang der Schicht ist im Modell ebenso berücksichtigt, wobei das Sekundärgas zwischen Suspensionsgas und Blasenphase verteilt wird.

### *Kinetik der Modellreaktion*

Die Parameterstudie zur partiellen Oxidation von Ethan (POE) als Modellreaktion basiert auf einer Reaktionskinetik, die von Teilprojekt 1 der DFG-Forschergruppe untersucht wurde. Das von Klose u.a. [104] vorgeschlagene Reaktionsnetzwerk besteht aus zwei parallelen und drei Folgereaktionen:



Die kinetischen Parameter sind durch einen Mars-van-Krevelen Mechanismus für die oxidative Dehydrierung von Ethan sowie durch Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansätze für die Folge- und Totaloxidationsreaktionen beschrieben. Sie wurden aus Experimenten in einem bei differentiellen Reaktandenumsätzen betriebenen Festbettreaktor (FBR) ermittelt (Tabelle 11).

Tabelle 11: Kinetik der Ethanoxidation [104].

Reaktion	Gleichung	EA [kJ/mol]	$k_0$ [mol/kg h]
1	$r_1 = \frac{k_{\text{red}} c_{\text{C}_2\text{H}_6} k_{\text{ox}} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{\left[ k_{\text{red}} c_{\text{C}_2\text{H}_6} + k_{\text{ox}} c_{\text{O}_2}^{0.5} \right]}$	94	$4.3 \cdot 10^9$ l/kg h $1.1 \cdot 10^8$ $\text{mol}^{0.5} \text{l}^{0.5} / \text{kg h}$
2	$r_2 = k_2 \frac{K_{\text{C}_2\text{H}_6} c_{\text{C}_2\text{H}_6} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{\left[ 1 + K_{\text{C}_2\text{H}_6} c_{\text{C}_2\text{H}_6} + K_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} \right]} \times \frac{K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{\left[ 1 + K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5} K \right]}$	114	$1.6 \cdot 10^7$
3	$r_3 = k_3 \frac{K_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{\left[ 1 + K_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{C}_2\text{H}_4} + K_{\text{CO}} c_{\text{CO}} \right]} \times \frac{K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{\left[ 1 + K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5} \right]}$	51	$2.0 \cdot 10^4$
4	$r_4 = k_4 \frac{K_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{\left[ 1 + K_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{C}_2\text{H}_4} + K_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} \right]} \times \frac{K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{\left[ 1 + K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5} \right]}$	51	$1.0 \cdot 10^3$
5	$r_5 = k_5 \frac{K_{\text{CO}} c_{\text{CO}} K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{\left[ 1 + K_{\text{CO}} c_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5} + K_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} \right]^2}$	118	$1.1 \cdot 10^7$

Die Reaktionskinetik zeigte vor allem unter Sauerstoffüberschuss-Konditionen ( $\text{O}_2 > 5$  Vol.-%) eine gute qualitative Übereinstimmung mit den Messdaten aus dem FBR und aus dem in Teilprojekt 6 untersuchten Festbett-Membranreaktor (PBMR). Während beim Ethanumsatz die Messergebnisse auch quantitativ wiedergegeben werden konnten, treten bei den Selektivitäten von Kohlenoxiden ( $\text{CO}_x$ ) und Ethylen größere Abweichungen zwischen den Messergebnissen und den Modellvorhersagen auf. Im Bereich limitierender Sauerstoffkonzentrationen waren diese Abweichungen noch deutlicher. Mögliche Ursache sind die im Laufe der kinetischen Untersuchungen durch Aufkohlung katalytisch-aktiv ( $\text{FeO}_x$ ) gewordenen Stahlflächen (Reaktorwand und Stahlkapillaren für die Probenahme). Dieser Prozess kann möglicherweise für den systematischen Fehler bei der Vorausberechnung der CO-Umsätze und für die deshalb viel zu hoch prognostizierte  $\text{CO}_2$ -Produktion im WSR und im WSMR verantwortlich gemacht werden (siehe auch DFG-Forschungsbericht TP-6 und TP-7, 2004). Weiterhin sind die im Reaktionsnetzwerk nicht erfassten, aber unter Sauerstoffunterschuss-Konditionen in dem untersuchten Temperaturbereich (450-650 °C) auftretenden Reaktionen, wie z.B. die nicht-oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethylen (> 600 °C), das Boudouard-Gleichgewicht (Verkokung) und die Reoxidation der aktiven Katalysatorzentren durch  $\text{CO}_2$ , die zu einer erhöhten Ethylenbildung führen können, zu nennen.

#### *Vergleich von Experiment und Simulation*

In dieser Studie werden einige ausgewählte Reaktionsmessungen mit dem vorgestellten mathematischen Modell gegenübergestellt. Die verwendeten Modellparameter sind in [7] und [44] erläutert. Für die Vergleichsrechnungen wurden die Einflussgrößen Sauerstoffkonzentra-

tion und Gasgeschwindigkeit (Experiment 1 und 11 bzw. Experiment 2 und 12 in Tabelle 9) ausgewählt. Bild 101 und Bild 102 zeigen den Verlauf des Ethanumsatzes sowie der Ethylen-selektivität von Simulation und Experiment für beide variierte Parameter – Sauerstoffkonzentration und Gasgeschwindigkeit.

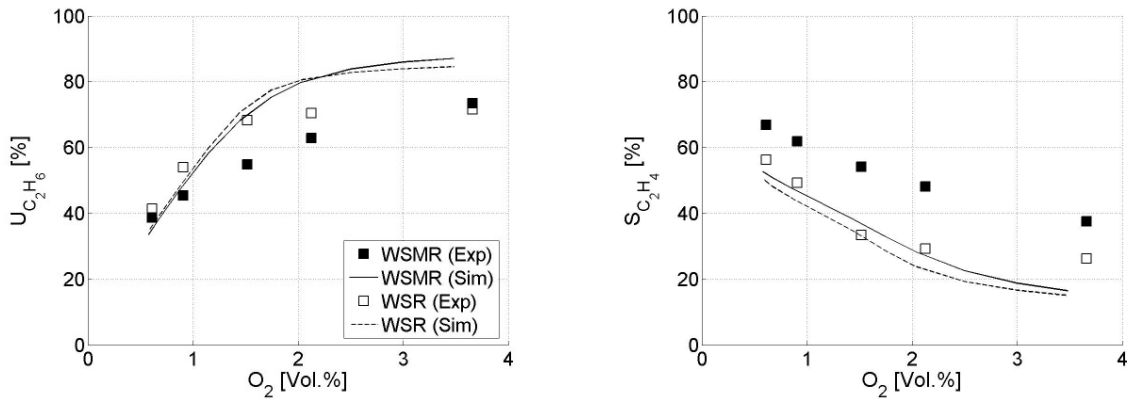


Bild 101: Vergleich der Experimente 1 und 11.

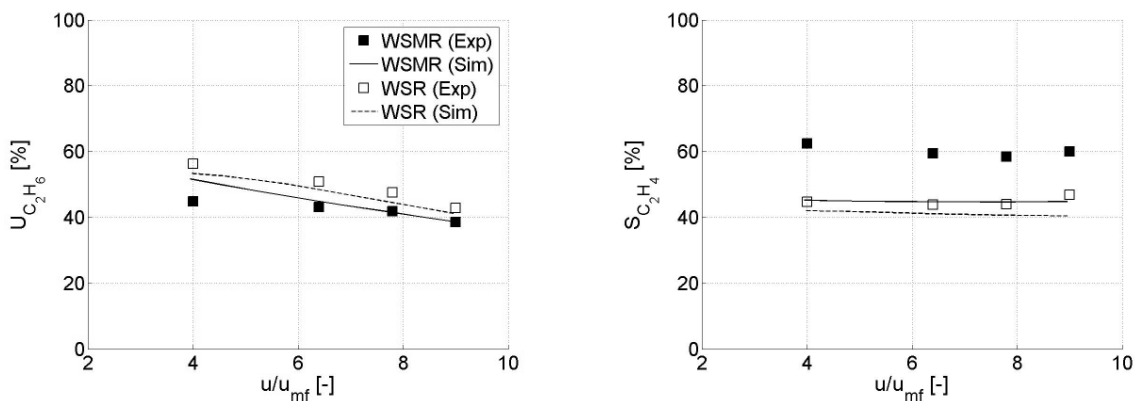


Bild 102: Vergleich der Experimente 2 und 12.

Die Vergleichsdiagramme verdeutlichen übereinstimmende Tendenzen. Während der berechnete Umsatz auch quantitativ die experimentellen Ergebnisse beschreibt, weisen die experimentell bestimmten Selektivitätswerte deutliche Unterschiede zur Simulation auf. Diese Abweichungen können eine Folge der Vereinfachungen im Reaktormodell oder der möglichen systematischen Fehler bei der Bestimmung der kinetischen Parameter sowie vom Netzwerk nicht erfasster Reaktionen sein. Die gemessenen Werte im Umsatzdiagramm zeigen für den WSR das Erreichen eines Maximums schon bei 1.5 Vol.-% Sauerstoff, während das Modell das Maximum erst bei zirka 2 %  $O_2$ -Konzentration vorhersagt. Ähnlich sieht der berechnete Verlauf für den WSMR aus. Hier liefert die Messung eine kontinuierliche Zunahme des Umsatzes bis 4 Vol.-%  $O_2$ -Konzentration. Generell erreicht die Umsatzkurve des WSMR mit Erhöhung der Sauerstoffkonzentration ein höheres Niveau im Vergleich zum WSR. Die durch das Modell berechneten Umsätze in beiden Reaktoren unterscheiden sich deutlich weniger als bei der Messung. Im Bereich höherer  $O_2$ -Konzentrationen wird die quantitative Abweichung zwischen dem Modell und dem Versuch größer.

Eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment bezüglich des Umsatzes konnte bei Variation der Fluidisationsgasgeschwindigkeit erreicht werden. Für den WSMR tritt im Bereich sehr niedriger Gasgeschwindigkeiten ( $4u_{mf}$ ) ein höherer simulierter Umsatzes im Vergleich zur Messung auf. Dieser Unterschied kann eine Folge der Modellannahmen für die Berechnung des Blasenphasenanteils im Reaktor mit Sekundärgaseindüsung sein. Wie auch bei der Variation der Sauerstoffkonzentration zeigt sich im Selektivitäts-Diagramm nur eine tendenzielle Übereinstimmung zwischen dem Modell und dem Experiment.

### Simulationsrechnungen

Das Ziel der Simulationsstudie war es, attraktive Betriebsbereiche für den Einsatz von Wirbelschicht-Membranreaktoren zu identifizieren und dabei den erreichbaren Leistungsvorteil gegenüber dem WSR abzuschätzen. Die Berechnungen wurden mit den isothermen Reaktormodellen bei 590 °C und dem Katalysator I ( $d_{p,32} = 0.44$  mm) durchgeführt. Um einen möglichst großen Betriebsbereich abzudecken, wurde die Sauerstoffkonzentration von 0.5 bis 5 Vol.-% sowie die Kontaktzeit zwischen 600 und 1700 kg·s/m<sup>3</sup> variiert. Die Konzentration von Ethan betrug in allen durchgeführten Berechnungen 1 Vol.-%. Als zusätzlicher Freiheitsgrad wurde im WSMR auch der Einfluss des Sekundär- zu Primärgasstrom-Verhältnisses untersucht. Die Auswahl dieser Parameter erfolgte in Anlehnung an die experimentellen Studien in Kapitel 6.3. Hier werden nur die Ergebnisse für  $F_s/F_p = 1/1$  und  $2/1$  dargestellt. In Bild 103 sind Umsatz, Ethylenselektivität und Ethylenausbeute dargestellt.

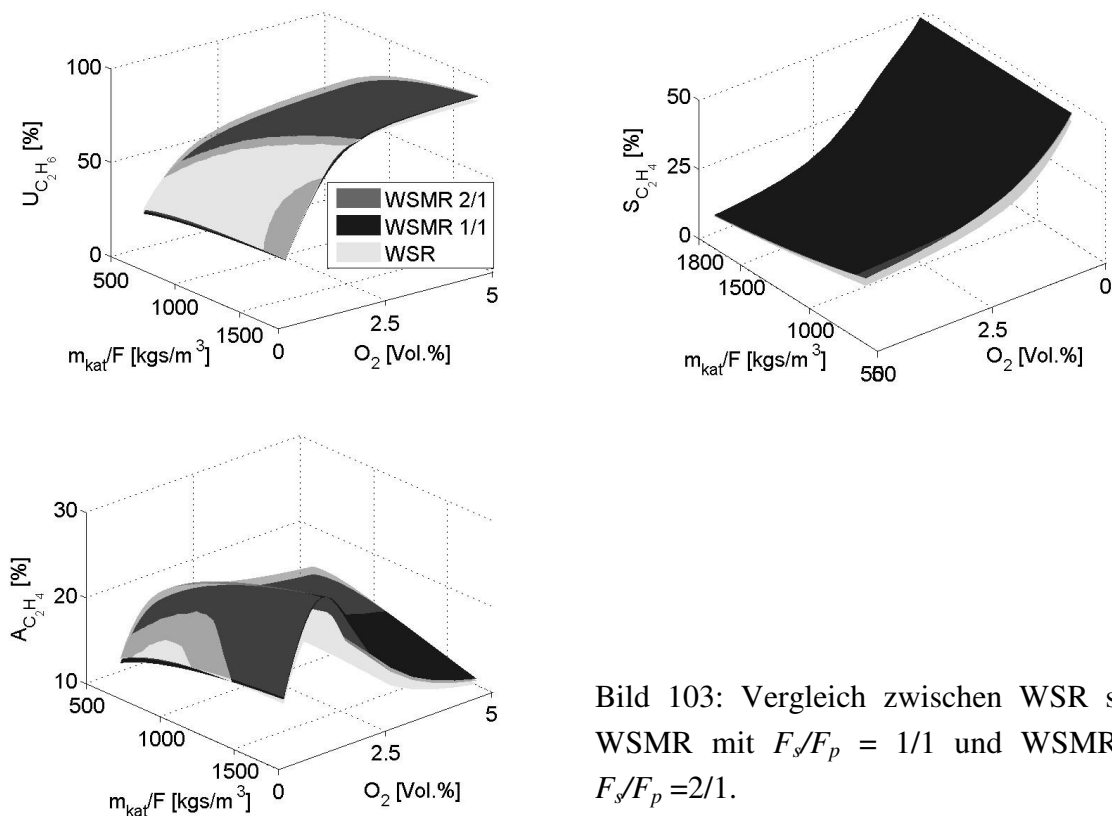


Bild 103: Vergleich zwischen WSR sowie WSMR mit  $F_s/F_p = 1/1$  und WSMR mit  $F_s/F_p = 2/1$ .

Unterhalb von 2 Vol.-%  $O_2$  ist beim Umsatzverlauf die gleiche ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit wie bei den experimentellen Ergebnissen wiederzuerkennen. Das Modell prognostiziert in diesem Bereich einen flacheren Anstieg im WSMR und deshalb etwas höhere Umsätze im WSR. Letzteres ist mit der Senkung der lokalen  $O_2$ -Konzentration zu erklären, was beim höheren  $F_s/F_p$ -Verhältnis noch signifikanter zum Vorschein kommt. Außerdem wird der Sauerstoff kontrollierte Bereich mit steigender Kontaktzeit größer. Es werden also immer größere zugeführte Sauerstoffmengen benötigt, damit der WSMR höhere Ethanumsätze als der WSR aufzeigen kann. Wenn man das Verweilzeitverhalten der beiden Reaktoren vergleicht, stellt man fest, dass der Umsatz mit der Kontaktzeit im WSMR deutlich langsamer sinkt. Die Verringerung der Kontaktzeit bewirkt beim WSR einen schnelleren Umsatzrückgang auch deswegen, weil laut Modellannahmen (die wiederum auf experimentellen Beobachtungen basieren) der Blasendurchmesser durch die höhere lokale Geschwindigkeit schneller ansteigt und dadurch den Stoffaustausch zwischen Suspensions- und Blasenphase verringert.

Die Ethylenselektivität zeigt die für dieses Reaktionssystem typische Abnahme mit Erhöhung der  $O_2$ -Konzentration. Durch Verteilung des Sauerstoffes entlang der Schicht konnten im Gesamtbereich höhere Selektivitäten als bei der co-feed-Dosierung erzielt werden. Wie bei den experimentellen Untersuchungen wurde mit der Erhöhung des Sekundärgasanteiles im WSMR auf 2/1 eine leichte Abnahme der Ethylenselektivität prognostiziert. Wie schon im vorherigen Abschnitt bemerkt wurde, fallen die berechneten Selektivitäten und Selektivitätsunterschiede zwischen den Konzepten wesentlich geringer aus als es in den Experimenten beobachtet werden konnte. Trotzdem ist eine qualitative Übereinstimmung mit den Messwerten vorhanden, die zeigt, dass die größten Selektivitätsvorteile im WSMR bei einem  $KW/O_2$ -Verhältnis von zirka 2 erzielt werden können. Die Vorausberechnungen zeigen auch bei den Ethylenausbeuten eine signifikante Steigerung gegenüber der konventionellen co-feed-Dosierstrategie. Eine Erhöhung des Sekundärgasanteiles wirkt sich noch mal positiv auf die Ethylenausbeuten aus, was in erster Linie auf die höheren Umsätze zurückzuführen ist.

Laut Reaktormodell sind höhere Ethylenausbeuten im WSR nur in einem engen Betriebsbereich (mittlere Kontaktzeit, starke  $O_2$ -Unterschuss-Konditionen) zu erwarten. Dies konnte jedoch in den Experimenten nicht beobachtet werden. Dementsprechend ist anzunehmen, dass die Ursache hierfür die vom Modell unterschätzten Selektivitätsunterschiede zwischen dem WSR und dem WSMR sind.

Um die Dosierkonzepte auch bei gleichem Umsatz vergleichen zu können, wurden in einem Selektivitäts-Umsatz-Diagramm die Simulationsergebnisse aus dem ganzen Parameterbereich dargestellt. Auf diese Weise erhält man Selektivitätstrajektorien, oder wenn man nur Randpunkte betrachtet (Bild 104), realisierbare Betriebsbereiche („attainable region“) der gegebenen Reaktorkonfiguration.



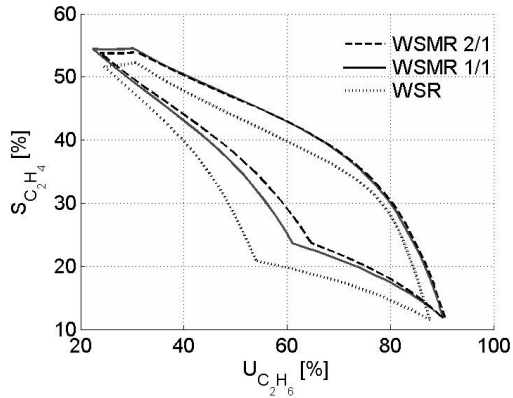


Bild 104: Selektivitäts-Umsatz-Bereich des WSR sowie des WSMR mit  $F_s/F_p = 1/1$  und des WSMR mit  $F_s/F_p = 2/1$ .

Es ist zu erkennen, dass der realisierbare Betriebsbereich mit Erhöhung des Sekundärgasanteiles in Richtung höherer Umsätze und gleichzeitig höherer Selektivitäten verschoben werden konnte, während die Selektivitäten nur geringfügig gesunken sind. In den Simulationen zeigte der WSMR unterhalb von 80 % Ethanumsatz gegenüber dem WSR die größten Selektivitäts- und Ausbeutevorteile. Die besten Ergebnisse im WSMR wurden bei den Berechnungen mit dem höchsten  $F_s/F_p$ -Verhältnis erzielt. Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur durch die niedrige Sauerstoffkonzentration bestimmt, und die Kontaktzeit hat nur einen geringen Einfluss.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Abberger, T, Seo, A., Schaefer, T.: The effect of droplet size and powder particle size on the mechanisms of nucleation and growth in fluid bed melt granulation, *Int. J. of Pharm.* 249 (2002), 185-197.
- [2] Achenbach, J.D.: *Wave propagation in elastic solids*, American Elsevier, New York, 1987.
- [3] Adams, M.J., Lawrence, C.J., Ursob, M.E.D., Rance, J.: Modelling collisions of soft agglomerates at the continuum length scale, *Powder Technol.* 140 (2004), 268-279.
- [4] Adetayo, A.A., Litster, J.D., Pratsinis, S.E., Ennis, B.J.: Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distribution, *Powder Technol.* 82 (1995), 37-50.
- [5] Adetayo, A.A., Ennis, B.J.: Unifying approach to modelling granule coalescence mechanisms, *AIChE J.* 43 (1997), 927-934.
- [6] Ahchieva, D., Peglow, M., Heinrich, S., Mörl, L., Wolff, T., Klose, F.: Oxidative dehydrogenation of ethane in a fluidized bed membrane reactor, *Applied Catalysis A: General* 296 (2005) 2, 176-185.
- [7] Ahchieva, D.: *Reaktandendosierung im Wirbelschichtreaktor am Beispiel der partiellen Oxidation von Ethan zu Ethylen*, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2007 (in Vorbereitung).
- [8] Alonso, M., Lorences, M., Pina, M., Patience, G.: Butane partial oxidation in an externally fluidized bed membrane reactor, *Catal. Today* 67 (2001), 151-157.
- [9] Alonso, M., Lorences, M., Patience, G., Vega, A., Diez, F., Dahl, S.: Membrane pilot reactor applied to selective oxidation reactions, *Catal. Today* 104 (2005) 2-4, 177-184.
- [10] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S. und Mörl, L.: Bruchprozesse bei der Druckbeanspruchung von Granulaten, *Chem.-Ing.-Tech.* 76 (2004), 249-253.
- [11] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S. und Mörl, L.: Micro-macro breakage behaviour of elastic-plastic granulate by compression, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 5, 623-629.
- [12] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S., Mörl, L.: Breakage behaviour of spherical granulates by compression, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 14, Special issue: Granulation across the length scales – 2nd International Workshop on Granulation, 4031-4044.
- [13] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S., Mörl, L.: Impact breakage of spherical granules: Experimental study and DEM simulation, *Chem. Eng. Proc.* 45 (2006) 10, 838-856.
- [14] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S., Mörl, L.: Experimental study and DEM simulation of granule breakage by impact, *Proceedings of the 5th World Congress on Particle Technology*, Orlando/Florida, USA, April 23-27, 2006, 12 Seiten, Particulate Handling/Processing and Granular Systems, Session 113: Comminution, Attrition and Agglomeration in Granular Flows II.
- [15] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S., Mörl, L.: Experimental Study and DEM simulation of granule breakage by impact, *Proceedings of the 5th International Conference*

- for Conveying and Handling of Particulate Solids (CHOPS-05), Sorrento, Italy, August 27-31, 2006, 7 Seiten.
- [16] Antonyuk, S.: Deformations- und Bruchverhalten von kugelförmigen Granulaten bei Druck- und Stoßbeanspruchung, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2006.
- [17] Arena, U., Marzocchella, A., Massimilla, L., Malandrino, A.: Hydrodynamics of circulating fluidized beds with risers of different shape and size, *Powder Techn.* 70 (1992) 3, 237-247.
- [18] Backhaus, G.: Deformationsgesetze, Akademie-Verlag, Berlin, 1983.
- [19] Banks, M., Aulton, M. E.: Fluidised-bed granulation: A chronology, *Drug Dev. Indust. Pharm.* 17 (1991) 11, 1437-1463.
- [20] Basu, P., Fraser, S.A.: Circulating fluidized bed boiler – Design and operations, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.
- [21] Becher, R.D., Schlünder, E.-U.: Fluidized bed granulation: gas flow, particle motion, and moisture distribution, *Chem. Eng. Proc.* 36 (1997a), 261-269.
- [22] Becher, R.-D.: Untersuchung der Agglomeration von Partikeln bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1997, VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 3 (1997) 500, VDI Verlag.
- [23] Bika, D.G., Gentzler, M., Michaels, J.N.: Mechanical properties of agglomerates, *Powder Technol.* 117 (2001), 98-112.
- [24] Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N.: Transport phenomena, John Wiley & Sons, New York (2002), 82.
- [25] Bodrov, V.I., Minaev, G.A.: Mathematical model of the process of granulation in a fluidised bed, *Theor. Found. Chem. Eng.* 21 (1987) 1, 67-77.
- [26] Boerefijn, R., Buscan, M., Hounslow, M.J.: Effects of non-ideal powder properties on granulation kinetics, *Proc. Int. Conf. on Fluidization X*, Beijing (2001), 629-636.
- [27] Boerefijn, R., Hounslow, M.J.: Studies of fluid bed granulation in an industrial R&D context, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005), 3879-3890.
- [28] Böge, A.: Technische Mechanik: Statik - Dynamik - Fluidmechanik – Festigkeitslehre, Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, 1995.
- [29] Borho, K.: The importance of population dynamics from the perspective of the chemical process industry, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002), 4257–4266.
- [30] Bramley, A.S., Hounslow, M.J., Ryall, R.L.: Aggregation during precipitation from solution: A method for extracting rates from experimental data, *J. Colloid Interface Sci.* 183 (1996), 155-165.
- [31] Bruhns, S.: On the mechanisms of liquid injection into fluidized bed reactors, Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 2002, VDI-Fortschrittbericht Nr. 774, Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- [32] Brzic, D., Ahchieva, D., Piskova, E., Heinrich, S., Grbavcic, Z.: Hydrodynamics of shallow fluidized bed of coarse particles, *Chem. Eng. J.* 114 (2005), 47-54.
- [33] Chen, Z., Wu, W., Agarwal, P.K.: Steam-drying of coal, Part 1. Modeling the behavior of a single particle, *Fuel* 79 (2000) 8, 961-974.

- [34] Cho, Y.J., Namkung, W., Dim, S., Park, S.: Effect of secondary air injection on axial solid holdup distribution in a circulating fluidized bed, *J. Chem. Eng. of Japan* 27 (1994) 2, 158-164.
- [35] Christensen, D.O., Coppens, M.O., Nijenhuis, J.: Residence times in fluidized beds with secondary gas injection, *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings, Cincinnati, OH*, (2005), 2499.
- [36] Deshmukh, S.A.R.K., Laverman, J., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M.: Development of a membrane-assisted fluidized bed reactor. 2. Experimental demonstration and modeling for the partial oxidation of methanol, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 16, 5966-5976.
- [37] Deshmukh, S.A.R.K., Heinrich, S., Mörl, L., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M.: Membrane assisted fluidized bed reactors: Potentials and hurdles, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 1-2, Special issue: Applications of fluidization, 416-436.
- [38] DFG-Einrichtungs- und Finanzierungsantrag zum Sonderforschungsbereich (SFB) 687, *Dynamik eigenschaftverteilter Systeme der Verfahrenstechnik*, Magdeburg, 2005.
- [39] Dhodapkar, S.V., Klinzing, G.E.: Pressure fluctuations in pneumatic conveying systems, *National Conference Publication - Institution of Engineers, Australia Bd. 1* (1992), 29-34.
- [40] DIN 13 343: *Linear-viskoelastische Stoffe, Begriffe, Stoffgesetze, Grundfunktionen*, April 1994.
- [41] Dixon, A.: Recent research in catalytic membrane reactors, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 1, Review R6 (2003).
- [42] Dong, H., Moys, M.H.: Experimental study of oblique impacts with initial spin, *Powder Technol.* 161 (2006), 22-31.
- [43] Drechsler, J., Peglow, M., Heinrich, S., Ihlow, M., Mörl, L.: Investigating the dynamic behaviour of fluidized bed spray granulation processes applying numerical simulation tools, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 14, Special issue: Granulation across the length scales – 2nd International Workshop on Granulation, 3817-3833.
- [44] Einsatz von Membranen in Wirbelschichten für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, *Schlussbericht des DFG-Projektes Nr. MO 692/3-2 und HE 4526/1-3*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2006.
- [45] Ennis, B.J.: Agglomeration and size enlargement - Session summary paper, *Powder Technol.* 88 (1996), 203-225.
- [46] Fischer-Cripps, A.C.: *Introduction to Contact Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000.
- [47] Fu, J.S., Cheong, Y.S., Reynolds, G.K., Adams, M.J., Salman, A.D., Hounslow, M.J.: Impact deformation and rebound of wet granules, an experimental study of the variability in the properties and quality of wet granules, *Powder Technol.* 140 (2004), 209-216.
- [48] Gelbard, F., Seinfeld, J.J.: Coagulation and growth of a multidimensional aerosol, *J. Colloid Interf. Sci.* 63 (1978), 472-479.

- [49] Ghadiri, M.: Hardness of particles, In: Gotoh, K., Masuda, H., and K. Higashitani, (Eds.) Powder Technology Handbook, Marcel Dekker, New York (1997), 61-72.
- [50] Gilles, E.D.: Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse, Chem.-Ing.-Techn. 69 (1997), 1053–1063.
- [51] Gnielinski, V.: Wärmeübertragung Partikel-Fluid in durchströmten Haufwerken, VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage, G1-G2, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2006.
- [52] Golovin, A.M.: The solution of the coagulation equation for raindrops, Sov. Phys. Dokl. 8 (1963), 191-193.
- [53] Goldschmidt, M.J.V., Kuipers, J.A.M., Van Swaaij, W.P.M.: Hydrodynamic modeling of dense gas fluidized beds using the Kinetic Theory of Granular Flow: Effect of coefficient of restitution on bed dynamics, Chem. Eng. Sci. 56 (2001), 571-578.
- [54] Goldschmidt, M.J.V.: Hydrodynamic modelling of fluidised bed granulation, Faculty of Science and Technology, PhD thesis, Twente University Enschede, The Netherlands (2001).
- [55] Sherehy, F.A., Grace, J., Adris, A.: The influence of distributed reactant injection along the height of a fluidized bed reactor, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 24, 7121–7130.
- [56] Groenewold, H., Tsotsas, E.: A new model for fluid bed drying, Drying Technol. 15 (1997), 1687-1698.
- [57] Groenewold, H., Tsotsas, E.: Predicting Sherwood numbers in fluidized beds, Drying Technol. 17 (1999), 1557-1570.
- [58] Grünewald, G., Dinkova, A., Kind, M.: Staubeinbindung und Keimbildung bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, Postervortrag auf der gemeinsamen Arbeitstagung der GVC-Fachausschüsse "Trocknungstechnik" und "Fest-Flüssig-Trennung", Dresden, 9.-11. März 2005
- [59] Hampel, R., Heinrich, S., Mörl, L., Peglow, M.: Modeling and experimental analysis of superheated steam granulation, Proceedings of the 5th World Congress on Particle Technology, Orlando/Florida, USA, April 23-27, 2006, 7 Seiten, WCPT5 Tutorials, Session 70 - Poster Session: World Congress.
- [60] Hampel, R., Heinrich, S., Peglow, M., Mörl, L.: Modellierung und experimentelle Untersuchung der Wirbelschicht-Sprühgranulation im überhitzten Wasserdampf, Chem.-Ing.-Tech. 79 (2007) 1-2, 82-90.
- [61] Hapgood, K.P., Litster, J.D., Smith, R.: Nucleation regime map for liquid bound granules, AIChE J., 49 (2003) 2, 350-361.
- [62] Hartge E.-U., Rensner D., Werther J.: Faseroptisches Messsystem zur Erfassung lokaler Feststoffkonzentrationen und –geschwindigkeiten in höher konzentrierten Gas/Feststoffströmungen, Chem.-Ing.-Tech. (1989), MS 1781/89.
- [63] Hemati, M., Cherif, R., Saleh, K., Pont, V.: Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics, Powder Technol. 130 (2003), 18-34.

- [64] Heinrich, S., Mörl, L.: Description of the temperature, humidity and concentration distribution in gas-liquid-solid fluidized beds, *Chem. Eng. Technol.* 22 (1999) 2, 118-122.
- [65] Heinrich, S., Mörl, L.: Fluidized bed spray granulation – A new model for the description of particle wetting and of temperature and concentration distribution, *Chem. Eng. Proc.* 38 (1999) 4-6, 635-663.
- [66] Heinrich, S.: Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2000, VDI-Fortschrittbericht Nr. 675, Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- [67] Heinrich, S., Peglow, M., Mörl, L.: Unsteady and steady state particle size distributions in batch and continuous fluidized bed granulation systems, *Chem. Eng. J.* 6 (2002) 1-2, 223-231.
- [68] Heinrich, S., Peglow, M., Ihlow, M., Henneberg, M., Mörl, L.: Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modeling, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 20, 4369-4390.
- [69] Heinrich, S., Mörl, L., Peglow, M., Katarov, A.: Wirbelschicht-Sprühgranulation: Modellierung und Simulation der Keimbildung durch Abrieb und Overspray, Arbeitstagung des GVC-Fachausschusses "Trocknungstechnik", Marburg, 17.-19. März 2003.
- [70] Heinrich, S., Peglow, M., Ihlow, M., Mörl, L.: Particle population modeling in fluidized bed-spray granulation - Analysis of the steady-state and unsteady behavior, *Powder Technol.* 130 (2003) 1-3, 154-161.
- [71] Heinrich, S., Blumschein, J., Henneberg, M., Ihlow, M., Peglow, M., Mörl, L.: Study of dynamic multi-dimensional temperature and concentration distributions in liquid sprayed fluidized beds, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2003) 23-24, 5135-5160.
- [72] Heinrich, S., Henneberg, M., Peglow, M., Drechsler, J., Mörl, L.: Fluidized bed spray granulation: Analysis of heat and mass transfers and dynamic particle populations, *Braz. J. Chem. Eng.* 22 (2005) 2, 181-194.
- [73] Henneberg, M.: Untersuchung des Flüssigkeitseintrages auf die Temperaturverteilung in Gas/Feststoff-Wirbelschichten, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2004.
- [74] Hertz, H.: Über die Berührung fester elastischer Körper, *J. reine u. angew. Math.* 92 (1882), 156-171.
- [75] Hong, R., Hongzhong, L., Maoyu, C., Jiyu, Z.: Numerical simulation and verification of a gas-solid jet fluidized bed, *Powder Technol.* 87 (1996), 73-81.
- [76] Hoomans, B.P.B., Kuipers, J.A.M., Briels, W.J., Van Swaaij, W.P.M.: Discrete particle simulation of bubble and slug formation in a two-dimensional gas-fluidised bed: A hard-sphere approach, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996), 99-118.
- [77] Hounslow, M.J., Ryall, R.L., Marshall, V.R.: A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation, *AIChE J.* 38 (1988) 11, 1821-1832.
- [78] Hounslow, M.J.: The population balance as a tool for understanding particle rate processes, in *Kona*, 1998.

- [79] Hounslow, M.J., Pearson, J.M.K., Instone, T.: Tracer studies of high shear granulation: II. Population balance modeling, *AICHE J.* 47 (2001) 9, 1984-1999.
- [80] Huang, H., Dallimore, M.P., Pan, J., McCormick, P.G.: An investigation of the effect of powder on the impact characteristics between a ball and a plate using free falling experiments, *Materials Science and Engineering A241* (1998), 38-47.
- [81] Huber, M.T.: Zur Theorie der Berührung fester elastischer Körper. *Annalen der Physik* 14 (1904), 153-163.
- [82] Hulburt, H.M., Katz, S.L.: Some problems in particle technology. A statistical mechanical formulation, *Chem. Eng. Sci.* 19 (1964), 555-574.
- [83] Hunter, S.C.: Energy adsorbed by elastic waves during impact, *J. Mech. Phys. Solid* 5 (1956), 162-171.
- [84] Ihlow, M., Will, H., Mörl, L., Heinrich, S.: Schwefeldioxidentfernung aus Rauchgasen mittels flüssigkeitsbedüster Gas/Feststoff-Wirbelschichten, *Chem. Techn.* 51 (1999) 5, 276-282.
- [85] Ihlow, M., Heinrich, S., Henneberg, M., Machnow, E., Mörl, L., Peglow, M.: Probleme bei der Flächenberechnung in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten, *Chem.-Ing.-Tech.* 73 (2001) 3, 197-202.
- [86] Ihlow, M., Heinrich, S., Henneberg, M., Peglow, M. und Mörl, L.: The problems encountered when calculating the surface in fluidized beds sprayed with liquid, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 9, 897-903.
- [87] Ihlow, M., Drechsler, J., Peglow, M., Henneberg, M., Heinrich, S., Mörl, L.: Wirbelschichtsprühgranulation – Neuartige Simulationssoftware zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung, der Temperaturen und Gasbeladungen, *Chem.-Ing.-Tech.* 75 (2003) 12, 1852-1856.
- [88] Ihlow, M.: Beitrag zur Absorption in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2003.
- [89] Ihlow, M., Drechsler, J., Henneberg, M., Peglow, M., Heinrich, S., Mörl, L. (Eds.: Sundmacher, K., Seidel-Morgenstern, A., Kienle, A.): Chapter 16: Reaction assisted granulation in fluidized beds, *Integrated Chemical Processes – Synthesis, Operation, Analysis, and Control*, Wiley-VCH (2005), 453-534.
- [90] Immanuel, C.D., Doyle, F.J.: Solution technique for a multi-dimensional population balance model describing granulation processes, *Powder Technol.* 156 (2005), 213-225.
- [91] Iveson, S.M., Litster, J.D.: Growth regime map for liquid-bound granules, *AICHE J.* 44 (1998) 7, 1510-1518.
- [92] Iveson, S.M., Litster, J.D., Hapgood, K., Ennis, B.J.: Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review, *Powder Technol.*, 117 (2001), 3-39.
- [93] Iveson, S.M.: Limitations of one-dimensional population balance models of wet granulation processes, *Powder Technol.* 124 (2002) 3, 219-229.
- [94] Johnson, K.L.: *Contact Mechanics*, Cambridge Univ. Press., 1985.

- [95] Kang, Y., Song, P., Yun, J., Jeong, Y., Kim, S.: Effects of secondary air injection on gas-solid flow behavior in circulating fluidized beds, *Chem. Eng. Comm.* 177 (2000), 31-47.
- [96] Kantak, A.A., Davis, R.H.: Collisions of spheres with wet and dry porous layers on a solid wall, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006), 417-427.
- [97] Kapur, P.C., Fürstenau, D.W.: A coalescence model for granulation, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 8 (1969), 56-62.
- [98] Kapur, P.C.: Kinetics of granulation by non-random coalescence mechanism, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 27, 1863-1869.
- [99] Kast, W., Klan, H.: Wärmeübergang durch freie Konvektion an umströmten Körpern, *VDI-Wärmeatlas*, 10. Auflage, Fa1-Fa6, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2006.
- [100] Kharaz, A.H., Gorham, D.A., Salman, A.D.: An experimental study of the elastic rebound of spheres, *Powder Technol.* 120 (2001), 281-291.
- [101] Kiss, L.: Vergleich der Prall- und Druckzerkleinerung eines zweikomponentigen, mineralischen Modellstoffes, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1979.
- [102] Kleinbach, E., Riede, T.: Coating of solids, *Chem. Eng. Proc.* 34 (1995), 329-337.
- [103] Klose, F., Wolff, T., Thomas, S., Seidel-Morgenstern, A.: Concentration and residence time effects in packed bed membrane reactors, *Catalysis Today* 82 (2003) 1-4, 25-40.
- [104] Klose, F., Joshi, M., Hamel, C., Seidel-Morgenstern, A.: Selective oxidation of ethane over a  $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst - Investigation of the reaction network, *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 1, 101-110.
- [105] Knoebig, T., Werther, J.: Horizontal reactant injection into large-scale fluidized bed reactors - modeling of secondary air injection into a circulating fluidized bed combustor, *Chem. Eng. Techn.* 22 (1999) 8, 656-659.
- [106] Koch, D.L., Hill, R.J.: Inertial effects in suspension and porous-media flows, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 33 (2001), 619-647.
- [107] Koller, M.G.: Elastischer Stoß von Kugeln auf dicke Platten, Dissertation, TH Zürich, 1983.
- [108] Kumar, S., Ramkrishna, D.: On the solution of population balance equation by discretization - I. A fixed pivot technique, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996), 1311-1332.
- [109] Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L.: Improved accuracy and convergence of discretized population balance for aggregation: The cell average technique, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 10, 3327-3342.
- [110] Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L.: A discretized model for tracer population balance equation: Improved accuracy and convergence, *Comp. Chem. Eng.* 30 (2006), 1278-1292.
- [111] Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., Tsotsas, E., Mörl, L.: Numerical solutions of a two-dimensional population balance equation for aggregation, *Proceedings of the 5th World Congress on Particle Technology, Orlando/Florida, USA, April 23-27, 2006*, 10 Seiten, *Particle Design: Formation and Processing, Session 155 - Modeling of Particle Formation Processes - I.*



- [112] Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., Tsotsas, E., Hounslow, M.J., Reynolds, G. (Eds.: Tsotsas, E., Mujumdar, A.S.): Chapter 4: Numerical methods for solving population balances, *Modern Drying Technology, Volume 1: Computational tools at different scales*, Wiley-VCH, 57 Seiten (im Druck, July 2007).
- [113] Kumar, J.: Numerical approximations of population balance equations in particulate systems, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2006.
- [114] Kunii, D., Levenspiel, O.: *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
- [115] Landau, L.D., Lifschitz, E.M.: *Theoretische Physik. Band VII: Elastizitätstheorie*. Moskau: Fizmatlit, 2001, in Russisch.
- [116] Laurenzi, I.J., Bartels, J.D., Diamond, S.L.: A general algorithm for exact simulation of multi-component aggregation processes, *Journal of Computational Physics* 177 (2002), 418-449.
- [117] Levenspiel, O.: *Chemical reaction engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [118] Link, K.C.: *Untersuchung der Granulatbildung an einer frei schwebenden Einzelpartikel*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996, VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 3 (1997) 491, VDI Verlag.
- [119] Link, J.M., Cuypers, L.A., Deen, N.G., Kuipers, J.A.M.: Flow regimes in a spout-fluid bed: a combined experimental and simulation study, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005), 57-72.
- [120] Link, J.M.: *Development and validation of a discrete particle model of a spout-fluid bed*, Faculty of Science and Technology, PhD thesis, Twente University Enschede, The Netherlands (2006).
- [121] Link, J.M., Godlieb, W., Tripp, P., Deen, N.G., Heinrich, S., Peglow, M., Kumar, J., Kuipers, J.A.M., Schönherr, M., Mörl, L.: Comparison of fibre optical measurements and discrete element simulations for the study of granulation in a spout fluidized bed, *Proceedings of the 5th World Congress on Particle Technology, Orlando/Florida, USA, April 23-27, 2006*, 8 Seiten, Fluidization and Multiphase Flow/Separations, Session 260 - Fundamentals of Fluidization and Fluid Particle Systems – IV.
- [122] Link, J.M., Godlieb, W., Deen, N.G., Heinrich, S., Tripp, P., Peglow, M., Kuipers, J.A.M., Schönherr, M., Mörl, L.: Discrete element modelling and fibre optical measurements for fluidized bed spray granulation, *Proceedings of the 15th International Drying Symposium (IDS'2006)*, Budapest, Hungary, August 20-23, 2006, 8 Seiten.
- [123] Litster, J.D., Hapgood, K.P., Michaels, J.N., Sims, A., Roberts, M.: Liquid distribution in wet granulation: dimensionless spray flux, *Powder Technol.* 114 (2001), 29-32.
- [124] Lushnikov, A.A.: Evolution of coagulating systems. III. Coagulating mixtures, *J. Colloid and Interf. Sci.* 54 (1976), 94-101.
- [125] Mackaplow, M.B., Rosen, L.A., Michaels, J.N.: Effect of primary particle size on granule growth and endpoint determination in high-shear wet granulation, *Powder Technol.* 108 (2000), 32-45.
- [126] Mangold, M., Kienle, A., Mohl, K.D., Gilles, E.D.: Nonlinear computation using DIVA – methods and applications, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 441-454.

- [127] Marcano, J.G.S., Tsotsis, T.T.: Catalytic membranes and membrane reactors, Wiley-VCH, 2002.
- [128] Maronga, S.J., Wnukowski, P.: Establishing temperature and humidity profiles in fluidized bed particulate coating, *Powder Technol.* 94 (1997), 181-185.
- [129] Maronga, S.J., Wnukowski, P.: Modelling of the three-domain fluidized bed particulate coating process, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997), 2915-2925.
- [130] Maronga, S.J., Wnukowski, P.: The use of humidity and temperature profiles in optimizing the size of fluidized bed in a coating process, *Chem. Eng. Proc.* 37 (1998), 423-432.
- [131] Martin, H.: Wärmeübergang in Wirbelschichten, VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage, Mf1-Mf9, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2006.
- [132] Massimilla, L., De Michelle, G., Eila, A.: The interaction between jets and fluidized beds, *Ing. Chim. Ital.* 12 (1976) 11-12, 155-162.
- [133] Massimilla, L., Donado, S.: Mechanism of momentum and heat transfer between gas jets and fluidized beds, *Fluid. Poc. Eng. Found.* 2 (1978).
- [134] Massimilla, L., Donado, S., Maresca, A.: Gas injection in shallow beds of fluidized coarse particles, *Ing. Chim. Ital.* 16 (1980) 1-2, 1-10.
- [135] Massimilla, L., Donsi, G., Miglaccio, N.: The dispersion of gas jets in two dimensional fluidized beds of coarse particles, *AIChE J.* (1981), 17-27.
- [136] Massimilla, L., Filla, M., Vacarro, S.: Gas jets in fluidized beds and spouts, Comparison of experimental behaviour and models, *Can. J. Chem. Eng.* 61 (1983), 370-376.
- [137] Massimilla, L., Filla, M., Vacarro, S.: Gas jets in fluidized beds: The influence of particle size, shape and density on gas and solids entrainment, *Int. J. of Multiphase Flow* 9 (1983), 259-267.
- [138] Massimilla, L., Filla, M.: Analysis of the variables controlling gas jet penetration in fluidized beds, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 23 (1984) 1, 131-132.
- [139] Merry, J.M.D.: Fluid and particle entrainment into vertical jets in fluidized beds, *AIChE J.* 21(1975) 3, 507-510.
- [140] Merry, J.M.D.: Penetration of vertical jets into fluidized beds, *AIChE J.* 22 (1976) 2, 315-323.
- [141] Minaev, G.A., Shakova, N.A.: Investigation of the temperature field in the spray zone of a granulator with a fluidized bed, *Int. Chem. Eng.* 13 (1973) 1, 65-68.
- [142] Mleczko, L., Schweer, D., Durjanova, Z., Andorf, R., Baerns, M.: Reaction engineering approaches to the oxidative coupling of Methane to C<sub>2</sub>+ Hydrocarbons, *Studies of Surface Science Catalysis* 81 (1994), 155-164.
- [143] Mörl, L., Mittelstraß, M., Sachse, J.: Zum Kugelwachstum bei der Wirbelschichttrocknung von Suspensionen oder Lösungen, *Chem. Techn.* 29 (1977) 10, 540-541.
- [144] Mörl, L., Mittelstraß, M., Sachse, J.: Berechnung der Verteilungsspektren von Feststoffgranulatteilchen in Wirbelschichtapparaten mit klassierendem Abzug, *Chem. Techn.* 30 (1978) 5, 242-245.

- [145] Mörl, L., Sachse, J., Schuart, L., Mittelstraß, M.: Zur Berechnung und Optimierung von Wirbelschichtgranulationstrocknungsanlagen, Chem. Techn. 31 (1979) 6, 295-297.
- [146] Mörl, L.: Granulatwachstum bei der Wirbelschichtgranulationstrocknung unter Berücksichtigung sich neu bildender Keime, Wiss. Z. Techn. Hochsch. Magdeburg, 24 (1980) 6, 13-19.
- [147] Mörl, L.: Anwendungsmöglichkeiten und Berechnung von Wirbelschichtgranulationstrocknungsanlagen, Dissertation B, TH Magdeburg, 1981.
- [148] Mörl, L., Künne, H.-J.: Granulatwachstum während des instationären Betriebszustandes in der flüssigkeitsbedüsten Wirbelschicht, Wiss. Z. Techn. Hochsch. Magdeburg, 26 (1982) 1, 5-8.
- [149] Mörl, L., Krell, L., Künne, H.-J., Kliefoth, J., Michel, W.: Studie zur Granulierung von Klärschlamm in der Wirbelschicht, Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Universität Magdeburg, 1989.
- [150] Mörl, L., Heinrich, S., Peglow, M. (Eds.: Salman, A., Hounslow, M., Seville, J.P.K.): Fluidized bed spray granulation, Granulation (Handbook of Powder Technology, Volume 11), Chapter: The Macro Scale I: Processing for Granulation, Elsevier Science, 21-188.
- [151] Moulijn, J., Makkee, M., van Diepen, A.: Chemical Process Technology, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [152] Nagaiah, C., Warnecke, G., Heinrich, S., Peglow, M.: Numerical simulation of temperature and concentration distributions in fluidized beds with liquid injection, Chem. Eng. Sci. 62 (2007), 1567-1590.
- [153] Nakamura, H., Abe, E., Yamada, N.: Coating mass distributions of seed particles in a tumbling fluidized bed coater - Part II. A Monte Carlo simulation of particle coating, Powder Technol. 99 (1998), 140-146.
- [154] Ormos, Z., Pataki, K.: Studies of granulation in a fluidized bed VIII: Effect of the raw material initial particle size upon granule formation, Hung. J. Ind. Chem., 7 (1979) 105-116.
- [155] Patil, D.J., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M.: Critical comparison of hydrodynamic models for gas fluidized beds - Part I: bubbling gas-solid fluidized beds operated with a jet, Chem. Eng. Sci. 60 (2005), 57-72.
- [156] Peglow, M., Heinrich, S., Tsotsas, E., Mörl, L.: A generic model for investigating the influence of dispersion on fluidized bed evaporation and drying, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Nordic Drying Conference (NDC'03), Copenhagen, Denmark, June 25-27, 2003, No. 33, 10 Seiten.
- [157] Peglow, M.: Beitrag zur Modellbildung eigenschaftsverteilter Feststoffsysteme am Beispiel der Wirbelschicht-Sprühagglomeration, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2005.
- [158] Peglow, M., Kumar, J., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L.: A new technique to determine rate constants for growth and agglomeration with size and time dependent nu-

- clei formation, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 1, Special Issue: Advances in population balance modelling, 282-292.
- [159] Peglow, M., Kumar, J., Warnecke, G., Heinrich, S., Tsotsas, E., Mörl, L., Hounslow, M.: An improved discretized tracer mass distribution of Hounslow et al., *AIChE J.* 52 (2006) 4, 1326-1332.
- [160] Peglow, M., Kumar, J., Heinrich, S., Warnecke, G., Mörl, L., Wolf, B.: A generic population balance model for simultaneous agglomeration and drying in fluidized beds, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 1-2, Special issue: Applications of fluidization, 513-532.
- [161] Pena, M., Carr, D., Yeung, K., Varma, A.: Ethylene epoxidation in a catalytic membrane reactor, *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 22, 3821-3834.
- [162] Plate, E.J.: *Statistik und angewandte Wahrscheinlichkeitslehre für Bauingenieure*. Berlin: Ernst, Verlag für Architektur u. techn. Wissenschaften, 1993.
- [163] Radichkov, R., Müller, T., Kienle, A., Heinrich, S., Peglow, M., Mörl, L.: A numerical bifurcation analysis of continuous fluidized bed spray granulation with external product classification, *Chem. Eng. Proc.* 45 (2006) 10, 826-837.
- [164] Ramkrishna, D.: *Population Balances, Theory and applications to particulate systems in engineering*, Academic Press, San Diego, 2000.
- [165] Ramkrishna, D., Mahoney, A.: Population balance modeling. Promise for the future, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002), 595-606.
- [166] Ramos, R., Pina, M., Menendez, M., Santamaria, J., Patience, G.: Oxidative dehydrogenation of Propane to Propene, 2: Simulation of a commercial inert membrane reactor immersed in a fluidized bed, *Can. J. Chem. Eng.* 79 (2001) 6, 902-912.
- [167] Randolph, A.D., Larson, M.A.: Transient and steady state size distribution in continuous mixed suspension crystallizers, *AIChE J.* 8 (1962), 639-645.
- [168] Randolph, A.D., Larson, M.A.: *The theory of particulate processes*, Academic Press, New York, first edition, 1971.
- [169] Rangelova, J., Dalichau, J., Heinrich, S., Mörl, L.: Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten - Anwendung eines konstanten massenbezogenen Abriebskoeffizienten, *Chem.-Ing.-Tech.* 73 (2001) 9, 1124-1131.
- [170] Rangelova, J., Mörl, L., Heinrich, S. und Dalichau, J.: Decay behaviour of particles in a fluidized bed – Application of a mass-related attrition coefficient, *Chem. Eng. Technol.* 25 (2002) 6, 639-646.
- [171] Rangelova, J.: *Abriebsverhalten von Feststoffpartikeln in Wirbelschichten*, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2002.
- [172] Rangelova, J., Mörl, L., Heinrich, S., Peters, R.: Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten - Anwendung eines konstanten oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten, *Chem.-Ing.-Tech.* 76 (2004) 8, 1078-1086.
- [173] Rumpf, H.: Grundlagen und Methoden des Granulierens, *Chem-Ing.-Techn.* 3 (1958), 144-158.
- [174] Sanders, C.F.W., Willemse, A.W., Salman, A.D., Hounslow, M.J.: Development of a predictive high-shear granulation model, *Powder Technol.* 138 (2003), 18-24.

- [175] Saracco, G., Neomagus, H.W.J.P., Versteeg, G.F., Swaaij, W.P.M.: High-temperature membrane reactors. Potential and problems, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 13-14, 1997-2018.
- [176] Sastry, K.V.S.: Similarity size distribution of agglomerates during their growth by coalescence in granulation or green pelletization, *Int. J. Min. Proc.* 2(1975), 187-203.
- [177] Schaafsma, S.: Down-scaling of fluidised bed agglomeration process, PhD thesis, University of Groningen, Niederlande, 2000.
- [178] Schaefer, T., Wørts, O.: Control of fluidized bed granulation III: Effects of inlet air temperature and liquid flow rate on granule size and size distribution. Control of moisture content of granules in the drying phase, *Arch. Pharm. Chem. Sci.* 6 (1978), 1-13.
- [179] Schaefer, T., Wørts, O.: Control of fluidized bed granulation IV: Effects of binder solution and atomisation on granule size and size distribution, *Arch. Pharm. Chem. Sci.* 6 (1978), 14-25.
- [180] Schlomach, J., Kind, M.: Investigations of the semi-batch precipitation of silica, *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004), 316-326.
- [181] Schubert, H., Sommer, K., Rumpf, H.: Plastisches Verformen des Kontaktbereiches bei der Partikelhaftung, *Chem.-Ing.-Techn.* 48 (1976) 8, 716.
- [182] Schubert, H.: *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*, Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [183] Schütte, R., Ruhs, A., Pelgrims, I., Klasen, C.-J., Kaiser, L.: Verfahren zur Herstellung von Granulat mit periodisch oszillierender Korngrößenverteilung und Vorrichtung zu seiner Durchführung, German Patent DE 19639579 C1 (1998).
- [184] Sengupta, S., Basu, P.: Generalized mathematical model for circulating fluidized bed boiler furnace, *Proceedings of the International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Bd. 3 (1991), 1295-1301.
- [185] Sherehy, F.A., Grace, J., Adris, A.: Gas mixing and modeling of secondary gas distribution in a bench-scale fluidized bed, *AIChE J.* 50 (2004) 5, 922-936.
- [186] Shi, D.: *Fluiddynamik und Wärmeübergang in einer zirkulierenden Wirbelschicht*, Dissertation, ETH-Zürich, 1996, VDI-Fortschritt-Berichte Reihe 3 (1997) Nr. 466, VDI Verlag, Düsseldorf.
- [187] Smith, W.O., Foote, P.D., Busang, P.F.: Packing of homogeneous spheres, *Phys. Rev.* 34 (1929), 1271-1274.
- [188] Smith, P.G., Nienow, A.W.: On atomising a liquid into a gas fluidised bed, *Chem. Eng. Sci.* 37 (1982) 6, 950-954.
- [189] Smith, P.G., Nienow, A.W.: Particle growth mechanisms in fluidised bed granulation - The effect of process variables, *Chem. Eng. Sci.* 38 (1983), 1223-1231.
- [190] v. Smoluchowski, M.: Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions, *Z. Phys. Chem.* 92 (1917) 129-168.
- [191] Soler, J., Lopez Nieto, J., Herguido, J., Menendez, M., Santamaria, J.: Oxidative dehydrogenation of n-Butane in a two-zone fluidized-bed reactor, *Industrial Engineering Chemical Research* 38 (1999), 90-97.
- [192] Stronge, W.J.: *Impact mechanics*, Cambridge University Press, 2000.

- [193] Szabó, I.: Höhere technische Mechanik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
- [194] Tan, H.S., Salman, A.D., Hounslow, M.J.: Kinetics of fluidised bed melt granulation, Part III: Tracer studies, Chem. Eng. Sci. 144 (2004), 65-83.
- [195] Tan, H.S., Salman, A.D., Hounslow, M.J.: Kinetics of fluidised bed melt granulation, Part IV: Selecting the breakage model, Powder Technol. 143 (2005), 65-83.
- [196] Tan, H.S., Salman, A.D., Hounslow, M.J.: Kinetics of fluidised bed melt granulation, Part V: Simultaneous modelling of aggregation and breakage, Chem. Eng. Sci. 60 (2005), 3847-3866.
- [197] Thornton, C.: Coefficient of restitution of collinear collisions of elastic-perfectly plastic spheres, J. Appl. Mech. 64 (1997), 383-386.
- [198] Thornton, C., Ning, Z.: A theoretical model for the stick/bounce behaviour of adhesive, elastic-plastic spheres, Powder Technol. 99 (1998), 154-162.
- [199] Tomas, J.: Particle Adhesion Fundamentals and Bulk Powder Consolidation, In: KONA - Powder and Particle 18 (2000), 157-169.
- [200] Tomas, J.: Zur Mechanik trockener kohäsiver Schüttgüter, Schüttgut 8 (2002) 6, 522-537.
- [201] Tomas, J.: Product design of cohesive powders – Mechanical properties, compression and flow behaviour, Chem. Ing. Technol. 27 (2004) 6, 1-14.
- [202] Tonkovich, A.L., Zilka, J., Jimenez, D., Roberts, G., Cox, J.: Experimental investigations of inorganic membrane reactors: A distributed feed approach for partial oxidation reactions, Chem. Eng. Sci. 53 (1996) 5, 789-806.
- [203] Trautmann, T., Wanner, C.: A fast and efficient modified sectional method for simulating multi-component collisional kinetics, Atmospheric Environment 33 (1999), 1631-1640.
- [204] Tripp, P., Schönherr, M., Heinrich, S., Liedy, W., Mörl, L.: Gas and liquid injection into fluidized beds, Proceedings of the 3rd Nordic Drying Conference (NDC'05), Karlstad, Sweden, June 15-17, 2005, 10 Seiten.
- [205] Tripp, P.: Untersuchung von Eindüsungsvorgängen in Gas-/Feststoffwirbelschichten, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2007 (in Vorbereitung).
- [206] Tsotsas, E.: Discrimination of fluid bed models and investigation of particle-to-gas mass transfer by means of drying experiments, Chem. Eng. Process. 33 (1994), 237-245.
- [207] Tsutsumi, A., Suzuki, H., Saito, Y., Yoshida, K., Yamazaki, R.: Multi-component granulation in a fast fluidized bed, Powder Technol., 100 (1998), 237-241.
- [208] Turton, R., Tardos, G.I., Ennis, B.J.: Fluidized bed coating and granulation, Fluidization, Solids Handling and Processing, Chapter 7, (W.C. Yang, Ed.) Noyes Publications, Westwood, New Jersey (1999), 331-434.
- [209] Uhlemann, H., Mörl, L.: Wirbelschicht-Sprühgranulation, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2000.
- [210] Ullmann: Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. Electronic Release 6., Wiley-VCH, 2002.

- [211] van Deventer, H.C.: Industrial superheated steam drying, TNO-Report, Forschungsvereinigung für Luft- und Trocknungstechnik (AiF – FLT), 2004.
- [212] Vogel, L.: Zur Bruchwahrscheinlichkeit prallbeanspruchter Partikel, Dissertation, Technische Universität München, Shaker Verlag, 2004.
- [213] Volk, W., Johnson, C., Stotler, H.: Effect of reactor internals on quality of fluidization, *Chem. Eng. Prog.* 58 (1962), 44-47.
- [214] Waldie, B.: Growth mechanism and the dependence of granule size on drop size in fluidized bed granulation, *Chem. Eng. Science* 11 (1991) 46, 2781-2785.
- [215] Watano, S., Fukushima, T., Miyunami, K.: Heat transfer and rate of granule growth in fluidized bed granulation, *Chem. Pharm. Bull.* 44 (1996), 572-576.
- [216] Weibull, W.: A statistical theory of the strength of materials, Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar Nr 151, 1939, Generalstabens Litografiska Anstalts Förlag, Stockholm.
- [217] Weichert, R.: Anwendung von Fehlstellenstatistik und Bruchmechanik zur Beschreibung von Zerkleinerungsvorgängen, *Zement-Kalk-Gips* 1 (1992), 1-8.
- [218] Werther, J.: Fluidized Bed Reactors, *Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry* B4 (1992), 239-274.
- [219] Werther, J.: Measurement techniques in fluidized beds, *Powder Technol.* 102 (1999), 15-36.
- [220] Winkelmann, M., Mörl, L., Röbert, L., Krüger, G., Rösler, M., Heinrich, S., Arndt, T.: Verfahren zum Kandieren von Kaffeebohnen, Deutsches Patent 19902786, erteilt am 20. Juli 2000, Patentinhaber: Röstfein Kaffee GmbH, 39106 Magdeburg.
- [221] Weir, G., Tallon, S.: The coefficient of restitution for normal incident, low velocity particle impacts, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005), 3637-3647.
- [222] Willigen, F.K.V., Chistensen, D., Ommen, J.R.V., Coppens, M.O.: Imposing dynamic structures on fluidised beds, *Catal. Today* 105 (2005) 3-4, 560-568.
- [223] Wintermantel, K.: Process and product engineering - achievements, present and future challenges, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999), 1601-1620.
- [224] Wnukowski, P., Setterwall, F.: The coating of particles in a fluidized bed (RTD in a system of two coupled perfect mixers), *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 3, 493-505.
- [225] Wnukowski, P.: On the coating of particles in fluid-bed granulators (Modelling and simulation of the residence-time distributions in different processing units), PhD-thesis Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, 1989.
- [226] Xiong, Y., Pratsinis, S.E.: Formation of agglomerate particles by coagulation and sintering, Part I. A two-dimensional solution of the population balance equation, *J. Aerosol Sci.* 24 (1993) 3, 282-300.
- [227] Yang, W.-C., Keairns, D. L.: Estimating the jet penetration depth of multiple vertical grid jets, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 18 (1979) 4, 317-320.
- [228] Yang, W.-C., Keairns, D. L.: Momentum dissipation and gas entrainment into a gas jet in a fluidized bed, *AIChE J.* 77 (1981) 205, 28-36.
- [229] Zank, J.: Tropfenabscheidung und Granulatwachstum bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, Shaker Verlag, Aachen, 2003.

- [230] Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten, Schlussbericht des AiF-Projektes Nr. 11151 B, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1999.
- [231] Zhang, J., Litster, J.D., Wang, F.Y., Cameron, I.T.: Evaluation of control strategies for fertiliser granulation circuits using dynamic simulation, Powder Technol. 108 (2000) 2-3, 122-129.
- [232] Ziegler, F.: Technische Mechanik der festen und flüssigen Körper, Springer-Verlag, Wien, New York, 1985.
- [233] Zhao, S., Li, H., Yan, C.-F., Zhao, Z.-L., Chen, Y.: NO<sub>x</sub> formation of RDF combustion in a fluidized bed reactor, J. of Fuel Chem. and Techn. 33 (2005) 5, 633-636.
- [234] Zukas, J.A.: Impact dynamic, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1992.



## **Teil 2: Publikationen zu ausgewählten Ergebnissen**

## Überblick

Nachfolgend aufgelistete Publikationen sind als Kopien der Habilitationsschrift beigelegt. Sie stellen ausgewählte Gesichtspunkte der Arbeiten ausführlich dar.

### *Partikelbildungsprozesse in Wirbelschichten*

- [1] Machnow, E., Ihlow, M., Henneberg, M., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*Wirbelschicht-Dampftrocknung – Modellierung und experimentelle Untersuchungen*,  
Chem.-Ing.-Tech. 73 (2001) 1/2, 68-73.
- [2] Machnow, E., Ihlow, M., Henneberg, M., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*Fluidized bed steam drying - Modeling und experimental studies*,  
Chem. Eng. Technol. 24 (2001) 9, 884-889.
- [3] Ihlow, M., Heinrich, S., Henneberg, M., Peglow, M., Mörl, L.:  
*The problems encountered when calculating the surface in fluidized beds sprayed with liquid*,  
Chem. Eng. Technol. 24 (2001) 9, 897-903.
- [4] Rangelova, J., Dalichau, J., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten - Anwendung eines konstanten massenbezogenen Abriebskoeffizienten*,  
Chem.-Ing.-Tech. 73 (2001) 9, 1124-1131.
- [5] Heinrich, S., Peglow, M., Mörl, L.:  
*Unsteady and steady state particle size distributions in batch and continuous fluidized bed granulation systems*,  
Chem. Eng. J. 6 (2002) 1-2, 223-231.
- [6] Heinrich, S., Ihlow, M., Henneberg, M., Mörl, L., Machnow, E.:  
*Studies of steam drying in a fluidized bed*,  
Drying Technol. 20 (2002) 1, 175-194.
- [7] Heinrich, S., Ihlow, M., Henneberg, M., Krüger, G., Mörl, L.:  
*An optimization model of the operating costs of a fluidized bed-steam drying plant*,  
Can. J. Chem. Eng. 80 (2002) April, 326-333.

- [8] Rangelova, J., Mörl, L., Heinrich, S., Dalichau, J.:  
*Decay behaviour of particles in a fluidized bed – Application of a mass-related attrition coefficient,*  
Chem. Eng. Technol. 25 (2002) 6, 639-646.
- [9] Heinrich, S., Peglow, M., Ihlow, M., Henneberg, M., Mörl, L.:  
*Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modelling,*  
Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 20, 4369-4390.
- [10] Heinrich, S., Peglow, M., Ihlow, M., Mörl, L.:  
*Particle population modeling in fluidized bed-spray granulation - Analysis of the steady-state and unsteady behavior,*  
Powder Technol. 130 (2003) 1-3, 154-161.
- [11] Henneberg, M., Heinrich, S., Ihlow, M., Mörl, L.:  
*Fluidized bed air drying – Experimental study and model development,*  
Can. J. Chem. Eng. 81 (2003) April, 176-184.
- [12] Ihlow, M., Drechsler, J., Peglow, M., Henneberg, M., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*Wirbelschichtsprühgranulation – Neuartige Simulationssoftware zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung, der Temperaturen und Gasbeladungen,*  
Chem.-Ing.-Tech. 75 (2003) 12, 1852-1856.
- [13] Peglow, M., Heinrich, S., Tsotsas, E., Mörl, L.:  
*A generic model for investigating the influence of dispersion on fluidized bed evaporation and drying,*  
Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Nordic Drying Conference (NDC'03), Copenhagen, Denmark, June 25-27, 2003, No. 33, 10 Seiten.
- [14] Rangelova, J., Mörl, L., Heinrich, S., Peters, R.:  
*Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten - Anwendung eines konstanten oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten,*  
Chem.-Ing.-Tech. 76 (2004) 8, 1078-1086.
- [15] Drechsler, J., Peglow, M., Heinrich, S., Ihlow, M., Mörl, L.:  
*Investigating the dynamic behaviour of fluidized bed spray granulation processes applying numerical simulation tools,*  
Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 14, Special issue: Granulation across the length scales – 2nd International Workshop on Granulation, 3817-3833.

- [16] Ihlow, M., Drechsler, J., Henneberg, M., Peglow, M., Heinrich, S., Mörl, L. (Eds.: Sundmacher, K., Seidel-Morgenstern, A., Kienle, A.): *Chapter 16: Reaction assisted granulation in fluidized beds*, Integrated Chemical Processes – Synthesis, Operation, Analysis, and Control, Wiley-VCH (2005), 453-534.
- [17] Heinrich, S., Henneberg, M., Peglow, M., Drechsler, J., Mörl, L.: *Fluidized bed spray granulation: Analysis of heat and mass transfers and dynamic particle populations*, Braz. J. Chem. Eng. 22 (2005) 2, 181-194.
- [18] Peglow, M., Kumar, J., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L.: *A new technique to determine rate constants for growth and agglomeration with size and time dependent nuclei formation*, Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 1, Special Issue: Advances in population balance modelling, 282-292.
- [19] Radichkov, R., Müller, T., Kienle, A., Heinrich, S., Peglow, M., Mörl, L.: *A numerical bifurcation analysis of continuous fluidized bed spray granulation with external product classification*, Chem. Eng. Proc. 45 (2006) 10, 826-837.
- [20] Peglow, M., Heinrich, S., Tsotsas, E.: *Towards a complete population balance model for fluidized bed spray granulation: Simultaneous drying and particle formation*, Glatt International Times 22 (2006) June, 7-13.
- [21] Peglow, M., Kumar, J., Heinrich, S., Warnecke, G., Tsotsas, E., Mörl, L., Wolf, B.: *A generic population balance model for simultaneous agglomeration and drying in fluidized beds*, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 1-2, Special issue: Applications of fluidization, 513-532
- [22] Mörl, L., Heinrich, S., Peglow, M. (Eds.: Salman, A., Hounslow, M., Seville, J.P.K.): *Fluidized bed spray granulation*, Granulation (Handbook of Powder Technology, Volume 11), Chapter: The Macro Scale I: Processing for Granulation, Elsevier Science, 21-188.
- [23] Hampel, R., Heinrich, S., Peglow, M., Mörl, L.: *Modellierung und experimentelle Untersuchung der Wirbelschicht-Sprühgranulation im überhitzten Wasserdampf*, Chem.-Ing.-Tech. 79 (2007) 1-2, 82-90).

### ***Numerische Methoden zur Lösung von Populationsbilanzen***

- [24] Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*Improved accuracy and convergence of discretized population balance for aggregation: The cell average technique,*  
Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 10, 3327-3342.
- [25] Peglow, M., Kumar, J., Warnecke, G., Heinrich, S., Tsotsas, E., Mörl, L., Hounslow, M.:  
*An improved discretized tracer mass distribution of Hounslow et al.,*  
AIChE J. 52 (2006) 4, 1326-1332.
- [26] Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*A discretized model for tracer population balance equation: Improved accuracy and convergence,*  
Comp. Chem. Eng. 30 (2006), 1278-1292.
- [27] Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., Tsotsas, E., Mörl, L.:  
*Numerical solutions of a two-dimensional population balance equation for aggregation,*  
Proceedings of the 5th World Congress on Particle Technology, Orlando/Florida, USA, April 23-27, 2006, 10 Seiten.
- [28] Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., Tsotsas, E., Hounslow, M.J., Reynolds, G. (Eds.: Tsotsas, E., Mujumdar, A.S.):  
*Chapter 4: Numerical methods for solving population balances,*  
Modern Drying Technology, Volume 1: Computational tools at different scales, Wiley-VCH, 57 Seiten, (im Druck, July 2007).

### ***Temperatur- und Konzentrationsfelder in flüssigkeitsbedühten Wirbelschichten***

- [29] Heinrich, S., Blumschein, J., Henneberg, M., Ihlow, M., Peglow, M., Mörl, L.:  
*Study of dynamic multi-dimensional temperature and concentration distributions in liquid sprayed fluidized beds,*  
Chem. Eng. Sci. 55 (2003) 23-24, 5135-5160.
- [30] Link, J.M., Godlieb, W., Tripp, P., Deen, N.G., Heinrich, S., Peglow, M., Kumar, J., Kuipers, J.A.M., Schönherr, M., Mörl, L.:  
*Comparison of fibre optical measurements and discrete element simulations for the study of granulation in a spout fluidized bed,*  
Proceedings of the 5th World Congress on Particle Technology, Orlando/Florida, USA, April 23-27, 2006, 8 Seiten.

- [31] Nagaiah, C., Warnecke, G., Heinrich, S., Peglow, M.:  
*Numerical simulation of temperature and concentration distributions in fluidized beds with liquid injection,*  
Chem. Eng. Sci. 62 (2007), 1567-1590.

### ***Bruch- und Deformationsverhalten von Partikelsystemen***

- [32] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*Bruchprozesse bei der Druckbeanspruchung von Granulaten,*  
Chem.-Ing.-Tech. 76 (2004) 3, 249-253.
- [33] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*Micro-macro breakage behavior of elastic-plastic granulates by compression,*  
Chem. Eng. Technol. 28 (2005) 5, 623-629.
- [34] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*Breakage behaviour of spherical granulates by compression,*  
Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 14, Special issue: Granulation across the length scales – 2nd International Workshop on Granulation, 4031-4044.
- [35] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*Impact breakage of spherical granules: Experimental study and DEM simulation,*  
Chem. Eng. Proc. 45 (2006) 10, 838-856.
- [36] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*Experimental study and DEM simulation of granule breakage by impact,*  
Proceedings of the 5th World Congress on Particle Technology, Orlando/Florida, USA, April 23-27, 2006, 12 Seiten.
- [37] Antonyuk, S., Tomas, J., Heinrich, S., Mörl, L.:  
*Experimental Study and DEM simulation of granule breakage by impact,*  
Proceedings of the 5th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids (CHOPS-05), Sorrento, Italy, August 27-31, 2006, 7 Seiten.

### ***Membranunterstützte Reaktionsführung in Wirbelschichten***

- [38] Brzic, D., Ahchieva, D., Piskova, E., Heinrich, S., Grbavcic, Z.:  
*Hydrodynamics of shallow fluidized bed of coarse particles,*  
Chem. Eng. J. 114 (2005), 47-54.

- [39] Ahchieva, D., Peglow, M., Heinrich, S., Mörl, L., Wolff, T., Klose, F.:  
*Oxidative dehydrogenation of ethane in a fluidized bed membrane reactor*,  
Applied Catalysis A: General 296 (2005) 2, 176-185.
- [40] Deshmukh, S.A.R.K., Heinrich, S., Mörl, L., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M.:  
*Membrane assisted fluidized bed reactors: Potentials and hurdles*,  
Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 1-2, Special issue: Applications of fluidization, 416-436.

triebskosten für die Entfeuchtung (von DORKASIL) mehr als ein Drittel gesenkt werden können.

Die Pilotversuche bestätigen, dass dieses Verfahren zuverlässig in großen Maßstab betrieben werden kann. Die Dampf-Druckfiltration ist nun bereit, im Produktionsmaßstab angewendet zu werden. Der Einsatz dieses Verfahrens ist nicht nur auf mineralische Produkte beschränkt.

*Wir möchten uns für die Finanzierung des Projekts durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BmBF) bedanken. Ferner gilt unser Dank der Betriebsleitung und den Mitarbeitern des Rheinhafendampfkraftwerks, Karlsruhe, EnBW Kraftwerke AG, für ihre Unterstützung und Zusammenarbeit. Unser spezieller Dank gilt den Mitarbeitern der Firma BOKELA INGENIEURGESELLSCHAFT MBH, Karlsruhe, für ihre tatkräftige Mitarbeit an diesem Forschungsprojekt.*

Eingegangen am 9. August 2000 [K 2759]

### Formelzeichen

RF	[%]	Restfeuchte = $m_l / (m_l + m_s)$
$n$	[min <sup>-1</sup> ]	Drehzahl des Filters
$m_l$	[kg]	Masse Flüssigkeit
$m_s$	[kg]	Masse Feststoff
$p_{ke}$	[bar]	kapillarer Eintrittsdruck
$x_{50,3}$	[ $\mu$ m]	mittlerer Partikeldurchmesser
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte
$c_v$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Suspensionskonzentration

### Literatur

- [1] PEUKER, U. A.; STAHL, W.; BOTT, R.; LANGELOH, TH. Scale up and Operation of a Steam Pressure Filter in Pilot Scale, Proc. Achema 2000, 22./27. Mai 2000, Frankfurt, Germany.
- [2] GERL, S. Dampf-Druckfiltration – Eine kombinierte mechanisch/thermische Differenzdruckentfeuchtung von Filterkuchen, VDI Fortschrittsberichte, Reihe 3, Nr. 604, VDI-Verlag, Düsseldorf 1999.
- [3] GERL, S.; STAHL, W. Experimental Studies on Steam Pressure Filtration of Coal Concentrate Filter Cakes, Proc. XIX IMPC Congress, San Francisco, Oct. 22/27, 1995, Vol. 2, S. 107/111.
- [4] PEUKER, U. A.; STAHL, W. Optimal Process Behavior of Steam Pressure Filtration, Proc. 13<sup>th</sup> Annual National Technical Conference American Filtration & Separations Society, March 14/17, 2000, Myrtle Beach SC.
- [5] ANLAUF, H. Entfeuchtung von Filterkuchen bei der Vakuum- und Druck- und Druck/Vakuumfiltration, VDI Fortschrittsberichte, Reihe 3, Nr. 114, VDI-Verlag, Düsseldorf 1986.
- [6] GERL, S.; STAHL, W. Fundamentals of steam pressure filtration, 10<sup>th</sup> Annual National Technical Conference American Filtration & Separations Society, 29. April/2. Mai 1997, Minneapolis.
- [7] GERL, S.; STAHL, W. Dewatering of Coal and Ore Concentrate Filter Cakes by Steam Pressure Filtration, Proc. XX IMPC Congress, Aachen, 21./26. Sept. 1997, Vol. 4, S. 33/44.

- [8] PEUKER, U. A.; STAHL, W.; BOTT, R.; LANGELOH, TH. Operation of a Pilot Steam Pressure Plant for Mineral Products, Aufbereitungstechnik 40 (1999) 11, S. 531/537.
- [9] PEUKER, U. A., W. STAHL, BOTT, R.; LANGELOH, TH. Scale up of Steam Pressure Filtration, 12<sup>th</sup> Annual National Technical Conference American Filtration & Separations Society, 6./9. April 1999, Boston MA.
- [10] PEUKER, U.; STAHL, W. Scale up of Steam Pressure Filtration, Chem. Eng. Process. 38 (1999) S. 611/619.

## Wirbelschicht-Dampftrocknung – Modellierung und experimentelle Untersuchungen

EIKE MACHNOW, MATTHIAS IHLOW, MARKUS HENNEBERG, STEFAN HEINRICH UND LOTHAR MÖRL \*

### 1 Problemstellung

Die Wirbelschicht-Dampftrocknung vereint die energetischen und sicherheitstechnischen Vorteile der Dampftrocknung mit den sehr guten Wärme- und Stoffübergangsbedingungen der Wirbelschichttechnik. Die Bestimmung der vorhandenen Feuchtebelastung der Partikel, als Zielgröße bei Trocknungsprozessen, über die mengenmäßige Bilanzierung des austretenden Gases ist relativ schwierig, da es sich bei der hier betrachteten Heißdampftrocknung sowohl bei der Partikelfeuchtigkeit als auch beim Trocknungsmedium um Wasser handelt. Temperaturverläufe hingegen sind einfach und ohne großen apparativen Aufwand bestimmbar.

Die hier vorgestellten Untersuchungen dienen dazu, einen Zusammenhang zwischen dem Temperatur- und Feuchtigkeitsverlauf sowie zwischen allen anderen relevanten Trocknungsparametern wie z. B. Gasmassenstrom, Gastemperatur oder Partikelmasse herzustellen. Hierfür werden die beteiligten Komponenten Fluidisationsgas, Wirbelschichtpartikel und Apparatwand stofflich und energetisch bilanziert. Anhand einer physikalisch begründeten Modellierung werden die Mechanismen der Wirbelschichttrocknung mit überhitztem Wasserdampf als Fluidisations- und Trocknungsmedium mit dem Ergebnis geklärt, beliebige Trocknungszeitverläufe simulieren zu können. Als Basis für die hier dargestellten Untersuchungen dient die diskontinuierlich chargenweise Wirbelschichttrocknung.

Um die mathematische Modellierung eines diskontinuierlichen Wirbelschichtapparates auch für kontinuierlich betriebene Prozesse nutzen zu können, muss eine

\* Dipl.-Ing. E. MACHNOW, Dipl.-Ing. M. IHLOW, Dipl.-Ing. M. HENNEBERG, Dipl.-Ing. S. HEINRICH, Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. L. MÖRL, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Apparate- und Umwelttechnik, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg.



Längsvermischung des Trocknungsgutes in einem kontinuierlichen Trocknungsapparat, z. B. in einer Wirbelrinne, unterdrückt bzw. deren Vernachlässigung vorausgesetzt werden, wonach sich kontinuierliche Prozesse durch ein diskontinuierliches Modell berechnen lassen. Dabei sind die Ortskoordinate des kontinuierlichen und die Zeitkoordinate des diskontinuierlichen Wirbelschichtapparates über die konstant zu setzende Produktgeschwindigkeit miteinander verbunden.

## 2 Verfahrensbeschreibung und Versuchsaufbau

Die im Rahmen der Untersuchungen verwendete Versuchsanlage WSA DN100 der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg lässt sich mit den Trocknungsmedien Heißdampf und Heißluft zur diskontinuierlich chargenweisen Trocknung körniger Güter betreiben. Ein Schema der Versuchsanlage WSA DN100 ist in Abb. 1 dargestellt. Die zylindrische Wirbelkammer dieser Anlage hat eine Nennweite von 100 mm und ist mit einem klappbaren Anströmboden ausgerüstet, um das körnige Trocknungsgut direkt nach dem Unterbrechen des Trocknungsprozesses aus der Wirbelschicht entnehmen zu können. Der Dampferzeuger stellt einen Maximalmassenstrom von 96 kg/h mit einer maximalen Temperatur von 300 °C bereit. Die Versuchsanlage ist mit Doppelschleusen für die Partikelzugabe und -entnahme ausgerüstet. Die Kondensation von Wasserdampf in den Schleusen wird durch eine zusätzliche Beheizung dieser vermieden. Die Entnahmeschleuse ist darüber hinaus mit einer Heißluftspülung ausgestattet.

## 3 Theoretische Grundlagen und thermodynamische Modellierung

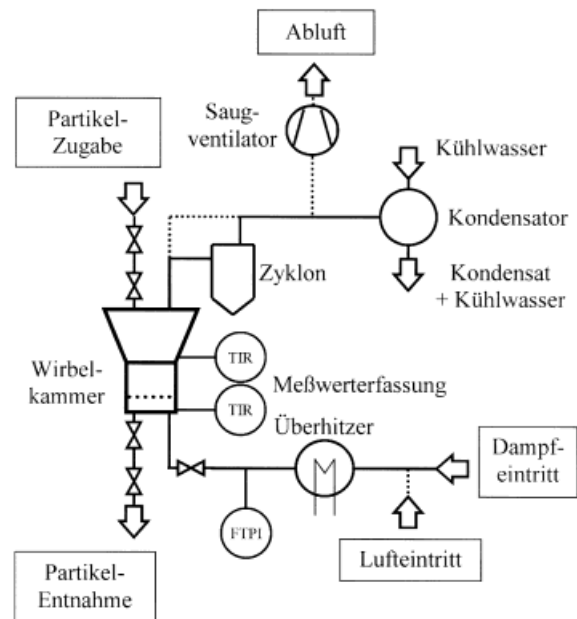
### 3.1 Drei-Intervall-Modell der Dampftrocknung

Die diskontinuierlich chargenweise Wirbelschichttrocknung mittels Heißdampf als Fluidisations- und Trocknungsmedium durchläuft analog der Betrachtungsweise von HEINRICH et al. [1] nacheinander drei deutlich voneinander abzugrenzende Intervalle, die Dampfkondensation (K), die Trocknung im 1. Trocknungsabschnitt (I) sowie die Trocknung im 2. Trocknungsabschnitt (II). In diesen Zeitabschnitten wirken unterschiedliche Mechanismen des Wärme- und Stoffübergangs. Das physikalisch begründete Drei-Intervall-Modell ermöglicht die Berechnung der zeitlich abhängigen Prozessparameter Partikelbeladung, Partikeltemperatur, Apparatewandtemperatur sowie des zeitlich und schichthöhenabhängigen Verlaufes der Dampftemperatur.

Als Triebkraftansatz für das Trocknungspotential dient ein Modell, das auf Temperaturunterschieden beruht. Somit wird die Heißdampf-Wirbelschichttrocknung als ein Prozess betrachtet, der lediglich Mechanismen des Wärmeübergangs berücksichtigt. Die zur Verdampfung des enthaltenen Wassers benötigte Energie wird durch Wärme- und Enthalpieströme an die Partikel übertragen.

Bei der hier betrachteten Heißdampftrocknung wird Wasser als Produktfeuchtigkeit verdampft und in

Abbildung 1. Vereinfachtes Verfahrensbild der Wirbelschichtanlage DN 100 für Luft und Dampf.



eine Atmosphäre aus dampfförmigem Wasser abgeleitet. Dadurch, dass die Partikelfeuchtigkeit und das Trocknungsmedium aus dem gleichen Stoff bestehen, existiert kein Konzentrationsgefälle, das als Triebkraft für eine Diffusion dient. Die konventionelle Trocknung mittels Heißluft wird oftmals durch den Stoffübergang beschrieben. Betrachtet man den diffusiven Stoffübergang nach [2], so wird der Einfluss einer sich ausbildenden Grenzschicht durch die „Stefan-Korrektur“ berücksichtigt. In ähnlicher Weise wie die „Stefan-Korrektur“ beim Stoffübergang berücksichtigt die „Ackermann-Korrektur“ beim Wärmeübergang einen Teilstrom, der an der Phasengrenze verschwindet [2]. In der hier vorgestellten Modellierung wird die „Ackermann-Korrektur“ nach [3] für die Wärmeübergangskoeffizienten in erster Näherung nicht berücksichtigt bzw. als 1 vereinbart.

#### 3.1.1 Modellannahmen

Für die Modellierung des Trocknungsprozesses werden folgende Vereinfachungen angenommen:

- ideale Durchmischung des Feststoffs in der Suspensionsphase,
- ideale Pfropfenströmung des Dampfes in der Suspensionsphase,
- Ortsunabhängigkeit der Apparatewandtemperatur,
- kleine Biot-Zahlen (Leitung im Feststoff vernachlässigt),
- kugelförmige und monodisperse Partikel und
- Partikelform und -größe ist unabhängig von der Beladung.

Die Modellierung berücksichtigt ferner den Einfluss eventuell vorhandener Inhomogenitäten in der Wirbelschicht wie z. B. Blasen. Das bedeutet:

- neben der erwähnten homogenen Suspensionsphase aus Feststoff und Suspensionsgas existiert eine Blasen-

phase, die als inaktiver Bypass nach [4] betrachtet wird. In der Stoff- und Energiebilanzierung sind die Gasmasenströme um den Bypassanteil vermindert.

Die Normierung erfolgt analog der in der Trocknungstechnik üblichen Form von VAN MEEL [5].

### 3.1.1.1 Modellintervall 1 – Kondensationsphase (K)

Das erste Intervall ist gekennzeichnet durch eine Erhöhung der Partikelbeladung  $X$  nach Zugabe des Trocknungsgutes mit Umgebungstemperatur zum Zeitpunkt  $t = 0^1$ ). Somit liegt die Partikeltemperatur  $T_p$  anfänglich unter der Sättigungstemperatur des Wasserdampfes  $T_{\text{Sat}}$ , wodurch überhitzter Wasserdampf an den „kalten“ Partikeln kondensiert und eine Befeuchtung und Erwärmung bewirkt wird.

Die Besonderheit des Kondensationsintervalls ist die Darstellung der Trocknungsgeschwindigkeit in der nach [5] normierten Trocknungsverlaufskurve als Verlauf mit negativem Vorzeichen. Das bedeutet, dass die Erhöhung der Beladung durch Kondensation als „negative“ Trocknung betrachtet wird. Die Kondensationsphase endet, wenn die Partikeltemperatur  $T_p$  die dem Systemdruck entsprechende Sättigungstemperatur  $T_{\text{Sat}}$  erreicht hat.

$$T_U \leq T_{\text{PK}} < T_{\text{Sat}} \quad (1)$$

### 3.1.1.2 Modellintervall 2 – Erster Trocknungsabschnitt (I)

Der erste Trocknungsabschnitt entspricht der Trocknung einer freien Flüssigkeitsoberfläche [3]. Eine Randbedingung für dieses Modellintervall ist eine Beladung  $X$  der Partikel oberhalb der kritischen Beladung ( $X \geq X_{\text{kr}}$ ). Die Geschwindigkeit der Trocknung ist abhängig von äußeren Prozessparametern (Temperatur, Druck, Wärmeübergangskoeffizienten), unabhängig von der Flüssigkeitsbeladung der Feststoffpartikel und konstant. Die Partikel trocknen in diesem Zeitintervall bis zum Erreichen der kritischen Beladung  $X_{\text{kr}}$ . Dabei wird die den Partikeln zugeführte Wärme ausschließlich zum Verdampfen der Partikelfeuchtigkeit genutzt. Die Partikeltemperatur bleibt deshalb konstant ( $T_{\text{PI}} = \text{const.}$ ) und gleich der dem Systemdruck entsprechenden Sättigungstemperatur des Dampfes ( $T_{\text{PI}} = T_{\text{Sat}}$ ). Die normierte Trocknungsgeschwindigkeit in dimensionsloser Form wird wie folgt definiert:

$$\phi = \frac{\frac{d\xi}{d\tau}}{\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right)_I} \quad (2)$$

Dabei ist der Ausdruck  $\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right)_I$  die normierte Trocknungsgeschwindigkeit im 1. Trocknungsabschnitt, die lediglich von äußeren Prozessparametern abhängig ist. Der Verlauf von  $\phi$  hingegen ist stoff- und formabhängig und berücksichtigt die Partikeleigenschaften in Bezug auf das charakteristische Trocknungsverhalten. In einer Trivialvorstellung kann  $\phi$  nach HEINRICH et al. [1] als eine Art Benetzungsgrad

[6] der Partikeloberfläche betrachtet werden, der im 1. Trocknungsabschnitt dem Wert 1 entspricht. Das Intervall des 1. Trocknungsabschnitts endet mit Erreichen der kritischen Partikelbeladung  $X_{\text{kr}}$

$$T_{\text{PI}} = T_{\text{Sat}} \quad (3)$$

$$X_{\text{PI}} \geq X_{\text{kr}} \quad (4)$$

### 3.1.1.3 Modellintervall 3 – Zweiter Trocknungsabschnitt (II)

Im zweiten Trocknungsabschnitt nimmt die Trocknungsgeschwindigkeit mit der Gutsbeladung ständig ab, wobei diese Beladungsabhängigkeit durch die Partikel selbst hervorgerufen wird (kapillarporöse Eigenschaften, Form, Wärmeleitung, Inhomogenitäten). Hinsichtlich der Beschreibung des 2. Trocknungsabschnittes existiert eine Vielzahl verschiedener Modelle, jedoch gelingt eine Lösung meist nur für Spezialfälle und unter experimenteller Ermittlung bestimmter Parameter wie Kornporosität, Wärmeleitfähigkeit usw. [1]. Zur Berechnung der Trocknungsgeschwindigkeit im 2. Trocknungsabschnitt wird in Gl. (1) die Abhängigkeit  $\phi = f(\xi)$  durch einen funktionalen Zusammenhang angenähert, der die normierte Trocknungskurve des zu trocknenden Gutes beschreibt. Falls diese Abhängigkeit nicht bekannt ist, kann sie mit Hilfe der verwendeten Versuchsanordnung einfach ermittelt werden. In der vorgestellten Modellierung endet der 2. Trocknungsabschnitt und damit der Trocknungsprozess mit Erreichen der hygroskopischen Gleichgewichtsbeladung  $X_{\text{hyg}}$  des Trocknungsgutes.

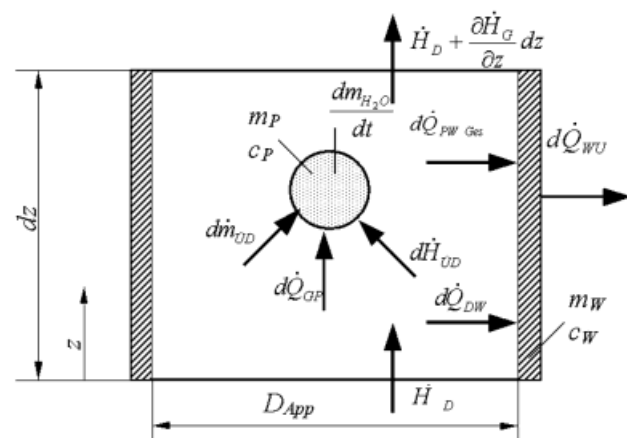
$$T_{\text{Sat}} < T_{\text{PII}} < T_{\text{Dein}} \quad (5)$$

$$X_{\text{kr}} < X_{\text{PII}} \geq X_{\text{hyg}} \quad (6)$$

## 3.2 Stoff- und Energiebilanz

Im Folgenden werden die Dampf- und Partikelmassen sowie die Dampf-, Partikel- und Wandenergien bezogen auf ein differentielles Volumenelement bilanziert (s. Abb. 2).

Abbildung 2.  
Schema der Stoff- und Energiebilanzierung der Dampftrocknung.



1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluss des Beitrags.

**Dampfmassenbilanz**

$$\frac{\partial m_D}{\partial t} = \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} dz - d\dot{m}_{\ddot{U}D} \quad (7)$$

**Partikelmassenbilanz**

Die Partikelmasse ändert sich allein durch die aufgenommene bzw. abgegebene Wassermasse, die aus dem übergehenden Dampfmassenstrom resultiert:

$$\dot{m}_{\ddot{U}D} = \frac{dm_{H_2O}}{dt} \quad (8)$$

Um die Partikelbeladung

$$X = \frac{m_{H_2O}}{m_{TS}} \quad (9)$$

auszudrücken, wird in Gl. (8) die trockene Partikelmasse  $m_{TS}$  eingefügt, und man erhält

$$\frac{\dot{m}_{\ddot{U}D}}{m_{TS}} = \frac{d \frac{m_{H_2O}}{m_{TS}}}{dt} \quad (10)$$

Somit erhält man die Beladungsänderung der Partikel im differentiellen Zeitintervall, die Trocknungsgeschwindigkeit dimensionsbehaftet

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\dot{m}_{\ddot{U}D}}{m_{TS}} \quad (11)$$

und in dimensionsloser Form für die verschiedenen Modellintervalle

$$\frac{d\xi}{d\tau_K} = \frac{m_P}{NTU_{GP} m_{TS} (X_{kr} - X_{hvg})} \quad (12)$$

Das Einsetzen der Gln. (16) bis (19) in Gl. (15) ergibt nach Umformung

$$\begin{aligned} c_{pD} m_D \frac{\partial \vartheta_D}{\partial t} &= \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} c_{pD} \vartheta_D dz - \dot{m}_D c_{pD} \frac{\partial \vartheta_D}{\partial z} dz \\ &\quad - \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} \Delta h_{v,0} dz - \alpha_{GW} A_W \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_W) \\ &\quad - \alpha_{GP} A_P \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_P) - d\dot{m}_{\ddot{U}D} \\ &\quad (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{v,0}) - (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{v,0}) \frac{\partial m_D}{\partial t} \end{aligned} \quad (20)$$

Die Dampfaustrittsgeschwindigkeit lässt sich in dimensionsloser Form wie folgt ausdrücken:

$$\begin{aligned} \theta_{DAus} &= \frac{NTU_{GP} \theta_P + NTU_{GW} \theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \\ &\quad + \left( \theta_{DEin} - \frac{NTU_{GP} \theta_P + NTU_{GW} \theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \right) \\ &\quad \exp[-(NTU_{GP} + NTU_{GW})] \end{aligned} \quad (21)$$

**Partikelenergiebilanz**

Die an die Partikel über die gesamte Schichthöhe übertragenen Wärme- und Enthalpieströme lassen sich nach der Partikelenergiebilanz wie folgt ausdrücken:

$$\frac{dH_P}{dt} = \dot{Q}_{GP} - \dot{Q}_{PWGes} + \dot{H}_{\ddot{U}D} \quad (22)$$

Die Wärme- und Enthalpieströme sind dabei im Einzelnen:

$$\dot{Q}_{GP} = \alpha_{GP} A_P (\bar{\vartheta}_D - \vartheta_P) \quad (23)$$

$$\dot{Q}_{PWGes} = \alpha_{PWGes} A_W (\vartheta_P - \vartheta_W) \quad (24)$$

und

$$\dot{H}_{\ddot{U}D} = \dot{m}_{\ddot{U}D} (c_{pD} \bar{\vartheta}_D + \Delta h_{v,0}) \quad (25)$$

Das Einsetzen der Terme in Gl. (22) ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d(m_P c_P \vartheta_P)}{dt} &= \alpha_{GP} A_P (\bar{\vartheta}_D - \vartheta_P) \\ &\quad - \alpha_{PWGes} A_W (\vartheta_P - \vartheta_W) \\ &\quad + \dot{m}_{\ddot{U}D} (c_{pD} \bar{\vartheta}_D + \Delta h_{v,0}) \end{aligned} \quad (26)$$

Die dimensionslosen Partikeltemperaturen für die verschiedenen Modellintervalle ergeben sich wie folgt

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_P}{d\tau_K} &= \frac{1}{NTU_{GP}} [NTU_{GP} (\bar{\theta}_D - \theta_P) \\ &\quad - NTU_{PWGes} (\theta_P - \theta_W) \\ &\quad + \bar{\theta}_D + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{v,0}}{c_P (\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat})}] \end{aligned} \quad (27)$$

$$\theta_{PI} = \theta_{Sat} = 0 \text{ mit } \frac{d\theta_P}{d\tau_I} = 0 \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_P}{d\tau_{II}} &= \frac{1}{NTU_{GP}} [NTU_{GP} (\bar{\theta}_D - \theta_P) \\ &\quad - NTU_{PWGes} (\theta_P - \theta_W)] (1 - \phi) \end{aligned} \quad (29)$$

**Dampfenergiebilanz**

$$\frac{\partial H_D}{\partial t} = \dot{H}_D - \left( \dot{H}_D + \frac{\partial \dot{H}_D}{\partial z} dz \right) - d\dot{Q}_{GW} - d\dot{Q}_{GP} - d\dot{H}_{\ddot{U}D} \quad (15)$$

Die Wärme- und Enthalpieströme sind dabei im Einzelnen

$$\dot{H}_D = \dot{m}_D (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{v,0}) \quad (16)$$

$$d\dot{Q}_{GW} = \alpha_{GW} A_W \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_W) \quad (17)$$

$$d\dot{Q}_{GP} = \alpha_{GP} A_P \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_P) \quad (18)$$

und

$$d\dot{H}_{\ddot{U}D} = d\dot{m}_{\ddot{U}D} (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{v,0}) \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{d\tau_I} &= \frac{m_P c_P (-NTU_{GP} (\bar{\theta}_D - \theta_P) + NTU_{PWGes} (\theta_P - \theta_W))}{m_{TS} c_{pD} NTU_{GP} (X_{kr} - X_{hvg}) \left( \bar{\theta}_D + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{v,0}}{c_{pD} (\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat})} \right)} \quad (13) \\ \frac{d\xi}{d\tau_{II}} &= \frac{m_P c_P (-NTU_{GP} (\bar{\theta}_D - \theta_P) + NTU_{PWGes} (\theta_P - \theta_W))}{m_{TS} c_{pD} NTU_{GP} (X_{kr} - X_{hvg}) \left( \bar{\theta}_D + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{v,0}}{c_{pD} (\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat})} \right)} \phi \quad (14) \end{aligned}$$

### Wandenergiebilanz

Die Bilanzierung der zur Apparatewand über die gesamte Schichthöhe übertragenen Wärmeströme liefert

$$\frac{dH_W}{dt} = \dot{Q}_{PWGES} + \dot{Q}_{GW} - \dot{Q}_{WU} \quad (30)$$

Die Wärme- und Enthalpieströme sind dabei im Einzelnen

$$\dot{Q}_{PWGES} = \alpha_{PWGES} A_W (\vartheta_P - \vartheta_W) \quad (31)$$

$$\dot{Q}_{GW} = \alpha_{GW} A_W (\vartheta_D - \vartheta_W) \quad \text{und} \quad (32)$$

$$\dot{Q}_{WU} = \alpha_{WU} A_W (\vartheta_W - \vartheta_U) \quad (33)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Wärmekapazität der Apparatewand nicht temperaturabhängig ist, ergibt das Einsetzen der Gln. (31) bis (33) in Gl. (30) nach Umformung

$$m_W c_W \frac{d\vartheta_W}{dt} = \alpha_{PWGES} A_W (\vartheta_P - \vartheta_W) + \alpha_{WG} A_W (\vartheta_D - \vartheta_W) - \alpha_{WU} A_W (\vartheta_W - \vartheta_U) \quad (34)$$

Die Apparatewandtemperatur lässt sich in dimensionsloser Form wie folgt darstellen:

$$\frac{d\theta_W}{d\tau} = \frac{m_P c_P}{NTU_{GP} m_W c_W} [NTU_{PWGES} (\theta_P - \theta_W) + NTU_{WG} (\theta_D - \theta_W) - NTU_{WU} (\theta_W - \theta_U)] \quad (35)$$

## 4 Validierung der Modellrechnung

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurde eine große Anzahl von Versuchen unter Variation der Parameter Eintrittstemperatur, Dampfmassestrom und Schichtmasse durchgeführt. Um die Genauigkeit der Simulationsrechnung einzuschätzen, werden die Temperatur- und Trocknungszeitverläufe aus den Versuchen mit der Rechnung verglichen. Die Prozessparameter aus den Experimenten sind mit denen der Simulationsrechnung jeweils identisch. Die physikalisch begründete Modellierung ist frei von Anpassparametern. Variable Eingabewerte, die zusätzlich zu den Prozessparametern eingegeben werden, sind die kritische Beladung  $X_{kr}$ , die Endbeladung  $X_{hyg}$  sowie der charakteristische Trocknungsverlauf  $\phi$ . Beispielfhaft wird in Abb. 3 der Vergleich des Zeitverlaufes eines Versuchs mit

Heißdampf als Fluidisations- und Trocknungsmedium mit der Modellierung dargestellt.

Die Prozessparameter des Versuchs D 04 sind ein Dampfmassestrom von 84 kg/h, eine Dampfeintrittstemperatur von 200 °C und eine Anfangspartikelmasse von 400 g mit einer Beladung von 0,5. Sowohl bei den Versuchswerten als auch in der Simulation lässt sich direkt nach dem Versuchsbeginn ein plötzliches Ansteigen der Beladungswerte innerhalb sehr kurzer Zeit beobachten. Diese kurze Periode entspricht gemäß der Modellierung dem Kondensationsintervall. Dieses Intervall dauert in der Wirbelschichtenanlage DN100 je nach Betriebsparametern zwischen 1 und 3 s.

Direkt nach dem Kondensationsintervall schließt sich die Trocknung im 1. Trocknungsabschnitt an. In diesem Intervall zeigt die Trocknungskurve einen annähernd linearen Verlauf. Erst nach einer Trocknungszeit von etwa 20 s werden im Versuch D 04 Beladungswerte erreicht, die unter der Eintrittsbeladung liegen. Im 1. Trocknungsabschnitt bleibt die Dampfaustrittstemperatur auf einem annähernd gleichbleibendem Niveau mit leicht steigender Tendenz. In der Modellrechnung steigt die Dampfaustrittstemperatur ebenfalls geringfügig. Der Grund für das Ansteigen der Dampfaustrittstemperatur ist die sinkende Partikelmasse im Verlauf der Trocknung, wodurch die Wirbelschichthöhe zunimmt und damit der Bypassanteil wächst. Innerhalb des 1. Trocknungsabschnitts bleibt die Partikeltemperatur gleich der Sättigungstemperatur des Wasserdampfes.

Die Verläufe der Wand- und Partikeltemperatur sind in Abb. 4 dargestellt. Nach einer Trocknungszeit von ca. 60 s ist im Versuch D 04 die kritische Partikelbeladung erreicht bzw. unterschritten – der Prozess geht in den 2. Trocknungsabschnitt über. Die Partikel erwärmen sich allmählich, und die Trocknungsgeschwindigkeit sinkt. Die Trocknungsgeschwindigkeit verringert sich so weit, bis die Temperaturunterschiede zwischen Partikeltemperatur und mittlerer Dampftemperatur nach ca. 200 s Prozesszeit ausgeglichen sind. Zu diesem Zeitpunkt wird die den Prozessparametern entsprechende Endbeladung  $X_{hyg}$  von 0,06 erreicht.

Abb. 5 stellt den Trocknungsprozess in der nach VAN MEELE [5] normierten Trocknungskurve dar. Zu Beginn des Prozesses, im Kondensationsintervall, nehmen die Partikel Wasser auf. Daraus resultiert eine hohe „negative“

Abbildung 3.

Versuch D 04: Vergleich Simulation – Experiment.

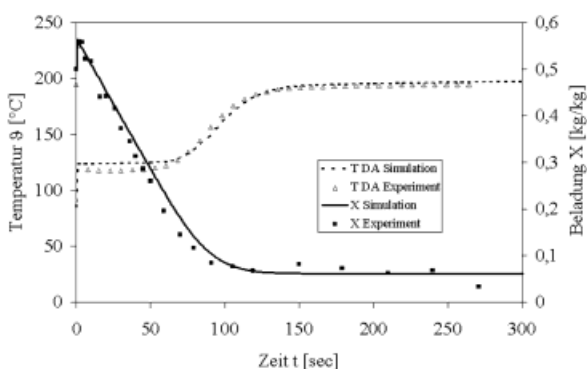


Abbildung 4.

Versuch D 04: Simulationsrechnung.

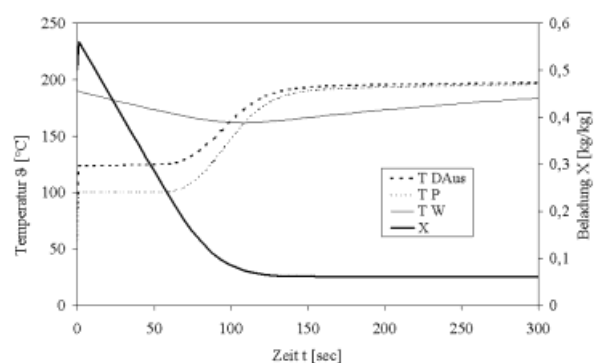
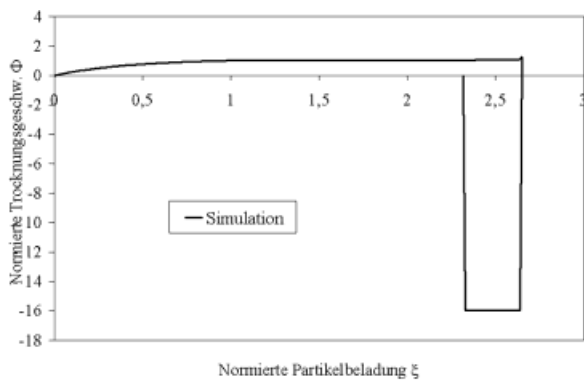


Abbildung 5.  
Versuch D 04: Normierte Trocknungskurve der Simulationsrechnung.



Trocknungsgeschwindigkeit mit einer gleichzeitigen Beladungserhöhung. Die normierte Trocknungsgeschwindigkeit hat in der Kondensationsperiode einen konstanten Betrag, da nach den Modellannahmen der gesamte Dampfstrom, der konstant ist, an den kalten Partikeln kondensiert. Daher existiert im Kondensationsintervall praktisch keine Wirbelschicht, was sich im Experiment durch ein kurzzeitiges Aufliegen der Partikel auf dem Anströmboden innerhalb der ersten 1 – 3 s zeigt.

Das 1. Intervall endet mit Erreichen der Dampfsättigungstemperatur der Partikel, und es folgt der 1. Trocknungsabschnitt mit einem nahezu gleichbleibenden normierten Wert = 1. Danach geht der Prozess in den 2. Trocknungsabschnitt mit einer verringerten Geschwindigkeit bis zum Einstellen der Trocknung über.

Eingegangen am 20. Juli 2000 [K 2760]

**Formelzeichen**

A	[m <sup>2</sup> ]	Fläche
c	[J/(kgK)]	spezifische Wärmekapazität
D	[m]	Durchmesser
Δh	[J/kg]	Phasenumwandlungsenthalpie
Ĥ	[W]	Enthalpiestrom
H	[m]	Höhe
m	[kg]	Masse
ṁ	[kg/s]	Massenstrom
Q̇	[W]	Wärmestrom
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
X	[kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /kg <sub>TS</sub> ]	Beladung Feststoff
z	[m]	Höhenkoordinate

**griechische Buchstaben**

α	[W/(m <sup>2</sup> K)]	Wärmeübergangskoeffizient
δ	[°C]	Temperatur
ξ	[-]	dimensionslose Beladung
τ	[-]	dimensionslose Zeit
φ	[-]	relative Feststoffkonzentration
Φ	[-]	dimensionslose Trocknungsgeschwindigkeit

**Indices**

0	bei 0 °C
I	1. Trocknungsabschnitt
II	2. Trocknungsabschnitt
App	Apparat
D	Dampf
ein	am Eintritt
G	Gas
Ges	gesamt
hyg	im hygroskopischen Gleichgewicht
H <sub>2</sub> O	Wasser
kr	kritisch
P	Partikel
S	Schicht
Sat	Sättigung
TS	Trockensubstanz
U	Umgebung
ÜD	übergehender Dampf
V	Verdampfung
W	Wand

**dimensionslose Kennzahlen**

$NTU_i = \frac{\alpha_i A_i}{\dot{m}_G c_{pG}}$  Anzahl der Übertragungseinheiten

$\Theta_i = \frac{\theta_i - \theta_{Sat}}{\theta_{Dein} - \theta_{Sat}}$  dimensionslose Temperatur

**Literatur**

- [1] HEINRICH, S.; KRÜGER, G.; MÖRL, L. Modelling of the Batch Treatment of Wet Granular Solids with Superheated Steam in Fluidised Beds, Chem. Eng. Process. 38 (1999) S.131/142.
- [2] BAEHR, H. D.; STEPHAN, K. Wärme- und Stoffübertragung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1994.
- [3] GNIELINSKI, V.; MERSMANN, A.; THURNER, F. Verdampfung, Kristallisation, Trocknung, Verlag Vieweg, Braunschweig 1993.
- [4] SCHLÜNDER, E.-U.; TSOTSAS, E. Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1988.
- [5] VAN MEEL, D. A. Adiabatic Convection Batch Drying with Recirculation of Air, Chem. Eng. Sci. 9 (1958) S.36/44.
- [6] MÖRL, L.; KRELL, L.; KÜNNE, H.-J.; SACHSE, J. Stoffübergang und Benetzungsgrad in flüssigkeitsbedürftigen Wirbelschichten, Powder Technol. 30 (1981) S.99/104.

## Fluidized Bed-Steam Drying – Modeling and Experimental Studies

By Eike Machnow, Matthias Ihlow, Markus Henneberg, Stefan Heinrich and Lothar Mörl\*

### 1 The Problem

Fluidized bed-steam drying combines the energetic and operationally safe advantages of steam drying with the excellent heat and mass transfer conditions of fluidized bed technology. The existing moisture loading of the particles, as dependent variable in drying processes, is relatively difficult to determine through balancing the quantity of the escaping gas, since, in the case of the superheated steam drying observed here, both the particle moisture and the drying medium are water. Temperature progressions however can be determined easily and without great demand on the apparatus. The experiments presented here serve to establish a connection between the temperature and moisture progression, as well as between all other relevant drying parameters such as gas mass flow, gas temperature or particle mass. To do this, the components involved (fluidization gas, fluidized bed particles and apparatus wall) are balanced for mass and energy.

With the help of modeling based on physical laws, the mechanisms of fluidized bed drying with superheated steam as fluidizing and drying medium are resolved. The result is that any drying time progressions can be simulated. Discontinuous fluidized bed drying in batches serves as the basis for the experiments presented here. In order to use also the mathematical modeling of a discontinuous fluidized bed apparatus for continuously operated processes, a longitudinal mixture of the material being dried in a continuous drying apparatus, e.g. in a fluidized bed channel, must be suppressed or presumably disregarded. The local coordinate of the continuous fluidized bed apparatus and the time coordinate of the discontinuous fluidized bed apparatus are then connected to one another by the product velocity being set to a constant.

### 2 Description of Procedure and Experiment Set-up

The WSA DN100 experimental plant of the Otto von Guericke University in Magdeburg used during the experiments can be operated with the drying media of superheated steam and hot air to discontinuously dry granular materials in batches. Fig. 1 presents a diagram of the WSA DN100

experimental plant. This plant's cylindrical turbulence chamber has a nominal diameter of 100 mm and is equipped with a hinged air distribution plate in order to be able to withdraw the granular material being dried directly after stopping the drying process. The steam generator provides a maximum mass flow of 96 kg/h with a maximum temperature of 300 °C. The experimental plant is equipped with double locks for particle addition and withdrawal. Additional heating of these locks prevents the condensation of steam inside them. The extraction lock is also equipped with hot air cleansing.

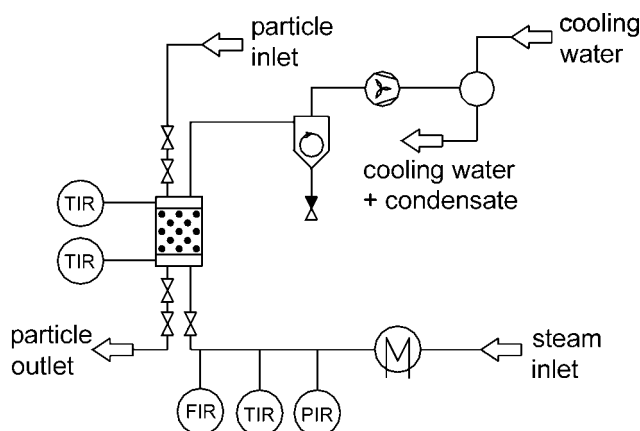


Figure 1. Simplified process flow chart of the DN 100 fluidized bed plant for air and steam.

### 3 Theoretical Foundations and Thermodynamic Modeling

#### 3.1 Three-Interval Model of Steam Drying

Analogous to the point of view of Heinrich et. al. [1], discontinuous fluidized bed drying in batches by means of superheated air as fluidizing and drying medium runs through three intervals, one after the other. These can be clearly differentiated from each other by the steam condensation (K), the drying in the 1st drying period (I) as well as the drying in the 2nd drying period (II). Different mechanisms of heat and mass transfer act in these periods. The Three-Interval Model based on physical laws makes it possible to calculate the time dependent process parameters of particle loading, particle temperature and apparatus wall temperature, as well as the time and bed height dependent progression of the steam temperature.

A model based on temperature differences serves as the statement of the driving force for the drying potential. Therefore, superheated steam-fluidized bed drying is regarded as a process, which only takes mechanisms of heat transfer into account. The energy required to evaporate the water contained is transferred to the particle heat and enthalpy flows. In the case of the superheated steam drying studied here, water is evaporated as product moisture and

[\*] Dipl.-Ing. E. Machnow, Dipl.-Ing. M. Ihlow, Dipl.-Ing. M. Henneberg, Dr.-Ing. S. Heinrich, Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. L. Mörl, Otto von Guericke Universität Magdeburg, Institute for Process Equipment and Environmental Technology, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany.

dissipated into an atmosphere of vaporous water. As a result of the particle moisture and the drying medium consisting of the same substance, no concentration gradient exists which could serve as the driving force for diffusion.

Conventional drying by means of hot air is frequently described by the mass transfer. If the diffusive mass transfer is considered following [2], then the influence of a forming boundary layer is taken into account when applying the “Stefan Correction”. In a way similar to the “Stefan Correction” in the case of mass transfer, a partial flow, which disappears at the phase boundary [2], is considered for the “Ackermann Correction” in the case of heat transfer. In the modeling presented here, following [3], the “Ackermann Correction” is not taken into account or is declared as unity for the heat transfer coefficient in first approximation.

### 3.2 Model Assumptions

The following simplifications were assumed for the modeling of the drying process:

- ideal intermixing of the solid in the suspension phase,
- ideal plug flow of the steam in the suspension phase,
- location independence of the apparatus wall temperature,
- small Biot numbers (conductivity in the solid is disregarded),
- spherical and monodisperse particles,
- particle shape and size are independent of the loading.

The modeling further takes into account the influence of possibly existing inhomogeneities in the fluidized bed, such as bubbles. That means that the following assumption can also be made:

- apart from the homogenous suspension phase of solid and suspension gas mentioned, a bubble phase exists which, in accordance with [4], is regarded as an inactive bypass. In the mass and energy balancing, the gas mass flows are reduced by the percentage of bypass.

The standardization is accomplished in analogy with the form from van Meel [5], commonly practiced in drying technology.

#### 3.2.1 Model Interval 1 – Condensation Phase (K)

The first interval is characterized by an increase of the particle loading  $X$  after addition of the material being dried with ambient temperature at time  $t = 0^1$ . Therefore, the particle temperature  $T_P$  is initially below the saturation temperature of the steam  $T_{Sat}$ , as a result of which superheated steam is condensed on the “cold” particles causing them subsequent wetting and heating. The distinctive feature of the condensation interval is the representation of the drying speed in the standardized drying progression curve, following [5], as

a progression with a negative algebraic sign. That means that the increase of the loading through condensation is considered “negative” drying. The condensation phase ends when the particle temperature  $T_P$  reaches the saturation temperature  $T_{Sat}$  corresponding to the system pressure.

$$T_U \leq T_{PK} < T_{Sat} \quad (1)$$

#### 3.2.2 Model Interval 2 – First Drying Period (I)

The first drying period corresponds to the drying of a free liquid surface [3]. A boundary condition for this model interval is a loading  $X$  of the particle above the critical loading ( $X \geq X_{kr}$ ). The speed of the drying is dependent on external process parameters (temperature, pressure, heat transfer coefficient) and independent of the liquid loading of the solid particles and constant. The particles dry in this time interval until they reach the critical loading  $X_{kr}$ . At that time, the heat fed to the particles is used exclusively to evaporate the particle humidity. For that reason, the particle temperature remains constant ( $T_{PI} = \text{const.}$ ) and equal to the saturation temperature of the steam ( $T_{PI} = T_{Sat}$ ) corresponding to the system pressure. The standardized drying speed in dimensionless form is defined as follows.

$$\Phi = \frac{\frac{d\xi}{d\tau}}{\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right)_I} \quad (2)$$

The statement

$$\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right)_I$$

is then the standardized drying speed in the 1st drying period, which is only dependent on external process parameters. The progression of  $\Phi$  on the other hand is dependent on material and shape and takes into account the particle properties in relation to the characteristic drying behavior. In a trivial representation following Heinrich et. al [1],  $\Phi$  can be regarded as a kind of degree of wetting [6] of the particle surface which, in the 1st drying period, corresponds to the value 1. The interval of the 1st drying period ends when the critical particle loading  $X_{kr}$  is reached.

$$T_{PI} = T_{Sat} \quad (3)$$

$$X_{PI} \geq X_{kr} \quad (4)$$

#### 3.2.3 Model Interval 3 – Second Drying Period (II)

In the second drying period, the drying speed constantly decreases with the material loading. This loading dependence is caused by the particles themselves (capillary-porous

1) List of symbols at the end of the paper.

properties, shape, heat conduction, inhomogeneities). In regard to the description of the 2nd drying period, a multitude of various models exists. However, a solution succeeds usually only for specific cases and under experimental determination of specific parameters such as particle porosity, heat conductivity, etc. [1]. To calculate the drying speed in the 2nd drying period in Eq. (1) the dependence  $\Phi = f(\xi)$  is approximated by a functional connection which describes the standardized drying curve of the material to be dried. If this dependence is not known, it can be easily ascertained with the help of the test apparatus used. In the modeling presented, the 2nd drying period and thus the drying process end when the hygroscopic equilibrium loading  $X_{hyg}$  of the material being dried is reached.

$$T_{Sat} < T_{PH} < T_{Dein} \quad (5)$$

$$X_{kr} > X_{PH} \geq X_{hyg} \quad (6)$$

### 3.3 Mass and Energy Balance

In the following, the steam and particle mass as well as the steam, particle and wall energy are balanced in relation to a differential volumetric element (Fig. 2).

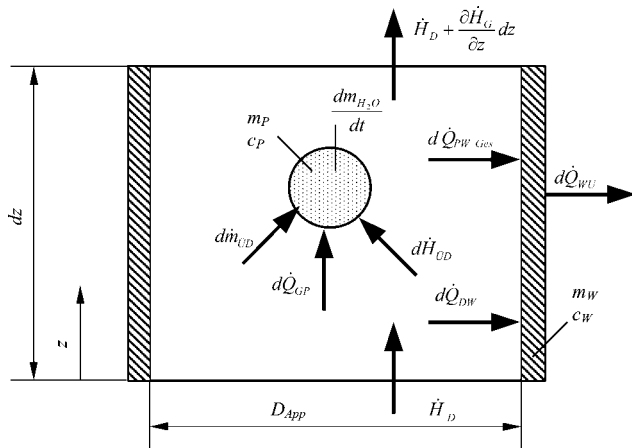


Figure 2. Diagram of the mass and energy balancing of steam drying.

#### 3.3.1 Steam Mass Balance

$$\frac{\partial m_D}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} dz - \dot{m}_{UD} \quad (7)$$

#### 3.3.2 Particle Mass Balance

The particle mass is changed only through the absorbed or exuded water mass, which results from the steam mass flow passing through

$$\dot{m}_{UD} = \frac{dm_{H_2O}}{dt} \quad (8)$$

In order to express the particle loading

$$X = \frac{m_{H_2O}}{m_{TS}} \quad (9)$$

the dry particle mass  $m_{TS}$  is inserted in Eq. (8) and the following is obtained

$$\frac{\dot{m}_{UD}}{m_{TS}} = \frac{d \frac{m_{H_2O}}{m_{TS}}}{dt} \quad (10)$$

Consequently, the change of loading of the particles in the differential time interval, the drying speed with dimension

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\dot{m}_{UD}}{m_{TS}} \quad \text{and} \quad (11)$$

in dimensionless form are obtained for the various model intervals

$$\frac{d\xi}{d\tau_K} = \frac{m_p}{NTU_{GP} m_{TS} (X_{kr} - X_{hxg})} \quad (12)$$

$$\frac{d\xi}{d\tau_I} = \frac{m_p c_p (-NTU_{GP} (\bar{\Theta}_D - \Theta_P) + NTU_{PWGes} (\Theta_P - \Theta_W))}{m_{TS} c_{pD} NTU_{GP} (X_{kr} - X_{hyg}) \left( \bar{\Theta}_D + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{V,0}}{c_{pD} (\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat})} \right)} \quad (13)$$

$$\frac{d\xi}{d\tau_{II}} = \frac{m_p c_p (-NTU_{GP} (\bar{\Theta}_D - \Theta_P) + NTU_{PWGes} (\Theta_P - \Theta_W))}{m_{TS} c_{pD} NTU_{GP} (X_{kr} - X_{hyg}) \left( \bar{\Theta}_D + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{V,0}}{c_{pD} (\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat})} \right)} \Phi \quad (14)$$



### 3.3.3 Steam Energy Balance

$$\frac{\partial H_D}{\partial t} = \dot{H}_D - \left( \dot{H}_D + \frac{\partial \dot{H}_D}{\partial z} dz \right) - d\dot{Q}_{GW} - d\dot{Q}_{GP} - d\dot{H}_{UD} \quad (15)$$

Individually, the heat and enthalpy flows are then

$$\dot{H}_D = \dot{m}_D (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{V,0}) \quad (16)$$

$$d\dot{Q}_{GW} = \alpha_{GW} A_W \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_W) \quad (17)$$

$$d\dot{Q}_{GP} = \alpha_{GP} A_P \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_P) \text{ and} \quad (18)$$

$$d\dot{H}_{UD} = d\dot{m}_{UD} (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{V,0}) \quad (19)$$

After conversion, the insertion of Eq. (16) through Eq. (19) into Eq. (15) produces

$$\begin{aligned} c_{pD} \dot{m}_D \frac{\partial \vartheta_D}{\partial t} = & - \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} c_{pD} \vartheta_D dz - \dot{m}_D c_{pD} \frac{\partial \vartheta_D}{\partial z} dz \\ & - \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} \Delta h_{V,0} dz - \alpha_{GW} A_W \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_W) \\ & - \alpha_{GP} A_P \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_P) - d\dot{m}_{UD} (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{V,0}) \\ & - (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{V,0}) \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial t} \end{aligned} \quad (20)$$

The steam outlet speed can be expressed in dimensionless form as follows:

$$\begin{aligned} \Theta_{DAus} = & \frac{NTU_{GP} \Theta_P + NTU_{GW} \Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \\ & + \left( \Theta_{DEin} - \frac{NTU_{GP} \Theta_P + NTU_{GW} \Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \right) \\ & \exp[-(NTU_{GP} + NTU_{GW})] \end{aligned} \quad (21)$$

### 3.3.4 Particle Energy Balance

The heat and enthalpy flows transferred to the particles over the entire height of the bed can be expressed after balancing the particle energy as follows:

$$\frac{dH_P}{dt} = \dot{Q}_{GP} - \dot{Q}_{PWGes} + \dot{H}_{UD} \quad (22)$$

Individually, the heat and enthalpy flows are then

$$\dot{Q}_{GP} = \alpha_{GP} A_P (\bar{\vartheta}_D - \vartheta_P) \quad (23)$$

$$\dot{Q}_{PWGes} = \alpha_{PWGes} A_W (\vartheta_P - \vartheta_W) \text{ and} \quad (24)$$

$$\dot{H}_{UD} = \dot{m}_{UD} (c_{pD} \bar{\vartheta}_D + \Delta h_{V,0}) \quad (25)$$

The insertion of the terms in Eq. (22) produces

$$\begin{aligned} \frac{d(m_P c_P \vartheta_P)}{dt} = & \alpha_{GP} A_P (\bar{\vartheta}_D - \vartheta_P) - \alpha_{PWGes} A_W (\vartheta_P - \vartheta_W) \\ & + \dot{m}_{UD} (c_{pD} \bar{\vartheta}_D + \Delta h_{V,0}) \end{aligned} \quad (26)$$

The dimensionless particle temperatures for the various model intervals are as follows

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta_P}{d\tau_K} = & \frac{1}{NTU_{GP}} [NTU_{GP} (\bar{\Theta}_D - \Theta_P) - NTU_{PWGes} \\ & (\Theta_P - \Theta_W) + \bar{\Theta}_D + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{V,0}}{c_P (\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat})}] \end{aligned} \quad (27)$$

$$\Theta_{pl} = \Theta_{Sat} = 0 \quad \text{with} \quad \frac{d\Theta_P}{d\tau_I} = 0, \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta_P}{d\tau_{II}} = & \frac{1}{NTU_{GP}} [NTU_{GP} (\bar{\Theta}_D - \Theta_P) \\ & - NTU_{PWGes} (\Theta_P - \Theta_W)] (1 - \Phi) \end{aligned} \quad (29)$$

### 3.3.5 Wall Energy Balance

The balancing of the heat flows transferred to the apparatus wall over the entire bed height produces

$$\frac{dH_W}{dt} = \dot{Q}_{PWGes} + \dot{Q}_{GW} - \dot{Q}_{WU} \quad (30)$$

Individually, the heat and enthalpy flows are then

$$\dot{Q}_{PWGes} = \alpha_{PWGes} A_W (\vartheta_P - \vartheta_W) \quad (31)$$

$$\dot{Q}_{GW} = \alpha_{GW} A_W (\bar{\vartheta}_D - \vartheta_W) \quad (32)$$

$$\dot{Q}_{WU} = \alpha_{WU} A_W (\vartheta_W - \vartheta_U) \quad (33)$$

On the condition that the heat capacity of the apparatus wall is not temperature dependent, after conversion, the insertion of Eq. (31) through Eq. (33) into Eq. (30) produces

$$m_W c_W \frac{d\vartheta_W}{dt} = \alpha_{PW} A_{Wes} (\vartheta_P - \vartheta_W) + \alpha_{WG} A_W (\bar{\vartheta}_D - \vartheta_W) - \alpha_{WU} A_W (\vartheta_W - \vartheta_U) \quad (34)$$

The apparatus wall temperature can be represented in dimensionless form as follows:

$$\frac{d\Theta_W}{d\tau} = \frac{m_P c_P}{NTU_{GP} m_W c_W} [NTU_{PW} (\Theta_P - \Theta_W) + NTU_{WG} (\Theta_D - \Theta_W) - NTU_{WU} (\Theta_W - \Theta_U)] \quad (35)$$

#### 4 Validation of the Model Calculation

As part of the experimental studies a great number of experiments were conducted varying the parameters of inlet temperature, steam mass flow and bed mass. In order to be able to judge the accuracy of the simulation calculation, the temperature and drying time progressions from the experiments were compared with the calculation. The process parameters from the experiments were each identical with those of the simulation calculation. The modeling based on physics is free of parameters of fit. Variable input values, which were additionally included in the process parameters, are the critical loading  $X_{kr}$ , the final loading  $X_{hyg}$  as well as the characteristic drying progression  $\Phi$ . As far as the modeling is concerned, Fig. 3 shows the comparison of the time progression of an experiment with superheated steam as the fluidizing and drying medium as examples.

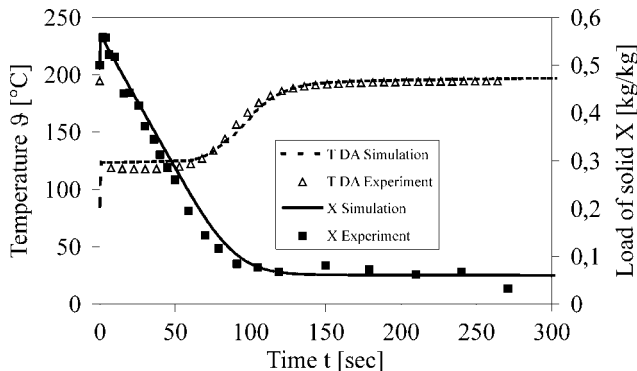


Figure 3. Experiment D 04: comparison simulation – experiment.

The process parameters of the experiment D 04 are a steam mass flow of 84 kg/h, a steam inlet temperature of 200 °C and an initial particle mass of 400 g with a loading of 0.5. Both in the case of the experimental values and the simulation, a sudden increase of the loading values within a very short time is observed directly after the beginning of the experiment. In accordance with the model, this short period corresponds to the condensation interval. Depending on the operating parameters, this interval lasts between 1 and 3 s in the DN100 fluidized bed plant.

The drying in the 1st drying period follows directly after the condensation interval. In this interval the drying curve shows an approximately linear progression. Not until after a drying time of approximately 20 s are loading values reached in experiment D 04, which are below the inlet loading. In the 1st drying period, the steam outlet temperature remains at an approximately constant level with tendency to increase slightly. In the model calculation the steam outlet temperature, likewise, increases slightly. The reason for the rise of the steam outlet temperature is the diminishing particle mass in the progression of the drying, as a result of which the height of the fluidized bed increases and thus the bypass content grows. In the 1st drying period, the particle temperature remains equal to the saturation temperature of the steam.

Fig. 4 shows the progressions of the wall and particle temperature. After a drying time of approximately 60 s, the critical particle loading in experiment D 04 is reached or exceeded – the process turns into the 2nd drying period. The particles gradually heat up and the drying speed drops. The drying speed decreases until the temperature differences between particle temperature and average steam temperature are equalized, which occur after approximately 200 s process time. At this time the final loading  $X_{hyg}$  of 0.06 corresponding to the process parameters is reached.

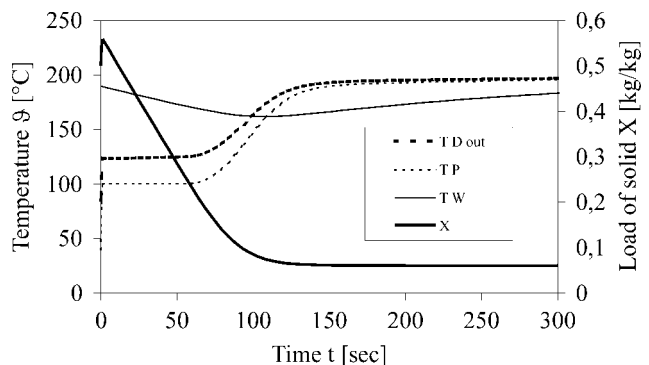


Figure 4. Experiment D 04: simulation calculation.

Fig. 5 shows the drying process in the standardized drying curve following van Meel [5]. At the beginning of the process, the particles absorb water in the condensation interval. A high

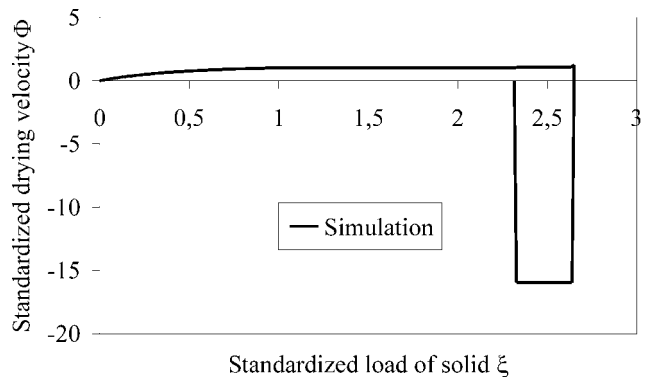


Figure 5. Experiment D 04: standardized drying curve of the simulation calculation.

“negative” drying speed with a simultaneous increase of the loading results from this. In the condensation period, the standardized drying speed has a constant rate, since, according to the model assumptions, the entire constant steam mass flow, condenses on the cold particles. Therefore, in the condensation interval practically no fluidized bed exists. This appears within the first 1–3 s of the experiment, through a resting of the particles on the air distribution plate for a short time.

The 1st interval ends when the steam saturation temperature of the particles is reached and the 1st drying period follows with a standardized value (unity), remaining nearly constant. After that, the process turns into the 2nd drying period with a reduced speed until the start of the drying.

Received: January 23, 2001 [K 2760]

## Symbols used

$A$	[m <sup>2</sup> ]	surface area
$c$	[J/(kgK)]	spec. heat capacity
$D$	[m]	diameter
$\Delta h$	[J/kg]	phase transition enthalpy
$\dot{H}$	[W]	enthalpy flow
$H$	[m]	height
$m$	[kg]	mass
$\dot{m}$	[kg/s]	mass flow
$\dot{Q}$	[W]	heat flow
$t$	[s]	time
$T$	[K]	temperature
$X$	[kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /kg <sub>TS</sub> ]	loading of solid
$z$	[m]	height coordinate
$\alpha$	[W/(m <sup>2</sup> K)]	heat transfer coefficient
$\vartheta$	[°C]	temperature
$\xi$	[-]	diml. loading
$\tau$	[-]	diml. time
$\zeta$	[-]	rel. solid concentration
$\Phi$	[-]	diml. drying speed

## Indices

at 0 °C

I	1st drying period
II	2nd drying period
App	apparatus
D	steam
ein	at inlet
G	gas
Ges	total
hyg	in hygroscopic equilibrium
H <sub>2</sub> O	water
kr	critical
P	particle
S	bed
Sat	saturation
TS	drying substance

U	environment
ÜD	steam passing through
V	evaporation
W	wall

## Dimensionless coefficients

$$NTU_i = \frac{\alpha_i A_i}{\dot{m}_G c_{pG}} \quad \text{number of transfer units}$$

$$g\Theta_i = \frac{\vartheta_i - \vartheta_{Sat}}{\vartheta_{Dein} - \vartheta_{Sat}} \quad \text{diml. temperature}$$

## References

- [1] Heinrich, S.; Krüger, G.; Mörl, L., Modelling of the Batch Treatment of Wet Granular Solids with Superheated Steam in Fluidised Beds, *Chem. Eng. Process.* 38 (1999) pp. 131–142.
- [2] Baehr, H. D.; Stephan, K., *Wärme- und Stoffübertragung*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1994.
- [3] Gnielinski, V.; Mersmann, A.; Thurner, F., *Verdampfung, Kristallisation, Trocknung*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1993.
- [4] Schlünder, E.-U.; Tsotsas, E., *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1988.
- [5] van Meel, D. A., Adiabatic Convection Batch Drying with Recirculation of Air, *Chem. Eng. Sci.* 9 (1958) pp.36–44.
- [6] Mörl, L.; Krell, L.; Künne, H.-J.; Sachse, J., Stoffübergang und Benetzungsgrad in flüssigkeitsbedühten Wirbelschichten, *Powder Technol.* 30 (1981) pp. 99–104.

This paper was also published in German in *Chem. Ing. Tech.* 73 (2001) No. 1+2, pp. 68–73.

## Mechanochemical Modification of Polystyrene and Polymethylmethacrylate

By Gudrun Schmidt-Naake\*, Ansgar Frenzel, Marco Drache, and Gudrun Janke

### 1 Introduction

The characteristics of polymer materials are determined for the most part by their molecular weight. Generally, the molecular weight is dependent upon the type of polymer reaction (i.e. free radical or ionic polymerization) and the choice of reaction conditions (i.e. reaction time, temperature, initiator concentration). With the exception of cross-link reactions, a subsequent change of the molecular weight is not

[\*] Prof. Dr. G. Schmidt-Naake, Dr. A. Frenzel, Dr. M. Drache, Dr. G. Janke, Institut für Technische Chemie der TU Clausthal, Erzstraße 18, D-38678 Clausthal-Zellerfeld.

realization of a safety strategy for the laboratory reactor can be implemented in the control software without great effort.

Received: May 8, 2001 [K 2672]

## Symbols used

$d_p$	[mm]	particle diameter
$S_g$	[m <sup>2</sup> /g]	specific surface area of catalyst
$n$	[mol]	number of moles
$p$	[mbar]	partial pressure
$w$	[%]	mass fraction
$V$	[m <sup>3</sup> /s]	volumetric flow
$\Delta w$	[%]	relative change in mass
$t$	[min]	time
$x$		mole fraction

## References

- [1] Massoth, F. E., *J. Catalysis* 36 (1975) p. 164.
- [2] Voss, C., Dissertation, BTU Cottbus 1999.
- [3] Eberly, P. E., *Phys. Chem. Prod. Res. Dev.* 10 (1971) p. 108.

This paper was also published in German in *Chem. Ing. Tech.* 72 (2000) No. 6, pp. 630–633.

## The Problems Encountered when Calculating the Surface in Fluidized Beds Sprayed with Liquid

By Matthias Ihlow\*, Stefan Heinrich, Markus Henneberg, Mirko Peglow, and Lothar Mörl

### 1 The Problem

At the Institute for Process Equipment and Environmental Technology of the Otto von Guericke University in Magdeburg experiments were conducted to examine the absorption processes in gas/solid fluidized beds sprayed with liquid. The objectives of these experiments were to utilize the excellent mass and heat transfer ratios in order to get the higher separation rates possible due to the fact that the reaction product could be granulated. Apart from the

experimental tests, a further objective was to develop the modeling of the processes so that an optimization of the process was possible by varying the process parameters. Before the granulation processes can be linked with the absorption modeling, a model for the absorption process in fluidized beds must be developed so that, for particular prerequisites, the process is described with sufficient accuracy to allow this connection.

Apart from the driving force for the mass transfer and its resistances, one of the crucial parameters for absorption processes is the mass transfer surface. The calculation of this parameter as well as its effects and associated difficulties are the subject of this paper.

### 2 Description of Experiment and Experimental Set-up

Carrying out absorption processes in fluidized beds presupposes a liquid content in the fluidized bed. The spray produces the liquid in the bed. The particles, consisting of type-specific or inert material, are fluidized by a gas mixture, which contains the components to be absorbed, in this case SO<sub>2</sub>. Type specific granulates are understood to be the granulated product of chemisorption in the fluidized bed. The inert material consists of glass spheres, for example, which serve as a carrier material for the liquid film resulting from the spray. The free surface of this liquid on the material of the fluidized bed is the mass transfer surface for the absorption process.

The experiments were performed in a DN 400 semi-industrial fluidized bed plant. The temperature of the gas and the concentration of the components to be absorbed must be measured above and below the bed for process characterization. Thermocouples measure the temperature and an Ultramat P22 flue gas analyzer from Siemens measures the sulfur dioxide concentration.

The absorption experiments were conducted with the mass system Ca(OH)<sub>2</sub>-suspension/SO<sub>2</sub>. The layout of the plant is presented in Fig. 1.

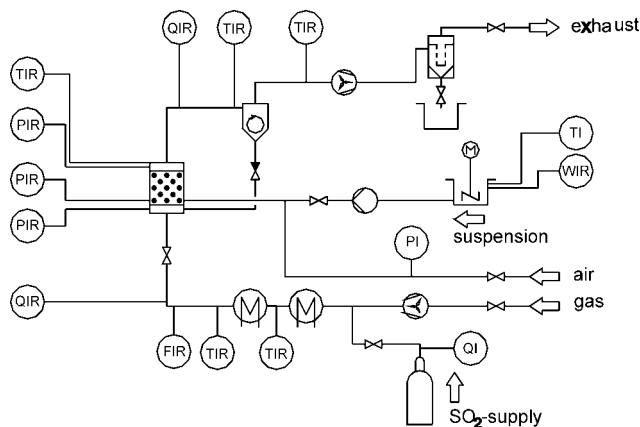


Figure 1. Layout of the experimental plant.

\*] Dipl.-Ing. M. Ihlow, Dr.-Ing. S. Heinrich, Dipl.-Ing. M. Henneberg, Dipl.-Ing. M. Peglow, Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. L. Mörl, Otto von Guericke University Magdeburg, Institute for Process Equipment and Environmental Technology, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany.

### 3 Theoretical Background

The question of the quantity of liquid inside a differential volumetric element can be resolved with the help of the mass balancing of the liquid. Eq. (1) illustrates the mass balance of the liquid inside a differential volumetric element for rotational symmetrical fluidized bed apparatuses. Through the balance element, the dispersion of wetted particles and their differential mass change of wetting take into account surface related mass flows entering as well as exiting radially and axially. Evaporation and spraying of the liquid cause further changes of the quantity of liquid in the balance area<sup>1)</sup>.

$$\frac{\partial m_{FL}}{\partial t} = 2\pi r dz dr \left[ -\frac{\partial \bar{m}_{FL,z}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (\bar{m}_{FL,r} r)}{\partial r} - \frac{\beta_D A_{\bar{V}} \rho_G (Y_{Sat} - Y)}{2\pi r dz dr} + \frac{\dot{m}_{FL, ein}}{2\pi r dz dr} \right] \quad (1)$$

According to [1] the mass transfer in the radial and axial directions can be described with the aid of the following kinetic equations, Eqs. (2).

$$\bar{m}_{FL,r} = -D_r \frac{\partial \rho_{FL}^*}{\partial r}, \quad \bar{m}_{FL,z} = -D_{ax} \frac{\partial \rho_{FL}^*}{\partial z} \quad (2)$$

After the introduction of these statements and some conversions, the mass balance of the liquid has an infinitesimal volumetric element of the following appearance:

$$\frac{\partial \rho_{FL}^*}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 \rho_{FL}^*}{\partial z^2} + D_r \frac{\partial^2 \rho_{FL}^*}{\partial r^2} + \frac{1}{r} D_r \frac{\partial \rho_{FL}^*}{\partial r} - \beta_D \frac{A_{\bar{V}} \rho_G}{V_{WS}} (Y_{Sat} - Y) + \frac{\dot{m}_{FL, ein}}{dV} \quad (3)$$

One problem is that only the quantity of the liquid in the bed can be calculated with the help of Eq. (3), however the form of the film on the particles remains unknown. In view of the multitude of influences, developing a theoretical model based on physics to describe the form of the liquid film of wetted fluidized bed particles appears improbable. Link [2] has conducted studies on granulation processes on a freely floating single particle and attempted to develop equations about the processes in real fluidized beds. The form of the film which is of interest for absorption processes, i.e. that which makes it possible to describe the surface, mass transfer surface, remains unstudied for real fluidized beds.

Heinrich and Mörl [3] worked with a liquid film model, which has the following prerequisites:

- a constant film thickness and
- a constant film thickness of connecting film on the particle.

If these simplifications are introduced in the liquid mass balance Eq. (3) then the time change of the wetted surface when the film thickness is constant can be described mathematically by the partial differential equation, Eq. (4).

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + D_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} D_r \frac{\partial \phi}{\partial r} - \beta_D \phi \frac{\rho_G}{\Delta_F \rho_{FL}} (Y_{Sat} - Y) + \frac{\dot{m}_{FL, ein} V_{WS}}{A_{P, ges} \Delta_F \rho_{FL} dV} \quad (4)$$

Up to now the liquid film thickness constituted an unknown quantity for this representative model. In his study, Becher [4] made the assumption that the film thicknesses were equal to the diameter of the drops sprayed in.

In order to enable the calculation of the change in the degree of wetness over time with the help of this assumption, the saturation load and the saturation partial pressure must be calculated for the liquid temperature of the film at the gas/liquid phase boundary. In accordance with Heinrich and Mörl [3] the representative model assumes that the particle has a uniform temperature over the diameter and that likewise the film has a uniform temperature at every point. Under these conditions, the energy balance of the liquid film and the other partial differential equations for

- the particle temperature

$$\frac{\partial \vartheta_P}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 \vartheta_P}{\partial z^2} + D_r \frac{\partial^2 \vartheta_P}{\partial r^2} + D_r \frac{1}{r} \frac{\partial \vartheta_P}{\partial r} - \frac{\alpha_{G,P} A_{P, ges} f_{\alpha} \phi}{m_{P, ges} c_P} (\vartheta_P - \vartheta_F) + \frac{\alpha_{G,P} A_{P, ges} (1-\phi)}{m_{P, ges} c_P} (\vartheta_G - \vartheta_P) \quad (5)$$

with initial condition of time:  $t = 0 \rightarrow \vartheta_P = \vartheta_{G, ein}$

- the gas temperature

$$\frac{\partial \vartheta_G}{\partial t} = -\frac{\dot{m}_{IG}}{m_{IG}} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial z} dz - \frac{\alpha_{G,P} A_{P, ges} (2\pi r dr dz)}{m_{IG} (c_G + c_D Y + c_{Edukt1} Y_{Edukt1}) V_{WS}} [(1-\phi)(\vartheta_G - \vartheta_P) + \phi(\vartheta_G - \vartheta_{FL})] \quad (6)$$

with initial condition of time:  $t = 0 \rightarrow \vartheta_G = \vartheta_{G, ein}$

and of the local boundary condition of the 1<sup>st</sup> type:

$$z = 0 \rightarrow \vartheta_G = \vartheta_{G, ein}$$

- the wall temperature

$$\frac{\partial \vartheta_{Wa}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{Wa} c_{Wa}} \lambda \left( \frac{\partial^2 \vartheta_{Wa}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \vartheta_{Wa}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \vartheta_{Wa}}{\partial r^2} \right) \quad (7)$$

with initial condition of time:  $t = 0 \rightarrow \vartheta_{Wa} \cong \vartheta_{G, ein}$   
and the locational boundary condition of the 1<sup>st</sup> type:

$$z = 0 \rightarrow \vartheta_{Wa} \cong \vartheta_{G, ein}$$

$$z = H_{WS} \rightarrow \vartheta_{Wa} \cong \vartheta_{G, aus} \text{ as well as}$$

the locational boundary condition of the 3<sup>rd</sup> type:

$$r = R_{App} + s_{Wa} \rightarrow \frac{\partial \vartheta_{Wa}}{\partial r} = \frac{\alpha}{\lambda} (\vartheta_{Wa} - \vartheta_{\infty})$$

1) List of symbols at the end of the paper.

$$r = R_{App} \rightarrow \frac{\partial \vartheta_{Wa}}{\partial r} = \frac{\alpha}{\lambda} (\vartheta_{WS} - \vartheta_{Wa}) \text{ and}$$

- the mass balance of the steam contained in the gas

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{1}{m_{IG}} \left[ -\dot{m}_{IG} \frac{\partial Y}{\partial z} dz + \beta_D A_{P,ges} \frac{2\pi r dr dz}{V_{WS}} \phi \rho_G (Y_{Sat} - Y) \right] \quad (8)$$

with initial condition of time:

$$t = 0 \rightarrow Y = Y_{ein}$$

and the locational boundary condition:

$$z = 0 \rightarrow Y = Y_{ein}$$

supply the partial differential equation of the temperature of the film

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_{Fl}}{\partial t} = & D_{ax} \frac{1}{\phi} \frac{\partial^2 (\phi \vartheta_{Fl})}{\partial z^2} + D_r \frac{1}{\phi} \frac{\partial^2 (\phi \vartheta_{Fl})}{\partial r^2} \\ & + \frac{1}{r\phi} D_r \frac{\partial (\phi \vartheta_{Fl})}{\partial r} + \frac{\dot{m}_{Fl,ein} V_{Ws}}{A_{P,ges} \phi \Delta_F \rho_{Fl} dV} \vartheta_{Fl,ein} \\ & - \beta_D \frac{\rho_G}{\Delta_F \rho_{Fl} c_{Fl}} (Y_{Sat} - Y) (r_0 + c_{P,D} \vartheta_G) + \\ & + \alpha_{G,P} \frac{1}{\Delta_F \rho_{Fl} c_{Fl}} [(\vartheta_G - \vartheta_{Fl}) + f_\alpha (\vartheta_P - \vartheta_{Fl})] - \vartheta_{Fl} \frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (9) \end{aligned}$$

with initial condition of time:

$$t = 0 \rightarrow \vartheta_{Fl} = \vartheta_{Fl,ein}$$

If however the assumption of a uniform particle temperature being established and a different uniform film temperature also being established is taken as the starting point, then a temperature leap exists at the particle-film contact surface. It is well known that this is physically impossible. So in order to be able to work with this representative model, up to now, the heat conduction from the particle to the film, which exists in reality, is approximated with the help of the heat transfer coefficient in the bed, which is multiplied by a factor  $f_\alpha$ . The idea incorporated in the introduction of this factor is that the heat flow between film and particle must be a part of the heat flow between the surroundings and the film. Up to now, this factor is assumed and constitutes a not yet clarified uncertainty when calculating mass transfer surfaces in fluidized beds.

Previous experiments at the institute concentrated on granulation, agglomeration and coating processes and consequently on the spraying of suspensions or solutions which were dried by the fluidizing gas. From the balanced quantities,

generally only the gas temperature and the moisture of the gas under and over the fluidizing bed were measured. When the inlet values as well as the quantity and temperature of the liquid sprayed in are known, the outlet values under steady conditions can be calculated both for the temperature and for the steam load of the gas by energy and mass balancing using the complete fluidized bed as the balance area. Measuring these quantities can make no conclusions about the correctness of the internal representative model of the degree of wetness.

Heinrich and Mörl [3] carried out measurements of such processes on a DN400 fluidized bed plant and thus validated their model as a check for the correctness of the quantities which were also balanced internally and for predicting the duration of the start up and shut down processes, for example, in fluidized bed spray granulation. If the balanced equations cited above are solved by means of an arithmetical process, for different  $f_\alpha$  values, they lead to the results presented in Fig. 2.

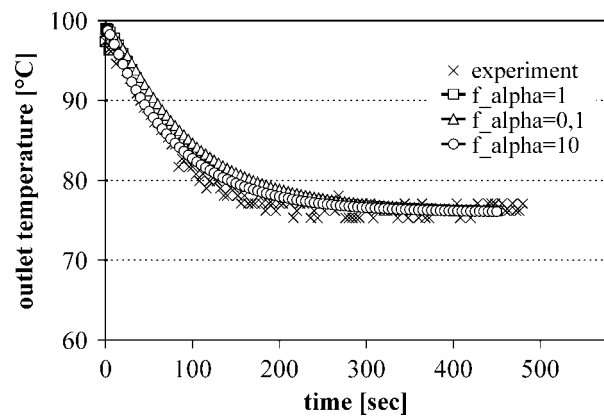


Figure 2. Unsteady temperature progression for spraying.

The parameters cited, Tab. 1, are based on newer measurements and calculations cited as an example.

Table 1. Experimental parameters for measuring an unsteady spraying in process.

material	glass balls
particle diameter [mm]	2.5
mass of fluidized bed [kg]	30
gas mass flow [kg/h]	1080
gas inlet temperature [°C]	ca. 100
inlet load of gas [kg H <sub>2</sub> O/kg tr.L]	0.012
liquid mass flow [kg/h]	10

It becomes clear that, through the relatively slight dependence of this parameter on the particle-film heat transfer, the unsteady temperature progression measured does not represent a sufficient criterion for making a concrete statement about the  $f_\alpha$  value parameter and about the order of magnitude of the film-particle heat flow.

By comparison, the arithmetical parameter of the degree of wetness (mass transfer surface) is very much dependent on the correct calculation of the liquid film temperature and consequently on the parameter of the particle-film heat transfer. The processes can be clearly described with the help of the Mollier Diagram. An increase in the  $f_{\alpha}$  value, which amounts to a greater heat transfer between the particles kept at a higher temperature and the colder film, leads to a higher liquid film temperature. Owing to the small slope of the saturation line, a slight increase in this temperature is accompanied by a considerably larger saturation load of the gas in close proximity to the phase boundary. This increase in the saturation load results in an increased driving force for liquid evaporation. The more liquid that is evaporated, the smaller the mass transfer surface which is established (degree of wetness).

The conclusions cited above are the results of successful experimental studies of absorption processes in fluidized beds sprayed with liquid. Moreover arithmetically recreating the measured results was attempted through simplified modeling of the absorption processes and with the aid of the model of the degree of wetness. To do this, a model was developed which is explained below.

The gaseous component ( $\text{SO}_2$ ) must be transported on the gas side to the phase boundary and, if they do not react there, they must reach the bulk liquid. The chemical reaction following the absorption process is described by a simple equation, Eq. (10)



then two further partial differential equations must be added to those already named to calculate the quantity of gas components absorbed. Every additional reaction in the liquid film leads to an additional differential equation.

The reaction occurring in the liquid should be described by the following kinetics, Eq. (11).

$$\dot{m}_{Edukt1, \text{drain}} = k c_{Edukt1,l} c_{Edukt2} V \quad (11)$$

Eqs. (12) and (13) are the mass balances of both starting materials for the simplifications mentioned. Patridge *et al.* [5] used a similar driving force equation for starting material two.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(c_{Edukt2}\phi)}{\partial t} &= D_r \frac{\partial^2(c_{Edukt2}\phi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} D_r \frac{\partial(c_{Edukt2}\phi)}{\partial r} \\ &+ D_{ax} \frac{\partial^2(c_{Edukt2}\phi)}{\partial z^2} + c_{Edukt2, \text{ein}} \frac{\dot{m}_{Fl, \text{ein}}}{A_{P, \text{ges}} \Delta_F \rho_{Fl}} \frac{V_{WS}}{dV} \\ &- k c_{Edukt2} c_{Edukt1,l} \phi \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_{Edukt1}}{\partial t} &= - \frac{\dot{m}_{IG}}{m_{IG}} \frac{\partial Y_{Edukt1}}{\partial z} dz \\ &- \frac{1}{m_{IG} \left( \frac{M_G P}{\beta_{Edukt1}^g} + \frac{\rho_G M_{Edukt1}^H}{\beta_{Edukt1}^E} + \frac{\rho_G M_{Edukt1}^H}{k c_{Edukt2} \Delta_F} \right)} \\ &M_G P \rho_G A_{P, \text{ges}} \phi \frac{dV}{V_{WS}} Y_{Edukt1} \quad (13) \end{aligned}$$

When the absorption process for the gas components passing through is exclusively surface-limited this constitutes an optimal variant for the control of the mass transfer surface. Precisely this idea leads to the possibility of modeling the maximum absorption for a particular spray rate. When the surface and all consequent processes are correctly modeled, the absorption measured should not be greater than that calculated.

The maximum absorption flow of a gas component will occur if the driving force of the mass flow is at a maximum and its resistance at a minimum with an otherwise constant surface. The partial differential equation, Eq. (13), makes it clear that, in accordance with our representative model, the flow of the components to be absorbed appears to be dependent on three resistances. These are the gas side and the liquid side mass transfer and the reaction.

The best case where minimum resistance occurs is the gas side mass transfer. This is the case of instantaneous reaction with a very high concentration of starting material 2 in the liquid. Then, in accordance with the model representation, a reaction zone becomes a reaction level which moves very close to the gas/liquid phase boundary.

In this way, the driving force for the mass transfer must reach a maximum, since the concentration in the liquid is nearly zero and as a result the phase boundary load is also nearly zero on the gas side. The differential equation for the gas component passing through is now considerably simplified and has the form of Eq. (14). This special case of absorption is also cited in [6].

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_{Edukt1}}{\partial t} &= - \frac{\dot{m}_{IG}}{m_{IG}} \frac{\partial Y_{Edukt1}}{\partial z} dz - \frac{\beta_{Edukt1}^g}{m_{IG}} \\ &\rho_G A_{P, \text{ges}} \phi \frac{dV}{V_{WS}} (Y_{Edukt1} - 0) \quad (14) \end{aligned}$$

The initial and boundary conditions are:

$$t = 0 \rightarrow Y_{Edukt1} = Y_{Edukt1, \text{ein}} \text{ and}$$

$$z = 0 \rightarrow Y_{Edukt1} = Y_{Edukt1, \text{ein}}$$

The solution of the simultaneous differential equation system, with the equations for

- the gas temperature,
- the particle temperature,

- the steam load of the gas,
  - the wall temperature,
  - the liquid film temperature,
  - the degree of wetness and
- taking into account a simplified Eq. (14), ought to supply the maximum value for the absorption of the gas component for the concrete suspension mass flow fed in.

## 4 Results

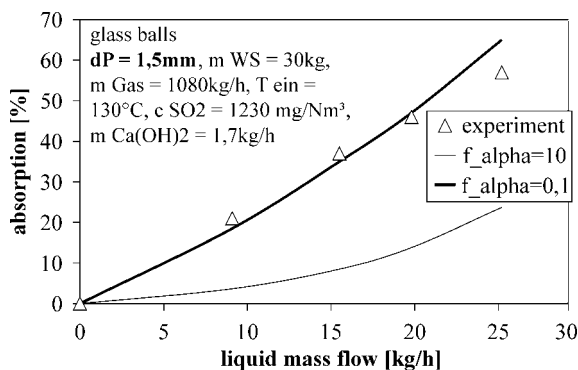
The unknown quantity in solving the differential equations when checking the experimental results is the  $f_\alpha$  value, with the help of which the heat transfer between particle and film is described in the model. Its value will depend on the properties of both particle and film. A check of the experimental results shows the influence of the quantity of the particle-film heat flow on the correct calculation of the absorption. The validation of the model also makes it clear that, for particular particles, e.g. glass spheres, there is an  $f_\alpha$  value which can be used to describe all experiments well.

Tab. 2 shows the parameters of the experiments.

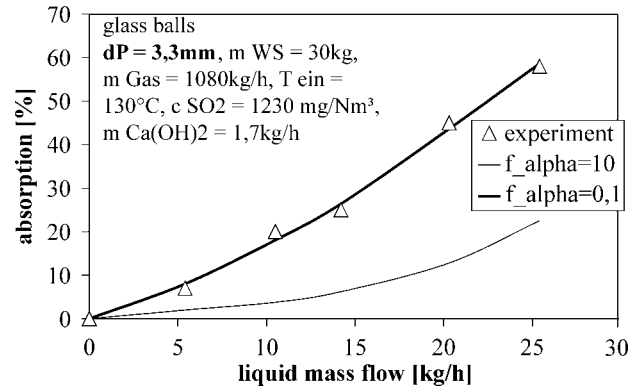
**Table 2.** Experimental parameters.

material	glass balls
particle diameter [mm]	3.3/1.5
mass of fluidized bed [kg]	30
gas mass flow [kg/h]	1080
mass flow starting material 1 [kg/h]	1
mass flow starting material 2 [kg/h]	1.7
gas inlet temperature [°C]	130
inlet load of gas [kg H <sub>2</sub> O/kg tr.L]	0.012
liquid mass flow for $d_p = 3.3$ mm [kg/h]	10.5/14.2/20.3/25.4
liquid mass flow for $d_p = 1.5$ mm [kg/h]	9.1/15.5/19.8/25.2

Figs. 3 and 4 illustrate that a good agreement of the calculated absorption with the measured absorption can be achieved for glass particles as hold up when there is a very small  $f_\alpha$  value of 0.1.

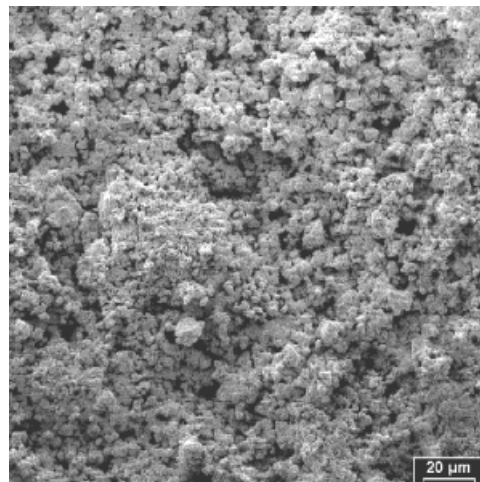


**Figure 3.** Comparison of measurement and model for a particle diameter = 1.5 mm.



**Figure 4.** Comparison of measurement and model for a particle diameter = 3.3 mm.

A smaller  $f_\alpha$  value means that only a very small heat flow exists between particle and film. The physical reason for these results is seen in the contact resistance, which causes a contaminated layer (product + base material) on the glass spheres. Fig. 5 shows such a glass particle coated with product and base material.



**Figure 5.** Scanned image of the surface of an inert particle from the fluidized bed coated with reaction product.

In view of the unimpeded heat flow between particle and film, the case where a clean glass particle would be sprayed would consequently have to lead to the smallest degree of wetness. If on the other hand a strongly contaminated coated particle impinges with the same liquid mass flow, a considerably larger wetted surface establishes itself (large mass transfer surface).

For this mass system, the degree of wetness, which actually becomes established, appears to come close to the limiting case of “infinitely large contact resistance”. The case of “infinitely large contact resistance” is identical to the statement that no heat transport takes place between film and particle. The gas cavities of the coating layer are the reason for the very poor heat conduction between particle and film. A multitude of such gas chambers aligned next to each other in the bed, with which the inert particle is covered, have



an insulating character. Fig. 5 partly shows cavities with diameters of 10  $\mu\text{m}$ . Measurement showed that, for this case, the coating layer had a thickness of approx. 200  $\mu\text{m}$ . Through such gas cavities, the length of path crucial for heat transport will be considerably larger, since several gas cavities act as resistances connected one after another. In the future in order to be able to make more precise statements about the behavior of the particle/film system, balancing was done for a single particle wetted with a film. This model opens up the possibility for later experiments which will be able to describe in more advanced statements the residence time of the film on the particles as well as the time change of the particle temperature distribution as a function of the properties of the film and particle as well as of the ambient conditions. Firstly, this modeling takes as its starting point the prerequisite that a contact temperature establishes itself between film and particle, which corresponds with the film temperature, since the liquid of the film is regarded as ideally intermixed. As a result, the description of the particle/film heat flow with the aid of the  $f_\alpha$  value is omitted. The second assumption is that the film dries in such a way that the ratio of film thickness to wetted surface remains equal. Thirdly, it is assumed that the film on the particle is in the form of a circle. The geometrical form of the spherical cover describes the surface of the film. That opens up the possibility of balancing the particle temperature two dimensionally. Eq. (15) describes the relationship between the degree of wetness and the angle with which the film covers the particle.

$$\phi(t) = \frac{2\pi R_P^2}{A_P} \left[ 1 - \cos\left(\frac{\gamma(t)}{2}\right) \right] \quad (15)$$

Balancing leads to a simultaneous differential equation system which in future must be solved arithmetically:

$$\bullet \frac{\partial \vartheta_P}{\partial t} = \frac{\lambda_P}{\rho_P c_P} \left( \frac{\partial^2 \vartheta_P}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \vartheta_P}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \vartheta_P}{\partial \xi^2} \right) \quad (16)$$

with initial condition:

$$t = 0 \rightarrow \vartheta_P = \vartheta_G$$

the locational boundary condition of the 1<sup>st</sup> type:

$$r = R_P \text{ and } 0 < \xi \leq \gamma \rightarrow \vartheta_P = \vartheta_{FI}$$

with locational boundary condition of the 3<sup>rd</sup> type:

$$r = R_P \text{ and } \gamma < \xi \leq 2\pi \rightarrow \frac{\partial \vartheta_P}{\partial r} = \frac{\alpha_{G,P}}{\lambda_P} (\vartheta_G - \vartheta_P)$$

$$\frac{\partial \vartheta_{FI}}{\partial t} = \frac{\alpha_{G,P}}{\rho_{FI} c_{FI} \Delta_F} (\vartheta_G - \vartheta_{FI}) - \frac{\beta_D \rho_G}{\rho_{FI} c_{FI} \Delta_F} (Y_{Sat} - Y) (c_{PD} \vartheta_{FI} + r_{0^\circ C})$$

$$- \frac{\vartheta_{FI}}{\Delta_F} \frac{\partial \Delta_F}{\partial t} - \frac{\vartheta_{FI}}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (17)$$

with initial condition:  $t = 0 \rightarrow \vartheta_{FI} = \vartheta_{FI,ini}$

$$\bullet \frac{\partial \phi}{\partial t} = - \frac{\beta_D \phi \rho_G}{\rho_{FI} \Delta_F} (Y_{Sat} - Y) - \frac{\phi}{\Delta_F} \frac{\partial \Delta_F}{\partial t} \quad (18)$$

with initial condition:  $t = 0 \rightarrow \phi = \phi_{t=0}$  and

$$\bullet \frac{\partial \Delta_F}{\partial t} = \frac{A_{F,t=0}}{\phi_{t=0}} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (19)$$

with initial condition:  $t = 0 \rightarrow \Delta_F = \Delta_{F,t=0}$

## 5 Summary

The literature offers a multitude of models for the calculation of absorption processes, which give a good description of the transpiring processes when the mass transfer surface is known. The first future step of the modeling of such processes in fluidized beds sprayed with liquid must be a model for calculating the mass flow surface establishing itself during the process.

The first results show that the correct calculation of this surface depends greatly on the correct particle/film measurement of. The existing heat conduction is approximated with the help of the heat transfer coefficient in the bed, which is multiplied by a correction factor  $f_\alpha$ . In order to work with this model representation and to estimate the quantity of this correction factor for a particular mass system of particle/liquid, absorption experiments can be referred to, in which as much as possible the separation is only surface limited.

## Acknowledgement

This work was supported by the fellowship program of the Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

Received: May 14, 2001 [K 2708]

## Symbols used

$A_{\dot{U}}$	$[\text{m}^2]$	transfer surface
$A_P$	$[\text{m}^2]$	particle surface
$c_{Edukt}$	$[\text{kg}/\text{m}^3]$	concentration of starting material
$c_{PD}$	$[\text{J}/\text{kg}/\text{K}]$	spec. heat capacity of steam
$c_{FI}$	$[\text{J}/\text{kg}/\text{K}]$	spec. heat capacity of liquid
$d_P$	$[\text{m}]$	particle diameter
$D_{ax}$	$[\text{m}^2/\text{s}]$	axial dispersion coefficient
$D_r$	$[\text{m}^2/\text{s}]$	radial dispersion coefficient
$E$	$[-]$	enhancement factor
$f_\alpha$	$[-]$	correction factor

$H$	[Pa m <sup>3</sup> /kg]	Henry constant
$\dot{H}_D$	[J/s]	enthalpy flow
$k$	[m <sup>3</sup> /(kg s)]	reaction rate constant
$m_{FI}$	[kg]	liquid mass
$\dot{m}_{FI}$	[kg/s]	liquid mass flow
$\dot{m}_{GI}$	[kg/s]	inert gas mass flow
$m_{IG}$	[kg]	inert gas mass
$\bar{m}_{GI}$	[kg/s/m <sup>2</sup> ]	surface-related liquid mass flow
$M_{Edukt}$	[kg/kmol]	molar mass of starting material
$M_G$	[kg/kmol]	molar mass of gas
$P$	[Pa]	system pressure
$\dot{m}_{GI}$	[J/s]	heat flow
$r$	[m]	radius coordinate
$R$	[m]	radius
$r_0$	[J/kg]	evaporation enthalpy at 0 °C
$t$	[s]	time
$V$	[m <sup>3</sup> ]	volume
$V_{WS}$	[m <sup>3</sup> ]	fluidized bed volume
$Y$	[kg/kg <sub>inertgas</sub> ]	moisture load
$Y_{Edukt}$	[kg/kg <sub>inertgas</sub> ]	starting material load
$Y_{Sat}$	[kg/kg <sub>inertgas</sub> ]	saturation load
$z$	[m]	locational coordinate

#### Greek symbols

$\gamma$	[rad]	angle
$\alpha_{G,P}$	[W/(m <sup>2</sup> K)]	heat transfer coefficient of gas-particle
$\beta_D$	[m/s]	mass transfer coefficient of steam
$\beta_{Edukt}^g$	[m/s]	gas side mass transfer coefficient of the starting material
$\beta_{Edukt}^l$	[m/s]	liquid side mass transfer coefficient of the starting material
$\rho_{FI}$	[kg/m <sup>3</sup> ]	density of liquid
$\rho_G$	[kg/m <sup>3</sup> ]	gas density
$\rho_{FI}^*$	[kg/m <sup>3</sup> ]	liquid mass per volumetric element
$\Delta_F$	[m]	liquid film thickness
$\vartheta$	[°C]	temperature
$\phi$	[m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	degree of wetness (wetted particle surface/total particle surface)

#### References

- [1] Schlünder, E.; Tsotsas, E., *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1988.
- [2] Link, K., Wirbelschichtsprühgranulation Untersuchung der Granulatbildung an einer frei schwebenden Einzelpartikel, *VDI Fortschritt-Berichte Reihe 3, Nr. 491*, VDI Verlag, Düsseldorf 1997.
- [3] Heinrich, S.; Mörl, L., Fluidized Bed Spray Granulation - A New Model for the Description of Particle Wetting and of Temperature and Concentration Distribution, *Chem. Eng. & Process.* 38 (1999) pp. 653–663.
- [4] Becher, R.-D., Untersuchung der Agglomeration von Partikeln bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, Dissertation, *VDI Fortschritt-Berichte Reihe 3, Nr. 500*, VDI Verlag, Düsseldorf 1997.

- [5] Patridge, G.; Davis, W.; Counce, R.; Reed, G., A Mechanistically Based Mathematical Model of Sulfur Dioxide Absorption into a Calcium Hydroxide Slurry in a Spray Dryer, *Chem. Eng. Comm.* 96 (1990) pp. 97–112.
- [6] Levenspiel, O., *The Chemical Reactor Omnibook*, OSU Book Stores Inc., Corvallis, Oregon, 1996.

*This paper was also published in German in Chem. Ing. Tech. 73 (2001) No. 3, pp. 197–202.*

## EXCEL Planning Interface for the SAP R/3 System

By Winfried Jänicke\*

### 1 Introduction

This article describes a Microsoft Excel user interface for the SAP R/3 system. This interface not only reads key data of SAP R/3 objects, but can also write changes to data objects back into the R/3 system, using official SAP technologies. First applications of this user interface are in short- and median-term planning.

To connect Microsoft Excel to the SAP R/3 system, the interface creates a temporary *LiveCache* on the user's PC. Here, the key data of the R/3 data objects (like planned orders, productions orders, customer orders, purchase orders, planned independent requirements) is stored in virtual browsers (work sheets). In addition, modified MRP and stock lists, as well as resource occupation lists are generated in virtual browsers. A third possibility is the compilation of information from different data objects in a virtual browser (e.g. viewing planned orders, production, target products, and price simultaneously).

In Microsoft Excel a mirror of these virtual browsers is generated. The cells filled by this method can be accessed and evaluated with normal Excel procedures.

The SAP data objects in the R/3 system can be manipulated directly from any Excel cell that mirrors a browser.

In the "SAP mode" every change in an Excel cell causes a modification of the associated data object in the R/3 system. Bulk operations are allowed. The creation of new SAP data objects with user-specified key data is possible.

The "SIM mode" allows simulations. With each change in the Excel cells the local *LiveCache* is updated. The changes will not be written to the R/3 system. After the simulation is finished, all changes in the local *LiveCache* can be written to the SAP R/3 as a bulk operation.

Especially interesting is the possibility to generate combined information in the *LiveCache* that can be built from multiple SAP data objects according to user-specified rules. This information can then be displayed in Excel cells. As an

[\*] Dr. W. Jänicke, OR SOFT Jänicke GmbH, Geusaer Str. FH, D-06217 Merseburg, Germany; e-mail: marketing@orsoft.de

# Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten – Anwendung eines konstanten massenbezogenen Abriebskoeffizienten

JANITZA RANGELOVA, JÜRGEN DALICHAU,  
STEFAN HEINRICH\* UND LOTHAR MÖRL

## 1 Einleitung

In ein- und mehrstufigen Wirbelschichtapparaten zur Katalyse, Adsorption und Desorption oder auch für chemische Prozesse soll die Verweilzeit der Partikel im Wirbelschichtapparat lang sein. Durch die hohe Intensität der im Apparat ablaufenden Wärme-, Stoff- und Impulstransportvorgänge und der damit verbundenen großen mechanischen Verschleißbeanspruchung werden von der Partikeloberfläche Teilchen abgetrennt und mit dem Gas aus der Wirbelschicht ausgetragen, wenn ihre Schwebegeschwindigkeit überschritten wird. Dieser Vorgang führt zu einer stetigen Verringerung der Schichtmasse, zu einer Abnahme der Durchmesser der in der Schicht fluidisierenden Partikel und damit zu einer Veränderung des Fluidisationsregimes der Wirbelschicht. Durch Zuführung von Partikeln mit der Ausgangskorngrößenverteilung wird versucht, diesen Schichtmassen- und Teilchenanzahlverlust auszugleichen.

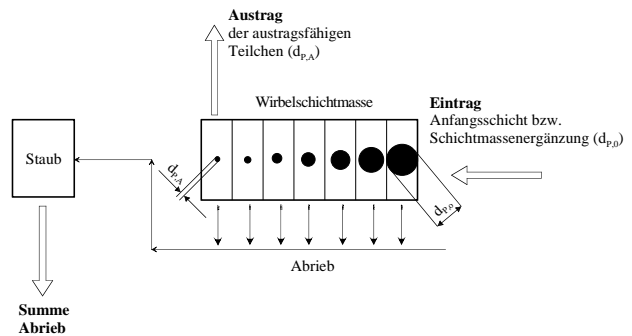
Die zeitliche Veränderung des Partikelspektrums ist von den Partikeleigenschaften (Dichte, Form, Größe, Aufbau – einschichtig/mehrschichtig, Bindemittelgehalt, Festigkeit), von der Apparategeometrie (Anströmboden, Wände, Einbauten), vom Betriebsregime der Wirbelschicht (zirkulierende oder blasenbildende Wirbelschicht) und von den Prozessparametern (Fluidisationsgeschwindigkeit, Temperatur, Feuchte) abhängig. Die Festigkeits- und Abriebeigenschaften der Partikel lassen sich nur bedingt verändern, da sie von der „Hauptaufgabe“ der Partikel (Katalyse, Adsorption, Desorption usw.) bestimmt werden.

Ein vereinfachtes Schema, das die Vorgänge in derartigen Wirbelschichten beschreibt, ist in Abb. 1 dargestellt. Eine allgemeine Populationsbilanz beschreibt die sich instationär entwickelnde Partikelverteilung wie folgt [1–6]:<sup>1)</sup>

$$\frac{\partial(n_p q_0)}{\partial t} = -\frac{\partial(W n_p q_0)}{\partial d_p} + \dot{n}_{p,0} q_{0,\text{ein}} - \dot{n}_{p,A} q_{0,A} + n_p (\dot{Q} - \dot{S}) \quad (1)$$

Die Quellglieder (Partikelzerfall) und Senkglieder (Agglomeration) der Populationsbilanzgleichung können für die Abriebsüberlegungen vernachlässigt wer-

Abbildung 1.  
Prinzipschema für den Abrieb in der Wirbelschicht.



den. Das zur Zeit bekannte Wissen [7–10] über diese komplexen Vorgänge der zeitliche Veränderung des Partikelspektrums reicht jedoch noch nicht aus, um für großtechnische Anlagen eine zuverlässige Vorausberechnung durchführen zu können. Andererseits werden derartige Prozesse auf Grund ihrer prozesstechnischen Vorteile (z. B. mehrstufiges kontinuierliches Gegenstromprinzip) immer interessanter für die großtechnische Anwendung.

Eine Möglichkeit, um zu brauchbaren Aussagen über die Partikelveränderung in Wirbelschichten infolge von Abrieb zu gelangen, besteht darin, die Änderung der Partikelgrößenverteilung unter möglichst praxisnahen Bedingungen in kleintechnischen Anlagen experimentell zu ermitteln und ein Modell sowie geeignete Parameter für das Scale up zu finden. Aus der Literatur sind Ansätze bekannt [11–13], die darauf hinauslaufen, einen „Abriebskoeffizienten“ zu ermitteln, der wiederum von einer Reihe von Parametern abhängt.

In der vorliegenden, auf die Praxis orientierten Arbeit soll eine ähnliche Vorgehensweise beschrieben werden, wobei die Zielstellung dabei ist, für eine stationär betriebene Wirbelschicht unter vereinfachenden Bedingungen den mittleren Partikeldurchmesser, die Oberfläche aller Partikel in der Wirbelschicht, den erforderlichen Partikelmassenstrom, die Gesamtanzahl der Teilchen in der Schicht und die Aufenthaltszeit eines Teilchens in der Wirbelschicht zu berechnen. Dabei sollen experimentell ermittelte Werte eines „Abriebskoeffizienten“ Verwendung finden.

## 2 Modellvorstellung

In einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht soll z. B. ein Katalysator in Partikelform fluidisiert werden, der mit dem Fluidisationsgas katalytisch reagiert. Der entstehende Partikelabrieb des Katalysators soll aus dem aus der Wirbelschicht austretenden Katalyseprodukt durch geeignete Filter entfernt werden, wobei die Masse des Wirbelbetts durch kontinuierliche Zugabe von neuem Katalysatormaterial konstant gehalten wird.

### 2.1 Modellannahmen

Folgende Voraussetzungen werden getroffen:

1. Alle Partikel sind homogen aufgebaute ideal sphärische Kugeln.

\* Dipl.-Ing. J. RANGELOVA, Dr.-Ing. J. DALICHAU, Dr.-Ing. S. HEINRICH, Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. l. MÖRL, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Apparate- und Umwelttechnik, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, janitza.rangelova@student.uni-magdeburg.de

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluss des Beitrags.

2. Die kontinuierlich zugegebenen Partikel sind monodispers, bestehen aus dem gleichen Material wie die Partikel in der Wirbelschicht und haben den Durchmesser  $d_{p,0}$ .
3. Die Partikel werden entsprechend ihrer Masse mit dem konstanten durchmesserunabhängigen Abriebskoeffizienten  $R_m$  so lange abgerieben, bis sie den Durchmesser  $d_{p,A}$  erreicht haben, für den in der Wirbelschicht gerade die Schwebegeschwindigkeit überschritten wird. Mit genau diesem Durchmesser sollen die Teilchen aus der Schicht ausgetragen werden.
4. Die Masse der Wirbelschicht wird dadurch konstant gehalten, dass der durch Abrieb und Austrag verlorengelungene Massenstrom kontinuierlich durch Partikelzugabe ausgeglichen wird.
5. Der Partikelabrieb hat einen kleineren Durchmesser als  $d_{p,A}$  und wird unmittelbar nach seinem Entstehen aus der Schicht ausgetragen.

**2.2 Dimensionsbehaftete Modellbilanzen**

**2.2.1 Zeitabhängiger Partikeldurchmesser**

Mit den Modellannahmen lässt sich die Massenabnahme eines Partikels durch Abrieb über den Ansatz

$$\frac{dm_p}{dt} = -R_m m_p(t) \tag{2}$$

beschreiben. Mit Hilfe der Feststoffdichte lässt sich eine Beziehung zwischen Partikelmasse und Partikelvolumen aufstellen

$$\frac{dm_p}{dV_p} = \rho_p \tag{3}$$

Daraus folgt:

$$\frac{dd_p}{dt} = -\frac{R_m}{3} d_p \tag{4}$$

Demnach ändert sich für jedes Partikel der Durchmesser mit einer zeitlich konstanten Geschwindigkeit. Zur Bestimmung der zeitlichen Abhängigkeit des Partikeldurchmessers muss integriert werden, wobei nach Integration von Gl. (5)

$$\int_{d_{p,0}}^{d_p} \frac{dd_p}{d_p} = -\frac{R_m}{3} \int_0^t dt \tag{5}$$

mit der Anfangsbedingung  $d_p(t=0) = d_{p,0}$

$$\ln\left(\frac{d_p}{d_{p,0}}\right) = -\frac{R_m}{3} t \tag{6}$$

der zeitlich veränderliche Durchmesser steht

$$d_p(t) = d_{p,0} \exp\left(-\frac{R_m}{3} t\right) \tag{7}$$

**2.2.2 Mittlere Aufenthaltszeit eines Partikels**

Unter der Annahme, dass ein Feststoffteilchen mit dem Durchmesser  $d_{p,0}$  in die Wirbelschicht eintritt und mit dem

Durchmesser  $d_{p,A}$  ausgetragen wird, d. h. für  $t = t_A$  gilt  $d_p = d_{p,A}$ , folgt aus Gl. (6)

$$\ln\left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right) = -\frac{R_m}{3} t_A \tag{8}$$

Die mittlere Aufenthaltszeit eines Partikels in der Wirbelschicht ist demnach

$$t_A = -\frac{3}{R_m} \ln\left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right) \tag{9}$$

**2.2.3 Mittlere Oberfläche eines Partikels**

Die zeitlich veränderliche Oberfläche eines Partikels

$$A_p(t) = \pi d_p^2 = \pi d_{p,0}^2 \left[\exp\left(-\frac{R_m}{3} t\right)\right]^2 = \pi d_{p,0}^2 \exp\left(-\frac{2 R_m}{3} t\right) \tag{10}$$

kann zu Beschreibung der mittleren Oberfläche eines Partikels herangezogen werden

$$\bar{A}_p = \frac{1}{t_A} \int_0^{t_A} A_p(t) dt \tag{11}$$

wobei nach Einsetzen von Gl. (10) in Gl. (11) folgende Beziehung gilt

$$\bar{A}_p = \frac{1}{t_A} \int_0^{t_A} \pi d_{p,0}^2 \exp\left(-\frac{2 R_m}{3} t\right) dt \tag{12}$$

Nach der Integration und einigen Umstellungen ergibt sich mit Gl. (9)

$$\bar{A}_p = \frac{\pi d_{p,0}^2}{2 \ln\left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)^2 - 1 \right] \tag{13}$$

Gl. (13) beinhaltet die mittlere Teilchenoberfläche eines Teilchens, das mit dem Teilchendurchmesser  $d_{p,0}$  in die Wirbelschicht eintritt und mit dem Teilchendurchmesser  $d_{p,A}$  aus der Wirbelschicht ausgetragen wird.

**2.2.4 Mittlerer oberflächengleicher Durchmesser eines Partikels**

Aus Gl. (13) lässt sich mit Gl. (14) ein mittlerer oberflächengleicher Durchmesser eines Partikels in der Wirbelschicht wie folgt definieren:

$$\bar{A}_p = \pi \bar{d}_{ob}^2 \tag{14}$$

$$\bar{d}_{ob} = \sqrt{\frac{d_{p,0}^2}{2 \ln\left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)^2 - 1 \right]} \tag{15}$$

**2.2.5 Mittleres Volumen eines Partikels**

Analog zur Oberfläche soll das mittlere Volumen eines Partikels in der Wirbelschicht berechnet werden.

$$\bar{V}_p = \frac{1}{t_A} \int_0^{t_A} V_p(t) dt \quad (16)$$

Unter Einbeziehung von Gl. (7) und Gl. (17)

$$V_p(t) = \frac{\pi}{6} d_p^3 \quad (17)$$

kann mit der bekannten Eintritts- und Austrittsbedingung eine Integration von Gl. (18) erfolgen

$$\bar{V}_p = \frac{1}{t_A} \int_0^{t_A} \frac{\pi}{6} d_p^3 dt = \frac{1}{t_A} \int_0^{t_A} \frac{\pi}{6} \left[ d_{p,0} \exp\left(-\frac{R_m}{3} t\right) \right]^3 dt \quad (18)$$

Nach Integration und einigen Umstellungen ergibt sich mit Gl. (9)

$$\bar{V}_p = \frac{\pi d_{p,0}^3}{18 \ln\left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)^3 - 1 \right] \quad (19)$$

### 2.2.6 Mittlerer volumengleicher Durchmesser eines Partikels

Aus Gl. (19) folgt mit Gl. (20)

$$\bar{V}_p = \frac{\pi}{6} \bar{d}_v^3 \quad (20)$$

der mittlere volumengleiche Durchmesser eines Partikels in der Wirbelschicht

$$\bar{d}_v = \sqrt[3]{\frac{d_{p,0}^3}{3 \ln\left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)^3 - 1 \right]} \quad (21)$$

### 2.2.7 Mittlere Masse eines Partikels

Die mittlere Masse eines homogen aufgebauten Partikels in der Wirbelschicht ist definiert zu

$$\bar{m}_p = \bar{V}_p \rho_p \quad (22)$$

und kann durch Einsetzen von Gl. (19) bestimmt werden

$$\bar{m}_p = \frac{\pi d_{p,0}^3 \rho_p}{18 \ln\left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)^3 - 1 \right] \quad (23)$$

### 2.2.8 Gesamtpartikelanzahl

Mit Gl. (23) kann die Anzahl aller Partikel in der Wirbelschicht bestimmt werden:

$$n_{p,ges} = \frac{m_{Sch}}{\bar{m}_p} = \frac{18 m_{Sch} \ln\left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)}{\pi d_{p,0}^3 \rho_p \left[ \left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)^3 - 1 \right]} \quad (24)$$

### 2.2.9 Gesamtpartikeloberfläche

Die Oberfläche aller Partikel in der Schicht

$$A_{p,ges} = n_{p,ges} \bar{A}_p \quad (25)$$

ergibt sich aus Gl. (13) und Gl. (24) zu

$$A_{p,ges} = \frac{9 m_{Sch}}{d_{p,0} \rho_p} \frac{\left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)^3 - 1} \quad (26)$$

### 2.2.10 Gesamtpartikelvolumen

Das Volumen aller Partikel in der Schicht ist

$$V_{p,ges} = \frac{m_{Sch}}{\rho_p} \quad (27)$$

### 2.2.11 Erforderliche Partikelzugaberate

Nun soll die Berechnung des erforderlichen Massestromes  $\dot{m}_{p,0}$  erfolgen, der mit dem Teilchendurchmesser  $d_{p,0}$  zugegeben werden muss, damit die Teilchen mit dem Durchmesser  $d_{p,A}$  die Schicht verlassen können. Da kein Partikelzerfall und keine Agglomeration zugelassen werden sollen, muss für den Teilchenstrom gelten

$$\dot{n}_{p,0} = \dot{n}_{p,A} = \dot{n}_p \quad (28)$$

Außerdem wird vorausgesetzt, dass sich die Schichtmasse im stationären Betrieb nicht ändern soll:

$$m_{sch} = \text{const.} \quad (29)$$

Eine Bilanz der Massenströme um die Wirbelschicht liefert:

$$\dot{m}_{p,0} = \dot{m}_{p,A} + \dot{m}_{Abrieb} \quad (30)$$

mit

$$\dot{m}_{p,0} = \dot{n}_{p,0} \frac{\pi}{6} d_{p,0}^3 \rho_p \quad (31)$$

$$\dot{m}_{p,A} = \dot{n}_{p,A} \frac{\pi}{6} d_{p,A}^3 \rho_p \quad (32)$$

$$\dot{m}_{Abrieb} = R_m m_{sch} \quad (33)$$

Außerdem gilt:

$$\dot{n}_p = \dot{n}_{p,0} = \frac{\dot{m}_{p,0}}{m_{p,0}} = \frac{\dot{m}_{p,0}}{\frac{\pi}{6} d_{p,0}^3 \rho_p} \quad (34)$$

$$\dot{m}_{p,0} = \dot{n}_p \frac{\pi}{6} d_{p,A}^3 \rho_p + R_m m_{sch} \quad (35)$$

$$\dot{m}_{p,0} = \frac{R_m m_{sch}}{1 - \left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)^3} \quad (36)$$

Wie sich aus Gl. (36) ergibt, ist der erforderliche zuzugebende Partikelmassenstrom also von den 4 Parametern Schichtmasse, Abriebsrate, Durchmesser der zuzugebenden Partikel und Durchmesser der ausgetragenen Partikel abhängig.

Für bestimmte Anwendungsfälle kann vereinfachend angenommen werden, dass gilt:

$$d_{p,A} \ll d_{p,0} \quad (37)$$

Unter dieser Vereinfachung ergibt sich für den Massenstrom der zuzuführenden Feststoffteilchen die einfache Beziehung:

$$\dot{m}_{p,0} = R_m \cdot m_{sch} \quad (38)$$

### 2.3 Dimensionslose Darstellung

Der dimensionslose Partikeldurchmesser soll wie folgt definiert werden:

$$d_p^*(t^*) = \exp\left(-\frac{t^*}{3}\right) \quad (39)$$

Für die dimensionslose Aufenthaltszeit steht:

$$t_A^* = -3 \ln d_{p,A}^* \quad (40)$$

Daraus ergibt sich der mittlere dimensionslose Durchmesser:

$$\bar{d}_p^* = \frac{1}{t_A^*} \int_0^{t_A^*} d_p^*(t^*) dt^* = \frac{1}{t_A^*} \int_0^{t_A^*} \exp\left(-\frac{t^*}{3}\right) dt^* \quad (41)$$

und nach der Integration:

$$\bar{d}_p^* = \frac{d_{p,A}^* - 1}{\ln d_{p,A}^*} \quad (42)$$

Mit Gl. (40) ergibt sich für den dimensionslosen Austragspartikeldurchmesser:

$$d_{p,A}^*(t^*) = \exp\left(-\frac{t_A^*}{3}\right) \quad (43)$$

Die mittlere dimensionslose Partikeloberfläche lautet:

$$\bar{A}_p^* = \frac{d_{p,A}^{*2} - 1}{2 \ln d_{p,A}^*} \quad (44)$$

und der mittlere oberflächengleiche Partikeldurchmesser kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\bar{d}_{ob}^* = \sqrt{\frac{d_{p,A}^{*2} - 1}{2 \ln d_{p,A}^*}} \quad (45)$$

Analog ergeben sich das mittlere dimensionslose Partikelvolumen:

$$\bar{V}_p^* = \frac{d_{p,A}^{*3} - 1}{3 \ln d_{p,A}^*} \quad (46)$$

und der dimensionslose mittlere volumengleiche Partikeldurchmesser:

$$\bar{d}_V^* = \sqrt[3]{\frac{d_{p,A}^{*3} - 1}{3 \ln d_{p,A}^*}} \quad (47)$$

Für die mittlere dimensionslose Partikelmasse steht demnach:

$$\bar{m}_p^* = \frac{d_{p,A}^{*3} - 1}{3 \ln d_{p,A}^*} \quad (48)$$

Die dimensionslose Gesamtoberfläche aller Teilchen in der Schicht folgt nach Gl. (49):

$$A_{p,ges}^* = \frac{A_{p,ges}}{A_0} = \frac{9 m_{sch}}{d_{p,0} \rho_p} \left( \frac{d_{p,A}^2 - 1}{d_{p,0}^2} \right) \frac{1}{\pi d_{p,0}^2} \quad (49)$$

Nach Vereinfachungen folgt:

$$A_{p,ges}^* = \frac{9 m_{sch}}{\pi d_{p,0}^3 \rho_p} \left( \frac{d_{p,A}^{*2} - 1}{d_{p,A}^{*3} - 1} \right) \quad (50)$$

Wenn in Gl. (36) das dimensionslose Durchmesser Verhältnis  $d_{p,A}^*$  eingeführt wird, lässt sich die Zugaberate in dimensionsloser Form ausdrücken:

$$\dot{m}_{p,0}^* = \frac{\dot{m}_{p,0}}{R_m m_{sch}} = \frac{1}{1 - \left(\frac{d_{p,A}}{d_{p,0}}\right)^3} = \frac{1}{1 - (d_{p,A}^*)^3} \quad (51)$$

Mit der getroffenen Vereinfachung gilt auch  $d_{p,A}^* \approx 0$ , und somit kann für die dimensionslose Zugaberate für diesen Fall geschrieben werden:

$$\dot{m}_{p,0}^* = 1 \quad (52)$$

### 3 Versuchsdurchführung zur Ermittlung des Abriebskoeffizienten

Es soll der massenbezogene Abriebskoeffizient ermittelt werden. Dazu wird eine halbtechnische Versuchsanlage mit einem Wirbelkammerdurchmesser von 150 mm genutzt. Abb. 2 stellt eine Skizze dieser Anlage dar. Abb. 3 zeigt das Granulat, das auf diese Weise im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen beansprucht wurde. Zunächst wurden durch Aufdüsung (Coating) von Kalkmilch auf Senfkörner annähernd kugelförmige Partikel hergestellt, d. h. die Partikel bestehen aus einem Kern (Senfkorn) und einem Mantel (Kalk). Folgende Versuchsparameter wurden eingestellt (s. Tab. 1).



Abbildung 2.  
Schema der Anlage bei stationärem Betrieb.

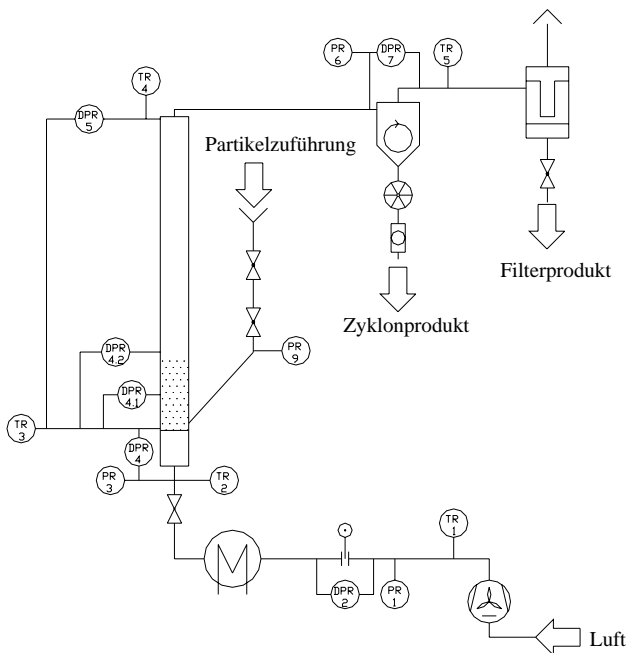


Abbildung 3.  
REM-Aufnahmen des Granulates (Links: vor der Beanspruchung, Rechts: nach der Beanspruchung)

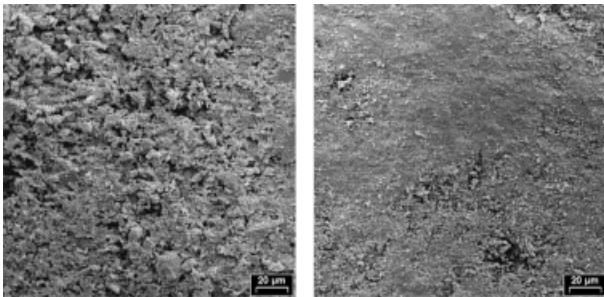


Tabelle 1.  
Versuchsparameter für die mit Kalk gecoateten Senfkörner.

Schichtmasse am Anfang	[kg]	2,5
Fluidisationsgas		Luft
Gewählter Gasdurchsatz	[kg/h]	343,4
Gastemperatur	[°C]	25 °C
Gasvolumenstrom beim Eintritt in der Wirbelschicht	[m <sup>3</sup> /h]	286,13
Gasgeschwindigkeit in der Schicht	[m/s]	4,5
Feststoffdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	1450
Gasdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	1,2
Beanspruchungsdauer	[h]	40

### 3.1 Durch Wirbelschichtcoating hergestelltes Produkt

Die Partikelgrößenverteilung der Senfkörner der Anfangsfüllung (Hold up) sowie der beschichteten Senfkörner (Produkt) wurde mit einem lichtoptischen Gerät (EKGM der Fa. SCHWARTZ) gemessen. Die scheinbare Dichte der Hold-up-Senfkörner beträgt 1180 kg/m<sup>3</sup>, die scheinbare Dichte

des Produktes beträgt 1450 kg/m<sup>3</sup>. Um die Partikelgrößenverteilung des Produktes möglichst eng zu halten, wurde das Ausgangsmaterial im Bereich von 2,8 mm bis 3,15 mm abesiebt. Es ergibt sich ein Sauter-Durchmesser von  $d_s = 2883 \mu\text{m}$ , der zur Berechnung der Pneumatik der Wirbelschicht zugrundegelegt wird:

$$\text{Ar} = \frac{g d_s^3 (\rho_p - \rho_{\text{fluid}})}{v_{\text{fluid}}^2 \rho_{\text{fluid}}} = 1222040 \quad (53)$$

$$\text{Re} = \frac{w_{\text{fluid}} d_s}{v_{\text{fluid}}} = 865 \quad (54)$$

$$\varepsilon = \left( \frac{18 \text{Re} + 0,36 \text{Re}^2}{\text{Ar}} \right)^{0,21} = 0,74 \quad (55)$$

Der Existenzbereich wird von der Wirbelpunktschwindigkeit und von der Austragsgeschwindigkeit bestimmt. Sie betragen:  $w_w = 0,89 \text{ m/s}$ ;  $w_A = 9,2 \text{ m/s}$ . Unter den o. g. Bedingungen wurde das Produkt fluidisiert und im Abstand von 1 h gemessen:

- angefallenes Produkt im Zyklon,
- angefallenes Produkt im Staubfilter,
- Schichtmasse.

Zur Messung wurde der Versuch jeweils unterbrochen und die Schichtmasse durch Umklappen des Anströmbodens aus dem Apparat herausgenommen, gewogen und danach wieder in den Apparat zurückgegeben. Es stellte sich heraus, dass es einen Produktverlust gab, der durch in den peripheren Anlagenteilen (Rohre, Zyklon) angelagertes, staubförmiges Produkt bzw. durch Produkt, das den Staubfilter passierte, hervorgerufen wurde. Dieser Verlust wurde komplett dem Abrieb zugeordnet, da er aus der Schicht ausgetragen sein muss. Im Folgenden wird also die Differenz zwischen am Anfang zugegebenen Produkt (2,5 kg) und dem zum jeweiligen Zeitpunkt in der Schicht gemessenen Produkt als Abrieb angenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 4 dargestellt.

In bestimmten Zeiträumen wurde von der entnommenen Schicht mit dem EKGM-Messgerät die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Die Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Messungen sind in Abhängigkeit von der Fluidisationszeit in Abb. 5 dargestellt, und die übrigen Parameter sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Abbildung 4.  
Abrieb und Schichtmasse als Funktion der Zeit.

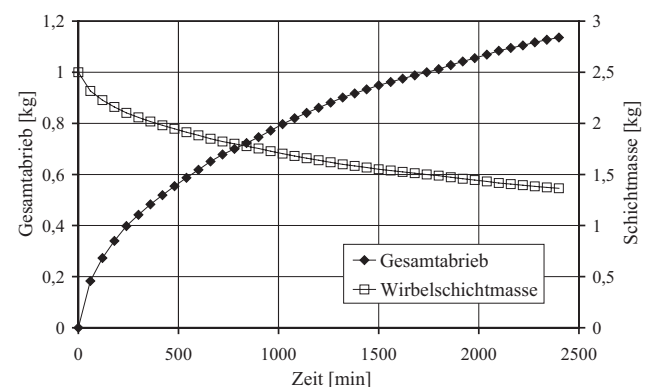


Abbildung 5. Entwicklung der Massenverteilungsdichte des Produktes.

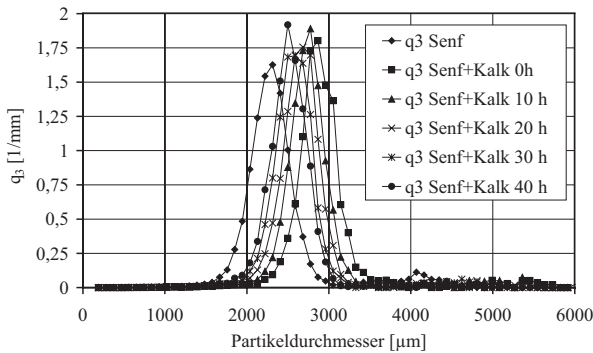


Tabelle 2. Parameter der Schicht in Abhängigkeit von der Fluidisationszeit.

t [h]	n <sub>P,ges</sub> [-]	m <sub>sch</sub> [kg]	A <sub>P,ges</sub> [m <sup>2</sup> ]	V <sub>P,ges</sub> [m <sup>3</sup> ]	d <sub>v</sub> [µm]	d <sub>A</sub> [µm]	d <sub>s</sub> [µm]
0	158151	2,5	3,58	0,001724	2753	2690	2883
4	136324	2,102	3,08	0,0014496	2729	2685	2824
10	130891	1,882	2,83	0,0012979	2666	2623	2752
20	129925	1,639	2,56	0,0011303	2552	2506	2646
30	129510	1,488	2,41	0,001026	2474	2433	2556
40	127334	1,364	2,25	0,0009407	2416	2372	2507

### 3.2 Bestimmung des Abriebskoeffizienten

Aus den gewonnenen Messwerten soll nun ein Abriebskoeffizient bestimmt werden. Aus den Versuchswerten ist deutlich zu erkennen, dass nach Abb. 4 die Masse des abgeriebenen Produktes mit zunehmender Versuchsdauer zunimmt. Da aber auch die Schichtmasse und die Teilchenoberfläche kontinuierlich abnehmen, ist es zweckmäßig, einen spezifischen Wert für den Abriebskoeffizienten zu bilden. Dies kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Wenn davon ausgegangen wird, dass die Schichtmasse den entscheidenden Einfluss auf den Abrieb hat, kann das Modell nach WERTHER [8] Verwendung finden. Wenn jedoch die Partikeloberfläche für diesen Prozess die ausschlaggebende Größe ist, muss der jeweilige Abrieb zu dieser ins Verhältnis gesetzt werden. Im Folgenden soll der massenbezogene Abriebskoeffizient nach WERTHER [8] näher untersucht werden. Für die Bestimmung des Abriebskoeffizienten stehen zur Verfügung:

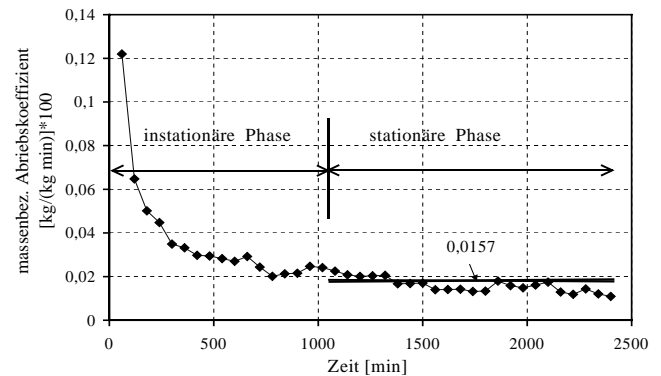
- gemessene Daten für die Abnahme der Schichtmasse als Funktion der Zeit,
- gemessene Daten für den Abrieb.

Der momentane massenbezogene Abriebskoeffizient wird aus den Messungen gemäß Abb. 4 wie folgt bestimmt:

$$R_{m,i} = \frac{\Delta m_{Abrieb,i}}{\Delta t_i m_{i-1}} \quad [\text{kg}/(\text{kg min})] \quad (56)$$

Die Versuchsergebnisse für den momentanen massenbezogenen Abriebskoeffizienten sind in Abb. 6 dargestellt.

Abbildung 6. Abriebskoeffizient in Abhängigkeit von der Zeit.



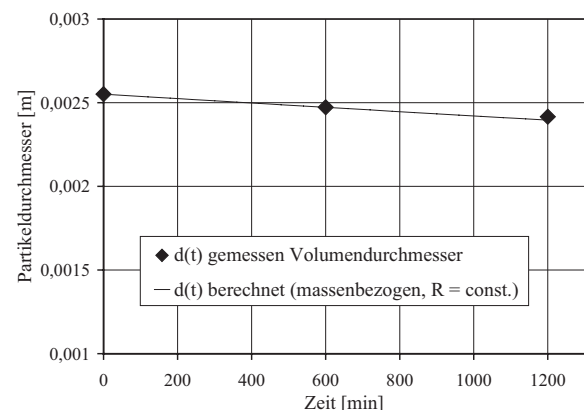
Es zeigt sich, dass der Abriebskoeffizient bei diesem Material bis zu einer Zeit von ca. 1000 min stark abnimmt, um sich danach einem annähernd konstanten Wert von ca.  $R_m = 0,000157 \text{ kg}/(\text{kg min})$  anzunähern. Diese instationäre Anlaufphase kann dadurch erklärt werden, dass anfänglich noch vorhandene Unebenheiten auf der Oberfläche der Teilchen abgerieben werden und die Oberfläche der Teilchen immer glatter wird. Diese These wird durch die REM-Aufnahmen des Produktes gestützt (s. Abb. 3).

### 4 Vorausberechnung des Partikelabriebs mit dem konstanten massenbezogenen Abriebskoeffizienten

Im Modell wurde der Abriebskoeffizient, bezogen auf die Schichtmasse, zugrundegelegt. In Abb. 7 ist die Abnahme des Durchmessers als Funktion der Zeit dargestellt. Der Durchmesser zu verschiedenen Zeitpunkten ist nach Gl. (7) berechnet, wobei  $d_{P,0}$  der Ausgangsdurchmesser bei  $t = 1140 \text{ min}$  und  $R_m$  der massenbezogene Abriebskoeffizient ist, weil die instationäre Phase zunächst ausgeklammert wurde. Der so berechnete Partikeldurchmesser wird mit dem aus den Partikelgrößenverteilungen gemessenen volumengleichen Durchmesser verglichen.

Mit der Modellgleichung (57) kann man die Schichtmasse mit Gl. (7) nach Gl. (59) ausdrücken:

Abbildung 7. Abrieb nach massenbezogenem Abriebskoeffizienten.





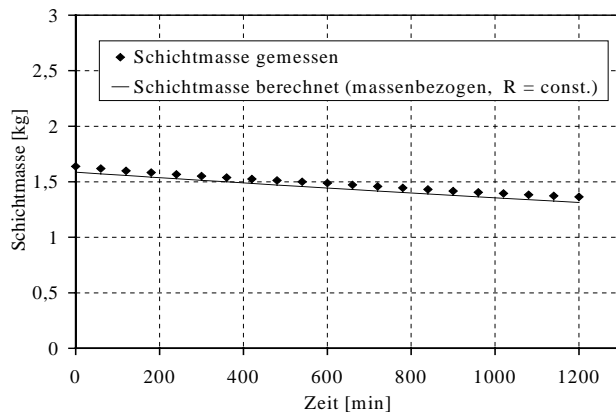
$$m_p = \frac{\pi}{6} \rho_p d_p^3 \quad (57)$$

$$m_p = \frac{\pi}{6} \rho_p \left[ d_{p,0} \exp\left(-\frac{R_m}{3} t\right) \right]^3 \quad (58)$$

$$m_{sch} = n_{p,ges} m_p = n_{p,ges} \frac{\pi}{6} \rho_p \left[ d_{p,0} \exp\left(-\frac{R_m}{3} t\right) \right]^3 \quad (59)$$

Abb. 8 vergleicht die gemessene Schichtmasse mit der berechneten Schichtmasse aus Gl. (59) in Abhängigkeit von der Zeit.

Abbildung 8.  
Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Schichtmasse.



Die Abbn. 7 und 8 zeigen eine relativ gute Übereinstimmung der durch die Modellgleichungen berechneten Werte des Partikeldurchmessers und der Schichtmasse mit den gemessenen Werten. Als Kriterium für die Übereinstimmung dient die Fehlerquadratsumme  $Q$ :

$$Q = \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{d_p(\text{exp.}) - d_p(\text{theo.})}{d_p(\text{exp.})} \right)^2 + \left( \frac{m_{sch}(\text{exp.}) - m_{sch}(\text{theo.})}{m_{sch}(\text{exp.})} \right)^2 \right\} \quad (60)$$

$$Q = 0,000915$$

## 5 Zusammenfassung

Die Wirbelschicht wird heute in zahlreichen technischen Prozessen eingesetzt. Das Zerfallsverhalten der Partikel in der Wirbelschicht kann die Wirtschaftlichkeit des Prozesses und die Prozessparameter entscheidend beeinflussen. Besonders kritisch ist die Frage des Abriebs in Prozessen, bei denen das Bettmaterial möglichst lange unverändert bleiben soll, wie etwa bei Wirbelschichtreaktoren für heterogen-katalytische Reaktionen. Die Gebrauchseigenschaften der Partikel können sich gravierend verändern und bei zu kleiner Partikelgröße sogar unakzeptabel für den eigentlichen Prozess sein. Deswegen muss die Erscheinung des Abriebs untersucht werden.

In dieser Arbeit wurde zunächst experimentell mit selbst hergestellten Senf-Kalkstein-Granulaten unter prozessnahen Bedingungen ein Abriebskoeffizient ermittelt, und für die theoretische Beschreibung wird ein vereinfachtes mathematisches Modell aufgestellt, das dazu dient, die langwierigen experimentellen Untersuchungen zu erset-

zen. Es werden Gleichungen für die Aufenthaltszeit und die mittleren Werte der Oberfläche, der Masse und des Volumens eines Partikels sowie für die Gesamtanzahl, -oberfläche, -masse und -volumen aller Partikel in der Wirbelschicht und den erforderlichen zuzugebenden Partikelmassenstrom abgeleitet.

Es wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten für den Partikeldurchmesser und für die Schichtmasse festgestellt, wobei unter den Versuchsbedingungen lediglich Abrieb und kein Partikelbruch auftrat.

Eingegangen am 18. April 2001 [F 004]

## Formelzeichen

$A_P$	[m <sup>2</sup> ]	Oberfläche eines Feststoffpartikels
$\bar{A}_P$	[m <sup>2</sup> ]	mittlere Oberfläche eines Partikels
$Ar$	[-]	Archimedes-Zahl
$d$	[m]	Partikeldurchmesser
$d_A$	[m]	oberflächenbezogener Durchmesser
$d_S$	[m]	Sauter-Durchmesser
$d_V$	[m]	volumenbezogener Durchmesser
$\bar{d}_{ob}$	[m]	mittlerer oberflächengleicher Durchmesser
$\bar{d}_V$	[m]	mittlerer volumengleicher Durchmesser
$g$	[m/s <sup>2</sup> ]	Erdbeschleunigung
$m$	[kg]	Masse
$\dot{m}$	[kg/s]	Massenstrom
$\bar{m}$	[kg]	mittlere Masse
$n_p$	[-]	Partikelanzahl
$\dot{n}$	[s <sup>-1</sup> ]	Partikelanzahlstrom
$q_0$	[1/mm]	Anzahldichteverteilung
$q_3$	[1/mm]	Volumendichteverteilung
$R_m$	[kg/(kg min)]	massenbezogener Abriebskoeffizient
$Re$	[-]	Reynolds-Zahl
$t$	[s]	Zeit
$t_A$	[s]	Verweilzeit
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
	[m <sup>3</sup> ]	mittleres Volumen
$w$	[m/s]	Geschwindigkeit
$W$	[m/s]	Abriebsgeschwindigkeit

## griechische Buchstaben

$\rho_P$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Rohdichte des Feststoffes
$\rho_{fluid}$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Fluiddichte
$\nu_{fluid}$	[m <sup>2</sup> /s]	kinematische Viskosität des Fluids
$\varepsilon$	[m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	relatives Lückenvolumen der Wirbelschicht

## Indices

A	Austragspunkt
fluid	Fluid (Luft)
ges	gesamt
m	Masse
ob	Oberfläche
P	Partikel

sch	Schicht
V	Volumen
w	Wirbelpunkt
0	Eintritt

## Literatur

- [1] KNEBEL, T.  
Zur Populationsbilanz für die Wirbelschicht-Sprühgranulation, Interne Arbeitssitzung des GVC-Fachausschusses „Trocknungstechnik“, 25./26. März, Weimar 1999.
- [2] HEINRICH, S.; MÖRL, L.  
Modellierung und Untersuchung der Granulatverteilungsspektren bei der Wirbelschicht-Sprühgranulationstrocknung, Chem.-Ing.-Tech. 71 (1999) 9, S. 963/964.
- [3] HEINRICH, S.; MÖRL, L.  
Zeitlich veränderliche Partikelgrößenverteilung beim Granulieren, Coaten und Agglomerieren in Wirbelschichten, Interne Arbeitssitzung des GVC-Fachausschusses „Agglomerations- und Schüttguttechnik“, 4. April, Erfurt 2000.
- [4] HEINRICH, S.; PEGLOW, M.; MÖRL, L.  
Unsteady and Steady State Particle Size Distributions in Batch and Continuous Fluidized Bed Granulation Systems, Proceedings of the 12th International Drying Symposium (IDS'2000), Noordwijkerhout, The Netherlands, August 28–31 (2000), paper No. 212, 1–10.
- [5] HEINRICH, S.  
Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, VDI-Fortschrittbericht Nr. 675, Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf 2001.
- [6] HEINRICH, S.; PEGLOW, M.; IHLOW, M.; HENNEBERG, M.; MÖRL, L.  
Modellierung der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation: Analyse des Partikelwachstums und -abriebs unter Berücksichtigung verschiedener Fahrweisen, Interne Arbeitssitzung des GVC-Fachausschusses „Agglomerations- und Schüttguttechnik“, 15./16. März, Freiburg/Breisgau 2001.
- [7] XI, W.  
Katalysatorabrieb in Wirbelschichtreaktoren, PhD-Thesis, TU Hamburg-Harburg 1993, Reihe Verfahrenstechnik, Verlag Shaker, Hamburg 1993.
- [8] WERTHER, J.; REPPENHAGEN, J.  
Catalyst Attrition in Fluidized Bed Systems, AIChE J. 45 (1999) S. 2001/2010.
- [9] BENZ, V.  
Entwicklung eines Testverfahrens zur Beurteilung der Abriebstabilität von Granulaten, GVC-Jahrestagung, Dortmund 1996.
- [10] VOGEL, L.; PEUKERT, W.  
Zerkleinerungsverhalten verschiedener Kunststoffe unter Einzelkornbedingungen, Tagung des GVC-Fachausschusses „Agglomeration und Schüttguttechnik“, 4. April, Erfurt 2000.
- [11] WERTHER, J.; XI, W.  
Jet Attrition of Catalyst Particles in Gas Fluidized Beds, Powder Technol. 76 (1993) S. 39/46.

- [12] BEMROSE, C. R.; BRIDGEWATER, J.  
A Review of Attrition and Attrition Test Methods, Powder Technol. 49 (1987) S. 97/126.
- [13] WU, S.-Y.; BAEYENS, J.; CHU, C.-Y.  
Effect of the Grid-Velocity on Attrition in Gas Fluidized Beds, Canad. J. Chem. Eng. 77 (1999) S. 738/744.

## Auslegung von Gaskühlern mit direktem Kontakt zum Kühlmittel auf Basis einfacher Abschätzmethode\*

MICHAEL ULBRICH, KARL HÖLEMANN\* \*  
UND STEFAN MECKL

### 1 Einleitung

Für die Kühlung von Gasen in chemischen Prozessen wird häufig der direkte Kontakt mit der Kühlflüssigkeit bevorzugt. Typische Beispiele sind das Quenchen von Rauch- oder Reaktionsgasen, die Kondensation von Reaktionsprodukten, die Abtrennung von Wasser aus Trocknerabgasen bzw. die partielle Kondensation von Hochsiedern aus Lösungsmittelbrüden.

Da es sich bei Gaskühlungen oft um ein gekoppeltes Stoff- und Wärmeübergangsproblem handelt, ist die Auslegung in der Regel nicht trivial. So muss neben der Thermodynamik die komplexe Fluidodynamik im Apparat zur Berechnung der Austauschflächen sowie der Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten für die Gas- und Flüssigphase zusätzlich berücksichtigt werden.

Es existieren viele theoretische Abhandlungen und in Laborexperimenten geprüfte Zusammenhänge zur Beschreibung des gekoppelten Stoff- und Wärmeübergangs in Rieselfilm- und Tropfenapparaten [1–3]. Für Rieselfilmapparate sind die Lösungen der komplexen Vorgänge durch kommerzielle Nichtgleichgewichtssimulatoren zwar zugänglich. Konvergenzprobleme und umfangreiche Stoffwertanforderungen ermöglichen mit diesen Programmen allerdings nur bedingt eine rasche Abschätzung der notwendigen Apparatedimensionen.

Für die Auslegung der Gaskühlung in Tropfenapparaten fehlt ein ingenieurtechnisch anwendbares Werkzeug.

In der Praxis lassen sich viele Probleme auf Grenzfälle reduzieren, z. B.

- Limitierung des Stoff- und Wärmeübergangs nur in einer Phase,
- nur eine verdampfende oder kondensierende Komponente.

\* Vortrag von K. HÖLEMANN anlässlich der GVC-Fachausschusssitzung „Partikelabscheidung – Abgasreinigung“, 20./21. April 1999 in Würzburg.

\*\* Dr. techn. M. ULBRICH, Dr. K. HÖLEMANN, Dr. S. MECKL, BASF AG, ZAT/D – L540, D-67056 Ludwigshafen.

# Unsteady and steady-state particle size distributions in batch and continuous fluidized bed granulation systems

Stefan Heinrich\*, Mirko Peglow, Lothar Mörl

*Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke University Magdeburg,  
Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany*

---

## Abstract

A two-dimensional balance model of populations distributed by property was developed using the ordinates of particle diameter and particle density. This model makes it possible to calculate the spectrums of granulation changing over time in the fluidized bed during batch operation and in addition to calculate the time-dependent size distribution of the product granulate for continuous operation. A physics-based model was devised for the submechanism of the growth of the granulates. On the one hand, the population balance model is divided into the particle balance around the granulator and, on the other hand, when granulation is continuous, particles are constantly removed from the fluidized bed. To this end, a separator model was used that subdivides the extractor device into two areas of balancing in accordance with the geometry of the apparatus and the properties of the particle. In the case of continuous operation, the results when the product is classified using a classifier tube inside the fluidized bed are discussed. The outcome is the influence of the various particle flows on the particle diameter and the product mass withdrawn. In particular, the problematic nature of the start-up is dealt with, i.e. reaching stable points of steady operation. The simulation results are validated using results from continuous tests on a semi-industrial plant. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Fluidized bed; Drying; Modelling; Population balance; Granulation

---

## 1. Introduction

In fluidized bed granulation and fluidized bed coating, respectively, particles of a size distribution, which are fluidized with air kept at a specified temperature, are sprayed with a solid solution, a solid suspension or a solid melt. The solvent then evaporates while the solid deposits itself on the fluidized particles. As a result of this, these granulates grow. If the particles achieve a particular property, for the most part a particular diameter, then they are removed from the apparatus. This process can be run in batches or also continuously with an extractor device. Simultaneously, extremely different mechanisms such as growth, agglomeration, abrasion and breakage occur. These mechanisms have an influence on the properties, on the number of the particles in the apparatus as well as on the mass flows occurring between the individual parts of the plant. Fig. 1 presents the active mechanisms of the real technical process with a possible variant for external classification of the discharge in oversize, product, undersize as well as the grinding of the oversize and the subsequent recirculation of the dust.

A modified presentation from [1] about the growth phases in fluidized bed granulation serves as the basis.

The existing particle aggregates, both in the apparatus and in the mass flow of the product, exhibit distribution functions. Only a few studies exist for the specification of the change of these functions over time [2–10] and these usually do not deal with the complexity of the overall process. For that reason, this study presents a mathematical population balance model that specifies the parameters of influence and their effect.

## 2. Mathematical modelling

Disregarding the fracture and the agglomeration, the balancing scheme as in Fig. 2 represents an expansion of Mörl's model presentation [11].

The essential components of the model are the areas of balancing around the granulator and the separator. An essential aspect of the modelling is that the mass flows occurring between the area of balancing have a distribution structure which can change over time, which is a function of the coordinates introduced in the system distributed by properties. These distributions are taken into account and examined in the balancing. Taking into consideration that

---

\* Corresponding author. Tel.: +49-391-67-12573;

fax: +49-391-67-12129.

E-mail address: stefan.heinrich@vst.uni-magdeburg.de (S. Heinrich).

**Nomenclature**

$A$	area or surface (m <sup>2</sup> )
$d$	diameter (m)
$D$	dispersion coefficient (m <sup>2</sup> /s)
$L$	length (m)
$m$	mass (kg)
$\dot{m}$	mass flow (kg/s)
$\dot{n}$	particle flow (s <sup>-1</sup> )
$N$	number of particles (–)
$q_0$	number density distribution (mm <sup>-1</sup> , 1/(m kg/m <sup>3</sup> ))
$t$	time (s)
$T$	probability of discharge (–)
$v$	velocity (m/s)
$x$	water content of the liquid (mass-%)

*Greek symbols*

$\kappa$	$\kappa = d_{\text{dis}}^2/d_{\text{apparatus}}^2$ (%)
$\rho$	density (kg/m <sup>3</sup> )

*Subscripts*

ax	axial
B	back from the discharge tube
bed	fluidized bed
dis	discharge of product
pr	period of revolution
R	remaining in the apparatus
sum	summary
susp	suspension

the particle systems observed exhibit a multi-dimensional property distribution and that the system described here possesses a two-dimensional property distribution, Eq. (1) with the ordinates particle diameter and particle density results from the balance around the granulator. The left term representing the changeover time of the particle in the

granulator. The terms on the right side characterize the particles flowing toward or away from the areas of balancing:

$$\frac{\partial N_{\text{sum}}q_0}{\partial t} = -\frac{\partial N_{\text{sum}}q_0v_\rho}{\partial \rho_P} - \frac{\partial N_{\text{sum}}q_0v_d}{\partial d_P} + \dot{n}_{\text{nuclei}}q_{0,\text{nuclei}} + \dot{n}_Rq_{0,R} + \dot{n}_Bq_{0,B} + \dot{n}_{\text{dust}}q_{0,\text{dust}} - \dot{n}_{\text{bed}}q_{0,\text{bed}} \quad (1)$$

**2.1. Particle growth**

With the assumption of the uniform wetting, the following ensues for the change of mass of a particle:

$$\frac{dm_P}{dt} = \frac{A_P}{A_{\text{sum}}}\dot{m}_{\text{susp}}(1-x) \quad (2)$$

The following ensues for the growth rate of a particle:

$$v_d = \frac{dd_P}{dt} = \frac{2\dot{m}_{\text{susp}}(1-x)}{\rho_{\text{solid}}A_{\text{sum}}} \quad (3)$$

The growth rate of the particles increases by the same value for every particle diameter. The time dependency of the particle diameter can be determined for a monodisperse aggregate with a constant number of particles by integrating Eq. (3). Using the initial condition  $d_P(t=0) = d_{P,0}$  stands for the particle diameter of a monodisperse aggregate

$$d_P(t) = \sqrt[3]{\frac{6\dot{m}_{\text{susp}}(1-x)}{\rho_{\text{solid}}\pi N_{\text{sum}}}t + d_{P,0}^3} \quad (4)$$

**2.2. Change of density**

The density of a particle consisting of a core (hold-up) and a coating (solid) results from

$$v_\rho = \frac{d\rho_P}{dt} = \frac{6d_{P,0}^3(\rho_{\text{solid}} - \rho_{P,0})\dot{m}_{\text{susp}}(1-x)}{d_P^4\rho_{\text{solid}}A_{\text{sum}}} \quad (5)$$

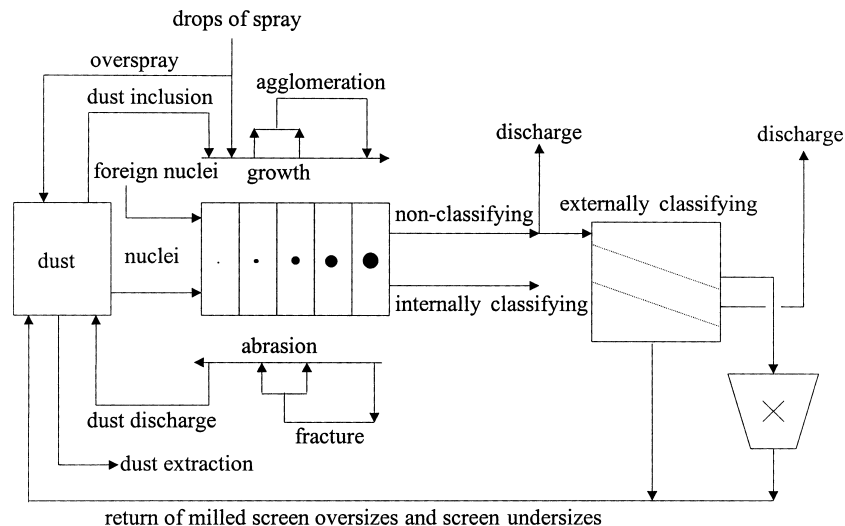


Fig. 1. Mechanisms of fluidized bed granulation and coating.

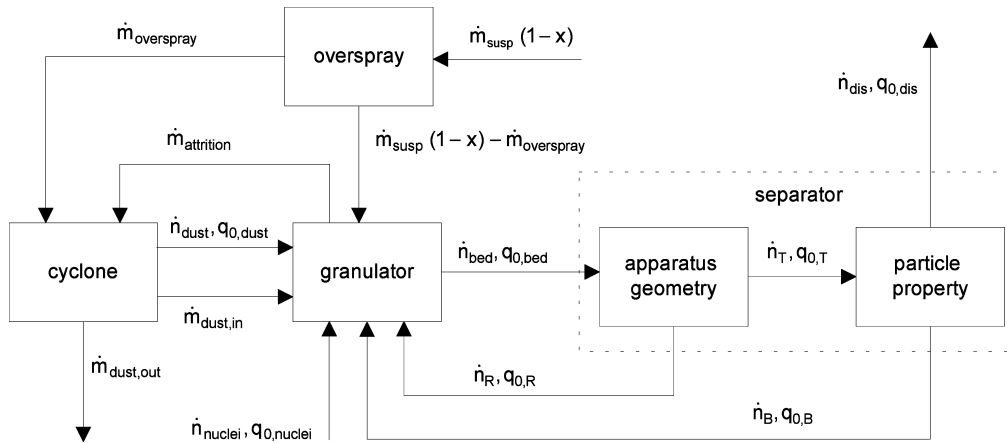


Fig. 2. Model balances of fluidized bed granulation and coating.

In comparison with Eq. (4) stands

$$\rho_P(t) = \rho_{solid} - \frac{d_0^3(\rho_{solid} - \rho_0)}{d_P(t)^3} \quad (6)$$

### 2.3. Modelling of the separator

The first area of balancing specifies the particle flow flowing to the extractor device as a function of the apparatus geometry and the place of residence. The second area of balancing characterizes the process of the particle discharge from the fluidized bed on the basis of the particle properties. When solving the balances, it was assumed that the particles have no residence time in these two areas of balancing. Thus a quasi-stationary analysis takes place. Various types of discharge are calculable.

#### 2.3.1. Classification through a classifier tube

When classifying through a classifier tube (discharge tube), a separation of the particles occurs on the basis of their different sedimentation velocities. The particles are discharged through a tube in the bottom of the fluidized bed apparatus. In order to ascertain the particle flows, which reach the discharge tube conditional on the apparatus geometry, the calculation of the first areas of balancing is completed first.

The following applies to the probability of collision of a particle with the discharge tube in a period of observation  $\Delta t$ :

$$P(\geq 1) = 1 - (1 - \kappa)^{\Delta t/t_{pr}} \quad (7)$$

The particle flow colliding with the discharge tube can now be ascertained from this probability:

$$\dot{n}_{TQ_{0,T}} = \dot{n}_{bed} q_{0,bed} P(\geq 1) \quad (8)$$

The particle flow remaining in the apparatus is therefore calculated from

$$\dot{n}_{RQ_{0,R}} = \dot{n}_{bed} q_{0,bed} (1 - P(\geq 1)) \quad (9)$$

In view of the different sedimentation velocities, the process of the particle discharge out of the fluidized bed is specified in accordance with Molerus and Hoffmann [12]:

$$T(d_P, \rho_P) = \frac{1}{1 + (v_{dis}/v_{sink}(d_P, \rho_P)) \times \exp[-(v_{sink}(d_P, \rho_P) - v_{dis})L_{dis}/D_{ax}]} \quad (10)$$

In order to ascertain the particle flow discharged from the apparatus, the number of the particles flowing to the classifying area must be multiplied by the corresponding probability of discharge  $T$ :

$$\dot{n}_{dis} q_{0,dis} = \dot{n}_{T} q_{0,T} T(d_P, \rho_P) \quad (11)$$

The particle flow flowing back from the discharge tube therefore corresponds with

$$\dot{n}_{B} q_{0,B} = \dot{n}_{T} q_{0,T} [1 - T(d_P, \rho_P)] \quad (12)$$

#### 2.3.2. Discharge through the non-classifying discharge

When modelling a granulation fluidized bed with a non-classifying discharge, which is operated so that the bed mass maintains a constant value, instead of the probability of collision, a factor must be determined, which specifies the quantity of the discharged particles as a function of the solid mass and nucleating mass brought in.

## 3. Numerical solution

The population balance equation (1) can be solved only with difficulty in the form presented. However, if a shift is made from the Euler analysis to the Lagrange analysis, a normal differential equation system results. Taking Eq. (1) as the starting point, the following is obtained with Lagrange coordinates:

$$\frac{dN_{sum} q_0}{dt} = \dot{n}_{nuclei} q_{0,nuclei} + \dot{n}_R q_{0,R} + \dot{n}_B q_{0,B} + \dot{n}_{dust} q_{0,dust} - \dot{n}_{bed} q_{0,bed} \quad (13)$$

$$\frac{dd_p}{dt} = v_d(d_p, \rho_p, t), \quad \frac{d\rho_p}{dt} = v_p(d_p, \rho_p, t) \quad (14)$$

This system of equations specifies the movement of a control volume in the property space in Lagrange coordinates as well as the change of the number density of this control volume. In order to specify the changeover time of the structure of the polydisperse aggregate using this equation, the bed is split up into a number of monodisperse-size fractions. Corresponding with the properties of the particles contained in them, these size fractions are assigned a control volume in the property space. This space is represented by a discrete point  $d_p$  and  $\rho_p$ . The differential equation system is now solved quasi-stationary for each of these size fractions using the explicit Euler method.

#### 4. Simulation results

The following boundary conditions apply to all simulations:  $t = 10$  h,  $m_{\text{hold-up}} = m_{p,0} = 10$  kg,  $\dot{m}_{\text{solid}} = 3$  kg/h,  $\dot{m}_{\text{nuclei}} = 1$  kg/h,  $\rho_{\text{solid}} = 2000$  kg/m<sup>3</sup>. The particle density of the hold-up, of the foreign nuclei and of the solid in the suspension, possesses the same value for these calculations. It is, however, also possible to vary the particle density in relation to the particle density of the base material

(hold-up) in order, e.g. to calculate a coating process. In order to obtain a starting value for the numerical solution, the particle aggregates are specified by normal distributions. Both the hold-up and the added foreign nuclei exhibit an identical particle spectrum.

##### 4.1. Batch process without addition of foreign nuclei and without discharge (simulation 1)

The hold-up in the apparatus is sprayed with a solid suspension. A particle growth then takes place. The number of the nuclei in the apparatus is constant. Fig. 3a plots the progression of the Sauter diameter against time. That a constant decrease of the growth rates can be expected in this mode of operation is visible in Fig. 3a. After 60% of the duration of granulation ( $\tau = 0,6$ ), the growth rate amounts now only to 50% of the initial value. As is plotted in Fig. 3b, this decrease is conditional on the doubling of the bed surface. In accordance with the linear statement for growth in the granulating fluidized bed (Eq. (3)), a halving of the growth rate follows for a doubling of the surface area. This relationship is confirmed by the model. The distribution density of the number in Fig. 3c is changed in their form only to a very slight extent. The number density distribution is plotted three-dimensionally against the total

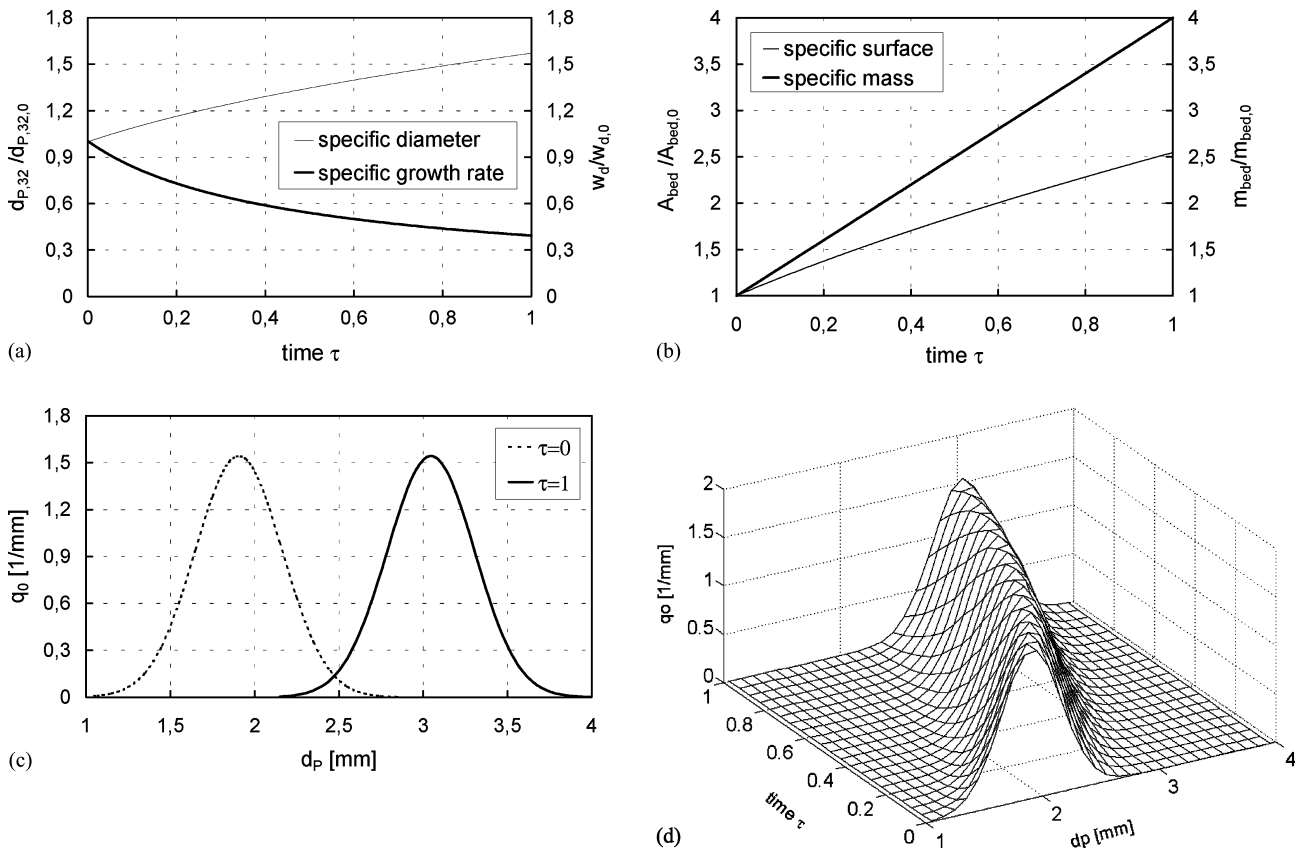


Fig. 3. (a–d) Simulation results (simulation 1).

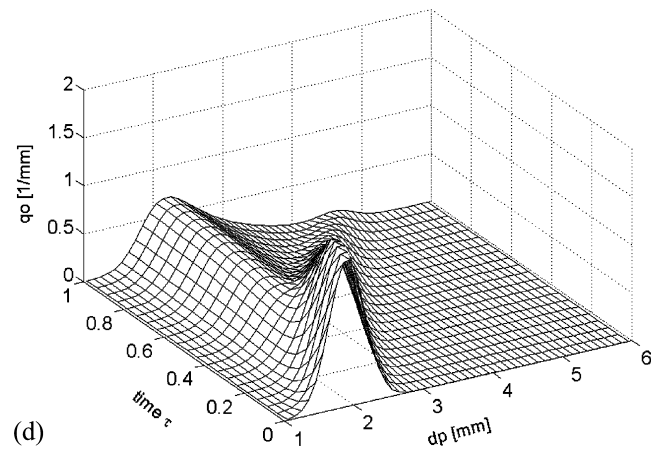
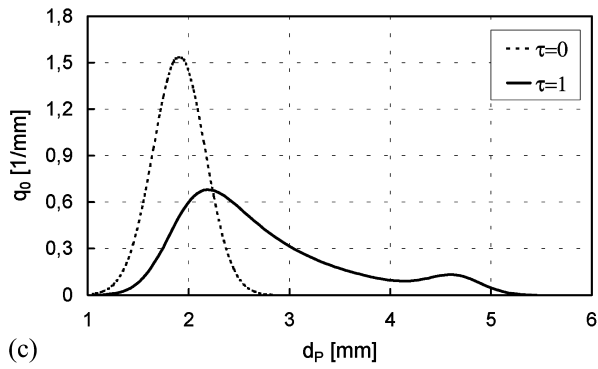
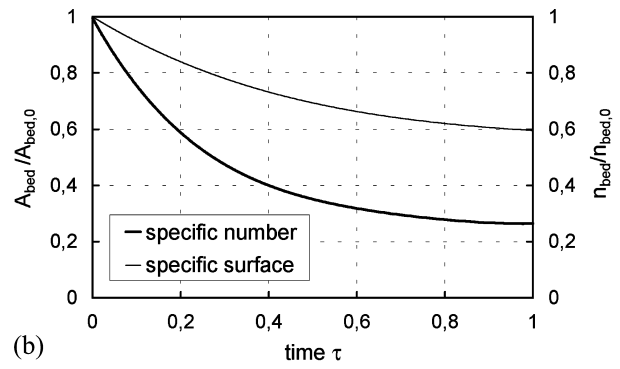
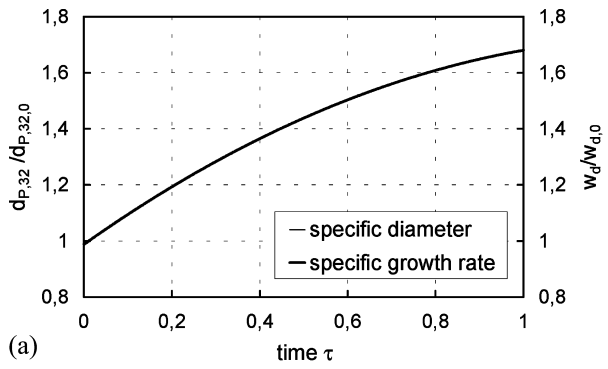


Fig. 4. (a–d) Simulation results (simulation 2).

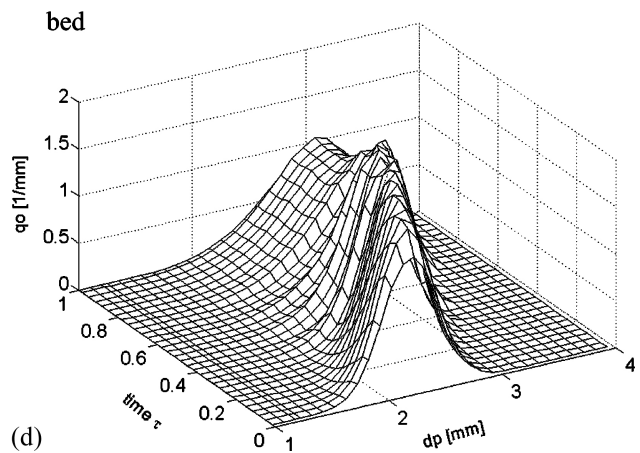
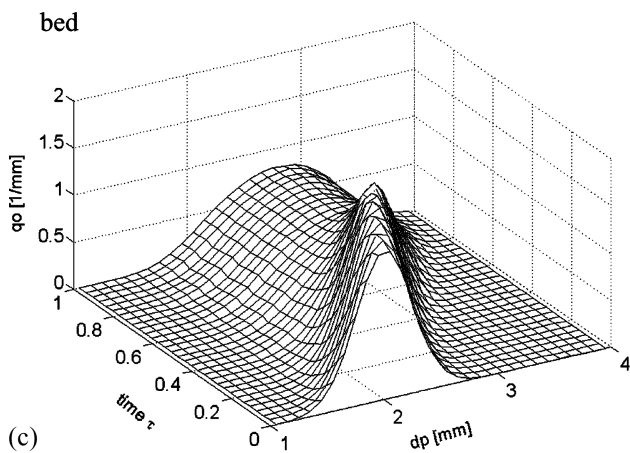
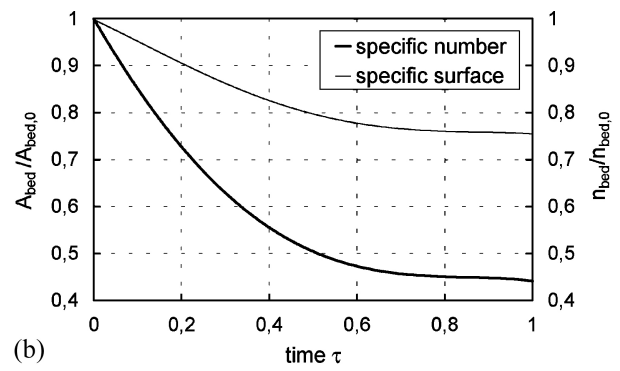
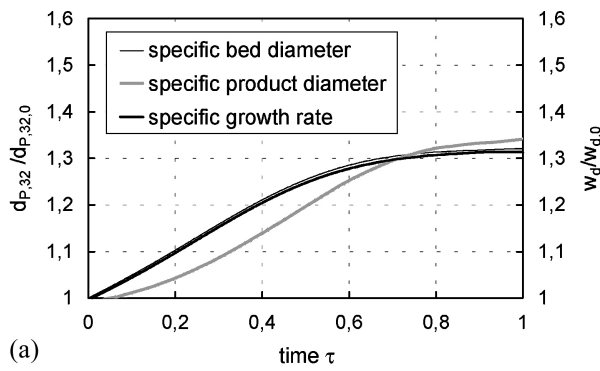


Fig. 5. (a–d) Simulation results (simulation 3).

simulation time in Fig. 3d. From this graph, very good changes over time in the structure of the distribution can be made out and facilitate discussion of the observations which follow.

#### 4.2. Continuous process with addition of foreign nuclei and non-classifying discharge (simulation 2)

In calculation 2, a fluidized bed is simulated during the unsteady start-up phase, which is to be transformed into a steady-state by adding foreign nuclei and permanently withdrawing particles. A constant granulate spectrum is characteristic for the steady point of operation. To develop this granulate spectrum, beginning with the spraying in of the suspension, it is necessary to add foreign nuclei of specific quantity and size into the fluidized bed. The steady point of operation is only reached after the complete discharge of the granulate of the hold-up. After the simulation time of  $t = 10$  h, no steady-state occurs in the particle size distribution of the fluidized bed for the selected boundary conditions.

Neither the Sauter diameter (Fig. 4a) nor the bed surface and the particle number (Fig. 4b) assume a constant final value.

With the help of the particle size distributions, the relation between the steady-state and the discharge of the hold-up specified above is very recognizable. The three-dimensional plotting of the number density distribution of the bed (Fig. 4d) shows the increasing influence of the foreign nuclei brought in, while the particles of the hold-up constantly lose importance for the characteristics of the bed. This process is more clearly presented in Fig. 4c. The local maximum on the right side of the distribution represents the particles of the hold-up still remaining in the apparatus, while the left side is dominated by the nuclei alone. This moment of reaching a steady-state is clearly extended by the characteristics of the non-classifying discharge, since through this form of discharge, foreign nuclei are constantly ejected as equally as particles of the hold-up. As a result, the latter can reside longer in the fluidized bed, while newly added particles possibly leave the bed immediately.

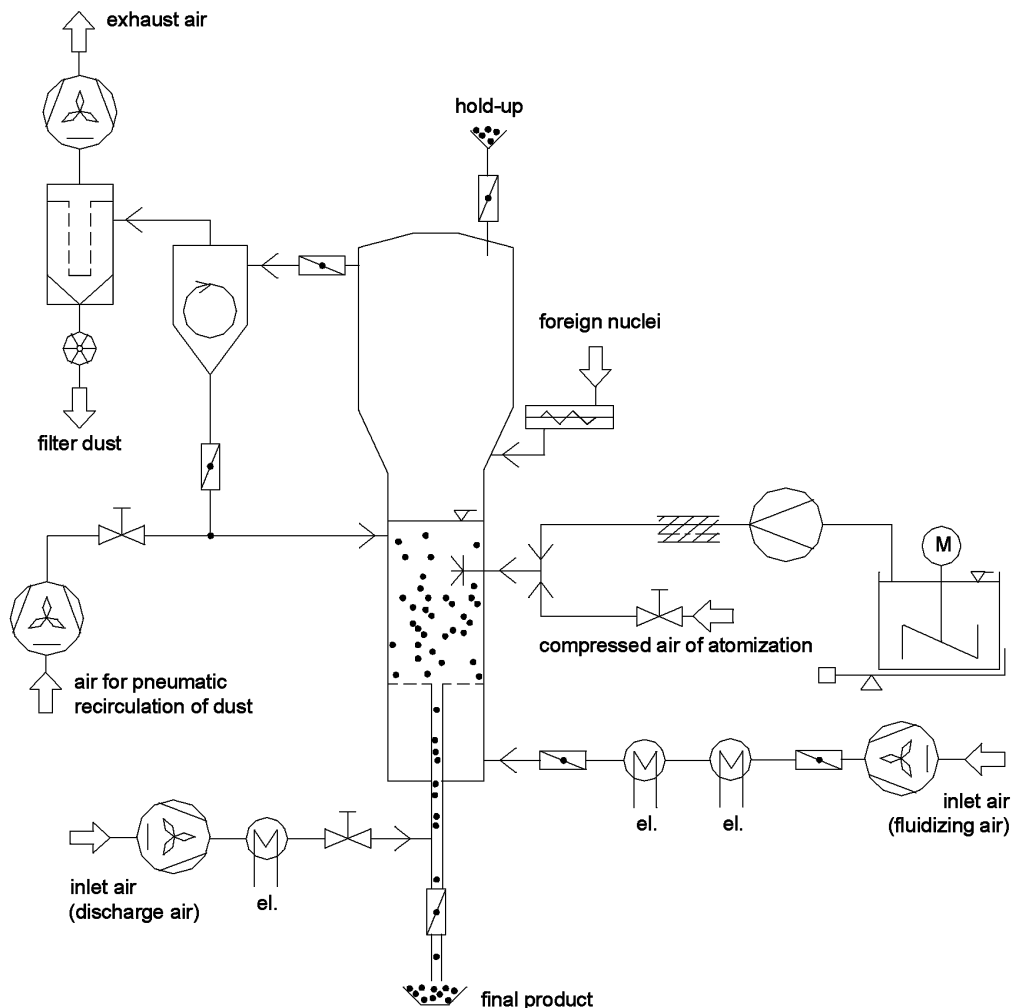


Fig. 6. Schematic diagram of the experimental plant DN 400 for fluidized bed granulation.



### 4.3. Continuous process with addition of foreign nuclei and classifying discharge (simulation 3)

Analogous to simulation 2, a continuous process is examined, in which the particle discharge occurs through a classifying discharge. During the start-up process, the withdrawal must be constantly changed in such a way that, by increasing the classifying air, a particle flow with a diameter spectrum growing larger and larger is removed from the apparatus, the bed mass on the other hand having to remain constant.

In contrast to simulation 2, transforming the bed into a steady-state is successful. The progression of the Sauter diameter over time is characteristic for the unsteady start-up process of a fluidized bed, in which the added foreign nuclei exhibits the diameter spectrum of the hold-up (Fig. 5a). The diameter then runs increasing monotonously, asymptotically to the final value. After approximately 80% the breakthrough time is reached, at which the last particles of the hold-up have left the apparatus. At this moment, the Sauter diameter assumes its steady final value. In comparison with the non-classifying variant of simulation 2, it

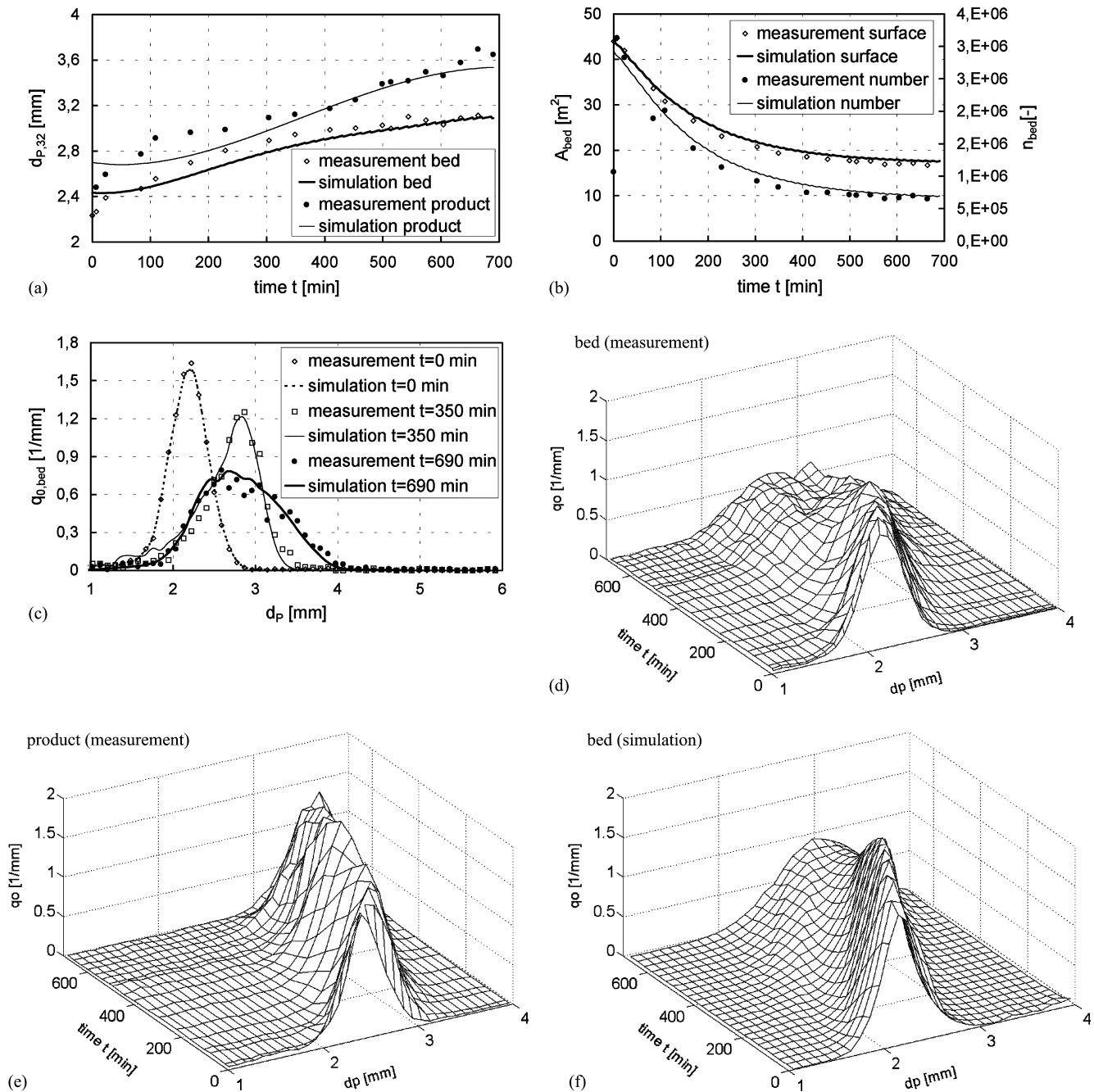


Fig. 7. (a) Measured and simulated Sauter diameter. (b–g) Measured and simulated values for the experiment in continuous mode of operation.

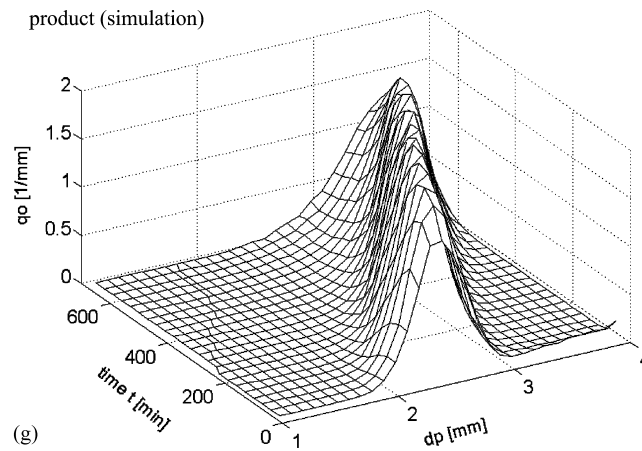


Fig. 7. (Continued).

becomes clear that the obtainable diameter increase turns out considerably smaller. In addition the specific product–Sauter diameter is plotted in the figure. The time progression of the bed surface as well as the number of the particles in the fluidized bed express that the bed assumes its steady final value after approximately 70% of the simulation time (Fig. 5b).

The increasing dominance of the foreign nuclei is recognizable on the distribution spectrum. Through the classifying effect of the extractor device, large particles are discharged first. These are primarily granulates of the hold-up. The condition for the steady-state, i.e. the discharge of the particles of the hold-up, is thus realized considerably faster than in the non-classifying variant. Additionally, the time progression of the product distribution is plotted in Fig. 5d. Caused by the classifier device, this distribution exhibits a considerably smaller diameter range than the bed.

## 5. Experimental validation

The bed mass must be kept constant during the continuous mode of operation (see simulation 3). In order to ensure this, the classifying air flow must be increased constantly, since the diameter of all particles increases and consequently larger particles must be removed constantly from the fluidized bed. The scheme of the experimental plant is shown in Fig. 6. During the granulation experiment (see Fig. 6), a lime dust suspension ( $\rho_{\text{lime}} = 2762 \text{ kg/m}^3$ ) was sprayed onto mustard grains ( $\rho_{\text{mustard}} = 1180 \text{ kg/m}^3$ ). To obtain a better granulating effect, carboxyl-methyl-cellulose (CMC) was added to the suspension as a binder. The suspension had the following composition:  $m_{\text{water}} = 7.5 \text{ kg}$ ,  $m_{\text{lime}} = 2.5 \text{ kg}$ ,  $m_{\text{CMC}} = 0.2 \text{ kg}$ . In addition, the following boundary conditions were set in the apparatus:  $\vartheta_{\text{air, in}} = 120^\circ\text{C}$ ,  $\dot{m}_{\text{air}} = 0.6\text{--}0.5 \text{ kg/s}$ ,  $m_{\text{hold-up}} = m_{\text{P},0} = 20 \text{ kg}$ ,  $\dot{m}_{\text{susp}} = 13.55 \text{ kg/h}$ ,  $x_{\text{solid}} = 4\%$ ,  $\dot{m}_{\text{nuclei}} = 0.6 \text{ kg/h}$ ,  $t = 690 \text{ min}$ .

In the experiment, bringing the fluidized bed to a nearly steady-state succeeded (see Fig. 7a–g). Both the breadth and the maximum of the calculated particle size distribution correspond well with the measured values. While the left side of the bed distribution is decisively dominated by the added foreign nuclei, the flat progressions of the right side depend on the characteristics of the classifier device and the probability of collision with the discharge tube. After approximately 400 min, the particles of the hold-up increasingly lose influence over the distribution spectrum. The product exhibits a considerably narrower diameter range and, as a result, a greater maximum value than the bed.

## 6. Conclusions

This study presents a population balance model to calculate the granulation spectrums during fluidized bed granulation and coating, respectively. The fluidized bed is specified as a polydisperse material system, i.e. taking an initial particle size distribution as the point of departure, conclusions can be made when spraying in a solid solution, solid suspension or solid melt, taking into account the particle size distribution of the foreign nuclei introduced, the nuclei on the particle size distribution which changes over time in the fluidized bed. The number, the surface, the volume, the mass as well as the Sauter diameter of the solid particles are calculated (see Fig. 7). A physics-based particle growth model is formulated, with the help of which a diameter growth rate and a rate of density change of the particle are introduced. The model can be connected with the temperature and humidity distributions [13,14].

## References

- [1] H. Uhlmann, Kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation, Chem.-Ing.-Tech. 62 (10) (1990) 822–834.

- [2] R. Turton, G.I. Tardos, B.J. Ennis, *Fluidized Bed Coating and Granulation: Fluidisation, Solid Handling and Processing*, 1999, pp. 331–434.
- [3] H. Nakamura, E. Abe, N. Yamada, Coating mass distributions of seed particles in a tumbling fluidized bed coater. II. A Monte Carlo simulation of particle coating, *Powder Technol.* 99 (1998) 140–146.
- [4] E. Abe, N. Yamada, H. Hirose, H. Nakamura, Coating mass distributions of seed particles in a tumbling fluidized bed coater, *Powder Technol.* 97 (1998) 85–90.
- [5] H. Kage, T. Takahashi, Y. Takayuki, H. Ogura, Y. Matsuno, Coating efficiency of seed particles in a fluidized bed by atomization of a powder suspension, *Powder Technol.* 86 (1996) 243–250.
- [6] A.A. Adetayo, J.D. Litster, S.E. Pratsinis, B.J. Ennis, Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distribution, *Powder Technol.* 82 (1995) 37–49.
- [7] S. Kawei, Granulation and drying of powdery of liquid materials by fluidized bed technology, *Drying Technol.* 4 (1993) 719–731.
- [8] T. Baron, C.L. Briens, Size distribution of the particles entrained from fluidized beds: gas humidity effects, *Can. J. Chem. Eng.* 4 (1992) 631–635.
- [9] B. Waldie, Growth mechanism and the dependence of granule size on drop size in fluidized bed granulation, *Chem. Eng. Sci.* 11 (1991) 2781–2785.
- [10] P. Wnukowski, On the coating of particles in fluid bed granulators (Modelling and simulation of the residence-time distributions in different processing units), Ph.D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1989.
- [11] L. Mörl, Anwendungsmöglichkeiten und Berechnung von Wirbelschichtgranulations trocknungsanlagen, Dissertation B, TH Magdeburg, 1981.
- [12] O. Molerus, H. Hoffmann, Darstellung von Windsichtertrennkurven durch ein stochastisches Modell, *Chem.-Ing.-Tech.* 41 (5/6) (1969) 340–344.
- [13] S. Heinrich, L. Mörl, Fluidized bed spray granulation—a new model for the description of particle wetting and of temperature and concentration distribution, *Chem. Eng. Process.* 38 (1999) 635–663.
- [14] S. Heinrich, L. Mörl, K. Woestheinrich, P.C. Schmidt, Non-stationary drying kinetics in a batch pharmaceutical fluidized bed coating process, *Drying Technol.* 18 (9) (2000) 2065–2090.

## **STUDIES OF STEAM DRYING IN A FLUIDIZED BED**

**S. Heinrich, M. Ihlow, M. Henneberg, M. Peglow,  
E. Machnow, and Lothar Mörl**

Institute of Process Equipment and  
Environmental Technology,  
Otto-von-Guericke-University,  
Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany

### **ABSTRACT**

In general, drying processes are described by the quantity of air humidity of the exiting gases. This approach is not possible however by the drying medium of water in steam drying, since the air humidity naturally possesses a constant value of 100%. This paper presents a model which represents the drying processes on the basis of the observation of temperature profiles of the material and energetic balancing of all components involved as well as the wall of the apparatus. The modeling differentiates three intervals: the condensation phase, the 1st drying period and the 2nd drying period. In addition, a validation of the model on the basis of experiments in an experimental plant DN100 belonging to the university is dealt with. The satisfying concurrence of the theoretical and practical results shows that, with the help of the theoretical model, discontinuous steam drying processes can be theoretically described with sufficient accuracy.

*Key Words:* Batch; Drying; Fluidized bed; Modeling; Steam

## INTRODUCTION

Fluidized bed steam drying combines the energetic and operationally safe advantages of steam drying with the excellent heat and mass transfer conditions of fluidized bed technology. Determining the existing moisture content of the particles as the target quantity in drying processes by balancing the exiting gas in moderate quantities is relatively difficult, since, in the case of the superheated steam drying studied here, both the particle moisture and the drying medium is water. On the other hand, temperature progressions are simple and determinable without great technical effort. The studies presented here serve to establish a connection between the temperature and moisture progression as well as between all other relevant drying parameters such as gas mass flow, gas temperature or particle mass. To do this, the components involved, fluidizing gas, fluidized bed particles and apparatus wall, are materially and energetically balanced. On the basis of physics based modeling, the mechanisms of fluidized bed drying are resolved using superheated steam as the fluidizing and drying medium with the result of being able to simulate any drying time progressions. Fluidized bed drying in discontinuous batches serves as the basis for the studies presented here. In order to be able to use the mathematical modeling of a discontinuous fluidized bed apparatus for continuously operated processes as well, a longitudinal mixing of the material being dried must be suppressed in a continuous drying apparatus, e.g. in a fluidized bed channel, or it must be assumed it is disregarded, after which continuous processes can be calculated by a discontinuous model. At the same time, the local coordinate of the continuous fluidized bed apparatus and the time coordinate of the discontinuous fluidized bed apparatus are connected with one another by the product velocity constantly to be set.

## THEORETICAL FOUNDATIONS AND THERMODYNAMIC MODELING

### Three Interval Model of Steam Drying

Analogous to the view of Hosseinalipour et al. and Heinrich et al., fluidized bed drying in discontinuous batches by means of superheated steam as the fluidizing and drying medium runs through three intervals one after the other. Each interval is to be clearly distinguished from the other: the



steam condensation ( $K$ ), the drying in the 1st drying period (I) as well as the drying in the 2nd drying period (II). Different mechanisms of heat and mass transfer act in these periods. The physics based Three Interval Model makes possible the calculation of the time dependant process parameters of particle load, particle temperature, apparatus wall temperature as well as the time and bed level dependent progression of the steam temperature. A model based on temperature differences, serves as the set up of the driving force for the drying potential. Consequently the superheated steam fluidized bed drying is regarded as a process which only takes mechanisms of the heat transfer into account. The energy necessary for evaporating the water contained is transferred to the particles by heat and enthalpy flows. In the case of the superheated steam drying studied here, water is evaporated as product moisture and carried off into an atmosphere of vaporous water. As a result of the particle moisture and the drying medium consisting of the same material, no concentration gradient exists which serves as the driving force for diffusion. Conventional drying by means of hot air is frequently described by the mass transfer. If it is regarded according to the diffusive mass transfer, then the influence of a forming boundary layer is taken into account by the "Stefan Correction". In a way similar to the "Stefan Correction" in mass transfer, in heat transfer the "Ackermann Correction" takes into account a partial flow which disappears at the phase boundary. In the modeling presented here, following, the "Ackermann Correction" is not taken into account for the heat transfer coefficients in the first approximation or is declared 1.

### Model Assumptions

The following simplifications were assumed to model the drying process:

- ideal intermixing of the solid in the suspension phase,
- ideal plug flow of the steam in the suspension phase,
- locational independence of the apparatus wall temperature,
- low Biot-Numbers (conduction in solid is disregarded),
- spherical and monodisperse particles and
- particle form and size are independent of the load.

The modeling furthermore takes into account the influence of possibly existing inhomogeneities in the fluidized bed such as bubbles for example. This means:

- beside the homogeneous suspension phase of solid material and suspension gas mentioned a bubble phase exists which, following,



is regarded as an inactive bypass. In the mass and energy balancing, the gas mass flows are reduced by the percentage of the bypass.

The normalization occurs analogous to the form from van Meel which is customary in drying technology.

### Model Interval 1 – Condensation Phase (*K*)

The first interval is characterized by an increase in the particle load  $X$  after adding the material being dried with the ambient temperature at time  $t=0$ . Consequently the particle temperature  $T_P$  is initially under the saturation temperature of the steam  $T_{Sat}$ , as a result of which superheated steam condenses on the “cold” particles and a moistening and heating is brought about. The distinctive feature of the condensation interval is the representation of the drying velocity in the standardized curve, following, of the drying progression as a progression with a negative algebraic sign. This means that the increase of the load by condensation is regarded as “negative” drying. The condensation phase ends when the particle temperature  $T_P$  has reached the saturation temperature  $T_{Sat}$  corresponding with the system pressure.

$$T_U \leq T_{PK} < T_{Sat} \quad (1)$$

### Model Interval 2 – First Drying Period (*I*)

The first drying period corresponds with the drying of a free liquid surface. A limiting condition for this model interval is a load  $X$  of the particle above the critical load ( $X \geq X_{kr}$ ). The velocity of drying is dependent on external process parameters (temperature, pressure, heat transfer coefficient) and independent of the liquid load of the solid particle and constant. The particles dry in this time interval until reaching the critical load  $X_{kr}$ . The heat supplied to the particles is exclusively used for evaporating the particle moisture. For that reason, the particle temperature remains constant ( $T_{PI} = \text{const.}$ ) and equal to the saturation temperature of the steam corresponding to the system pressure ( $T_{PI} = T_{Sat}$ ). The standardized drying velocity in dimensionless form is defined as follows.

$$\Phi = (d\xi/d\tau)/(d\xi/d\tau)_I \quad (2)$$



The expression  $(d\xi/d\tau)_I$  is then the standardized drying velocity in the 1st drying period, which is only dependent on external process parameters. The progression of  $\Phi$  on the other hand is dependent on material and shape and takes into account the particle properties in relation to the characteristic drying behavior. In a trivial presentation following Heinrich et al.,  $\Phi$  can be regarded as a kind of degree of wetting of the particle surface, which in the 1st drying period corresponds to the value 1. The interval of the 1st drying period ends with reaching the critical particle load  $X_{kr}$ .

$$T_{PI} = T_{Sat} \quad (3)$$

$$X_{PI} \geq X_{kr} \quad (4)$$

### Model Interval 3 – Second Drying Period (II)

In the second drying period, the drying velocity constantly decreases with the loading of the material, this loading dependence being caused by the particles themselves (capillary porous properties, form, heat conduction, inhomogeneities). With regard to the description of the 2nd drying period, a multitude of various models exist; however a solution usually succeeds only for specific cases and by experimentally determining definite parameters such as particle porosity, heat conductivity and so forth. To calculate the drying velocity in the 2nd drying period, the dependence  $\Phi = f(\xi)$  in Eq. (1) is approximated by a functional coherence, which describes the standardized drying curve of the material being dried. If this dependence is not known, it can be easily determined with help of the experimental apparatus used. In the modeling presented here, the 2nd drying period and consequently the drying process end with reaching the hygroscopic load of equilibrium  $X_{hyg}$  of the material being dried.

$$T_{Sat} < T_{PII} < T_{Dein} \quad (5)$$

$$X_{kr} > X_{PII} \geq X_{hyg} \quad (6)$$

### Mass and Energy Balance

The steam and particle masses as well as the steam, particle and wall energies are balanced below in relation to a differential volume element (Figure. 1).





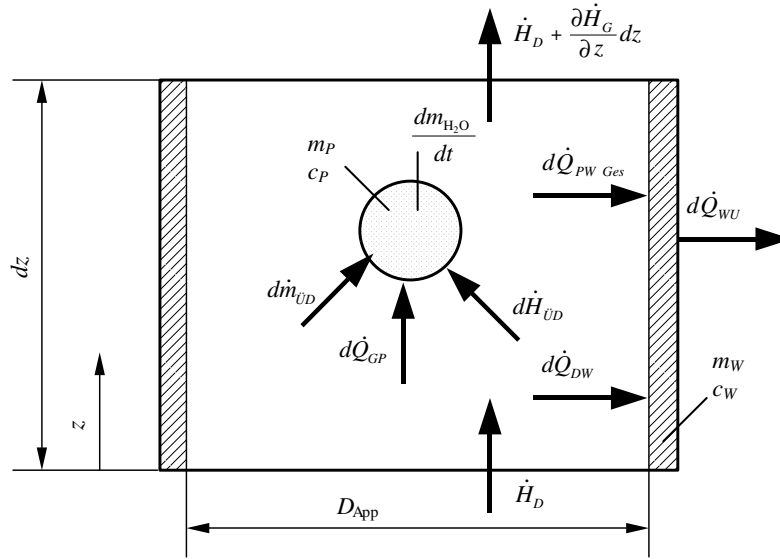


Figure 1. Diagram of the mass and energy balancing of steam drying.

### Steam Mass Balance

$$\frac{\partial m_D}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} dz - d\dot{m}_{\dot{U}D} \quad (7)$$

### Particle Mass Balance

The particle mass changes through the absorbed and lost water mass alone, which results from the transferring steam mass flow

$$\dot{m}_{\dot{U}D} = \frac{dm_{H_2O}}{dt} \quad (8)$$

In order to express the particle load

$$X = \frac{m_{H_2O}}{m_{TS}} \quad (9)$$

the dry particle mass  $m_{TS}$  is inserted in Eqs (8) and (10) is obtained

$$\frac{\dot{m}_{\dot{U}D}}{m_{TS}} = \frac{d(m_{H_2O}/m_{TS})}{dt} \quad (10)$$



Consequently the load change of the particles in the differential time interval, the drying velocity with dimension

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\dot{m}_{\ddot{U}D}}{m_{TS}} \quad (11)$$

and in dimensionless form are obtained for the various model intervals

$$\frac{d\xi}{d\tau_K} = \frac{m_P}{NTU_{GP}m_{TS}(X_{kr} - X_{hxg})}, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{d\tau_I} = & \frac{m_P c_P (-NTU_{GP}(\bar{\Theta}_D - \Theta_P) + NTU_{PWGes}(\Theta_P - \Theta_W))}{m_{TS} c_{pD} NTU_{GP} (X_{kr} - X_{hyg})} \\ & \times \frac{1}{(\bar{\Theta}_D + (\vartheta_{Sat})/(\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat}) + (\Delta h_{V,0})/c_{pD}(\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat}))}, \quad (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{d\tau_{II}} = & \frac{m_P c_P (-NTU_{GP}(\bar{\Theta}_D - \Theta_P) + NTU_{PWGes}(\Theta_P - \Theta_W))}{m_{TS} c_{pD} NTU_{GP} (X_{kr} - X_{hyg})} \\ & \times \frac{1}{(\bar{\Theta}_D + (\vartheta_{Sat})/(\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat}) + (\Delta h_{V,0})/c_{pD}(\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat}))} \phi. \quad (14) \end{aligned}$$

### Steam Energy Balance

$$\frac{\partial H_D}{\partial t} = \dot{H}_D - \left( \dot{H}_D + \frac{\partial \dot{H}_D}{\partial z} dz \right) - d\dot{Q}_{GW} - d\dot{Q}_{GP} - d\dot{H}_{\ddot{U}D} \quad (15)$$

The heat and enthalpy flows are then individually

$$\dot{H}_D = \dot{m}_D (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{V,0}), \quad (16)$$

$$d\dot{Q}_{GW} = \alpha_{GW} A_W \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_W), \quad (17)$$

$$d\dot{Q}_{GP} = \alpha_{GP} A_P \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_P) \text{ and} \quad (18)$$

$$d\dot{H}_{\ddot{U}D} = d\dot{m}_{\ddot{U}D} (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{V,0}). \quad (19)$$



Inserting Eq. (16) to Eq. (19) in Eq. (15) results, after conversion

$$\begin{aligned}
 c_{pD}m_D \frac{\partial \vartheta_D}{\partial t} = & - \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} c_{pD} \vartheta_D dz - \dot{m}_D c_{pD} \frac{\partial \vartheta_D}{\partial z} dz - \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} \Delta h_{V,0} dz \\
 & - \alpha_{GW} A_W \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_W) - \alpha_{GP} A_P \frac{dz}{H_s} (\vartheta_D - \vartheta_P) \\
 & - d\dot{m}_{\dot{U}D} (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{V,0}) - (c_{pD} \vartheta_D + \Delta h_{V,0}) \frac{\partial m_D}{\partial t} \quad (20)
 \end{aligned}$$

The steam outlet velocity can be expressed in dimensionless form as follows:

$$\begin{aligned}
 \Theta_{DAus} = & \frac{NTU_{GP} \Theta_P + NTU_{GW} \Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \\
 & + \left( \Theta_{DEin} - \frac{NTU_{GP} \Theta_P + NTU_{GW} \Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \right) \\
 & \times \exp[-(NTU_{GP} + NTU_{GW})]. \quad (21)
 \end{aligned}$$

### Particle Energy Balance

The heat and enthalpy flows transferred to the particles over the entire height of the bed can, in accordance with the particle energy balance, be expressed as follows:

$$\frac{dH_P}{dt} = \dot{Q}_{GP} - \dot{Q}_{PWGes} + \dot{H}_{\dot{U}D}. \quad (22)$$

The heat and enthalpy flows are then individually

$$\dot{Q}_{GP} = \alpha_{GP} A_P (\bar{\vartheta}_D - \vartheta_P), \quad (23)$$

$$\dot{Q}_{PWGes} = \alpha_{PWGes} A_W (\vartheta_P - \vartheta_W) \text{ and} \quad (24)$$

$$\dot{H}_{\dot{U}D} = \dot{m}_{\dot{U}D} (c_{pD} \bar{\vartheta}_D + \Delta h_{V,0}). \quad (25)$$

The insertion of the terms in Eq. (22) produces

$$\begin{aligned}
 \frac{d(m_P c_P \vartheta_P)}{dt} = & \alpha_{GP} A_P (\bar{\vartheta}_D - \vartheta_P) - \alpha_{PWGes} A_W (\vartheta_P - \vartheta_W) \\
 & + \dot{m}_{\dot{U}D} (c_{pD} \bar{\vartheta}_D + \Delta h_{V,0}). \quad (26)
 \end{aligned}$$

The dimensionless particle temperatures for the various model intervals result as follows

$$\frac{d\Theta_P}{d\tau_{\kappa}} = \frac{1}{NTU_{GP}} \left[ NTU_{GP}(\bar{\Theta}_D - \Theta_P) - NTU_{PWGes}(\Theta_P - \Theta_W) + \bar{\Theta}_D + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{V,0}}{c_P(\vartheta_{DEin} - \vartheta_{Sat})} \right], \quad (27)$$

$$\Theta_{PI} = \Theta_{Sat} = 0 \quad \text{with} \quad \frac{d\Theta_P}{d\tau_I} = 0, \quad (28)$$

$$\frac{d\Theta_P}{d\tau_{II}} = \frac{1}{NTU_{GP}} [NTU_{GP}(\bar{\Theta}_D - \Theta_P) - NTU_{PWGes}(\Theta_P - \Theta_W)](1 - \Phi). \quad (29)$$

### Wall Energy Balance

The balancing of the heat flows transferred to the apparatus wall over the entire height of the bed provides

$$\frac{dH_W}{dt} = \dot{Q}_{PWGes} + \dot{Q}_{GW} - \dot{Q}_{WU}. \quad (30)$$

The heat and enthalpy flows are then individually

$$\dot{Q}_{PWGes} = \alpha_{PWGes} A_W (\vartheta_P - \vartheta_W), \quad (31)$$

$$\dot{Q}_{GW} = \alpha_{GW} A_W (\bar{\vartheta}_D - \vartheta_W) \quad \text{and} \quad (32)$$

$$\dot{Q}_{WU} = \alpha_{WU} A_W (\vartheta_W - \vartheta_U). \quad (33)$$

On the condition that the heat capacity of the apparatus wall is not temperature dependent, inserting Eq. (31) to Eq. (33) in Eq. (30) produces, after conversion

$$m_W c_W \frac{d\vartheta_W}{dt} = \alpha_{PWGes} A_W (\vartheta_P - \vartheta_W) + \alpha_{WG} A_W (\bar{\vartheta}_D - \vartheta_W) - \alpha_{WU} A_W (\vartheta_W - \vartheta_U). \quad (34)$$



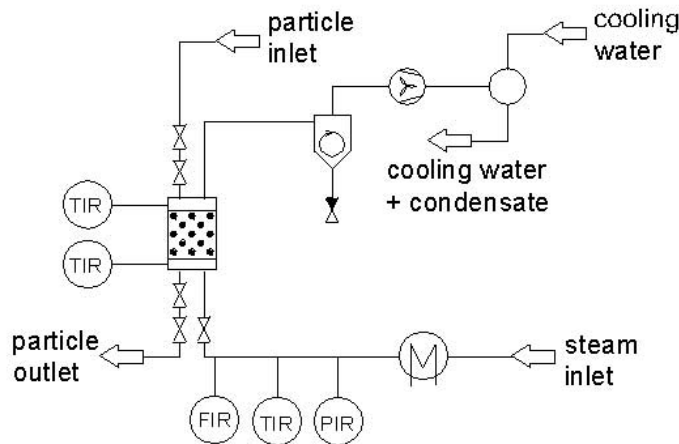
The apparatus wall temperature can be represented in dimensionless form as follows:

$$\frac{d\Theta_W}{d\tau} = \frac{m_P c_P}{NTU_{GP} m_W c_W} \cdot \left[ NTU_{PW_{Ges}} (\Theta_P - \Theta_W) + NTU_{WG} (\bar{\Theta}_D - \Theta_W) - NTU_{WU} (\Theta_W - \Theta_U) \right]. \quad (35)$$

## EXPERIMENTAL SET-UP AND PROCEDURE

### The Apparatus

The experimental plant WSA DN100 of the Otto-von-Guericke-University in Magdeburg used as part of the experiments can be operated using the drying media of superheated steam and heated air for drying discontinuously in batches of granular materials. Figure 2 presents a diagram of the experimental plant WSA DN100. This plant's cylindrical turbulence chamber has a nominal diameter of 100 mm and is outfitted with a hinged air distribution plate in order to be able to remove the granular drying material from the fluidized bed directly after stopping the drying process. The steam generator supplies a maximum mass flow of 96 kg/h with a maximum temperature of 300°C. The experimental plant is equipped with double locks for adding and withdrawing particle.



**Figure 2.** Simplified process flow chart of the fluidized bed DN100 for air and steam.

Condensation of the steam in the locks is prevented by additionally heating these. What is more, the withdrawal lock is equipped with a hot air wash.

**Test Material Used**

In the experimental studies of drying progression presented here the test material used is  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The product moisture to be removed is water.

This material has been selected as test material, since, in view of its properties, it corresponds to a great extent with the model assumptions. The properties important for carrying out the experiment are the spherical structure of the particles and the very narrow particle size spectrum. In addition, the aluminum oxide particles make a very good model substance for drying experiments, since this capillary-porous material has a high internal surface area. Since the particles are ceramic particles, the aluminum oxide used is relatively resistant to abrasion and is structurally and temperature resistant. Table 1 contains the specific properties of the material used.

The particle size distribution of the test material used is ascertained with the help of an electronic particle size measuring instrument (EKGM), resulting in a sufficient approximation as relates to the monodisperse particle size distribution of the model assumption.

The characteristic drying behavior of the test material  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  used has been investigated by Burgschweiger et al. and taken into account in the model. Depending on the material being dried, any other functions can however also be used when using other test substances.

*Table 1.* Technical Data of the Test Material Used

Parameter	Value	Dimension
Sauter diameter $D_{32}$	1.9	mm
Spec. surface area	216	$\text{m}^2/\text{g}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ content	97.9	%
Apparent density	560	$\text{kg}/\text{m}^3$
Particle density	1040	$\text{kg}/\text{m}^3$
Total pore volume	$0.74 * 10^{-3}$	$\text{m}^3/\text{kg}$
Avg. pore radius	34	$\text{\AA}$
Spec. heat capacity	940	$\text{J}/\text{kgK}$
Spec. heat conductivity	0.24	$\text{W}/\text{mK}$

### Loading Determination

The reference determination of the loading of the test material  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is made by drying in the drying oven. The parameters are then a drying temperature of  $800^\circ\text{C}$ , a period of 120 min of heating up to this temperature and a drying time of 30 min. Since the aluminum oxide used has a hygroscopic  $\gamma$ -structure, this relatively high drying temperature is employed in order to remove as much of the total water contained as possible. After the drying in the drying oven the samples are put into a desiccator for cooling so that a renewed loading of the particles with moisture from the air is prevented. The loading value is ascertained by a differential balancing before and after the drying in the drying oven.

During the experimental tests in the DN100 fluidized bed plant, the loading of the particles is ascertained by determining the mass of the entire batch withdrawn. Since only the moisture content (loading) of the particles changes during a drying experiment, assuming the mass of the dry substance to be constant, the current particle mass can be referred to determine the loading. Assuming the mass of the dry substance to be constant means disregarding the abrasion which is also practically not measurable.

The experimental studies serve to record drying progression curves as well as temperature progression curves during the discontinuous process as a function of the drying parameters of steam temperature, steam mass flow, particle mass and particle loading.

### Experiment Preparation

The preparations for the experiments consist of the setting of a defined initial water loading in the test material and of the weighing in the test vessels. The test series consists of 23 individual experiments each, after which the wetted test material in 23 airtight sealable vessels corresponding to the desired batch mass is weighed directly before the beginning of the experiment.

### Drying Time Progression

The drying time progression is the progression of the particle loading  $X$  as a function of the time  $t$ . The individual loading values for a drying progression curve result from varying the drying time but otherwise equal parameters for a batch experiment. In the WSA DN100 fluidized bed experimental plant the material feed lock is opened very suddenly at the time zero.



The material to be dried it contains falls into the turbulence chamber and is fluidized and dried there.

After a desired residence time in the apparatus, the drying process is ended by stopping the gas flow and simultaneously folding down the air distribution plate. The particles withdrawn are immediately analyzed for moisture (loading) still contained. This loading value as a function of time thus constitutes a point for the drying progression curves  $X = f(t)$ .

By varying the residence time of a complete batch in the apparatus 23 times, a drying progression curve is obtained, which is constructed from 24 load values each in the experiments carried out. The 24 values result from the 23 experiments plus the known initial value of the loading at the time  $t = 0$ .

### Temperature Progression

The temperature progression of the fluidizing gas above the fluidized bed is recorded online by means of a measured data acquisition system. Since 23 individual experiments using the same test parameters but different times are carried out to determine the drying time progression, 23 temperature curves each are available for the concrete parameters which form the basis for forming an average value and describe the complete test time.

### Experiment Plan

In order to investigate the influence of the process parameters on the drying and temperature time progression, individual parameters such as the fluid mass flow, the fluid temperature and the particle mass are systematically changed. Thus 5 different steam mass flows (36 to 84 kg/h) are combined with 3 different drying temperature (160, 175 and 200°C). In the case of an initial loading of 0.5 the experiments are carried out with a moist material mass of 200 to 400 g.

The number of single batch experiments carried out as part of this study for the drying and temperature progression amounts to 324.

## RESULTS AND DISCUSSION

As part of the experimental research, a large number of experiments were carried out varying the parameters of inlet temperature, steam mass flow and bed mass. In order to assess the accuracy of the simulation calculation,





the time progressions of temperature and drying from the experiments were compared with the calculation. The process parameters from the experiments are each identical with those of the simulation calculation. The physics based modeling is free of adjusting parameters. Variable input values, which are additionally entered in the process parameters, are the critical load  $X_{kr}$ , final load  $X_{hyg}$  as well as the characteristic drying progression  $\Phi$ . The comparison of the time progression of an experiments using superheated steam as fluidizing and drying medium is presented with the modeling as an example in Figure 3.

The process parameters of the experiment 2.1 are a steam mass flow of 84 kg/h, a steam inlet temperature of 200°C and an initial particle mass of 400 g with a load of 0.5. Both in the experimental values and in the simulation, a sudden increase of the load values within a very short time can be observed directly after the beginning of the experiment. In accordance with the modeling, this short period corresponds with the condensation interval. Depending on the operating parameters, this interval lasts between 1 and 3 s in the fluidized bed DN100.

The drying in the 1st drying period follows directly after the condensation interval. The drying curve shows an approximately linear progression in this interval. Only after a drying time of approximately 20 s are load values reached in Experiment 2.1, which are below the inlet load. In the 1st drying period, the steam outlet temperature remains at an approximately constant level with a trend of slightly rising. Steam outlet temperature likewise climbs slightly in the model equation. The reason for the rise of the steam outlet temperature is the diminishing particle mass in the course of drying, as a result of which the fluidized bed height increases and thus the

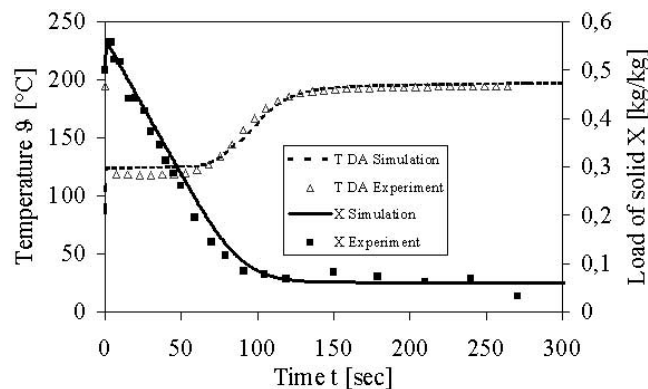


Figure 3. Experiment 2.1 comparison of simulation – experiment.

bypass content grows. During the 1st drying period, the particle temperature remains equal to the saturation temperature of the steam. Figure 4 presents the progressions of the wall and particle temperature.

After a drying time of approximately 60 s, in the Experiment 2.1 the critical particle load is reached or fallen short of – the process moves to the 2nd drying period. The particles gradually heat up and the drying velocity drops. The drying velocity diminishes so far until the temperature differences between particle temperature and average steam temperature are equalized after approximately 200 s of process time. At this time the final load  $X_{hyg}$  of 0,06 corresponding to the process parameters is reached.

Figure 5 presents the drying process in the standardized drying curve following van Meel.

At the beginning of the process, in the condensation interval, the particles absorb water. From this results a high “negative” drying velocity with a simultaneous load increase. The standardized drying velocity has a constant rate in the condensation period, since following the model assumptions the total steam mass flow, which is constant, condenses on the cold particles. Hence in the condensation interval practically no fluidized bed exists, which appears in the experiment through a brief lying of the particles on the air distribution plate within the first 1–3 s. The 1st interval ends with reaching the steam saturation temperature of the particles and it follows the 1st drying period with a nearly constant standardized value = 1. After that, up to the beginning of the drying, the process moves to the 2nd drying period with a diminished velocity.

The parameters of steam inlet temperature, fluidizing mass flow and the bed mass were varied in the course of the experiments. Table 2 shows

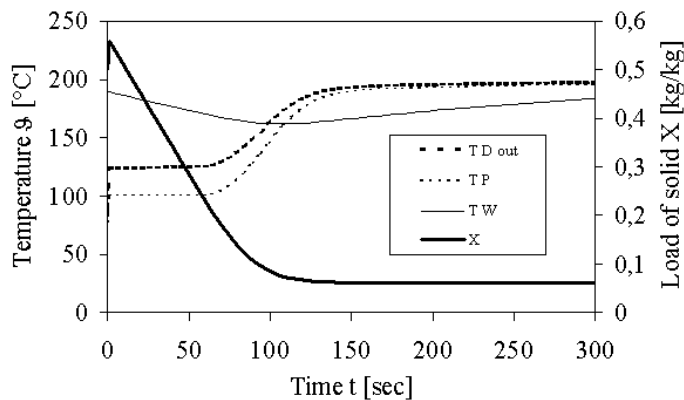


Figure 4. Experiment 2.1 simulation calculation.



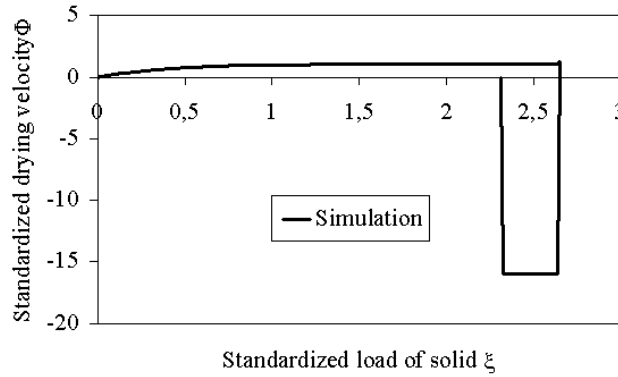


Figure 5. Experiment 2.1 standardized drying curve of the simulation calculation.

Table 2. Experimental Parameters

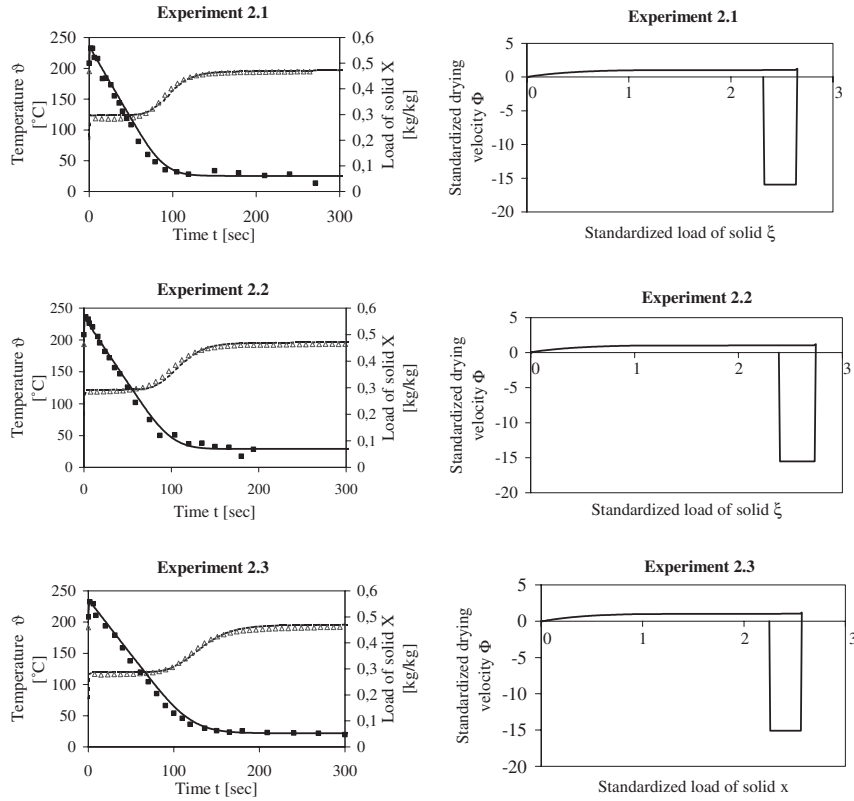
Experiment	Material: Aluminum Oxide $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Inlet Temperature $\vartheta_{D, \text{in}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Steam Mass Flow $\dot{m}_D$ (kg/h)
1.1	$m_{P, t=0} = 400$ g,	200	72
1.2	$m_{TS} = 266$ g,	175	72
1.3	$X_{t=0} = 0,5$ kg $\text{H}_2\text{O}$ /kg $\text{TS}$ ,	160	72
2.1	$d_{P32} = 1,93$ mm,	200	84
2.2 = 1.1	$\rho_{P, \text{tr}} = 1040$ kg/m $^3$	200	72
2.3		200	60

the experimental parameters. The experimental results are shown below as a summary and compared with the simulation calculations in Figures 6 and 7.

## CONCLUSIONS

This study presents a mathematical model based in physics which makes possible the precalculation of discontinuous, fluidized bed drying of granular materials in batches by means of superheated steam under idealized conditions and which is then free of parameters of fit. Apart from the description of the existence and boundary conditions of the three individual intervals of drying, the acting mechanisms of heat and mass

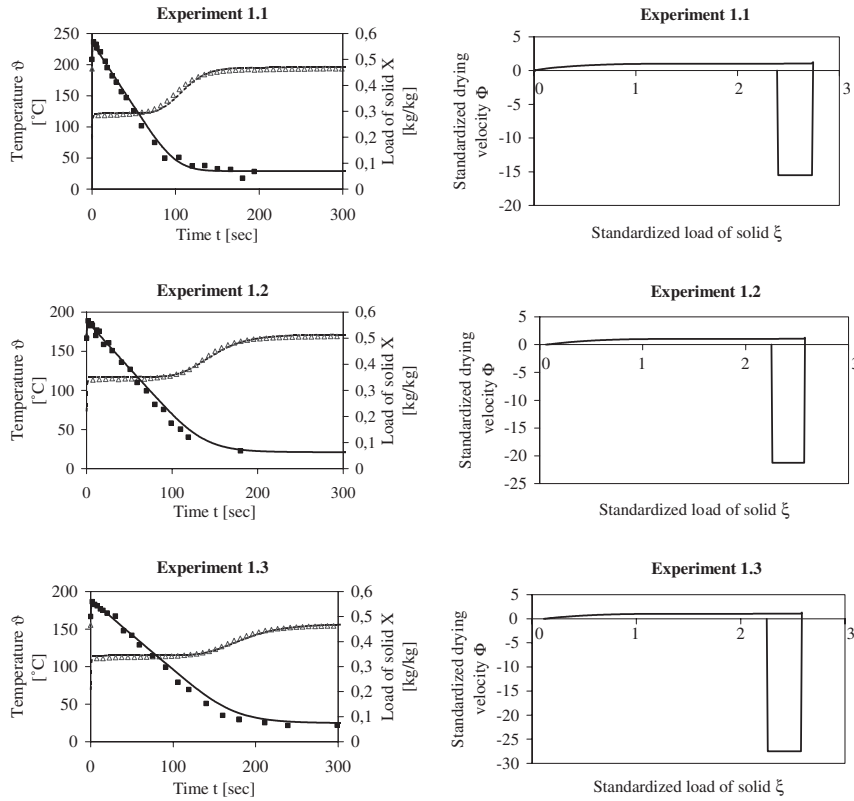
STEAM DRYING IN FLUIDIZED BED



Mass Flow Variation (left:  $\triangle$   $T_{St, out}$  Experiment,  $---$   $T_{St, out}$  Simulation,  $\blacksquare$   $X$  Experiment,  $---$   $X$  Simulation, right:  $---$  Simulation)

Figure 6. Mass flow variation.

transfer are described. The process is balanced for mass and energy with all the components involved and the resulting simultaneous differential equation system is converted into dimensionless form and described with dimensionless coefficients from the principle of similarity theory. The distinguishing feature of the model presented is the assumption that the entire drying process is based on mechanisms of heat transfer. Beside the physical characteristics and substance properties of the material being dried, such as density, heat capacity, coefficient of thermal conductivity and particle diameter for example, input parameters for the simulation calculation are the process parameters and apparatus dimensions.



Temperature Variation (left:  $\triangle$   $T_{St, out}$  Experiment,  $---$   $T_{St, out}$  Simulation,  $\blacksquare$  X Experiment,  $---$  X Simulation, right:  $---$  Simulation)

**Figure 7.** Temperature variation.

The theoretical considerations were compared with numerous experimental results, the various parameters of influence, such as the steam mass flow, the steam temperature or the particle mass for instance, being varied. A comparison of the results here shows a sufficient correlation of the simulations to the experiments.

### NOMENCLATURE

- $A$  Surface ( $m^2$ )
- $c$  Specific heat capacity ( $J/kgK$ )

STEAM DRYING IN FLUIDIZED BED

193

$D$	Diameter (m)
$\Delta h$	Enthalpy of phase transition (J/kg)
$\dot{H}$	Enthalpy flow (W)
$H$	Level (m)
$m$	Mass (kg)
$\dot{m}$	Mass flow (kg/s)
$\dot{Q}$	Heat flow (W)
$t$	Time (s)
$T$	Temperature (K)
$X$	Load of solid (kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /kg <sub>TS</sub> )
$z$	Level coordinate (m)
$\alpha$	Heat transfer coefficient (W/m <sup>2</sup> K)
$\vartheta$	Temperature (°C)
$\xi$	Diml. load
$\tau$	Diml. time
$\varphi$	Relative solid concentration
$\Phi$	Diml. drying velocity

**Subscripts**

0	At 0°C
I	1st Drying period
II	2nd Drying period
App	Apparatus
$D$	Steam
ein	At inlet
$G$	Gas
Ges	Total
hyg	In the hygroscopic equilibrium
H <sub>2</sub> O	Water
kr	Critical
$P$	Particle
$S$	Bed
Sat	Saturation
TS	Dry substance
$U$	Environment
$\ddot{U}D$	Steam in transition
$V$	Evaporation
$W$	Wall

**Dimensionless groups**

$NTU_i = \frac{\alpha_i A_i}{\dot{m}_G c_{pG}}$	Number of transfer units
---	--------------------------



$$\Theta_i = \frac{\vartheta_i - \vartheta_{\text{Sat}}}{\vartheta_{\text{Dein}} - \vartheta_{\text{Sat}}} \quad \text{Diml. temperature}$$

### REFERENCES

- Baehr, H.D.; Stephan, K. Wärme- und Stoffübertragung. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 1994.
- Burgschweiger, J.; Gronewold, H.; Hirschmann, C.; Tsotsas, E. From Hygroscopic Single Particle to Batch Fluidized Bed Drying Kinetics. *Can. J. Chem. Eng.* **1999**, *77*, 333–341.
- Gronewold, H.; Tsotsas, E. Heat Transfer from a Surface to Wet Fluidized Particles During Drying. *Proceedings of the 11th International Drying Symposium (IDS'98)*, 19–22.8.1998, Halkidiki, Greece, 1998, Vol. A, 184–191.
- Gnielinski, V.; Mersmann, A.; Thurner, F. Verdampfung, Kristallisation, Trocknung. Verlag Vieweg, Braunschweig, Germany, 1993.
- Heinrich, S.; Krüger, G.; Mörl, L. Modelling of the Batch Treatment of Wet Granular Solids with Superheated Steam in Fluidised Beds. *Chem. Eng. Process.* **1999**, *38*, 131–142.
- Hosseinalipour, S.M.; Devahastin, S.; Mujumdar, A.S. Evaluation of a Superheated Steam Impinging Stream Dreyer Performance Via a Numerical Approach. *Proceedings of the 11th International Drying Symposium (IDS'98)*, 19–22.8.1998, Halkidiki, Greece, 1998, Vol. A, 232–239.
- Mörl, L.; Krell, L.; Künne, H.-J.; Sachse, J. Stoffübergang und Benetzungsgrad in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten. *Powder Technol.* **1981**, *30*, 99–104.
- Schlünder, E.-U.; Tsotsas, E. Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, 1988.
- van Meel, D.A. Adiabatic Convection Batch Drying with Recirculation of Air. *Chem. Eng. Sci.* **1958**, *9*, 36–44.



## **Request Permission or Order Reprints Instantly!**

Interested in copying and sharing this article? In most cases, U.S. Copyright Law requires that you get permission from the article's rightsholder before using copyrighted content.

All information and materials found in this article, including but not limited to text, trademarks, patents, logos, graphics and images (the "Materials"), are the copyrighted works and other forms of intellectual property of Marcel Dekker, Inc., or its licensors. All rights not expressly granted are reserved.

Get permission to lawfully reproduce and distribute the Materials or order reprints quickly and painlessly. Simply click on the "Request Permission/Reprints Here" link below and follow the instructions. Visit the [U.S. Copyright Office](#) for information on Fair Use limitations of U.S. copyright law. Please refer to The Association of American Publishers' (AAP) website for guidelines on [Fair Use in the Classroom](#).

The Materials are for your personal use only and cannot be reformatted, reposted, resold or distributed by electronic means or otherwise without permission from Marcel Dekker, Inc. Marcel Dekker, Inc. grants you the limited right to display the Materials only on your personal computer or personal wireless device, and to copy and download single copies of such Materials provided that any copyright, trademark or other notice appearing on such Materials is also retained by, displayed, copied or downloaded as part of the Materials and is not removed or obscured, and provided you do not edit, modify, alter or enhance the Materials. Please refer to our [Website User Agreement](#) for more details.

**[Order now!](#)**

Reprints of this article can also be ordered at

<http://www.dekker.com/servlet/product/DOI/101081DRT120001373>



# An Optimization Model of the Operating Costs of a Fluidized Bed Steam-Drying Plant

Stefan Heinrich\*, Matthias Ihlow, Markus Henneberg, Gerhard Krüger and Lothar Mörl

Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Institute for Process Equipment and Environmental Technology, P.O. Box 4120, D-39016 Magdeburg, Germany

Drying is an energy intensive process for the removal of moisture out of a material being dried by thermal methods. The energy for the process must be made available in the form of heat. For the operator of a fluidized bed-drying plant, costs are incurred for the provision and heating up of the drying and fluidizing medium. In order to fluidize a packed bed, a gas flow of a certain velocity is needed. Setting the fluidizing medium in motion is therefore a costly process. As fluidizing gas, superheated water vapor is used. The apparatus dimensions and the operating conditions of a fluidized bed steam-drying plant have a very large impact on the expected operating costs and the amortized investment costs. The optimization goal is to describe these relations through a set of equations. In order to operate a fluidized bed drying plant economically and to set its optimal dimensions cost-wise, a model is presented that makes it possible to determine an optimum apparatus geometry and, using given apparatus dimensions, an optimum fluidized bed height.

## Modelling

The physically based three interval model makes it possible to calculate the time dependent process parameters of particle load, particle temperature and apparatus wall temperature, as well as the variations in the steam temperature with time and bed height. The problem, when describing the drying process and consequently the mass transfer, is that in the superheated steam drying studied here, water is evaporated as moisture and withdrawn into an atmosphere of vapour water. Since both particle moisture and drying medium have the same composition, no diffusion takes place. The driving force for the drying process in this model are the temperature differences. Superheated steam drying in a fluidized bed is consequently viewed as a process that only takes mechanisms of heat transfer into account. The energy necessary for evaporating the water is transferred to the particles by heat and enthalpy flows. Assumptions used for the basis of the modelling are:

- ideal intermixing of the solid in the suspension phase,
- uniform apparatus wall temperature (isothermal wall),
- low Biot-number (thermal resistance in the solid is assumed negligible),
- spherical and monodisperse particles, and
- particle form and size are independent of the load.

The modelling also takes into account the influence of possible inhomogeneities in the fluidized bed, such as bubbles. The quantitative

A model is developed to determine an optimum apparatus geometry and, for given apparatus dimensions, a financially optimal fluidized bed height. The parameters that effect the operating costs are the bed mass, the apparatus diameter and the gas mass flow rate. To implement such cost optimization, a physics-based mathematical model for describing the thermodynamic processes in fluidized bed steam-drying is briefly explained and presented. The most important conclusion is not to operate the fluidized bed for a drying process below a certain minimum cost, calculated with the help of the modelling. The problem, when describing the drying process and consequently the mass transfer, is that in the superheated steam drying case studied here, water is evaporated as moisture and withdrawn into an atmosphere of vapor water.

On a mis au point un modèle pour déterminer une géométrie d'appareil optimale et, pour des dimensions d'appareil données, une hauteur de lit fluidisé optimale sur le plan économique. Les paramètres influant sur les coûts de fonctionnement sont la masse du lit, le diamètre de l'appareil et le débit massique du gaz. Pour mettre en œuvre une telle optimisation des coûts, on décrit brièvement un modèle mathématique basé sur la physique des procédés thermodynamiques intervenant en séchage à la vapeur en lit fluidisé. La conclusion la plus importante est qu'il ne faut pas utiliser le lit fluidisé pour un procédé de chauffage en dessous d'un certain coût minimum, calculé à l'aide de la modélisation. Le problème lorsqu'on décrit le procédé de séchage et donc le transfert de matière, est que dans le cas du séchage à la vapeur surchauffée étudié ici, l'eau s'évapore en humidité et disparaît sous forme d'une atmosphère faite de vapeur d'eau

Keywords: fluidized bed, drying, modelling, optimization.

\*Author to whom correspondence may be addressed. E-mail address: stefan.heinrich@vst.uni-magdeburg.de

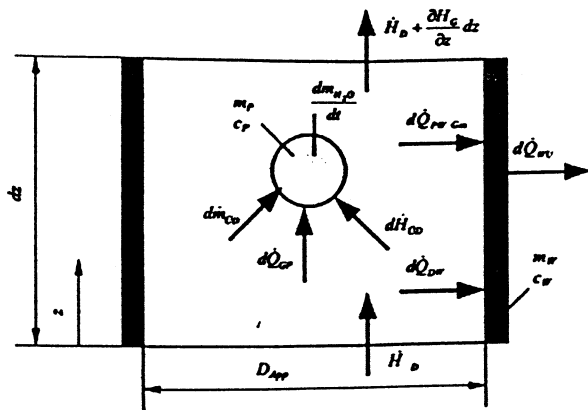


Figure 1. Differential volumetric element with the mass and the energy balances in steam drying.

determination of the volumetric flow rate of the bubbles is then made, using the method of Kunii and Levenspiel (1991) following Hillgardt and Werther (1986). This means that besides the homogeneous suspension phase of solid material and suspension gas already mentioned, a bubble phase exists which, following Schlünder and Tsotsas (1988), is taken as an inactive bypass.

Another method would be to use an active bypass following the suggestion of Burgschweiger et al. (1999). According to the three interval model, the process is described by a condensation phase, the first drying period and the second drying period. The condensation phase is characterized by an increase in the particle load  $X$  after adding the material to be dried at the ambient temperature. In this phase, the particle temperature is heated from the ambient temperature to the saturation temperature. A characteristic for the second interval and the first drying period is that the loading of the particle is above the critical loading point, the particle temperature remains constant and, furthermore, this corresponds to the saturation temperature of the steam. The third interval, which corresponds to the second drying period, is characterized by a decrease in the drying rate. The loading of the material decreases from the critical loading point until it reaches the hygroscopic loading of equilibrium. The increase of the particle temperature from the saturation temperature to the steam inlet temperature is also characteristic.

Figure 1 shows a differential volumetric element with the mass and the energy balances of the steam drying process. An important result of the balancing for the optimization is the steam outlet temperature  $\Theta_{D,out}$ :

$$\Theta_{D,out} = \frac{NTU_{GP}\Theta_P + NTU_{GW}\Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \quad (1)$$

$$+ \left( \Theta_{D,in} - \frac{NTU_{GP}\Theta_P + NTU_{GW}\Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \right) \exp[-(NTU_{GP} + NTU_{GW})]$$

where  $NTU$  is the number of transfer units and  $\Theta$  is the dimensionless temperature.

This form is analogous to the form used by van Meel (1958), customary in drying engineering.

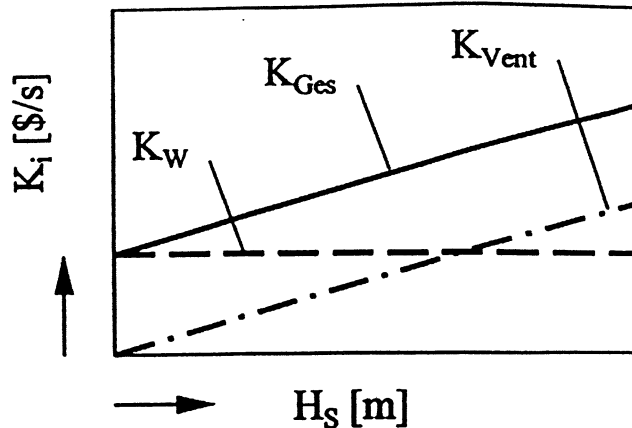


Figure 2. Dependence of the operating costs on the bed height.

### Optimization Scenarios

Depending on the application, various scenarios can serve for the cost optimization of fluidized bed-drying plants. Since the costs generally depend on the same combination of variables, in principle the optimization method is the same for all scenarios. The different scenarios result from changing the parameters assumed to be constant in each case. The bed mass, the apparatus diameter and the gas mass flow are taken as variables affecting the cost. Thus, among others, the following scenarios are conceivable.

Because the individual variables depend on each other, an estimation of these influences is difficult. In the following, the optimization study is restricted to scenario 1. The objective in this scenario is the optimization of an existing plant ( $D_{App} = \text{const.}$ ), with a specified fluidizing gas mass flow rate. The result is a fluidized bed height of minimum cost, in which the operating costs are also minimal.

Observation shows that the fluidizing medium gradually loses drying potential in relation to height. In the conventional process of air drying, the fluidizing air is increasingly loaded with moisture. The drying potential drops in relation to the height until a state of saturation is attained.

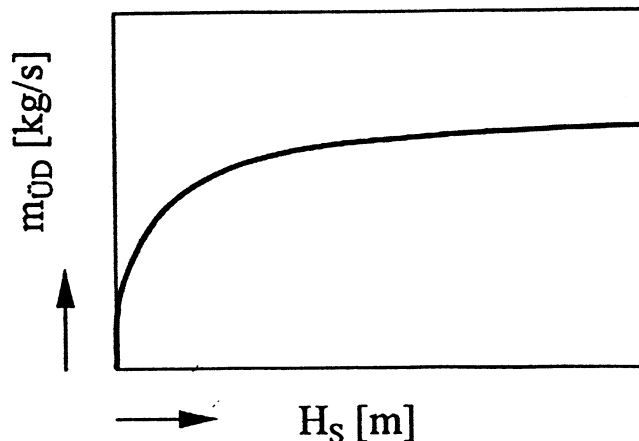


Figure 3. Dependence of the evaporated water mass flow on the bed height.

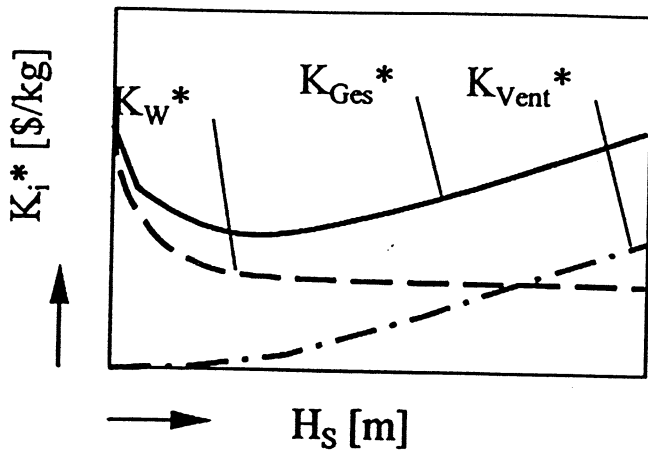


Figure 4. Dependence of the specific operating costs on the bed height.

As part of the drying model presented above, the fluidizing gas further cools down by flowing through a fluidized bed. In this case, the limit is the saturation temperature. Reaching the latter state is beneficial because it extends the drying potential of the fluidizing gas. In other words, a fluidized bed ought to be high. As the saturation state is approached, much of the water has been correspondingly evaporated. For a given gas flow rate, the bed height, divided by the constant porosity, is linearly dependent on the bed feed. A higher bed mass, however, causes a greater pressure loss in the bed.

On the basis of these observations, a bed height can be calculated in which the operating costs for drying assume a minimum when the velocity of the gas in the apparatus is fixed. Analogous to the findings of Mörl et al. (1979), the operating costs then comprise two main cost types: (a) costs for the heating up and supply of the drying medium; and (b) costs for the electrical energy to operate the ventilator.

The closer to the saturation state above the fluidized bed, the lower the energy costs. Therefore, a high bed height is sought. On the other hand, the ventilator energy demand grows linearly with the bed height, which leads to an increased consumption of electrical energy. Figure 2 presents the operating costs of a fluidized bed for a certain gas flow rate ( $d_{App} \cdot \dot{m}_G = \text{const.}$ ). Figure 3 shows the dependence of the evaporated water mass flow on the height of the fluidized bed.

If both types of operating cost are related to the water mass flow, then the connection described above in Figure 4 is easily apparent. There is a height of the fluidized bed at which the specific operating costs are minimal.

The general dependencies represented above are derived in the following.

### Modelling of Scenario 1

The following calculation ought to make the principle of the modelling clear. The objective of the modelling of scenario 1 is an optimal fluidized bed height at which the specific operating costs are minimal. The observations are limited to the first and second drying periods.

The steam temperature drop  $\Theta_D(H_{DL})$ , as a function of the fluidized bed height  $H_{DL}$ , is given by:

$$\Theta_D(H_{DL}) = \frac{NTU_{GP}\Theta_P + NTU_{GW}\Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \quad (2)$$

$$+ \left( \Theta_{D,in} - \frac{NTU_{GP}\Theta_P + NTU_{GW}\Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \right) \exp\left[-(NTU_{GP} + NTU_{GW})H_{DL}\right]$$

where  $NTU$  is the number of transfer units and  $\Theta$  is the dimensionless temperature.

The steam energy balance is the origin of this dimensionless relationship. For the evaporation process an average steam temperature is introduced. The integral average value of the steam temperature  $\bar{\Theta}_D$  over the entire height of the fluidized bed is calculated following Equation (3):

$$\bar{\Theta}_D = \frac{NTU_{GP}\Theta_P + NTU_{GW}\Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \quad (3)$$

$$+ \left( \Theta_{D,in} - \frac{NTU_{GP}\Theta_P + NTU_{GW}\Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \right) \frac{\exp\left[-(NTU_{GP} + NTU_{GW})\right] - 1}{-(NTU_{GP} + NTU_{GW})}$$

The standardized drying rate is defined as in Equation (4).

$$\Phi = \frac{\frac{dX}{dt}}{\left(\frac{dX}{dt}\right)_I} \quad (4)$$

with the standardized drying rate in the first drying period  $(dX/dt)_I$ .

With the help of Equation (4) the steam mass flow rate during the drying  $\dot{m}_{UD}$  can generally be expressed by the following relationship:

$$\dot{m}_{UD} = m_{TS} \frac{dX}{dt} = m_{TS} \Phi \left(\frac{dX}{dt}\right)_I = \dot{m}_{UD,I} \Phi \quad (5)$$

where  $m_{TS}$  is the mass of the dry matter.

Equation (6) describes the drying rate in the first drying period, using the particle mass and particle energy balances:

$$\frac{dX}{dt_I} = \frac{1}{m_{TS}(c_{pD}\bar{\Theta}_D + \Delta h_{v,0})} \left[ -\alpha_{GP}A_p(\bar{\Theta}_D - \vartheta_p) + \alpha_{pWGes}A_w(\vartheta_p - \vartheta_w) \right] \quad (6)$$

If Equation (5) and Equation (6), are combined, as well as from  $NTU$ -numbers and dimensionless temperatures, the following results:

$$\dot{m}_{UD} = \frac{\dot{m}_D c_{pD} \left[ -NTU_{GP}(\bar{\Theta}_D - \Theta_P) + NTU_{pWGes}(\Theta_P - \Theta_W) \right] \Phi}{\bar{\Theta}_D + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{D,in} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{v,0}}{c_{p,D}(\vartheta_{in} - \vartheta_{Sat})}} \quad (7)$$

### Assumptions for the costs:

The saturated steam, which must be superheated to the inlet temperature, is available as the fluidizing medium. The following costs of the heat input  $K_{w\bar{a}}^*$  arise:

$$K_{w\bar{a}}^* = \frac{\dot{Q}_W P_E + \dot{m}_D P_D}{\dot{m}_{UD}} \quad (8)$$

where  $P_E$  is the price of the electrical energy (power price) in [\$/] and  $P_D$  is the specific price of steam in [\$/kg].

Introducing Equation (7) into Equation (8), the following relationship results:

$$K_{w\bar{a}}^* = \frac{\dot{m}_D [c_{pD}(\vartheta_{D,in} - \vartheta_{D0})P_E + P_D]}{\dot{m}_D c_{pD} [-NTU_{GP}(\bar{\Theta}_D - \Theta_P) + NTU_{PWGes}(\Theta_P - \Theta_W)] \Phi} \left[ \bar{\Theta}_D + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{D,in} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{V,0}}{c_{pD}(\vartheta_{D,in} - \vartheta_{Sat})} \right] \quad (9)$$

The specific costs for the required electrical energy of the ventilator  $K_{Vent}^*$  are incurred for fluidizing a bed mass, given by:

$$K_{Vent}^* = \frac{N_{Vent} P_E}{\dot{m}_{UD}} \quad (10)$$

where  $N_{Vent}$  is the ventilator efficiency. The ventilator efficiency is determined from the gas volume flow rate  $\dot{V}_D$ , the bed pressure loss  $\Delta p_s$ , and a ventilator efficiency coefficient  $\eta_{Vent}$ :

$$N_{Vent}^* = \frac{\dot{V}_D \Delta p_s}{\eta_{Vent}} \quad (11)$$

In accordance with Wirth (1994), the following equation applies to the pressure loss  $\Delta p_s$  of a fluidized bed:

$$\Delta p_s = \frac{m_p g}{A_{pp}} \quad (12)$$

with the particle mass  $m_p$ , the gravitational acceleration  $g$  and the surface of the apparatus  $A_{pp}$ .

Thus the specific costs of the operation of the ventilator  $K_{Vent}^*$  come to:

$$K_{Vent}^* = \frac{\dot{m}_D m_p g}{P_D A_{pp} \eta_{Vent}} \frac{1}{\dot{m}_D c_{pD} [-NTU_{GP}(\bar{\Theta}_D - \Theta_P) + NTU_{PWGes}(\Theta_P - \Theta_W)] \Phi} \left[ \bar{\Theta}_D + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{D,in} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{V,0}}{c_{pD}(\vartheta_{D,in} - \vartheta_{Sat})} \right] \quad (13)$$

The total energy costs  $K_{Ges}^*$  related to the steam mass flow rate are then:

$$K_{Ges}^* = K_{w\bar{a}}^* + K_{Vent}^* \quad (14)$$

If Equation (9) and Equation (13), are combined, the following results:

$$K_{Ges}^* = \frac{\dot{m}_D c_{pD} \left[ c_{pD}(\vartheta_{D,in} - \vartheta_{D0})P_E + P_D + \frac{m_p g}{P_D A_{pp} \eta_{Vent}} P_E \right]}{\dot{m}_D c_{pD} [-NTU_{GP}(\bar{\Theta}_D - \Theta_P) + NTU_{PWGes}(\Theta_P - \Theta_W)] \Phi} \left[ \bar{\Theta}_D + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{D,in} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{V,0}}{c_{pD}(\vartheta_{D,in} - \vartheta_{Sat})} \right] \quad (15)$$

After introducing the average steam temperature into the equation of total costs, Equation (15), the functional dependence of total costs on the particle mass, proportional to the bed height, is obtained.

At this point it should be noted that the expression  $NTU_{GP}$  also contains the particle surface  $A_p$  which, through its link with the bed mass, is also directly proportional to the bed height. Through the wall surface, the expression  $NTU_{PWGes}$  is likewise directly dependent on the bed height. In detail, the functional dependencies are described in the Appendix section, Equations (23) to (54).

Applying the substitutions, the specific function of total cost is differentiated in accordance with the height of the fluidized bed:

$$A_9 = \frac{dK_{Ges}^*}{dH_S} = \frac{d}{dH_S} \frac{K_{Ges}^*}{\dot{m}_{UD}} = \frac{a_4 \frac{A_5}{A_7} - K_{Ges}^* A_8}{\left( \frac{A_5}{A_7} \right)^2} \quad (16)$$

The first derivation of the function of total cost in accordance with the fluidized bed height symbolizes the cost increase. Following Equation (27) in the Appendix, the necessary condition for the appearance of a local extreme in this function is:

$$A_9 = f(H_S) = 0 \quad (17)$$

With the help of this relationship point zero can be determined, i.e., the fluidized bed height for which the total costs reach a local extreme.

As proof of a local minimum, Equation (16) is once again differentiated in accordance with the bed height. If the latter delivers a positive value at the position of an extremum, then the proof of the local minimum is produced.

The following calculation serves to determine the second derivation of the function of total cost in accordance with the bed height.

$$A_{10} = \frac{dA_9}{dH_S} = \frac{2 - \exp[-H_S(a_1 + a_2)] \left[ H_S^2(a_1 + a_2)^2 + 2H_S(a_1 + a_2) + 2 \right]}{H_S^3(a_1 + a_2)} \quad (18)$$

$$A_{11} = \frac{dA_{10}}{dH_S} = \left( \Theta_{D,in} - \frac{A_1}{A_2} \right) A_{10} \quad (19)$$

$$A_{12} = \frac{dA_{11}}{dH_S} = \dot{m}_D c_{pD} \Phi a_1 (-2A_4 - A_1 H_S) \quad (20)$$

$$A_{13} = \frac{d \left( a_4 \frac{A_5}{A_7} - K_{Ges}^* A_8 \right)}{dH_S} \quad (21)$$

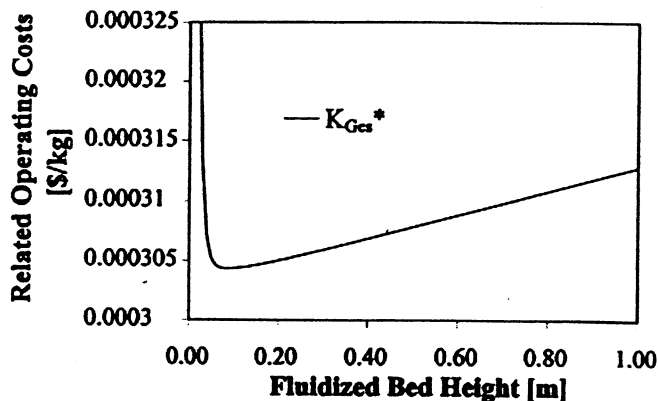


Figure 5. Related operating costs as a function of the height of the fluidized bed.

Applying the substitution formula, the second derivation of the cost function produces:

$$\frac{d^2 K_{Ges}^*}{dH_S^2} = \frac{A_{13} \left(\frac{A_5}{A_7}\right)^2 - \left(a_4 \frac{A_5}{A_7} - K_{Ges} A_8\right) 2 \frac{A_5}{A_7}}{\left(\frac{A_5}{A_7}\right)^4} \quad (22)$$

The fluidized bed height of minimal cost from Equation (17), as well as the corresponding process and plant parameters, are inserted in this equation. A positive value produces the proof for the local minimum in the cost function at point  $H_{S,Min}$  i.e., a bed height exists, at which the costs are optimal.

### Example Calculation

#### Calculation in the First Drying Period

A concrete example for determining the operating costs of a fluidized bed is presented, to clarify the equations derived above. The optimization study of the first scenario is based on a given fluidized bed ( $D_{App} = \text{const.}$ ) as well as a given steam mass flow for the fluidization ( $\dot{m} = \text{const.}$ ). The objective is, therefore, to calculate a fluidized bed height for which the specific operating costs are minimal. The following parameters and limiting conditions are assumed for the calculation.

Figure 5 helps to clarify the dependence of specific operating costs related to the vapor water mass, on the fluidized bed height.

The strong influence of the fluidized bed height on the cost function, which in turn is influenced by the particle mass feed, is recognizable in Figure 5. When the bed height is low, very high operating costs result, which greatly decline as the bed height increases. With the height of the fluidized bed at about 0.1 m, the cost function shows a reversal of this trend. At this height the related operating costs rise as the fluidized bed height increases.

As proof of the minimum, Equation (15) is differentiated with the concrete parameters in accordance with the fluidized bed height. The determination of point zero in Equation (17) produces the following as a fluidized bed height of minimum cost:  $H_{S,Min} = 0.088$  m. This fluidized bed height will occur, if a particle mass of  $m_p = 8.405$  kg enters the apparatus at the

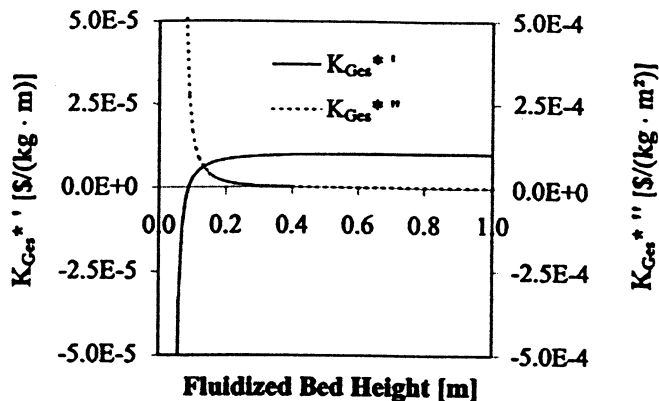


Figure 6. First and second derivations of the related operating costs for sample calculation.

selected parameters. At this point, the specific operating costs of  $K_{Ges}^* H_{S,Min} = 0.0003043$  (\$/kg) incur for the evaporation of water contained in the product. The unit (\$/kg) denotes the expected costs per mass of vapor water. With the applied parameters at point  $H_{S,Min}$ , the second differentiation of the specific operating cost function in accordance with the fluidized bed height produces:

$$\frac{d^2 K_{Ges}^*}{dH_S^2} \Big|_{H_{S,Min}} = 0.0003108 \left[ \$/(\text{kg} \cdot \text{m}^2) \right]$$

Since the value is positive, this is a local minimum. Figure 6 presents the first and second derivation of the related cost function. The solid line represents the cost function increase, whereas the dotted line describes the increase rate. This is readily apparent by comparing Figures 5 and 6. In any case, it ought to be noted that the results of this sample calculation and, consequently, the situation of the fluidized bed of minimum cost, depend greatly on the selected operating parameters as well as on the energy and steam prices used. Under other operating conditions, other optimum heights of fluidized beds may result.

#### Influence of the Drying Rate

The above calculated costs result during the first drying period. In addition, the influence of the drying on specific operating costs is investigated in this section.

The drying process in the second drying period can be expressed by a reduction of  $\phi$ , whereas the standardized drying rate of  $\phi = 1$  symbolizes the first drying period. Figure 7 shows the operating costs as a function of the fluidized bed height with various standardized drying rates. With the exception of the varied standardized drying rate  $\phi$ , the parameters named in Table 2 are used for this sample calculation.

The large increase in related operating costs can be observed in the drying process. Four standardized drying rates of 1.0, 0.5, 0.25 as well as 0.1 are compared. The drying process causes a considerable increase in operating costs, since the operating costs are related to the diminishing water mass flow rate.

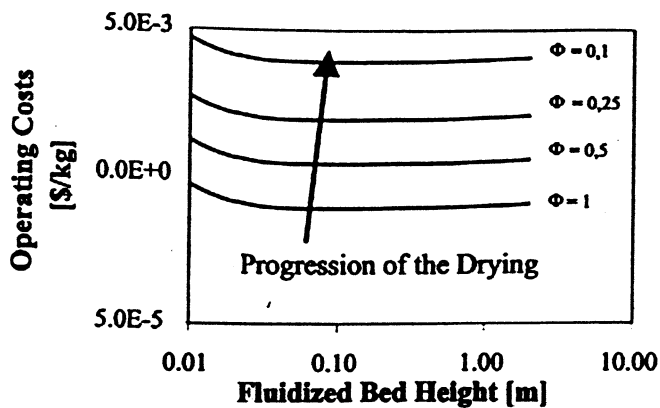


Figure 7. Related operating costs as a function of the height of the fluidized bed for various standardized drying rates.

### Influence of the Energy Prices

So far, the cost considerations have been simulated according to concrete examples, the parameters of which are listed in Table 2. At the same time, the following assumptions are used as their basis: (a) the fluidizing steam is 'bought' from a steam pipe; (b) an electrical superheater heats up the steam; and (c) the fluidizing agent moves through an electrical ventilator. The prices considered are an electrical power price of 0.125 \$/kWh and a steam price of \$10 per metric ton of steam. From an energetic point of view other, less expensive, energy sources are also conceivable.

Heating up the fluidizing agent to the gas inlet temperature with a steam-heated heat exchanger is possible, as well as a lower price of electrical power. Since the assumptions used have an effect on the optimal position, other influences are presented in the following cases.

For other heat transfer possibilities, the relation between heating and ventilator costs changes. In addition to cost accounting, following the parameters from Table 2, lower heating costs are assumed. The operation costs are compared to heating costs corresponding to half (0.5), to one tenth (0.1) or to one hundredth (0.01) of the initial projections. Ventilator costs are assumed to be constant.

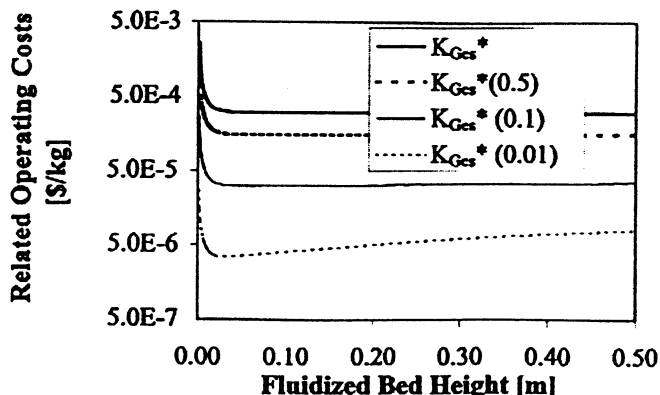


Figure 8. Related operating costs as a function of the height of the fluidized bed for various relations of costs.

Table 1. Conceivable scenarios for cost optimization.

Variable	$H_S$ or $m_p$	$D_{App}$	$\dot{m}_G$
Scenario 1	variable	constant	constant
Scenario 2	constant	variable	constant
Scenario 3	constant	constant	variable

Table 2. Parameters and limiting conditions of the example calculation.

Calculation Parameters:		
Medium:	Material Being Dried:	
Superheated Steam	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
$\dot{\theta}_{G,in} = 140^\circ\text{C}$	$m_{p,t=0} = \text{varies}$	$D_{App} = 400 \text{ mm}$
$\dot{m}_G = 600 \text{ kg/h}$	$x_{t=0} = 0.6 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{T}_5}$	$P_E = 0.125 \text{ $/kWh}$
$w_{t=0} = 2.6 \text{ m/s}$	$D_{p,32} = 1.93 \text{ mm}$	$P_D = 0.01 \text{ $/kg}$
$w_{mf,t=0} = 1.0 \text{ m/s}$	$\rho_{p,ur} = 1040 \text{ kg/m}^3$	$\phi = 1$
$w_{At=0} = 12.0 \text{ m/s}$		

It is recognized in Figure 8 that, through a reduction in costs for the provision and heating up of the fluidizing medium, the height of minimum cost for the fluidized bed is shifted lower.

The basis for this statement can be found in two possible limiting cases:

1. The heating costs of the fluidizing medium are minutely small compared with the ventilator costs.
2. The ventilator costs of the fluidizing medium are minutely small compared with the heating costs.

In case 1, only the ventilator costs contribute to the total and the optimum height of the fluidized bed approaches zero. In case 2, the heating costs must be taken advantage of until close to the point of saturation, when optimum height of the fluidized bed becomes infinitely large.

### Conclusions

In practice, the most important conclusion from these optimization studies is not to operate a fluidized bed drying process below the fluidized bed of lowest cost, ascertained by the modelling. Reducing the fluidized bed below optimum height leads to a considerable increase specific operating costs. Since the ventilator costs are relatively small compared with the heating costs of the gas flow, exceeding the optimum height raises operating costs only slightly.

### Appendix

The following mathematical steps are necessary to get the first and second derivation of the function Equation (15).

$$m_p = H_S(1 - \epsilon)\rho_p \frac{\pi}{4} D_{App}^2 \quad (A1)$$

$$A_p = \frac{3H_S(1 - \epsilon)\pi D_{App}^2}{2D_p} \quad (A2)$$

$$A_w = H_S\pi D_{App} \quad (A3)$$

where  $A_p$  is the surface of the particles and  $A_w$  is the surface of the apparatus wall.

Thus  $K_{Ges}^*$  is ultimately a function of the height of the fluidized bed.

$$K_{Ges}^* = f(H_S) \quad (A4)$$

The necessary and sufficient condition for the appearance of a local minimum in the function of the cost, i.e., a bed height of minimum cost is:

$$\frac{dK_{Ges}^*}{dH_S} = 0 \quad (A5)$$

at

$$\frac{d^2K_{Ges}^*}{dH_S^2} > 0 \quad (A6)$$

As proof of a local minimum, the following substitutions were introduced:

$$NTU_{GP} = a_1 H_S \quad (A7)$$

$$NTU_{GW} = a_2 H_S \quad (A8)$$

$$NTU_{PWGes} = a_3 H_S \quad (A9)$$

$$K_{Vent} = a_4 H_S \quad (A10)$$

In explicit representation following Equations (A1) to (A3), the substitution functions result in:

$$a_1 = \frac{3(1-\varepsilon)\pi D_{App}^2 \alpha_{GP}}{2D_p \dot{m}_D c_{pD}} \quad (A11)$$

$$a_2 = \frac{\pi D_{App} \alpha_{GW}}{\dot{m}_D c_{pD}} \quad (A12)$$

$$a_3 = \frac{\pi D_{App} \alpha_{PWGes}}{\dot{m}_D c_{pD}} \quad (A13)$$

$$a_4 = \frac{(1-\varepsilon)\rho_p \dot{m}_D g P_E}{P_D \eta_{Vent}} \quad (A14)$$

Thus, the following become:

$$\frac{dNTU_{GP}}{dH_S} = a_1 \quad (A15)$$

$$\frac{dNTU_{GW}}{dH_S} = a_2 \quad (A16)$$

$$\frac{dNTU_{PWGes}}{dH_S} = a_3 \quad (A17)$$

$$\frac{dK_{Vent}}{dH_S} = a_4 \quad (A18)$$

Further, the following terms are collected for the differentiation:

$$A_1 = NTU_{GP}\Theta_P + NTU_{GW}\Theta_W = H_S(a_1\Theta_P + a_2\Theta_W) \quad (A19)$$

$$A_2 = NTU_{GP} + NTU_{GW} = H_S(a_1 + a_2) \quad (A20)$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{a_1\Theta_P + a_2\Theta_W}{a_1 + a_2} \quad (A21)$$

The differentiation produces:

$$\frac{dA_1}{dH_S} = a_1\Theta_P + a_2\Theta_W \quad (A22)$$

$$\frac{dA_2}{dH_S} = a_1 + a_2 \quad (A23)$$

$$\frac{d \frac{A_1}{A_2}}{dH_S} = 0 \quad (A24)$$

In addition, the following terms are collected and differentiated:

$$A_3 = \frac{d \frac{\exp(-A_2) - 1}{-A_2}}{dH_S} = \exp[-H_S(a_1 + a_2)] \left[ \frac{1}{H_S^2(a_1 + a_2)} + \frac{1}{H_S} \right] - \frac{1}{H_S^2(a_1 + a_2)} \quad (A25)$$

Applying the substitutions, the following applies to the integral average of the steam temperature:

$$\bar{\Theta}_D = \frac{A_1}{A_2} + \left( \Theta_{D,in} - \frac{A_1}{A_2} \right) \frac{\exp(-A_2) - 1}{-A_2} \quad (A26)$$

In addition, the following substitution terms are introduced:

$$A_4 = \frac{d\bar{\Theta}_D}{dH_S} = A_3 \left( \Theta_{D,in} - \frac{A_1}{A_2} \right) \quad (A27)$$

$$A_5 = \dot{m}_D c_{pD} \Phi \left[ -NTU_{GP}(\bar{\Theta}_D - \Theta_P) + NTU_{PWGes}(\Theta_P - \Theta_W) \right] \quad (A28)$$

$$A_6 = \frac{dA_5}{dH_S} = \dot{m}_D c_{pD} \Phi \left[ a_1(\Theta_P - \bar{\Theta}_D - A_4 H_S) + a_3(\Theta_P - \Theta_W) \right] \quad (A29)$$

$$A_7 = \bar{\Theta}_D + \frac{\vartheta_{sat}}{\vartheta_{D,in} - \vartheta_{sat}} + \frac{\Delta h_{v,0}}{c_{pD}(\vartheta_{D,in} - \vartheta_{sat})} \quad (A30)$$

Through the substitution the following results for the steam mass flow passing through:

$$\dot{m}_{\bar{D}} = \frac{A_5}{A_7} \quad (A31)$$

The differentiation produces:

$$A_8 = \frac{d\dot{m}_{UD}}{dH_S} = \frac{A_6 A_7 - A_5 A_4}{A_7^2} \quad (54)$$

## Nomenclature

<i>A</i>	surface, (m <sup>2</sup> )
<i>c</i>	spec. heat capacity, [J/(kg·K)]
<i>D</i>	diameter, (m)
<i>g</i>	gravitational acceleration, (m <sup>2</sup> /s)
$\Delta h$	enthalpy of phase transition, (J/kg)
$\Delta p$	pressure loss, (Pa)
$\dot{H}$	enthalpy flow, (W)
<i>H</i>	height, (m)
<i>K<sub>i</sub></i>	cost, (\$/s)
<i>K<sub>i</sub><sup>*</sup></i>	cost, (\$/s)
<i>m</i>	mass, (kg)
$\dot{m}$	mass flow, (kg/s)
<i>N</i>	output, (W)
<i>P<sub>D</sub></i>	steam price, (\$/l)
<i>P<sub>E</sub></i>	electrical energy price, (\$/l)
$\dot{Q}$	heat flow, (W)
<i>t</i>	time, (s)
<i>T</i>	temperature, (K)
$\dot{V}$	volumetric flow, (m <sup>3</sup> /s)
<i>w</i>	velocity, (m/s)
<i>X</i>	loading of the solid, dry basis, (kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /kgTS)
<i>z</i>	height coordinate, (m)

## Greek Symbols

$\alpha$	heat transfer coefficient, [W/(m·K)]
$\epsilon$	relative void volume
$\eta$	efficiency
$\Theta$	dimensionless temperature
$\tau$	dimensionless time
$\phi$	relative solid concentration
$\Phi$	dimensionless drying rate
$\vartheta$	temperature, (°C)

## Subscripts

0	at 0°C
<i>I</i>	first drying period
<i>II</i>	second drying period
<i>A</i>	discharge
<i>App</i>	apparatus

<i>D</i>	steam
<i>G</i>	gas
<i>Ges</i>	total
<i>H<sub>2</sub>O</i>	water
<i>in</i>	at inlet
<i>mf</i>	minimum fluidization
<i>P</i>	particle
<i>S</i>	bed
<i>Sat</i>	saturation
<i>TS</i>	dry matter
$\dot{U}D$	steam passing through
<i>V</i>	evaporation
<i>Vent</i>	ventilator
<i>W</i>	wall
<i>W<sub>a</sub></i>	heat

## Dimensionless Coefficients

$$NTU_F = \alpha_r A_f / \dot{m}_G c_{pG} \quad \text{number of transfer units}$$

$$\Theta_i = \vartheta_i - \vartheta_{sat} / \vartheta_{D,in} - \vartheta_{sat} \quad \text{dimensionless temperature}$$

## References

- Burgschweiger, J., H. Groenewold, C. Hirschmann and E. Tsotsas, "From Hygroscopic Single Particle to Batch Fluidized Bed Drying Kinetics", *Can. J. Chem. Eng.* **77**, 333–341 (1999).
- Hillgardt, K. and J. Werther, "Local Bubble Gas Hold-up and Expansion of Gas/Solid Fluidized Beds", *Ger. Chem. Eng.* **9**, 215–221 (1986).
- Kunii, D. and O. Levenspiel, "Fluidization Engineering", 2<sup>nd</sup> ed., Butterworth, Boston, MA (1991).
- Mörl, L., J. Sachse, L. Schuart and M. Mittelstraß, "Zur Berechnung und Optimierung von Wirbelschichtgranuliertrocknungsanlagen", *Chem. Tech.* **31**, 295–297 (1979).
- Schlünder, E.-U. and E. Tsotsas, "Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Germany (1988).
- van Meel, D.A., "Adiabatic Convection Batch Drying with Recirculation of Air", *Chem. Eng. Sci.* **9**, 36–44 (1958).
- Wirth, K.-E., "Strömungszustände und Druckverlust in Wirbelschichten", in "VDI-Wärmeatlas", 7<sup>th</sup> ed., VDI-Verlag, Düsseldorf, Germany (1994), Lf1-Lf9.

Manuscript received November 24, 2000; revised manuscript received January 14, 2002; accepted for publication January 16, 2002.



# Decay Behavior of Particles in a Fluidized Bed – Application of a Mass-Related Attrition Coefficient

By Janitza Rangelova, Lothar Mörl, Stefan Heinrich, and Jürgen Dalichau\*

## 1 Introduction

In single- or multilayer fluidized beds used for catalysis, adsorption/desorption, and also for chemical processes, the particle residence time in the fluidized bed has to be long. Due to the high intensity of the heat-, mass-, and impulse transport processes in the apparatus and also due to the associated coherent high mechanical wear and tear load, small particles are separated from the particles' surface and carried out of the fluidized bed via the gas, when their discharge velocity is exceeded. Such a process leads to a constant reduction of the bed mass, a reduction of the fluidized bed particles' diameter, and thus to a change of the fluidization regime. The compensation of the bed mass- and particle loss is attempted, by feeding particles with the initial grain size distribution through the system.

The time variance of the particle spectrum is dependent on the particle properties (density, form, construction type – single layer, multilayer, binder content, solidity), on the apparatus geometry (distribution plate, walls, fixtures), on the operation regime of the fluidized bed (circulating or bubbling fluidized bed), as well as on the process parameters (fluidization velocity, temperature, humidity). The particles' solidity and attrition properties show a marked dependence upon the “main actions” of the particles (catalysis, adsorption, desorption, etc).

A simplified scheme that describes the processes in such fluidized beds is shown in Fig. 1. A general population balance describes the instationary developing particle distribution as follows [1–6]<sup>1)</sup>:

$$\frac{\partial(n_p q_0)}{\partial t} = - \frac{\partial(W n_p q_0)}{\partial d_p} + \dot{n}_{p,0} q_{0,in} - \dot{n}_{p,A} q_{0,A} + n_p (\dot{Q} - \dot{S}) \quad (1)$$

The source (particle decay), and drain (agglomeration) terms of the population balance equation for the attrition consideration, are neglected. The state of the art [7–10] for these complex processes of time-variance of the particle spectrum is inadequate for a reliable estimation in large-scale plants. However such processes are becoming more interesting for large-scale applications due to their possessing process-

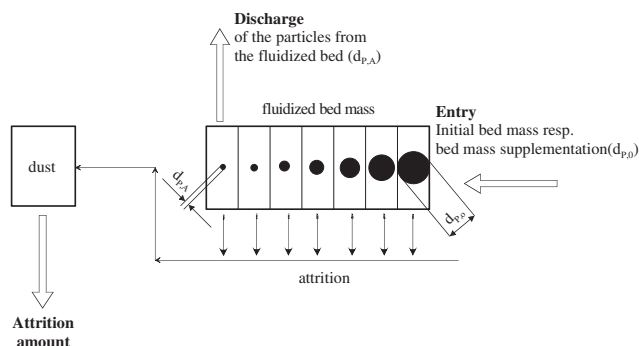


Figure 1. Principle scheme for the attrition in the fluidized bed.

technical advantages (e.g., multistage continuous counter-current principle).

One method used to obtain useful information about the particle change in fluidized beds due to attrition, is to experimentally estimate the particle size distribution variance, under conditions as close as possible to the practical set-up, in a pilot-scale plant, and then create a model with associated parameters to facilitate the scale-up. Such attempts to estimate an attrition coefficient are well-known from the literature [11–13], and this quantity is known to depend on a number of parameters.

The practice-oriented study in the present work follows a similar approach, aiming at the estimation of the mean particle diameter, the overall particle surface, the overall particle number in the fluidized bed, the required particle mass flow and the particle residence time in the fluidized bed, for a stationary fluidized bed operated under simplified conditions.

## 2 Modeling

In a continuously operated fluidized bed, solid matter, e.g., a catalyst in particle form catalytically reacting with the fluidization gas, is to be fluidized. The emerging particle attrition of the catalyst should be extracted from the discharged catalysis product through appropriate filters, while the fluidized bed mass is kept constant by the feeding of new catalyst material.

### 2.1 Model Assumptions

The following preconditions are set:

- 1) All particles are homogeneously structured ideal spherical balls;

[\*] Dipl.-Ing. J. Rangelova (author to whom correspondence should be addressed, e-mail janitza.rangelova@student.uni-magdeburg.de); Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. L. Mörl; Dr.-Ing. S. Heinrich; Dr.-Ing. J. Dalichau, Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, Institute for Process Equipment and Environmental Technology, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg.

2) The continuously fed particles are monodispersed, consist of the same material as the particles in the fluidized bed and have a diameter of  $d_{P,0}$ ;

3) The particles are abraded according to their mass with a diameter-independent constant attrition coefficient  $R_m$ , until they reach a diameter of  $d_{P,A}$ . At this point the discharge velocity in the fluidized bed is exceeded. The particle abraded parts exit the fluidized bed having exactly this diameter;

4) The fluidized bed mass is kept constant through continuous feeding of new particles, balancing the lost mass flow through attrition and discharge;

5) The particle attrition has a diameter smaller than  $d_{P,A}$ , and is removed from the fluidized bed immediately after its emergence.

## 2.2 Dimensioned Model Balances

### 2.2.1 Time Dependent Particle Diameter

According to the model assumptions the particles' mass reduction can be described by

$$\frac{dm_P}{dt} = -R_m m_P(t) \quad (2)$$

A relation between particle mass and particle volume can be established with the help of particle density

$$\frac{dm_P}{dV_P} = \rho_P \quad (3)$$

and therefore

$$\frac{dd_P}{dt} = -\frac{R_m}{3} d_P \quad (4)$$

Accordingly, the diameter of every particle changes with a time-constant velocity. To determine the time-dependence of the particle diameter Eq. (5) has to be integrated,

$$\int_{d_{P,0}}^{d_P} \frac{dd_P}{d_P} = -\frac{R_m}{3} \int_0^t dt \quad (5)$$

using the initial condition  $d_P(t=0) = d_{P,0}$

$$\ln\left(\frac{d_P}{d_{P,0}}\right) = -\frac{R_m}{3} t \quad (6)$$

the time-variable diameter is

$$d_P(t) = d_{P,0} \exp\left(-\frac{R_m}{3} t\right) \quad (7)$$

### 2.2.2 Particle Residence Time

Under the assumption that a solid particle enters the fluidized bed with a diameter of  $d_{P,0}$  and exits with one of  $d_{P,A}$ , i. e., for  $t = t_R$ ,  $d_P = d_{P,A}$ , and using Eq. (6), then

$$\ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right) = -\frac{R_m}{3} t_R \quad (8)$$

The mean particle residence time in the fluidized bed is therefore,

$$t_R = -\frac{3}{R_m} \ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right) \quad (9)$$

### 2.2.3 Mean Particle Surface

The time-variant particle surface

$$\begin{aligned} A_P(t) &= \pi d_P^2 = \pi d_{P,0}^2 \left[ \exp\left(-\frac{R_m}{3} t\right) \right]^2 \\ &= \pi d_{P,0}^2 \exp\left(-\frac{2R_m}{3} t\right) \end{aligned} \quad (10)$$

can be used to describe the mean particle surface,

$$\bar{A}_P = \frac{1}{t_R} \int_0^{t_R} A_P(t) dt \quad (11)$$

in which after setting Eq. (10) in Eq. (11), the following equation results,

$$\bar{A}_P = \frac{1}{t_R} \int_0^{t_R} \pi d_{P,0}^2 \exp\left(-\frac{2R_m}{3} t\right) dt \quad (12)$$

The use of integration, some conversions and involvement of Eq. (9), results in

$$\bar{A}_P = \frac{\pi d_{P,0}^2}{2 \ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^2 - 1 \right] \quad (13)$$

Eq. (13) contains terms for the mean surface of a particle entering the fluidized bed with a diameter of  $d_{P,0}$  and exiting with a diameter of  $d_{P,A}$ .

### 2.2.4 Mean Surface-Equal Diameter of a Particle

Combining Eq. (13) with Eq. (14) helps define a mean surface-equal diameter of a particle in the fluidized bed:

$$\bar{A}_P = \pi \bar{d}_{ob}^2 \quad (14)$$

$$\bar{d}_{ob} = \sqrt{\frac{d_{P,0}^2}{2 \ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^2 - 1 \right]} \quad (15)$$

### 2.2.5 Mean Particle Volume

Analogously to the surface, the mean volume of a particle in the fluidized bed can be calculated as,

$$\bar{V}_P = \frac{1}{t_R} \int_0^{t_R} V_P(t) dt \quad (16)$$

Combining Eq. (7) and Eq. (17) gives

$$V_P(t) = \frac{\pi}{6} d_P^3 \quad (17)$$

and using the known entrance and exit condition, Eq. (18) can be integrated,

$$\bar{V}_P = \frac{1}{t_R} \int_0^{t_R} \frac{\pi}{6} d_P^3 dt = \frac{1}{t_R} \int_0^{t_R} \frac{\pi}{6} \left[ d_{P,0} \exp\left(-\frac{R_m}{3} t\right) \right]^3 dt \quad (18)$$

After integration and some conversions, Eq. (19) is obtained,

$$\bar{V}_P = \frac{\pi d_{P,0}^3}{18 \ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^3 - 1 \right] \quad (19)$$

### 2.2.6 Mean Volume-Equal Diameter of a Particle

Using Eq. (19) and Eq. (20)

$$\bar{V}_P = \frac{\pi}{6} \bar{d}_V^3 \quad (20)$$

the mean volume-equal diameter of a particle in the fluidized bed is obtained:

$$\bar{d}_V = \sqrt[3]{\frac{d_{P,0}^3}{3 \ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^3 - 1 \right]} \quad (21)$$

### 2.2.7 Mean Particle Mass

The mean mass of a homogeneously structured particle in the fluidized bed is defined as

$$\bar{m}_P = \bar{V}_P \rho_P \quad (22)$$

And by use of Eq. (19), the following equation is obtained:

$$\bar{m}_P = \frac{\pi d_{P,0}^3 \rho_P}{18 \ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^3 - 1 \right] \quad (23)$$

### 2.2.8 Overall Particle Number

By use of Eq. (23), the overall particle number in the fluidized bed can be determined:

$$n_{P,tot} = \frac{m_{bed}}{\bar{m}_P} = \frac{18 m_{bed} \ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)}{\pi d_{P,0}^3 \rho_P \left[ \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^3 - 1 \right]} \quad (24)$$

### 2.2.9 Overall Particle Surface

The surface of all particles in the fluidized bed

$$A_{P,tot} = n_{P,tot} \bar{A}_P \quad (25)$$

can be expressed by use of Eq. (13) and Eq. (24) as follows,

$$A_{P,tot} = \frac{9 m_{tot}}{d_{P,0} \rho_P} \frac{\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^3 - 1} \quad (26)$$

### 2.2.10 Overall Particle Volume

The overall volume of all particles in the fluidized bed is

$$V_{P,tot} = \frac{m_{bed}}{\rho_P} \quad (27)$$

### 2.2.11 Required Particle Feeding Rate

The next step is the calculation of the required mass flow  $\dot{m}_{P,0}$ , with a particle diameter  $d_{P,0}$ , that has to be fed into the fluidized bed, so that the particles with a diameter of  $d_{P,A}$  may be discharged. Since no particle decay and no agglomeration is allowed to take place, the following expression is valid for the particle flow,

$$\dot{n}_{P,0} = \dot{n}_{P,A} = \dot{n}_P \quad (28)$$

Furthermore, it is presupposed that the bed mass should not change under stationary operations:

$$m_{bed} = const. \quad (29)$$

A balance of the mass flows in the fluidized bed delivers:

$$\dot{m}_{P,0} = \dot{m}_{P,A} + \dot{m}_{Attrition} \quad (30)$$

with

$$\dot{m}_{P,0} = \dot{n}_{P,0} \frac{\pi}{6} d_{P,0}^3 \rho_P \quad (31)$$

$$\dot{m}_{P,A} = \dot{n}_{P,A} \frac{\pi}{6} d_{P,A}^3 \rho_P \quad (32)$$

$$m_{Attrition} = R_m m_{bed} \quad (33)$$

$$\dot{n}_P = \dot{n}_{P,0} = \frac{\dot{m}_{P,0}}{m_{P,0}} = \frac{\dot{m}_{P,0}}{\frac{\pi}{6} d_{P,0}^3 \rho_P} \quad (34)$$

$$\dot{m}_{P,0} = \dot{n}_P \frac{\pi}{6} d_{P,A}^3 \rho_P + R_m m_{bed} \quad (35)$$

$$\dot{m}_{P,0} = \frac{R_m m_{bed}}{1 - \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^3} \quad (36)$$

As seen in Eq. (36), the required particle mass flow is dependent on four parameters: bed mass, attrition rate, diameter of the particles being fed, and diameter of the particles being discharged.

For certain simplified cases it may be assumed that:

$$d_{P,A} \ll d_{P,0} \quad (37)$$

This assumption results to the following simple equation for the particles being fed:

$$\dot{m}_{P,0} = R_m \cdot m_{bed} \quad (38)$$

### 2.3 Dimensionless Presentation

The dimensionless particle diameter is defined as follows:

$$d_P^*(t^*) = \exp\left(-\frac{t^*}{3}\right) \quad (39)$$

For the dimensionless residence time, the following expression applies:

$$t_R^* = -3 \ln d_{P,A}^* \quad (40)$$

Thus, the mean dimensionless diameter is obtained,

$$\bar{d}_P^* = \frac{1}{t_R^*} \int_0^{t_R^*} d_P^*(t^*) dt^* = \frac{1}{t_R^*} \int_0^{t_R^*} \exp\left(-\frac{t^*}{3}\right) dt^* \quad (41)$$

and after the integration,

$$\bar{d}_P^* = \frac{d_{P,A}^* - 1}{\ln d_{P,A}^*} \quad (42)$$

Using Eq. (40) the dimensionless particles' discharge diameter is obtained,

$$d_{P,A}^*(t^*) = \exp\left(-\frac{t^*}{3}\right) \quad (43)$$

The mean dimensionless particle surface is:

$$\bar{A}_P^* = \frac{d_{P,A}^{*2} - 1}{2 \ln d_{P,A}^*} \quad (44)$$

and the mean surface-equal particle diameter can be expressed as follows:

$$\bar{d}_{ob}^* = \sqrt{\frac{d_{P,A}^{*2} - 1}{2 \ln d_{P,A}^*}} \quad (45)$$

Analogously, the mean dimensionless particle volume is obtained,

$$\bar{V}_P^* = \frac{d_{P,A}^{*3} - 1}{3 \ln d_{P,A}^*} \quad (46)$$

and the dimensionless mean volume-equal particle diameter:

$$\bar{d}_V^* = \sqrt[3]{\frac{d_{P,A}^{*3} - 1}{3 \ln d_{P,A}^*}} \quad (47)$$

For the mean dimensionless particle mass, it stands accordingly that:

$$\bar{m}_P^* = \frac{d_{P,A}^{*3} - 1}{3 \ln d_{P,A}^*} \quad (48)$$

The dimensionless overall particle surface in the fluidized bed is obtained using Eq. (49):

$$A_{P,tot}^* = \frac{A_{P,tot}}{A_0} = \frac{9 m_{bed}}{d_{P,0}^3 \rho_P} \left( \frac{d_{P,A}^{*2} - 1}{d_{P,0}^2} \right) \frac{1}{\pi d_{P,0}^2} \quad (49)$$

And after simplifications we obtain:

$$A_{P,tot}^* = \frac{9 m_{bed}}{\pi d_{P,0}^3 \rho_P} \left( \frac{d_{P,A}^{*2} - 1}{d_{P,A}^{*3} - 1} \right) \quad (50)$$

If the dimensionless diameter ratio  $d_{P,A}^*$  in Eq. (36) is introduced, then the feeding rate in a dimensionless form is,

$$\dot{m}_{P,0}^* = \frac{\dot{m}_{P,0}}{R_m m_{bed}} = \frac{1}{1 - \left(\frac{d_{P,A}^*}{d_{P,0}}\right)^3} = \frac{1}{1 - (d_{P,A}^*)^3} \quad (51)$$

Using the same simplifications it may be assumed that  $d_{P,A}^* \approx 0$  and thusly the dimensionless feeding rate can in this case be written

$$\dot{m}_{P,0}^* = 1 \quad (52)$$

### 3 Testing Method for the Determination of the Attrition Coefficient

In order to determine the mass-related attrition coefficient, a pilot plant with a fluidized bed diameter of 150 mm was used. Fig. 2 presents a scheme of this plant. Fig. 3 shows the granulate that was used within the framework of these experiments. Lime milk was coated on mustard grains, in order to approach sphere-shaped particles, in other words the particles consist of a core (mustard grain) and a coat (lime). The experiment was carried out under the parameters shown in Tab.1.

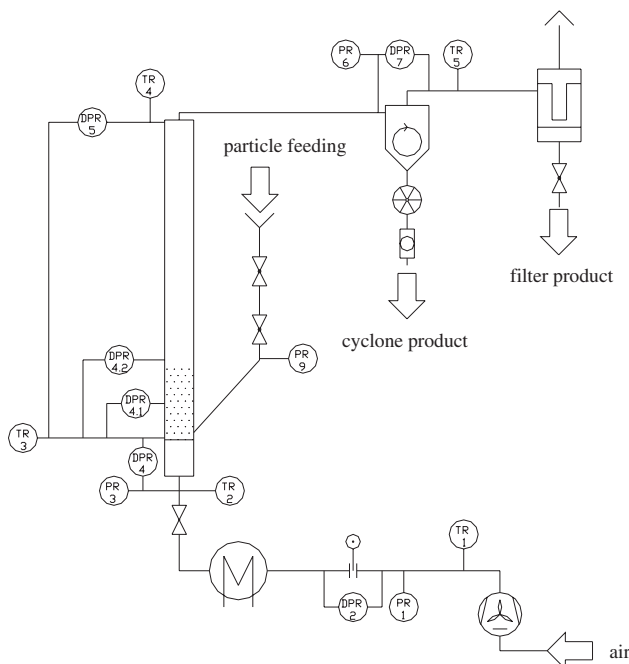


Figure 2. Scheme of the plant at stationary operation.

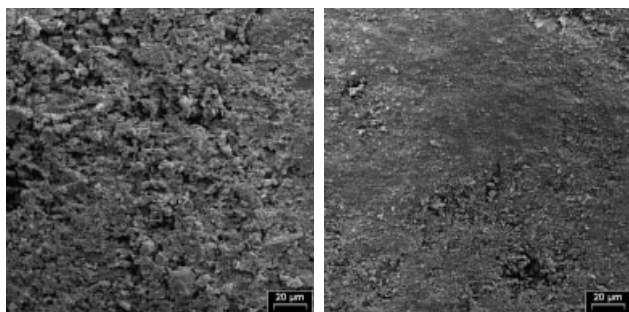


Figure 3. Scanning electron-microscope photos of the granulate (left: before the strain, right: after the strain).

Table 1. Experiment parameters for the lime-coated mustard grains.

Initial bed mass	[kg]	2.5
Fluidization gas		air
Gas flow rate	[kg/h]	343.4
Gas temperature	[°C]	25 °C
Gas volume flow in the fluidized bed	[m <sup>3</sup> /h]	286.13
Gas velocity in the fluidized bed	[m/s]	4.5
Particle density	[kg/m <sup>3</sup> ]	1450
Gas density	[kg/m <sup>3</sup> ]	1.2
Stress time	[h]	40

### 3.1 Product from Fluidized Bed Coating

The particle size distribution for the mustard grains of the initial filling (hold-up), as well as for the coated mustard grains (product), was measured using a light-optical device (EKGM from Schwarz Co.). The apparent density of the hold-up mustard grains is 1180 kg/m<sup>3</sup> and the apparent density of the product is 1450 kg/m<sup>3</sup>. In order to keep the product particle size distribution as narrow as possible, the exiting material was screened in the area between 2.8 mm and 3.15 mm. The sauter diameter, estimated at  $d_s = 2883 \mu\text{m}$ , was set as the basis of the pneumatics of the fluidized bed:

$$Ar = \frac{g \cdot d_s^3 \cdot (\rho_p - \rho_{fluid})}{v_{fluid}^2 \cdot \rho_{fluid}} = 1222040 \quad (53)$$

$$Re = \frac{w_{fluid} \cdot d_s}{v_{fluid}} = 865 \quad (54)$$

$$\varepsilon = \left( \frac{18 \cdot Re + 0,36 \cdot Re^2}{Ar} \right)^{0,21} = 0,74. \quad (55)$$

The existence area is defined by the minimal fluidization velocity and the discharging velocity, respectively  $w_{mf} = 0.89 \text{ m/s}$ ,  $w_{dis} = 9.2 \text{ m/s}$ . The product is fluidized and under the aforementioned conditions the following data is measured at hourly intervals: arising product in the cyclone, arising product in the dust filter, and bed mass.

For the measurements, the experiment was interrupted and the bed mass was removed from the apparatus by turning down the air distribution plate, and then weighed and introduced back into the apparatus. A product loss was noticed, due to dust-like product which had settled down in the peripheral plant components (pipes, cyclone), or product that came through the filter. This loss is 100 % attributed to the attrition, because it had to be removed from the fluidized bed. As a result, the difference between the initially fed product (2.5 kg), and the product measured in running time intervals is assumed to be attrition. The results of these measurements are displayed in Fig. 4.

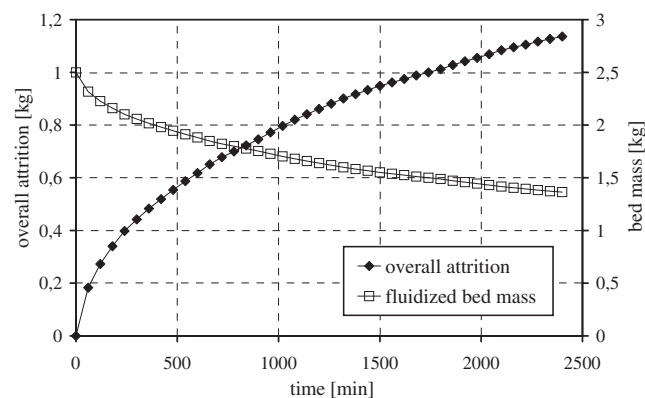


Figure 4. Attrition and bed mass as a function of time.

In certain time intervals the particle size distribution of the removed fluidized bed was measured using the EKGM device. The particle size distributions of each measurement are shown in Fig. 5 in their relation to fluidization time, while the other parameters are summarized in Tab. 2.

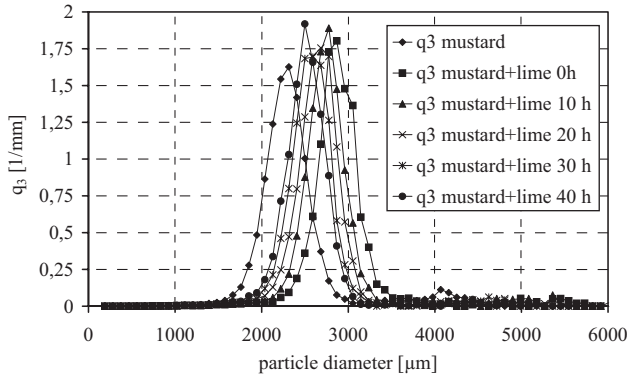


Figure 5. Development of the mass density distribution of the product.

Table 2. Fluidized bed parameters in dependence on fluidization time.

<i>t</i> [h]	$n_{P,tot}$ [-]	$m_{bed}$ [kg]	$A_{P,tot}$ [m <sup>2</sup> ]	$V_{P,tot}$ [m <sup>3</sup> ]	$d_v$ [μm]	$d_A$ [μm]	$d_s$ [μm]
0	158151	2.5	3.58	0.001724	2753	2690	2883
4	136324	2.102	3.08	0.0014496	2729	2685	2824
10	130891	1.882	2.83	0.0012979	2666	2623	2752
20	129925	1.639	2.56	0.0011303	2552	2506	2646
30	129510	1.488	2.41	0.001026	2474	2433	2556
40	127334	1.364	2.25	0.0009407	2416	2372	2507

### 3.2 Estimation of Attrition Coefficients

An attrition coefficient could be estimated using the acquired readings. The experimental values show clearly that according to Fig. 4 the abraded product mass increases with the increase in the duration of the experiment. But since the bed mass and the particle surface also continuously decrease, it is to be recommended that a specific value for the attrition coefficient be introduced. This may be achieved in two different ways; if it is supposed that the bed mass has the most decisive influence on the attrition, then the Werther model may be applied [8]. But if the decisive value for this process is the particle surface, then the attrition should be set in relation to the latter. In the following, the mass related attrition coefficient according to Werther will be further examined [8]. For the estimation of the attrition coefficients, the following data is available, measured data for the bed mass reduction as a function of time and measured data for the attrition.

The instantaneous mass-related attrition coefficient is estimated as follows using the measurements obtained from Fig. 4:

$$R_{m,i} = \frac{\Delta m_{Attrition,i}}{\Delta t_i \cdot m_{i-1}} \quad [\text{kg}/(\text{kg min})] \quad (56)$$

The experimental results for the instantaneous mass-related attrition coefficient are presented in Fig. 6.

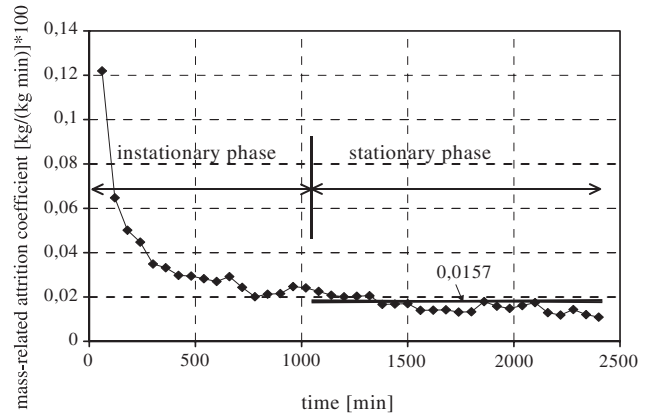


Figure 6. Attrition coefficient in dependence on time.

It is to be seen, that the attrition coefficient drops steadily up to a time of approximately 1000 min, to approach a near constant value of approximately  $R_m = 0.000157 \text{ kg}/(\text{kg min})$  which is maintained thereafter. This non-stationary equilibrium phase can be explained as follows; the rough areas on the particles' surfaces which were initially present, are abraded, and thus the particles' surface keeps becoming smoother. This theory is also supported by the scanning electron-microscope pictures of the product, Fig. 3.

### 4 Precalculation of the Particle Attrition Using a Constant Mass-Related Attrition Coefficient

The attrition coefficient, related to the bed mass was set as the basis of the model. Fig. 7 shows the diameter reduction as a function of time. The diameter at different times is calculated through Eq. (7), taking  $d_{P,0}$  as the discharge diameter at  $t = 1140 \text{ min}$  and  $R_m$  the mass-related attrition coefficient, since the instationary phase was factored out. The particle diameter calculated in this manner was compared to the volume-equal diameter, which is measured through the particle size distributions.

Using model equation (59), and through Eqs. (7) and (57), the bed mass can be expressed as follows:

$$m_P = \frac{\pi}{6} \rho_P d_P^3 \quad (57)$$

$$m_P = \frac{\pi}{6} \rho_P \left[ d_{P,0} \exp\left(-\frac{R_m}{3} t\right) \right]^3 \quad (58)$$

$$m_{bed} = n_{P,tot} m_P = n_{P,tot} \frac{\pi}{6} \rho_P \left[ d_{P,0} \exp\left(-\frac{R_m}{3} t\right) \right]^3 \quad (59)$$

Fig. 8 compares the dependence on time, of measured bed mass to the calculated bed mass from Eq (59).

Both Fig. 7 and Fig. 8 show a relatively good agreement between the values of the particle diameter and bed mass calculated through the model, and the respective measured values. As a criterion for the agreement, the error square sum  $Q$  was used:

$$Q = \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{d_p(\text{exp.}) - d_p(\text{theo.})}{d_p(\text{exp.})} \right)^2 + \left( \frac{m_{\text{bed}}(\text{exp.}) - m_{\text{bed}}(\text{theo.})}{m_{\text{bed}}(\text{exp.})} \right)^2 \right\}$$

$$Q = 0,000915 \quad (60)$$

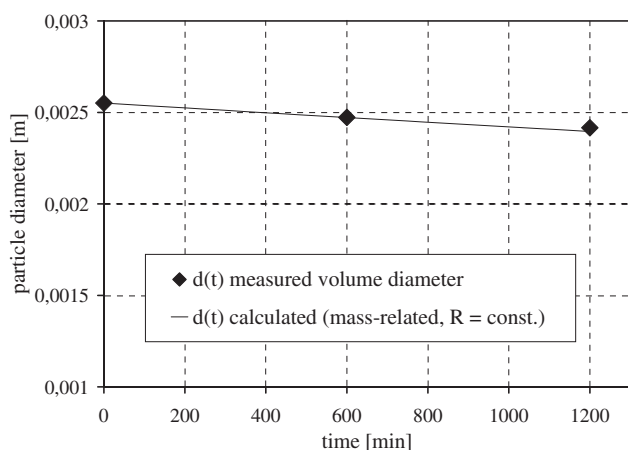


Figure 7. Attrition according to mass-related coefficients.

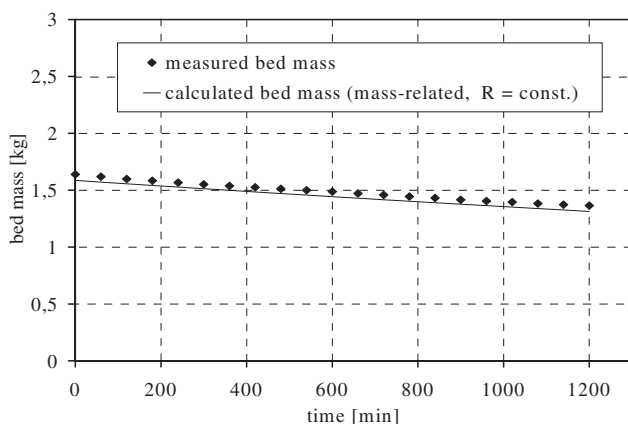


Figure 8. Comparison of the calculated and the measured bed mass.

## 5 Conclusion

Fluidized bed technology is used nowadays in numerous technical processes. The particles' decay behavior in the fluidized bed can decisively influence the economic viability

of the process and the process parameters. Especially critical is the question of attrition in processes, in which the bed material should stay intact for as long as possible, as for instance in fluidized bed reactors for heterogeneous catalytic reactions. The usage properties of the particles can change dramatically and for particle sizes which are too small may be unsuitable for the process in question. Therefore the study of the attrition phenomenon should prove fruitful.

In this paper an attrition coefficient was determined experimentally, using self-produced mustard-lime granulates, under process-oriented conditions. For the theoretical description, a mathematical model was presented, which serves the purpose of replacing the time-consuming experimental examinations. Equations were presented regarding the residence time and the mean values for the surface, the mass, and the volume of one particle, as well as the overall number, surface, mass, and volume of all particles in the fluidized bed, as well as the required to be feed particle mass flow.

A very good agreement between the calculated and measured values for the particle diameter and for the bed mass was noted, whereas under the experimental conditions hardly any attrition was noted and no particle rupture was observed and accounted for.

Received: November 6, 2001[F 004]

## Symbols used

$A_P$	[m <sup>2</sup> ]	particle surface
$\bar{A}_P$	[m <sup>2</sup> ]	mean particle surface
$Ar$	[-]	Archimedes number
$d$	[m]	particle diameter
$d_A$	[m]	surface-equal diameter
$d_S$	[m]	Sauter-diameter
$d_V$	[m]	volume-equal diameter
$\bar{d}_{ob}$	[m]	mean surface-equal diameter
$\bar{d}_V$	[m]	mean volume-equal diameter
$g$	[m/s <sup>2</sup> ]	gravity
$m$	[kg]	mass
$\dot{m}$	[kg/s]	mass flow
$\bar{m}$	[kg]	mean particle mass
$n_P$	[-]	particle number
$\dot{n}_P$	[s <sup>-1</sup> ]	particle number flow
$q_0$	[1/mm]	number density distribution
$q_3$	[1/mm]	mass or volume density distribution
$R_m$	[kg/(kg min)]	mass-related attrition coefficient
$Re$	[-]	Reynolds-number
$t$	[s]	time
$t_R$	[s]	residence time
$V_P$	[m <sup>3</sup> ]	particle volume
$\bar{V}$	[m <sup>3</sup> ]	mean particle volume
$w$	[m/s]	velocity
$W$	[m/s]	attrition velocity

*Greek symbols*

$\rho_P$	[kg/m <sup>3</sup> ]	particle density
$\rho_{fluid}$	[kg/m <sup>3</sup> ]	fluid density
$\nu_{fluid}$	[m <sup>2</sup> /s]	kinematic viscosity of the fluid
$\varepsilon$	[m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	porosity of the fluidized bed (void volume)

*Indices*

A	discharge point
bed	fluidized bed
fluid	fluid (air)
m	mass
ob	surface
P	particle
tot	total
V	volume
mf	minimal fluidization point
0	entry state

**References**

- [1] Knebel, T., Zur Populationsbilanz für die Wirbelschicht-Sprühgranulation, Interne Arbeitssitzung des GVC-Fachausschusses, "Trocknungstechnik", 25/26 March 1999, Weimar.
- [2] Heinrich, S.; Mörl, L., Modellierung und Untersuchung der Granulatverteilungsspektren bei der Wirbelschicht-Sprühgranulationstrocknung, *Chem. Ing. Tech.* 71 (1999) No.9, pp. 963–964.

- [3] Heinrich, S.; Mörl, L., Zeitlich veränderliche Partikelgrößenverteilung beim Granulieren, Coaten und Agglomerieren in Wirbelschichten, Interne Arbeitssitzung des GVC-Fachausschusses "Agglomerations- und Schüttguttechnik", 4 April 2000, Erfurt.
- [4] Heinrich, S.; Peglow, M.; Mörl, L., Unsteady and Steady State Particle Size Distributions in Batch and Continuous Fluidized Bed Granulation Systems, Proceedings of the 12th International Drying Symposium (IDS 2000), Noordwijkerhout, The Netherlands, 28–31 August 2000, Paper No. 212, pp. 1–10.
- [5] Heinrich, S., Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, VDI-Fortschrittbericht Nr. 675, Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2001, ISBN 3–18–367503-X.
- [6] Heinrich, S.; Peglow, M.; Ihlow, M.; Henneberg, M.; Mörl, L., Modellierung der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation: Analyse des Partikelwachstums und -abriebs unter Berücksichtigung verschiedener Fahrweisen, Interne Arbeitssitzung des GVC-Fachausschusses "Agglomerations- und Schüttguttechnik", 15/16 March 2001, Freiburg/Breisgau.
- [7] Xi, W., *Katalysatorabrieb in Wirbelschichtreaktoren*, TU Hamburg-Hamburg, PhD-Thesis 1993, Reihe Verfahrenstechnik, Verlag Shaker, Hamburg 1993.
- [8] Werther, J.; Reppenhagen, J., Catalyst Attrition in Fluidized Bed Systems, *AIChE J.* 45 (1999) pp. 2001–2010.
- [9] Benz, J., Entwicklung eines Testverfahrens zur Beurteilung der Abriebstabilität von Granulaten, GVC-Jahrestagung 1996, Dortmund.
- [10] Vogel, L.; Peukert, W., Zerkleinerungsverhalten verschiedener Kunststoffe unter Einzelkornbedingungen, Tagung des GVC-Fachausschusses, "Agglomeration und Schüttguttechnik", 4<sup>th</sup> April 2000, Erfurt.
- [11] Werther, J.; Xi, W., Jet Attrition of Catalyst Particles in Gas Fluidized Beds, *Powder Technol.* 76 (1993) pp. 39–46.
- [12] Bemrose, C.R.; Bridgewater, J., A Review of Attrition and Attrition Test Methods, *Powder Technol.* 49 (1987) pp. 97–126.
- [13] Wu, S.-Y.; Baeyens, J.; Chu, C.-Y., Effect of the Grid-Velocity on Attrition in Gas Fluidized Beds, *Can. J. of Chem. Eng.* 77 (1999) pp. 738–744.

*This paper was also published in German in Chem. Ing. Tech. 73 (2001) 9, pp. 1124–1131.*





# Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modelling

Stefan Heinrich\*, Mirko Peglow, Matthias Ihlow, Markus Henneberg, Lothar Mörl

*Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany*

## Abstract

A physics-based population balance model is constructed for continuous fluidized bed spray granulation with internal and external separations. A balance area around the granulator and around the separator is described, including all input and output particle and mass flows. A simplified growth and attrition model is developed for the diameter change of the particles in the granulator. The population balances facilitate the calculation of the particle size distributions changing over time in the fluidized bed and in the product flow. It is demonstrated that an unsteady start-up phase occurred in every case, which possibly leads to instability (oscillating behaviour). This may be regulated by controlling the overall nuclei balance.

© 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Modelling; Population balance; Granulation; Dynamic simulation; Fluidization; Fluidized bed

## 1. Introduction

The fluidized bed spray granulation has prevailed as a continuous thermal treatment method for granular solid matter due to its high mass and heat transfer ratios, as well as due to the coupling of the wetting, drying, particle enlarging, shaping, homogenization and separation processes. Products that are initially fluid, as solid matter solutions, suspensions, or melts are transformed into free-floating, low-dust, easily dosable granular solid matter.

The fluid is sprayed onto the solid particles in the fluidized bed by an injection nozzle in the form of drops. A part of the drops is deposited on the particles and is distributed through spreading. The intensive heat and mass transfer, along with the surrounding gas stream, results in a rapid hardness increase of the fluid film through drying, if the initial product is a solution or a molten mass, or through cooling, if the sprayed upon product is melted. The solvent evaporates in the hot, unsaturated fluidization gas, and the remaining solid particles grow bigger through multiple spraying, spreading and hardening, having an onionwise effect on the particle surface (Uhlemann, 1990; Uhlemann & Mörl, 2000)

(Fig. 1). The particle consists therefore of a nucleus and a shell, is compact and also round. In this context this phenomenon is known as granulation or layering. The nucleus consists of nucleus material that is either introduced to the process from outside (external nuclei) or is formed within the process (internal nuclei formation). In the case of incomplete drying or too high moistening, it is possible that the granulates build fluid or particle bridges and form agglomerates.

The continuous granulation process presents, in contrast to the batch operation, the advantage to operate the plant under stationary condition at high flow rates. The fluid product can be sprayed into the fluidized bed from the bottom, from the side, or from the top. Due to the fact that the drops must be very fine, a two-component injection is used. The gas is dosed, tempered, and, should the occasion arise, set in its moisture. Different apparatus constructions and process variants exist depending on the continuous nuclei feeding system. In the following it will be differentiated according to the type of discharge of the product granulates.

### 1.1. External separation

Fig. 2 demonstrates the process of fluidized bed spray granulation in which the nuclei production is achieved

\* Corresponding author. Tel.: +49-0391-67-12573; fax: +49-0391-67-12129.

E-mail address: stefan.heinrich@vst.uni-magdeburg.de (S. Heinrich).

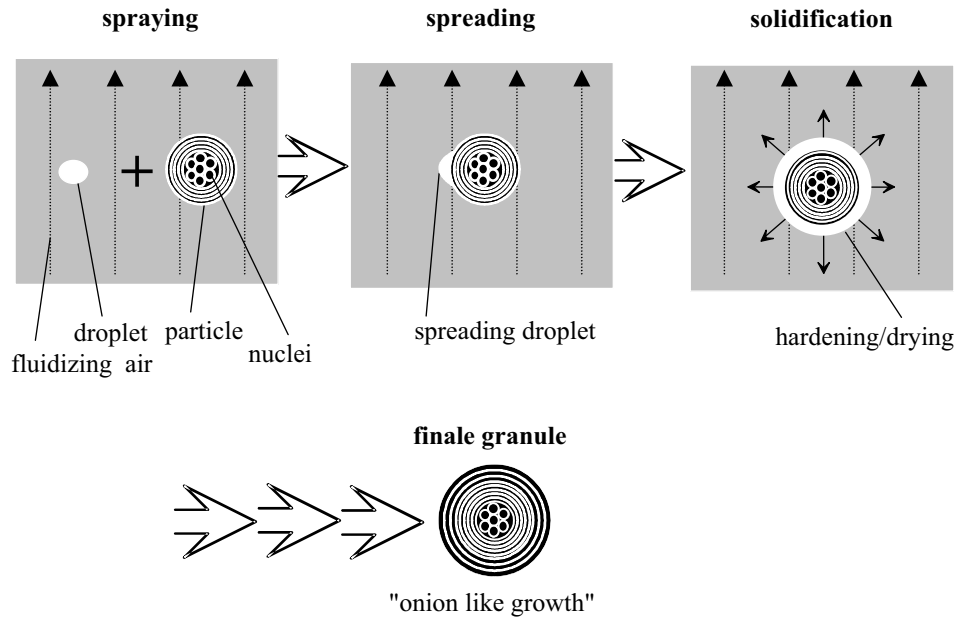


Fig. 1. Particle growth by layering as the principle of fluidized bed spray granulation.

through aimed milling. The bed mass is controlled by the number of revolutions of a cellular wheel sluice as the discharge apparatus. The cellular wheel sluice is topped by a sieve that divides the discharged product into oversize, accepted product and undersize. The oversize is milled and introduced back into the granulator with the undersize. Since the over- and undersize cannot be directly treated, the only treatment method available is the milling of part of the product. Till now the division of the accepted particle flow (product) and the grinding has been only experimentally observed. It is controlled by the number of revolutions of the cellular wheel sluice as a measure for the coarseness of the bed particles. Apart from the milling outside the granulator, there are also concepts concerning the disintegration process succeeding inside the granulator. Furthermore, a version was developed in which only overspray is used, alongside attrition on the particle surfaces, for the internal nuclei production. For the separation of the swept along matter in the exhaust air different variations have been introduced, distinguished according to the settling process used, for instance cyclone or filter, but also according to the separation location, inside or outside the granulator. A goal is the integration of the filter inside the granulator, because space is saved and interference prone transports are prevented.

### 1.2. Internal separation

Fig. 3 presents the external nuclei feeding. The fluid is introduced into the bed from the top through a two-component nozzle. The gas distributor is more perforated at the perimeter than at the centre. The mixing movement suggested in the

scheme is generated in this manner. In the centre of the gas distributor there is a discharge pipe or a multi-canal zig/zag sifter, through which the classified (separated) product is discharged. The separation succeeds due to the particles' different settling speeds in a gas stream, where only the coarser particles are removed from the bed. All fluctuations in the removed granulate amount have an effect on the fluidized bed content. The classifying (separating) air is regulated in order to keep the fluidized bed mass constant. Otherwise, if the bed content would rise, the granulates would become too small. Then the growth would be favoured and the nuclei feeding (as well as internal nuclei formation) would be throttled. As a result, by using this method limitlessly large particles may be produced (Mörl, 1981). The accepted product is swept along by the exhaust air and fed back as nucleus.

Characteristic for the stationary operation point of the continuous process is, alongside constant mass flows, also a constant granulate spectrum. For the formation of this constant granulate spectrum it is essential, starting with the injection of the suspension into the fluidized bed, to have nuclei of a certain amount and size. The stationary condition is achieved only once the granulates of the initial filling (hold-up) have been removed.

### 1.3. Problem definition

No literature is available for the calculation of the complex operation conditions of the continuous process with regard to the time-dependent particle size distribution. Only Knebel, Schäfer, Schönherr, and Kinder (2001) approached this subject, but only for the external separation under

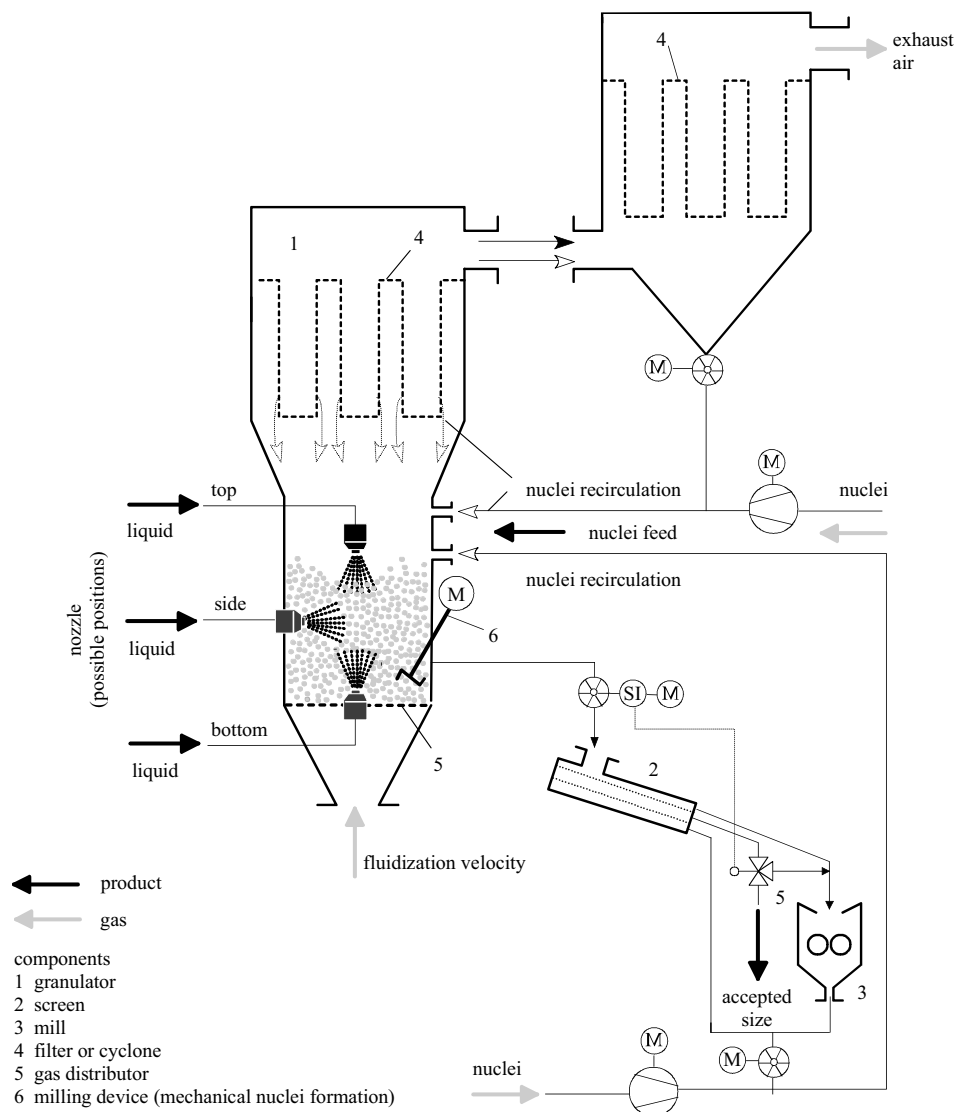


Fig. 2. Continuous process with external separation (external nuclei formation).

stationary conditions. In practice, this is the process in which primarily a time-dependent oscillatory particle size and particle amount behaviour is observed. Mörl and Künne (1982) present analytical calculation possibilities to assess the instationary operation. They assume that all granulates and fed nuclei are monodisperse and that the particle withdrawal is accomplished with a 100% probability through a separating discharge tube (internal separation), as soon as they reach breaking-through time. The internal nuclei formation is therefore disregarded.

In this study, a simplified population model for both operations of the continuous fluidized bed spray granulation is developed and numerically solved. With the help of this model it should be possible to calculate the time variable particle size distributions in the fluidized bed, as well as the product mass flow for the continuous operation with internal and external separations, with regard to number,

surface, mass and volume. The aim is the calculation of the granulometric boundary conditions, in order, on the one hand, to reach the stable stationary operation and to overcome the instationary start-up phase, which may last up to a few hours and, on the other hand, to reach a desired diameter distribution of the granulates.

## 2. Model development

### 2.1. State of the art

The use of population balances for the description of particle size distributions in growth processes is already known not only for crystallization (Randolph & Larson, 1988) and aerosol production (Landgrebe & Pratsinis, 1989), but also for transport processes, chemical reactions and disperse

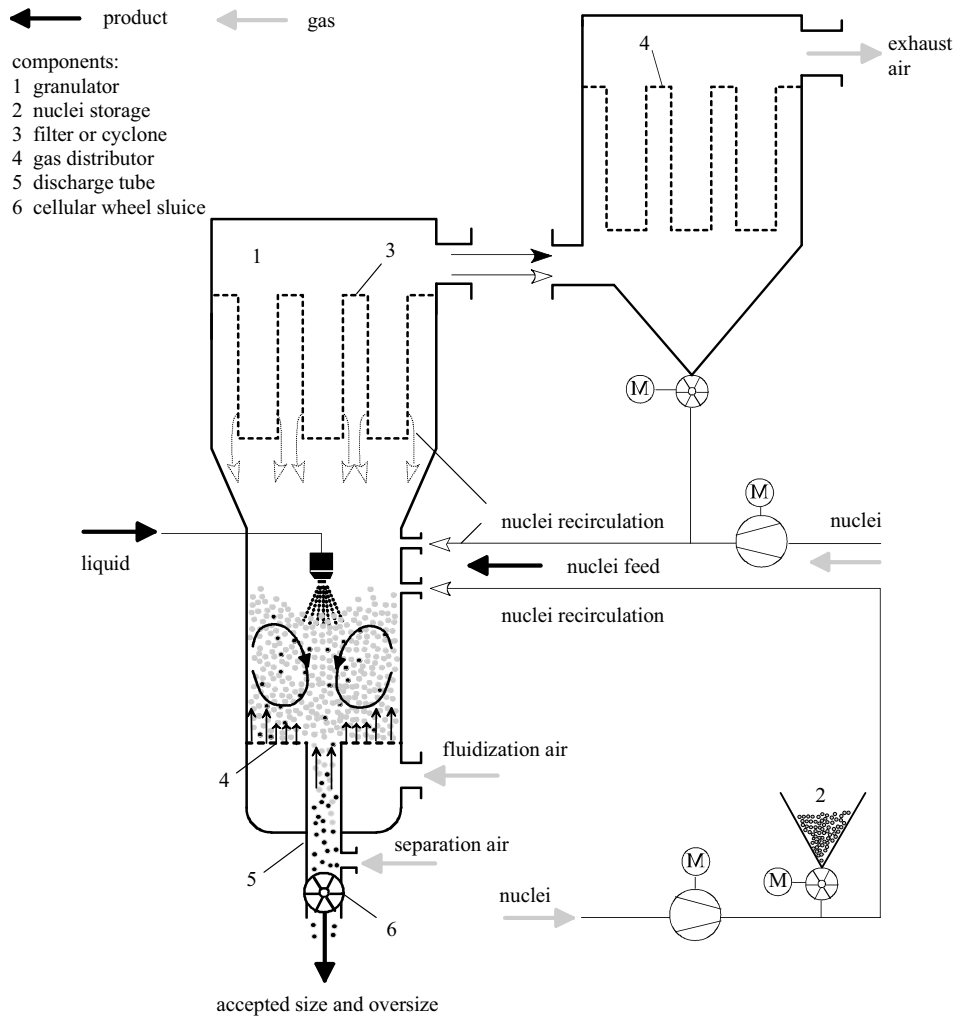


Fig. 3. Continuous process with internal separation (nuclei feeding from outside).

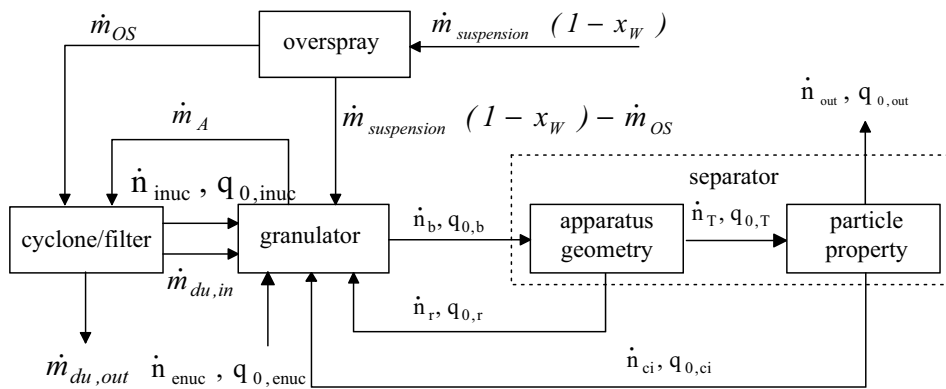


Fig. 4. Balance scheme of fluidized bed spray granulation with continuous and dispersed phase.

phase systems (fluid–fluid dispersions). An overview is given by Ramkrishna (1985, 2000).

The first mathematical population balance formations for discontinuous granulation and agglomeration were developed by Kapur and Fuerstenau (1969), Sastry and

Fuerstenau (1970), Kapur (1972) and Ouchiyama and Tanaka (1975). There are also a number of studies for the population balancing and the calculation of the particle size distribution, that can also be applied for granulation, coating, and agglomeration in fluidized beds (Hounslow,

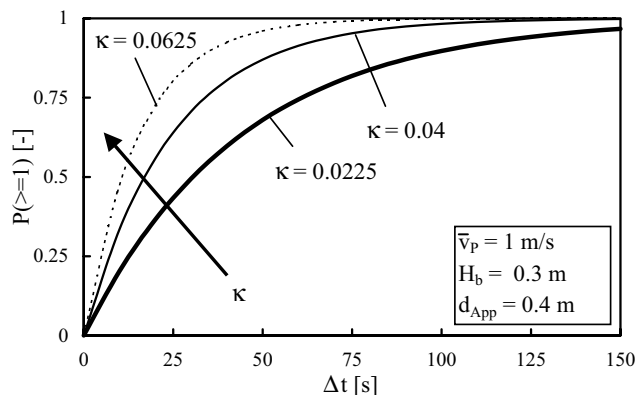


Fig. 5. Collision probability on the discharge tube for different aperture ratios  $\kappa$  for constant apparatus geometries and particle circulation velocities

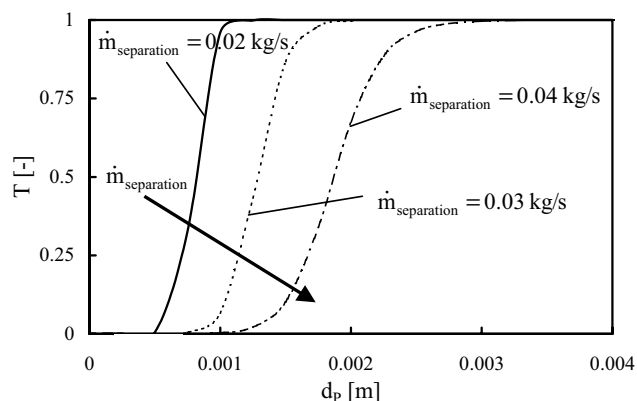


Fig. 6. Separation functions for a discharge tube with  $L_{\text{tube}} = 1$  m,  $d_{\text{tube}} = 0.075$  m and  $k_t = 1$ .

Ryall, & Marshall, 1988; Hounslow, 1990; Ennis, Li, Tardos, & Pfeffer, 1990; Ennis, Tardos, & Pfeffer, 1991; Litster, Smit, & Hounslow, 1995; Adetayo, Litster, Pratsinis, & Ennis, 1995; Iveson, Litster, & Ennis, 1996; Kumar & Ramkrishna, 1996a, b, 1997; Adetayo & Ennis, 1997; Nicmanis & Hounslow, 1998; Turton, Tardos, & Ennis, 1999; Saleh, Steinmetz, & Hemati, 2001; Liu & Cameron, 2001; Hemati, Cherif, Saleh, & Pont, 2001; Iveson, 2001; Iveson, Litster, Hapgood, & Ennis, 2001a), whereas for the most part the sectional mid-point approximation of Hounslow can be applied. The transfer of the sectional range is discussed by Simons (1996). An overview of various empirical or semi-empirical kinetic coefficients is given by Cryer (1999).

## 2.2. The balance model

For the modelling of the *disperse phase* population in the fluidized bed spray granulation, it is necessary to divide the fluidized bed into several balance areas. Fig. 4 shows the complete balance scheme in accordance with Mörl (Mörl,

Table 1  
Simulation parameters for the external separation (Simulations 1 and 2)

<i>Hold-up</i>		
$m_{b,0}$	100	kg
$\rho_P$	2000	kg/m <sup>3</sup>
$d_{b,0}$	1.5	mm
$\sigma_{b,0}$	0.2	mm
$R$	0.001	kg/(m <sup>2</sup> h)
<i>Liquid</i>		
$\dot{m}_s$	100	kg/h
$\rho_s = \rho_P$	2000	kg/m <sup>3</sup>
<i>Screen</i>		
$d_{\text{screen},o}$	2	mm
$d_{\text{screen},u}$	1.5	mm
$k_{s,o}$	30	—
$k_{s,u}$	20	—
<i>Mill</i>		
$d_m$	1.4 (Sim. 1)	mm
	1.1 (Sim. 2)	mm
$\sigma_m$	0.14	mm
<i>Dust</i>		
$d_{du}$	0.5	mm
$\sigma_{du}$	0.05	mm
$k_c$	1	—
$k_{du}$	0.5	—

Mittelstraß, & Sachse, 1978; Mörl, 1981; Mörl & Küenne, 1982). The central component of this model is the balance area around the granulator with the population balance. Another important component of the model is the separator. This balance area describes the different discharging processes, as for instance, the separation over an discharge tube, the external separation through a sieving device with ensuing grinding or also the discharge through the pneumatics. The balances regarding the separator are dealt with quasi-stationarily. In the balance areas overspray and cyclone merely the *continuous phase* of the solid particles is balanced.

For the modelling, we assume a 1D space with the particle diameter  $d_P$  as parameter. Further, we set the agglomeration and breakage source term to zero. With these assumptions and with Fig. 4 the population balance may be written as follows:

$$\frac{\partial n_{\text{tot}} q_{0,b}}{\partial t} = -\frac{\partial G_e n_{\text{tot}} q_{0,b}}{\partial d_P} + \dot{n}_{\text{in}} q_{0,\text{in}} - \dot{n}_{\text{out}} q_{0,\text{out}}, \quad (1)$$

where

- The term  $\partial n_{\text{tot}} q_{0,b} / \partial t$  describes the change of particle number density over time,
- The expression  $-\partial G_e n_{\text{tot}} q_{0,b} / \partial d_P$  describes the convective particle flux due to growth or attrition loss along the internal coordinate of the particle diameter.

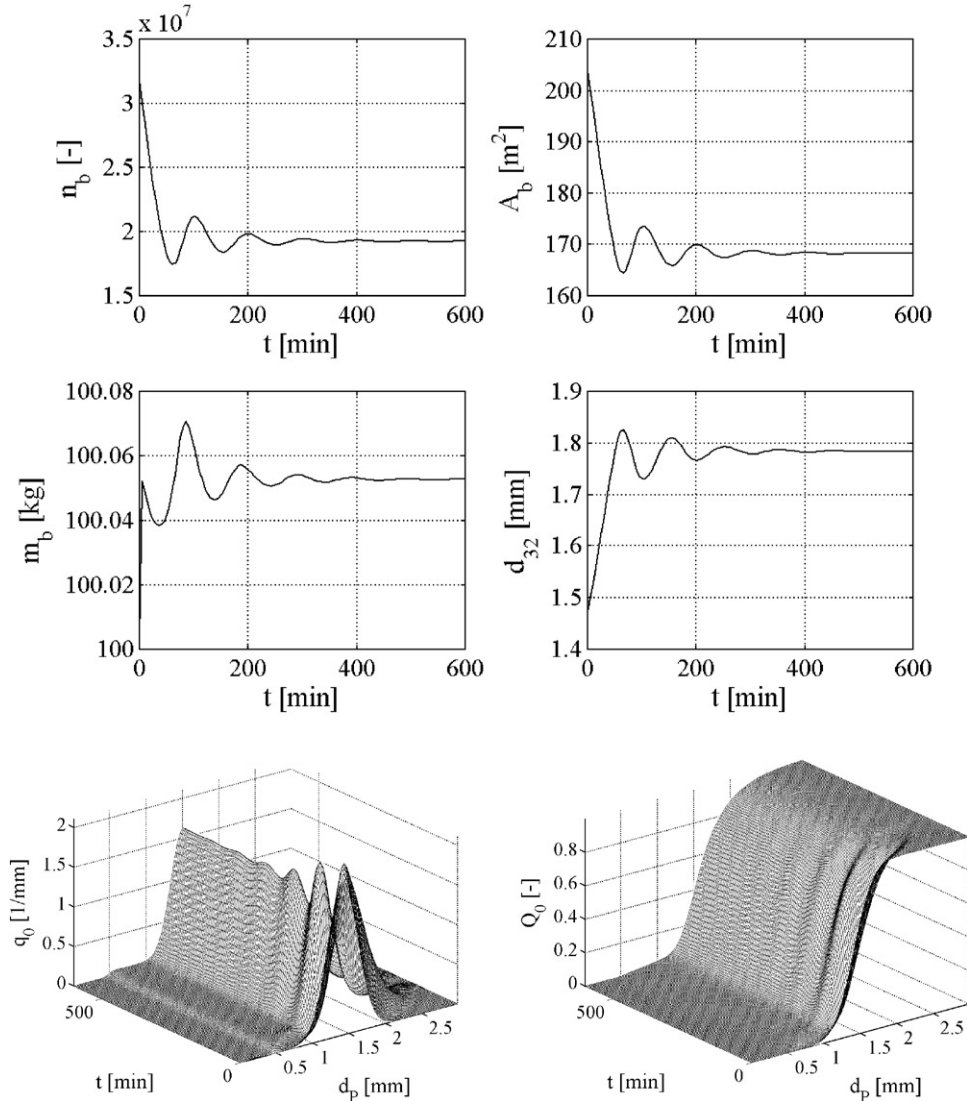


Fig. 7. Simulation 1: calculated bed parameters of a continuous process with external separation and coarse milling (parameters from Table 1).

- The term  $\dot{n}_{in}q_{0,in} - \dot{n}_{out}q_{0,out}$  describes the particle flux densities entering or leaving a differential element of length scale:
  - $\dot{n}_{enuc}q_{0,enuc}$ : external nuclei,
  - $\dot{n}_{inuc}q_{0,inuc}$ : internal nuclei formed by overspray and abrasion loss,
  - $\dot{n}_r q_{0,r}$ : particles, which do not reach the discharge device and are immediately returned,
  - $\dot{n}_{ci}q_{0,ci}$ : particles, which were not discharged by the discharge device and are again re-fed into the granulator,
  - $\dot{n}_b q_{0,b}$ : particles discharged from the granulator.

### 2.3. Growth and attrition of particles

In order to describe the process of particle growth by spraying in a solid solution, the following model

assumptions are made:

- All particles are of spherical shape.
- The liquid film thickness is independent of the particle diameter and consequently equally large for each particle diameter.
- The particles are completely wetted by the solid suspension sprayed in.

Applying these assumptions, the following ensues for the change of mass of a particle:

$$\frac{dm_P}{dt} = \frac{A_P}{A_{tot}} \dot{m}_e, \quad (2)$$

with  $A_P$  being the particle surface and  $\dot{m}_e$  the effective solid mass for the granulation process. The following ensues for



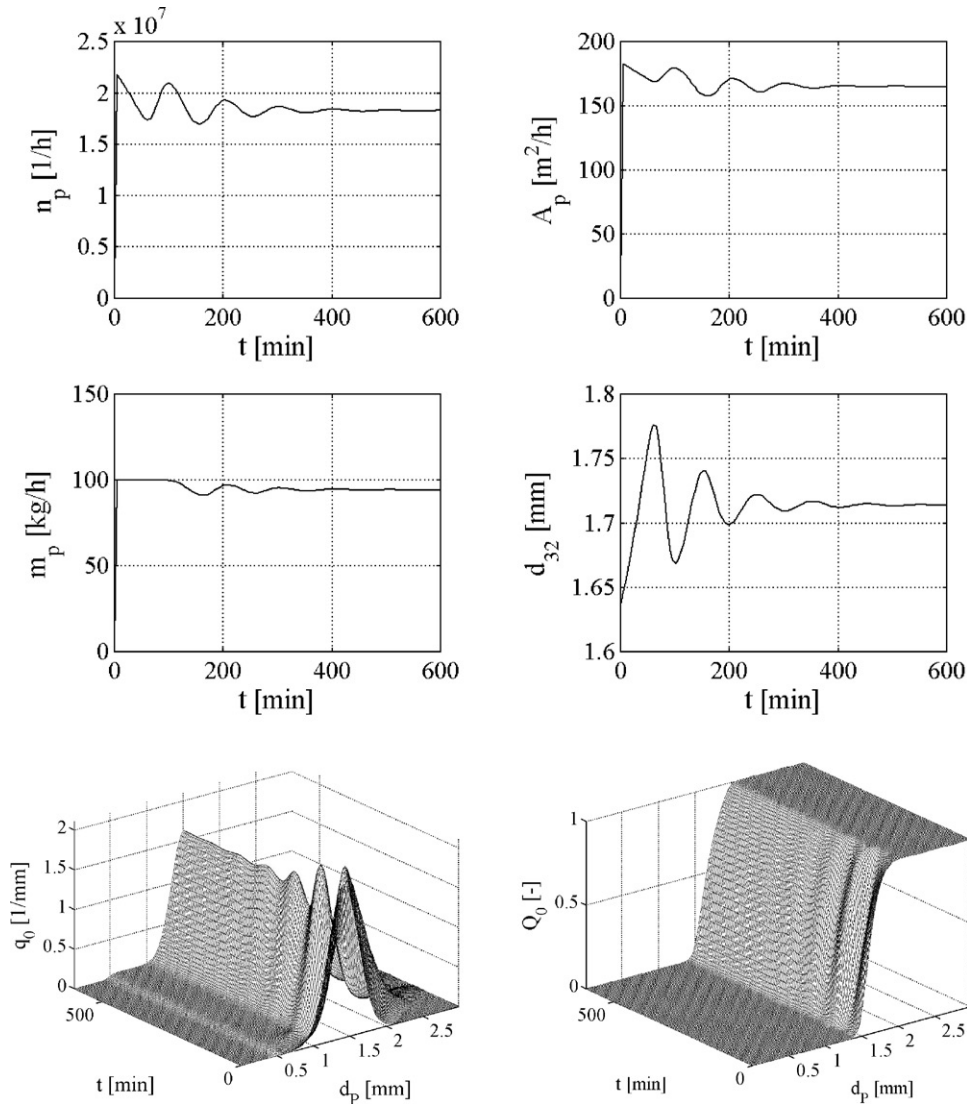


Fig. 8. Simulation 1: calculated product parameters of a continuous process with external separation and coarse milling (parameters from Table 1).

the growth rate  $G_G$  of a particle:

$$G_G = \frac{dd_P}{dt} = \frac{2\dot{m}_e}{\rho_P A_{tot}}. \quad (3)$$

With these assumptions the growth rate of the particles is constant over the whole particle spectrum. By introducing a surface-based attrition rate  $R$  [kg/(m<sup>2</sup> s)], the mass loss of a particle is given by

$$\frac{dm_P}{dt} = -RA_P. \quad (4)$$

The rate of the diameter change due to attrition may be expressed as

$$G_A = \frac{dd_P}{dt} = -\frac{2R}{\rho_P}. \quad (5)$$

Thus, the diameter change due to attrition, as well as the growing rate, is independent of the particle size, and the growth and attrition processes may be combined and

replaced by one growth rate. The effective velocity of the particles along the coordinate of the particle diameter is then given by

$$G_e = G_G + G_A = \frac{2\dot{m}_e}{\rho_P A_{tot}} - \frac{2R}{\rho_P}. \quad (6)$$

First of all we assume that the dust originating from attrition leaves the bed immediately. Depending on the process control the dust will be led back into the bed, where it will either be integrated as solid matter or form new nuclei as dust agglomerate. The coefficient  $k_c$  defines that part of the attrition dust which will be led back into the apparatus. Accordingly,  $(1 - k_c)$  determines the discharged fraction. The coefficient  $k_{du}$  accounts for the re-introduced dust, which contributes as solid matter to particle growth. Correspondingly,  $(1 - k_{du})$  determines the fraction of own nuclei. By this definition an additional mass flux for the total granulation solid follows:

$$\dot{m}_e = \dot{m}_{suspension}(1 - x_w) + k_c k_{du} A_{tot} R \quad (7)$$

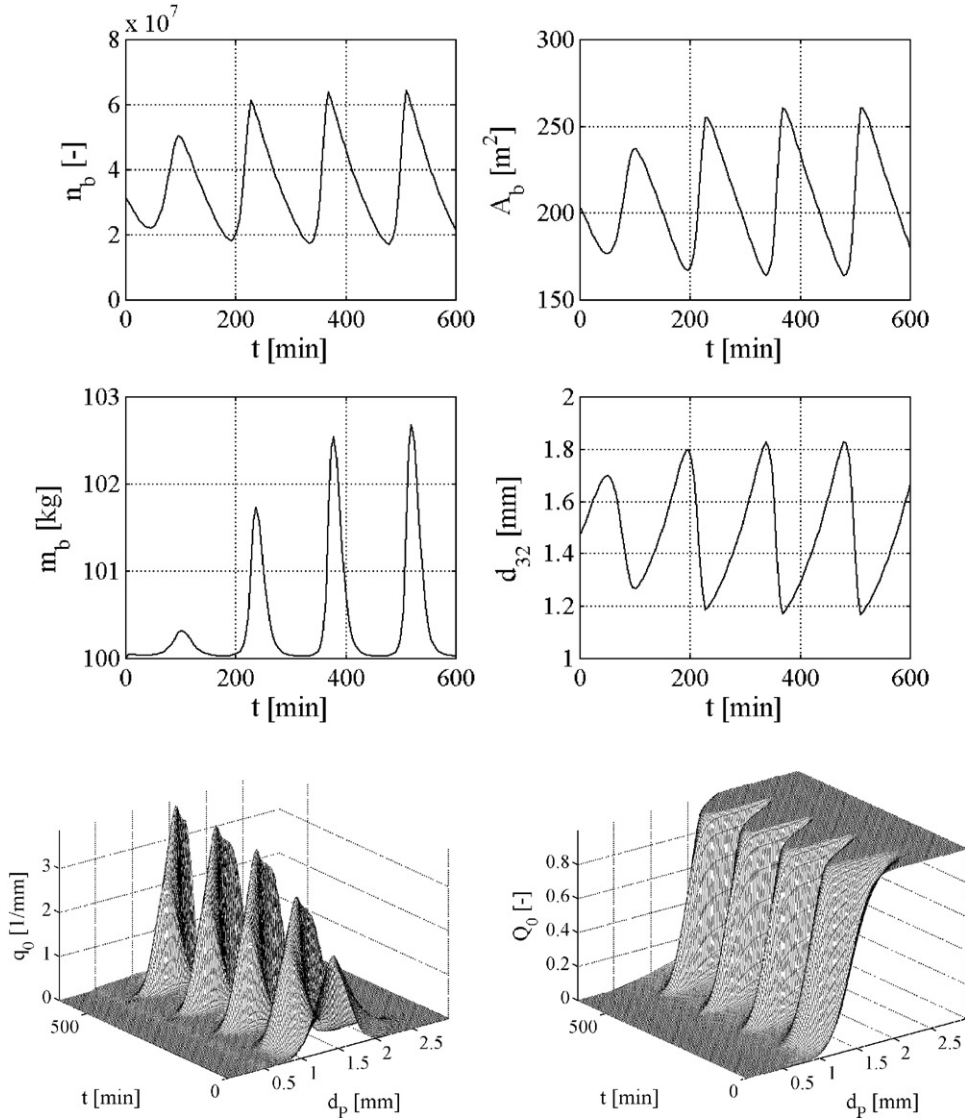


Fig. 9. Simulation 2: calculated bed parameters of a continuous process with external separation and fine milling (parameters from Table 1).

with  $\dot{m}_{\text{suspension}}(1 - x_w) = \dot{m}_s$  as the introduced solid of the suspension. The effective rate of particle growth is expressed by

$$G_e = \frac{2}{\rho_P} \left( \frac{\dot{m}_{\text{suspension}}(1 - x_w)}{A_{\text{tot}}} + (k_c k_{\text{du}} - 1)R \right). \quad (8)$$

The nuclei mass originating from the apparatus is given by

$$\dot{m}_{\text{inuc}} = k_c(1 - k_{\text{du}})A_{\text{tot}}R \quad (9)$$

while the discharged dust flux is given by

$$\dot{m}_{\text{du,out}} = (1 - k_c)A_{\text{tot}}R. \quad (10)$$

#### 2.4. Internal and external nuclei

For continuous granulation, it is necessary to provide a permanent nuclei flux. Particles introduced from the

outside are called external nuclei. Nuclei evoked by attrition phenomena are referred to as internal nuclei. In contrast to most population balance equations, in which the nuclei are monodisperse, a particle distribution is considered. Therefore, a density distribution  $q_0$  and  $q_3$  is established with a Gaussian normal distribution with an average diameter  $d_P$  and a standard deviation  $\sigma$ .

With the definition of the nuclei mass flux in Eq. (9), the internal particle flux is given by

$$\dot{n}_{\text{inuc}}q_{0,\text{inuc}} = \frac{6k_c(1 - k_{\text{du}})A_{\text{tot}}Rq_{3,\text{inuc}}}{\rho_P d_P^3 \pi}. \quad (11)$$

The external nuclei flux for a given mass flow may be expressed by

$$\dot{n}_{\text{enuc}}q_{0,\text{enuc}} = \frac{6\dot{m}_{\text{enuc}}q_{3,\text{enuc}}}{\rho_P d_P^3 \pi}. \quad (12)$$



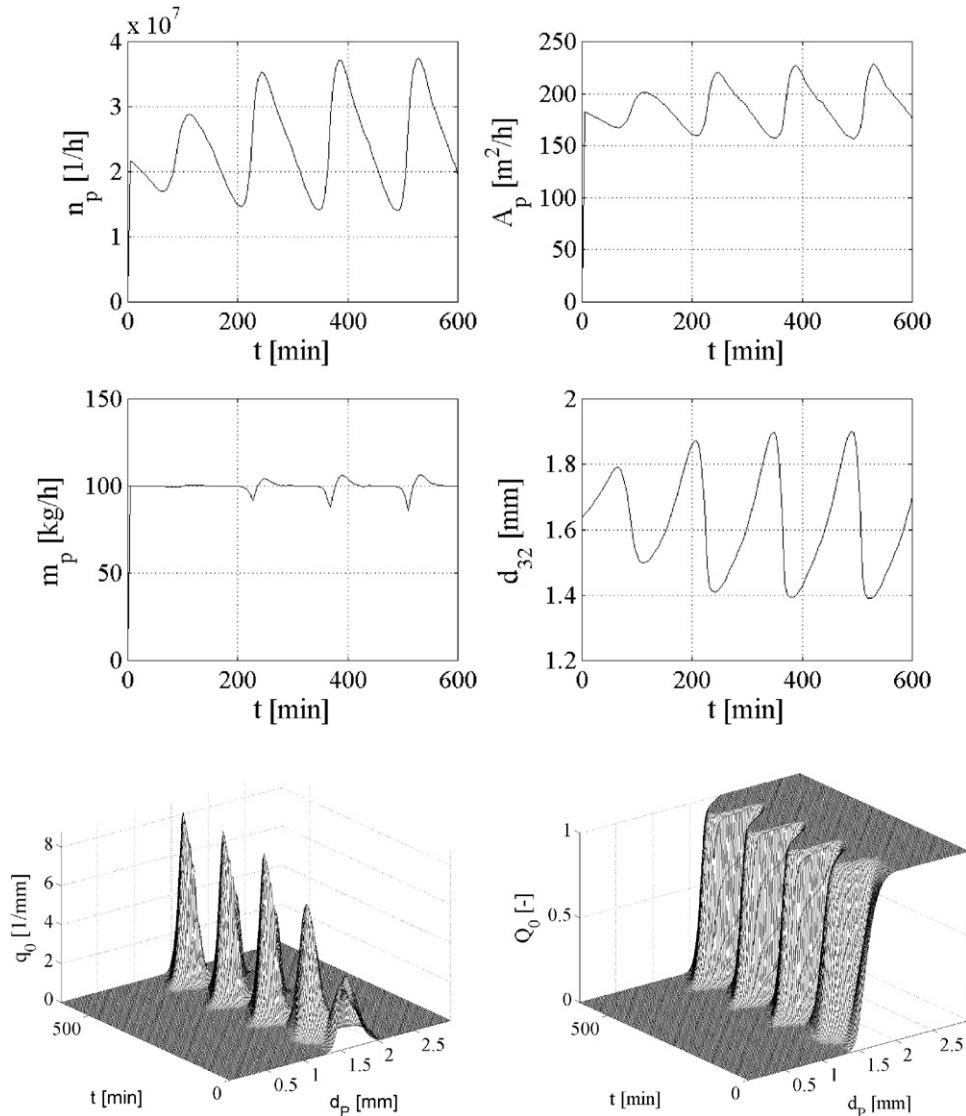


Fig. 10. Simulation 2: calculated product parameters of a continuous process with external separation and fine milling (parameters from Table 1).

### 2.5. External separation

Considering the ideal mixing condition, each particle's probability to be discharged is equal to its volume fraction. Because of a uniform solid density the volume fraction can be replaced by the mass fraction. In consequence, the mass density distribution of bed and discharged particles are identical:

$$q_{3,\text{out}} \dot{m}_{\text{out}} = q_{3,b} \dot{m}_{\text{out}} \quad (13)$$

From this mass density flux, the required particle flux  $\dot{n}_{\text{out}} q_{0,\text{out}}$  may be calculated. The discharged mass flux  $\dot{m}_{\text{out}}$  results from the difference between bed mass and hold-up mass obtaining a constant mass in the apparatus. During the subsequent screening, the discharged particle flow is divided into oversize, undersize and product. The classification is described by a discriminant function. To describe

the separation effect a modified function from Molerus and Hoffmann (1969) of the following type is applied for the screen:

$$T(d_p) = \frac{1}{1 + (d_{\text{screen}}/d_p)^2 \exp[k_S \{1 - (d_p/d_{\text{screen}})^2\}]} \quad (14)$$

The mesh size of the screen grate is specified by the diameter  $d_{\text{screen}}$  and the separation efficiency is described by parameters  $k_S$ .  $T$  denotes the probability that a particle remains on the screen, and consequently  $(1 - T)$  specifies the probability of the particle passing through the screen. If two screens are connected in a series, the discriminant function of the screen being denoted by  $T_1$  and  $T_2$ , three particle flows are generated. The first particle flow, which passes through the two screens and is returned unaltered into the fluidized bed

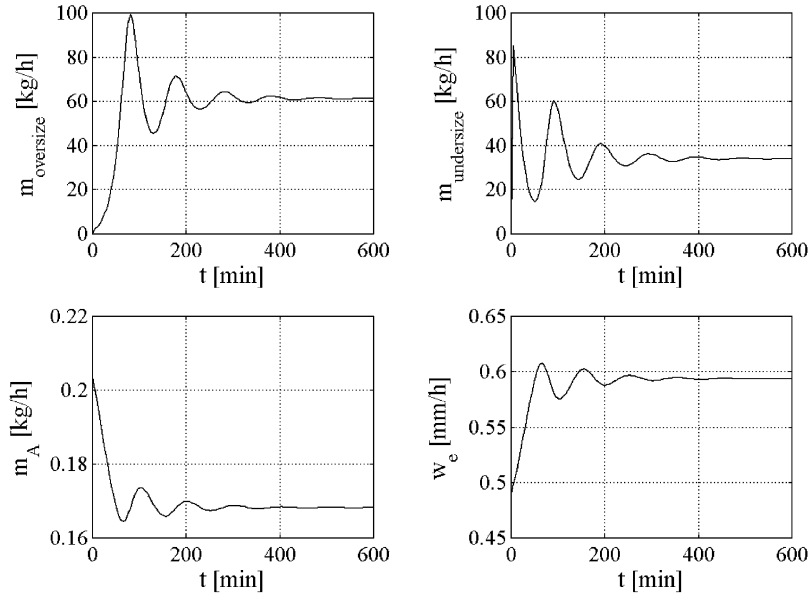


Fig. 11. Simulation 1: milling and classifying parameters (parameters from Table 1).

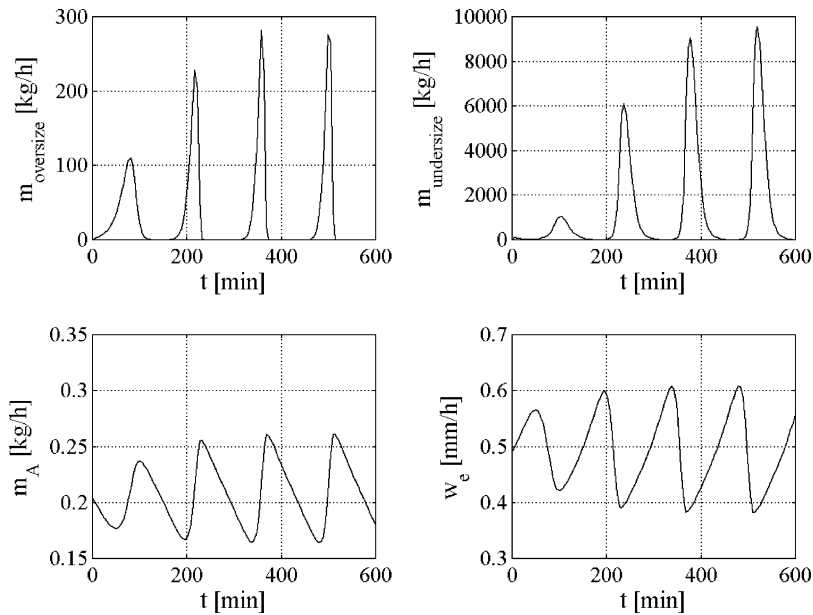


Fig. 12. Simulation 2: milling and classifying parameters (parameters from Table 1).

apparatus, is described by

$$\dot{n}_u q_{0,u} = (1 - T_1)(1 - T_2)\dot{n}_{out} q_{0,out}. \quad (15)$$

This particle flow is defined as screen undersize. The product flow consists of particles which pass the first screen, but remain on the second screen. The expression

$$\dot{n}_p q_{0,p} = (1 - T_1)T_2\dot{n}_{out} q_{0,out} \quad (16)$$

describes this flow. The third flow, the screen oversize, consists of those particles which remain on the first screen.

These particles are broken down by milling and subsequently fed into the apparatus with the screen undersize. This flow is given by

$$\dot{n}_o q_{0,o} = T_1\dot{n}_{out} q_{0,out}. \quad (17)$$

Since no model was established for the milling and since the bed spectrum produced by the mill  $q_{3,m}$  constitutes an input variable of the model, it is sufficient to ascertain the mass of the screen oversize  $\dot{m}_o$  by integration of the  $q_{0,o}$  over the particle diameter to calculate the quantity of milled

Table 2  
Simulation parameters for the internal separation (Simulations 3 and 4)

<i>Hold-up</i>		
$m_{b,0}$	20	kg
$\rho_P$	2000	kg/m <sup>3</sup>
$d_{b,0}$	1.5	mm
$\sigma_{b,0}$	0.2	mm
$R$	0	kg/(m <sup>2</sup> h)
<i>Liquid</i>		
$\dot{m}_s$	10	kg/h
$\rho_s = \rho_P$	2000	kg/m <sup>3</sup>
<i>Fluidization air</i>		
$\dot{m}_{OP}$	774	kg/h
$\vartheta_{air}$	100	°C
<i>External nuclei</i>		
$\dot{m}_{enuc}$	1	kg/h
$\rho_{enuc} = \rho_P$	2000	kg/m <sup>3</sup>
$d_{enuc}$	1.5 (Sim. 3)	mm
	1.0 (Sim. 4)	mm
$\sigma_{enuc}$	0.2	mm
<i>Discharge tube</i>		
$L_{tube}$	1	m
$d_{tube}$	0.075	m
$k_f$	1	—

particles:

$$\dot{n}_m q_{0,m} = \frac{6\dot{m}_o q_{3,m}}{\rho_P d_p^3 \pi}. \quad (18)$$

## 2.6. Internal separation

Internal separation is achieved through separation of the particles in a discharge tube according to their settling speed. The particles are brought into a separating air stream at a tube at the bottom of the fluidized bed. The particle discharge through this mechanism is described by the collision probability. When a particle is situated in a stream flow, its weight, resistance force, and lifting force form a balance. The force resulting from this balance moves the particle with a stationary settling speed into the stream. To different particle diameters correspond different speeds. This causes a screening effect, which is described by the discharge probability.

### 2.6.1. Collision probability

The probability of at least one collision of a particle with the discharge tube during observation time  $\Delta t$  is given by the following equation:

$$P(\geq 1) = 1 - (1 - \kappa)^{\Delta t/t_{ci}}, \quad (19)$$

where  $\kappa$  is the aperture ratio, given by the discharge tube diameter divided by the apparatus diameter:

$$\kappa = \frac{A_{tube}}{A_{App}}. \quad (20)$$

Being given the apparatus diameter and the fluidized bed height, and for an average particle velocity  $\bar{v}_P$ , the particle circulation time may be assessed (Mörl, 1981):

$$t_{ci} = \frac{2H_b + d_{App}}{\bar{v}_P}, \quad (21)$$

where the average particle velocity is calculated through the difference between the chosen operating velocity and the fluidization velocity:

$$\bar{v}_P = v_{OP} - v_{mf}, \quad (22)$$

this calculation is based on the sauter diameter of the bed. The fluidization velocity is given by

$$v_{mf} = \frac{Re_{mf}}{d_{32} v_{air}} \quad (23)$$

with the Reynolds number for the fluidization point (Gorosko, Rozenbaum, & Todes, 1958)

$$Re_{mf} = \frac{Ar}{1400 + 5.22\sqrt{Ar}}. \quad (24)$$

The operating velocity is given by

$$v_{OP} = k_f v_{mf}, \quad (25)$$

where  $k_f$  is the fluidization number. The circulation time amounts to 1–2 s for a bed height of 1 m (Uhlemann, 1990). Fig. 5 presents the collision probability on the discharge tube for a fluidized bed with  $d_{App} = 0.4$  m,  $H_b = 0.3$  m and  $\bar{v}_P = 1$  m/s. The curve parameter is in this case the aperture ratio  $\kappa$ . The probability of a collision with the discharge tube increases with the increase of the observation period, as well as with the increase of the aperture ratio.

The particle flow colliding with the discharge tube can now be ascertained from this probability with  $\Delta t = 1$  s:

$$\dot{n}_T q_{0,T} = \dot{n}_b q_{0,b} [1 - (1 - \kappa)^{1/t_{ci}}]. \quad (26)$$

The particle flow remaining in the apparatus is therefore calculated from

$$\dot{n}_r q_{0,r} = \dot{n}_b q_{0,b} (1 - \kappa)^{1/t_{ci}}. \quad (27)$$

### 2.6.2. Discharge probability

In view of the different settling velocities, the process of the particle discharge out of the fluidized bed is specified in accordance with Molerus and Hoffmann (1969):

$$T(d_P) = \frac{1}{1 + (v_{separation}/v_{settling}(d_P)) \exp[-(v_{settling}(d_P) - v_{separation})L_{tube}/D_{ax}]}. \quad (28)$$

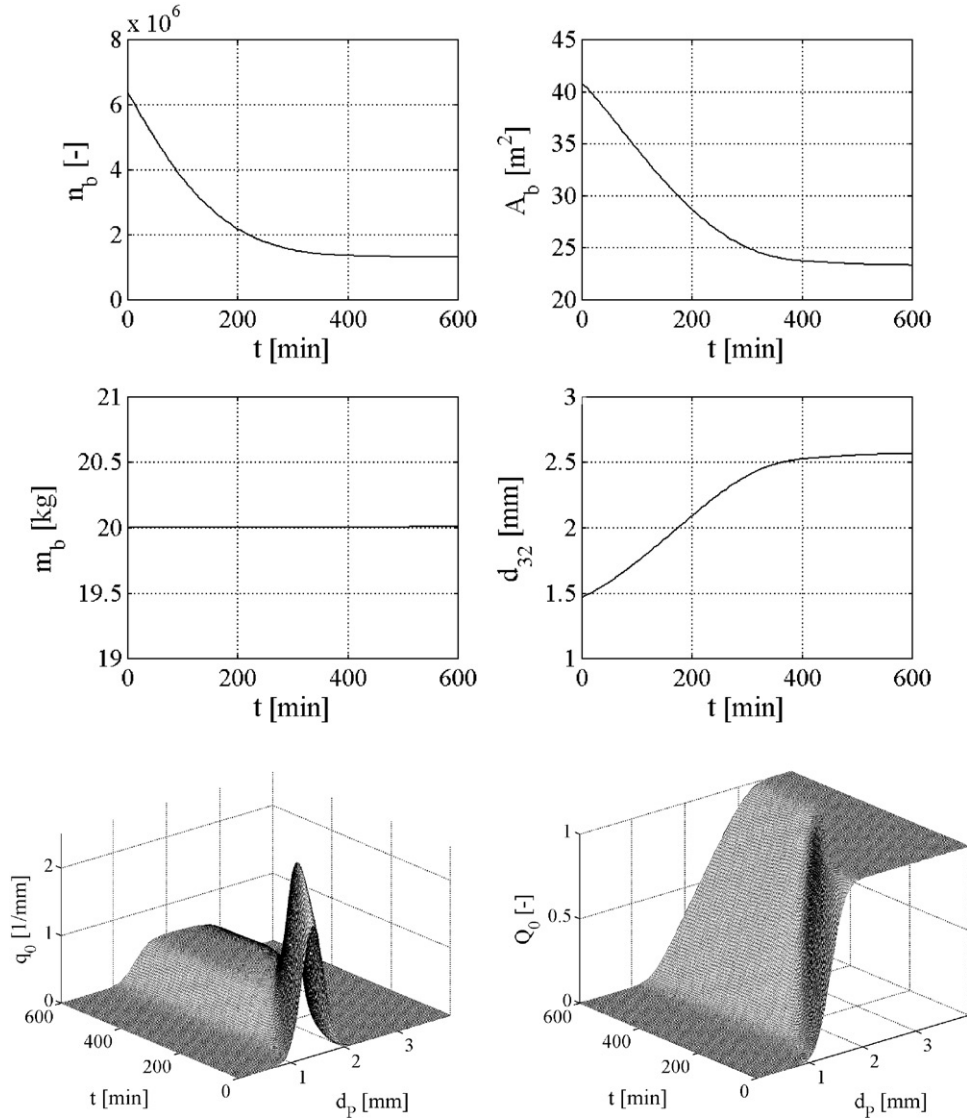


Fig. 13. Simulation 3: calculated bed parameters of a continuous process with internal separation and coarse external nuclei feed (parameters from Table 2).

The axial dispersion coefficient  $D_{ax}$  and the length of the discharge tube  $L_{tube}$  have an influence on the separation effect. The settling velocity of a particle is defined by

$$v_{\text{settling}} = \frac{Re_A}{d_p v_{\text{air}}}, \quad (29)$$

where the discharge Reynolds number according to Gorosko et al. (1958) is

$$Re = \frac{Ar}{18 + 0.61\sqrt{Ar}}. \quad (30)$$

By the use of Eq. (30) a settling velocity is calculated for each particle diameter. The axial dispersion coefficient is calculated by assuming that in the homogeneous turbulence field of the separation area, the turbulence diffusion coefficient of the unloaded fluid stream corresponds to the axial particle diffusion coefficient. The latter is expressed for various similarity relations with a turbulence constant  $k_t$  (Tomas

& Gröger, 2000):

$$D_{ax} = k_t v_{\text{separation}} d_{\text{tube}}. \quad (31)$$

This turbulence constant is an apparatus-specific value, that must be adjusted according to every special case.

For a separation process the model equation (28) is presented in Fig. 6. The separation functions for different discharge air mass flows are represented. An increasing discharge air velocity shifts the separation function to larger diameters. Analogous discharging devices may be modelled as multi-stage zig/zag sifter, for the separation behaviour of which approximation functions are available (Tomas & Gröger, 2000).

In order to calculate the discharged particle flow, the number of particles flowing to the screening room has to be multiplied by the corresponding discharge probability:

$$\dot{n}_{\text{out}} q_{0,\text{out}} = \dot{n}_T q_{0,T} T(d_P). \quad (32)$$

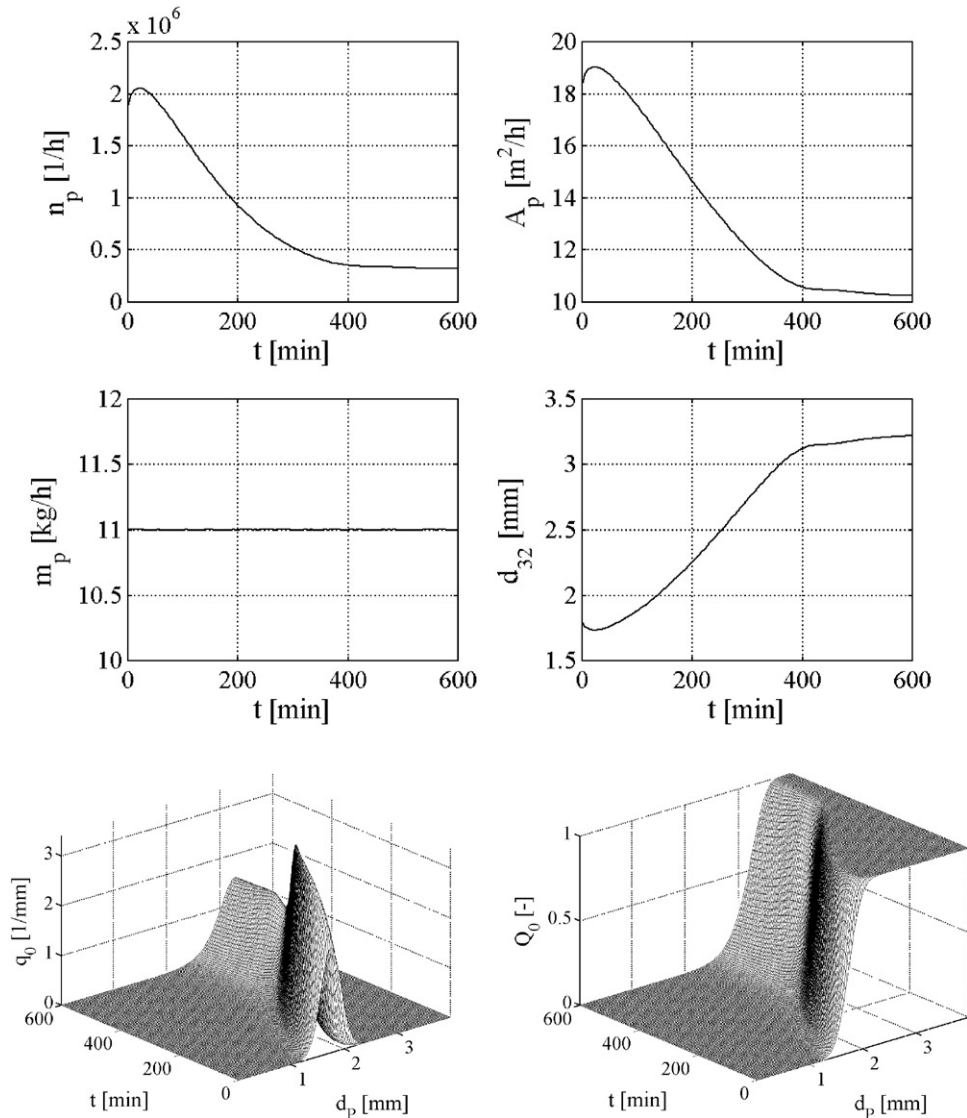


Fig. 14. Simulation 3: calculated product parameters of a continuous process with internal separation and coarse external nuclei feed (parameters from Table 2).

The particle flow flowing back from the discharge tube is given by

$$\dot{n}_{ci}q_{0,ci} = \dot{n}_T q_{0,T} [1 - T(d_p)]. \quad (33)$$

### 3. Numerical solution

The presented population balance model can be described with a set of partial differential equations and algebraic constraints. This equation system will be transformed into a differential-algebraic equation (DAE) system, which is solved with the aid of a variable order multi-step solver based on the numerical differentiation formulas (NDFs). The solver is a quasi-constant step size implementation of the NDFs in terms of backward differences (Shampine & Reichelt, 1997). The differential equations governing the

change of particle number over time along the diameter coordinate, combined with the nonlinear algebraic equations, will be transformed into a system of differential algebraic equations in the semi-explicit form

$$M\dot{x} = f(t, x, u), \quad (34)$$

$$y = g(t, x, u), \quad (35)$$

where  $M$  is a singular matrix. Zero entries on the diagonal of  $M$  identify algebraic equations and other elements differential equations. The elements of the state vector  $x$  give the number of particles along the diameter coordinate. The vector  $u$  depicts the control vector which contains the controlled variables (e.g. solid suspension, nuclei flux).  $y$  contains the variables which accomplish the algebraic constraints (e.g. surface of particle, growth rate). Since agglomeration and breakage terms in population balance (Eq. (3))

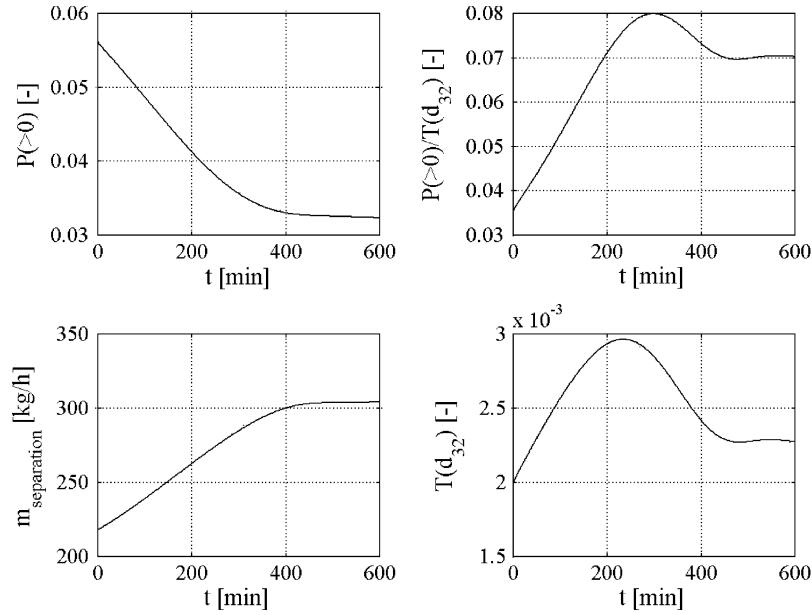


Fig. 15. Simulation 3: calculated classifying parameters of a continuous process with internal separation and coarse external nuclei feed (parameters from Table 2).

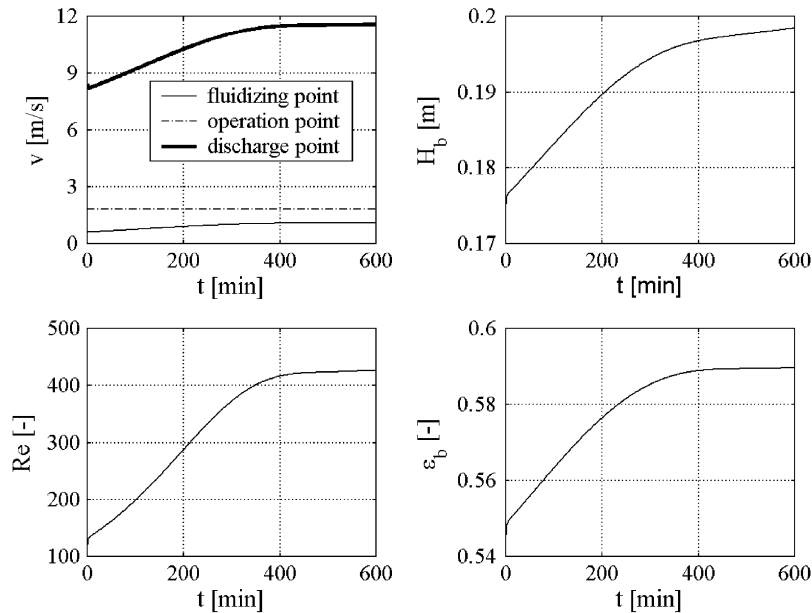


Fig. 16. Simulation 3: calculated pneumatic parameters of a continuous process with internal separation and coarse external nuclei feed (parameters from Table 2).

are neglected, there is no need of using a volume-related discretization scheme, e.g. suggested by Hounslow et al. (1988). By using the method-of-lines, the partial differential equation is broken down into ordinary differential equations of first order. This method is a discretization of the local coordinate by using the central difference quotient

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_x = \frac{f|_{x+\Delta x} - f|_{x-\Delta x}}{2\Delta x} \quad (36)$$

#### 4. Simulations

In the calculations it is assumed that no overspray occurred. Thus, the formation of nuclei by this phenomena is ruled out. Since no overspray accumulates, it is assumed that all the solid sprayed onto the particles to be found in the apparatus is absorbed. The hold-up to be found in the apparatus should generate an initial distribution. The distribution of the hold-up, of the internal and external nuclei and of the



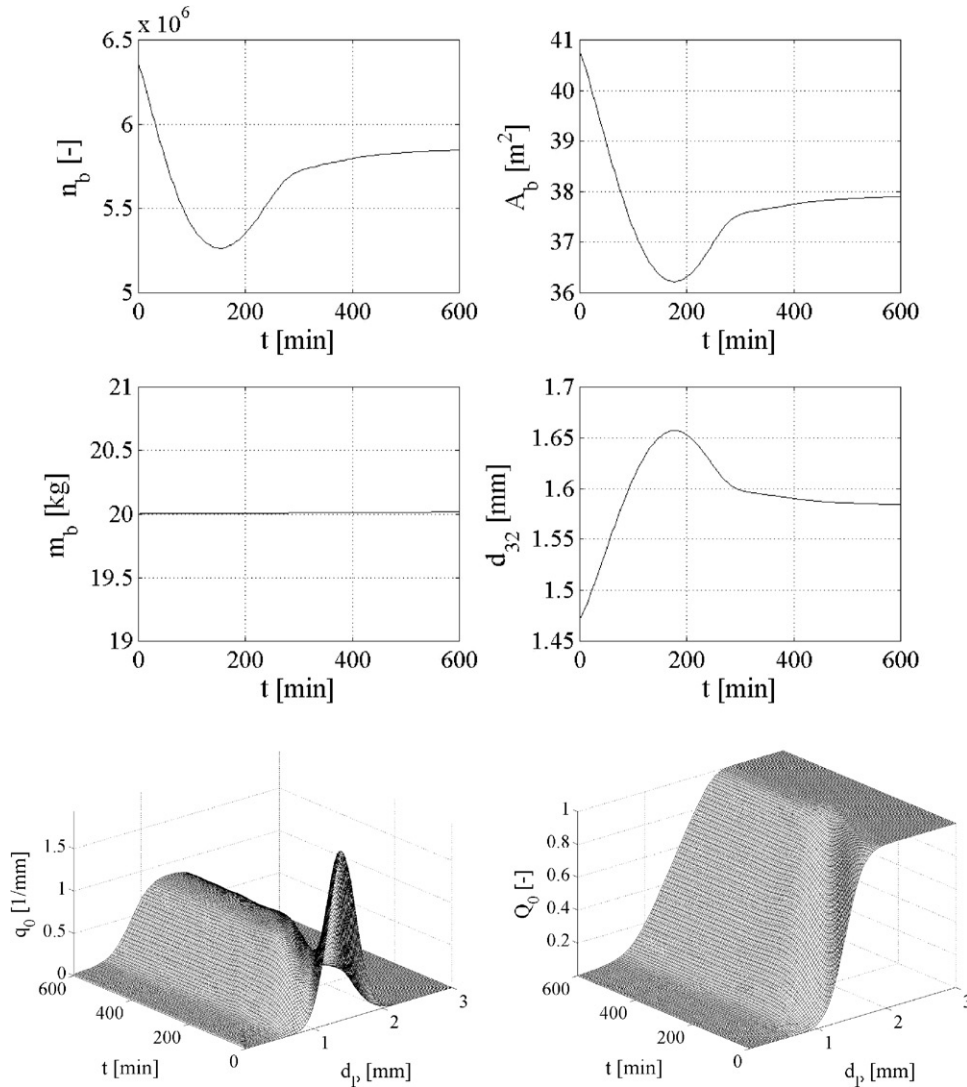


Fig. 17. Simulation 4: calculated bed parameters of a continuous process with internal separation and fine external nuclei feed (parameters from Table 2).

mill can be described with a Gaussian normal distribution with an average diameter  $d_p$  and a standard deviation  $\sigma$ .

#### 4.1. External separation

The aim of the following examinations is to study the stability behaviour of the fluidized bed, in other words the reaching of a stationary operating point. Table 1 presents, according to Section 1.1, the operating parameters of external separation.

In Simulation 1 first a process is studied in which the fraction of the screen oversize is broken down into a relatively coarse diameter range ( $d_m = 1.4$  mm,  $\sigma_m = 0.14$  mm). As is recognizable in Fig. 7 for the bed parameters and in Fig. 8 for the product parameters, this process builds up after a start-up phase and reaches a stable point. The diagrams on top present the number of particles  $n_b$ , the particles'

surface  $A_b$ , the bed mass  $m_b$  and the sauter diameter  $d_{32}$  in dependence with time. The diagrams below illustrate in three dimensions the time-dependent number density distribution  $q_0$  and the number sum distribution  $Q_0$ . The shape of the bed and product distribution all but stabilizes after a time of around 400 min. In Simulation 2 the degree of milling is increased ( $d_m = 1.1$  mm,  $\sigma_m = 0.14$  mm), which means the screen oversize is broken down into a fine diameter range. This process has no internal damping (see Fig. 9 (bed) and Fig. 10 (product)). As the duration increases the amplitudes increase. The process runs unstably. The process behaviour can be described as oscillatory. Evidently, the milling intensity constitutes a central control parameter, having a decisive influence on the stability and the duration of the unsteady start-up phase. The milling of the oversize also has a decisive influence on the process. A very fine grinding process results to a large nuclei number with a large specific surface in the bed, causing a slowing down on the growth process.

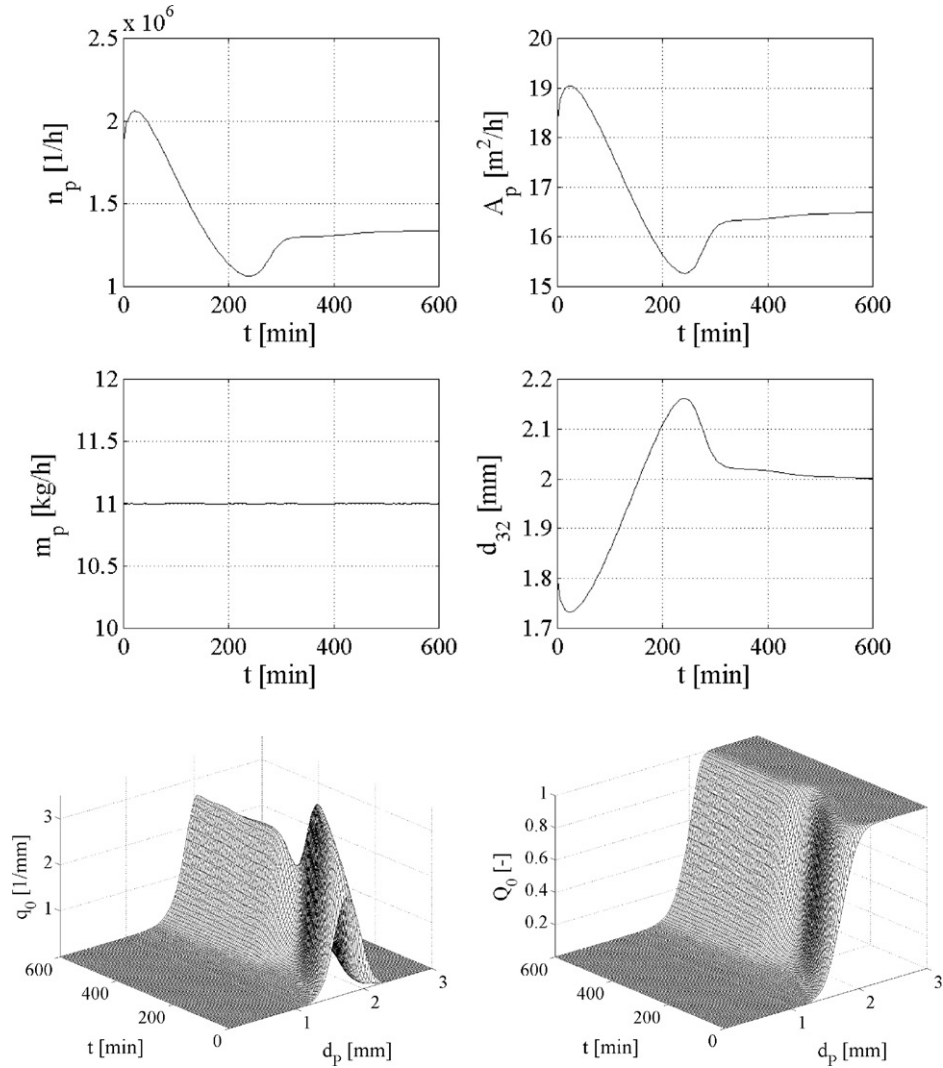


Fig. 18. Simulation 4: calculated product parameters of a continuous process with internal separation and fine external nuclei feed (parameters from Table 2).

On the other hand, a coarse milling reduces the nuclei number, increases the mass-related surface and in this manner favours growth. Recycling the accepted product is not considered as a measure due to unfavourable financial reasons. Figs. 11 and 12 depict the time progression of the screen oversize for the two processes. It is clear that, in the case of stable behaviour, the mass flow of the screen oversize does not drop to zero, while, in the case of unstable behaviour, the screen oversize flow completely ceases at some time intervals. This particle flow is fed back into the granulator as nuclei. If this flow disappears, then the central condition is not met for the constant feeding of nuclei to develop stable working, continuous fluidized bed granulation. In Simulations 1 and 2 this nuclei flow is constantly present by which stability is achieved. Evidently, an equilibrium relationship exists between the growth and the milling of the particles. The total particle surface increases, as the screen

oversize becomes finer in such a way that the particle growth almost comes to a standstill. Through the constant extraction of particles and the subsequent external separation during Simulation 2, all granulates which correspond to the fraction of the screen oversize are screened out. Thus, the entire particle spectrum of the particles to be found in the apparatus is below the screen oversize fraction, which is tantamount to a standstill of the feeding-in of nuclei. In order to not reach this state, the growth rate of the particles would have to be so great that new particles would be able to constantly grow into the screen oversize fraction. Simulations 1 and 2 provide this state of equilibrium.

#### 4.2. Internal separation

The aim of the following calculations is the reaching of a stationary operating point. Table 2 presents, according



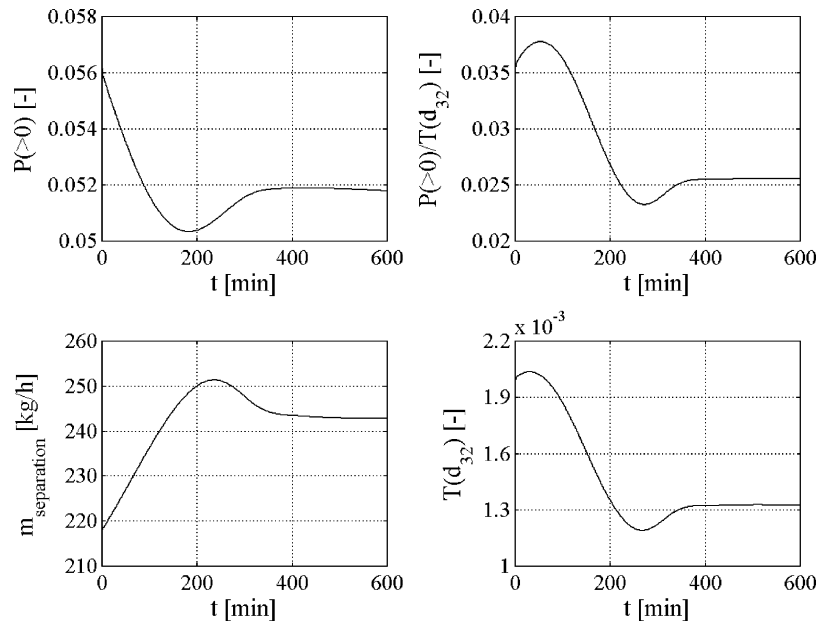


Fig. 19. Simulation 4: calculated classifying parameters of a continuous process with internal separation and fine external nuclei feed (parameters from Table 2).

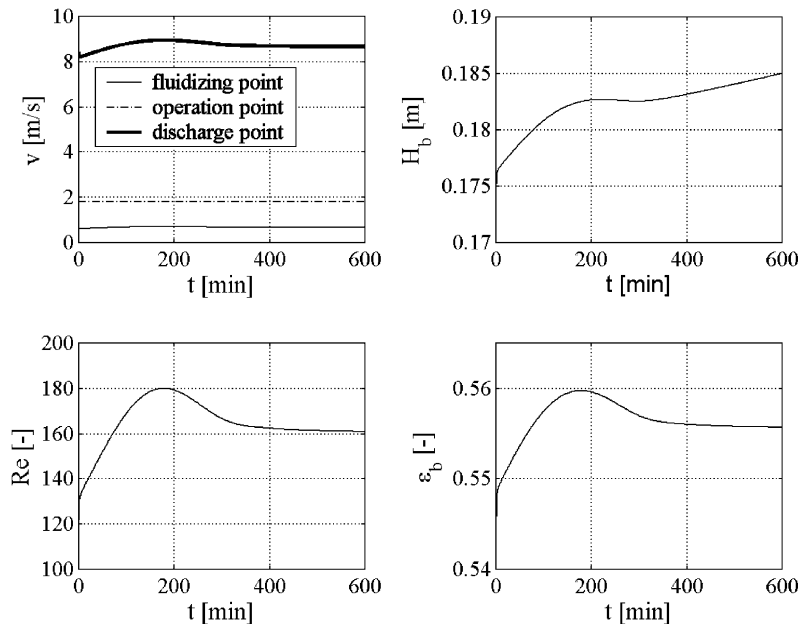


Fig. 20. Simulation 4: calculated pneumatic parameters of a continuous process with internal separation and fine external nuclei feed (parameters from Table 2).

to Section 1.2, the operating parameters of the internal separation.

In Simulation 3 external nuclei with a particle size spectrum of ( $d_{\text{enuc}} = 1.5$  mm,  $\sigma_{\text{enuc}} = 0.2$  mm) are steadily fed into the bed, which corresponds to the particle size distribution of the hold-up. Fig. 13 presents the bed parameters and Fig. 14 the product parameters. The product particles are the granulates coming out of the discharge tube. The separation effect is obvious by the observation of the bed and product

distribution. It is also to be noted that starting with the suspension injection at  $t = 0$  and the external nuclei feeding at  $t = 0$ , an instationary start-up process of 600 min follows. The sauter diameter increases from 1.5 to 2.6 mm, while the sauter diameter of the product increases from 1.7 to 3.2 mm. After 600 min both the amount of particles and the particle surface are constant. During the whole granulation process the bed mass remains constant at 20 kg and the product mass flow at 11 kg/h. This is due to the fact that the

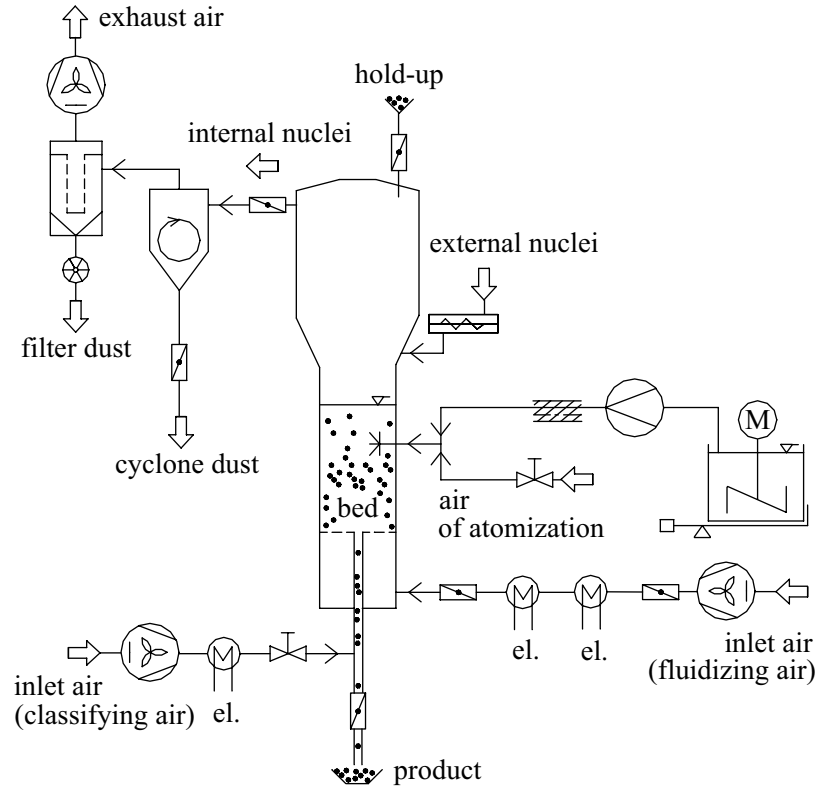


Fig. 21. Scheme of the experimental plant DN 400 for fluidized bed spray granulation.

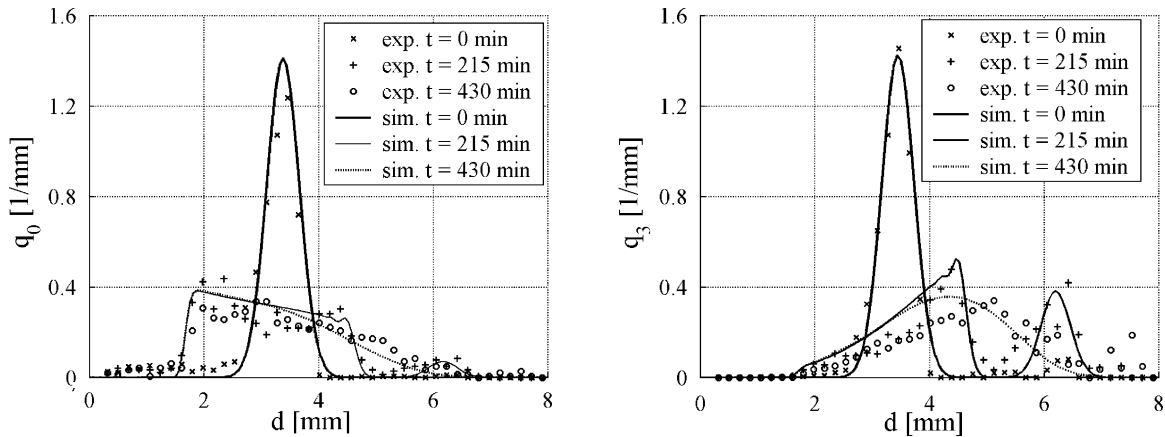


Fig. 22. Measured and simulated 2D number density distribution and number sum distribution of the bed.

separation air mass flow increases permanently, in order to withdraw the steadily growing granulates (Fig. 15), while simultaneously new nuclei are fed into the system. The stationary condition is reached only once the initial granulate charge is fully withdrawn. The diagrams of the number density distribution and the number sum distribution show clearly that the initial distribution shifts from left to right due to the particle growth, while the hold-up is fully withdrawn. Fig. 16 shows clearly that along with the granulometric properties the pneumatic conditions also steadily change,

while the operating point is kept constant merely over the fluidizing point.

In Simulation 4, external nuclei with a diameter  $d_{\text{enuc}} = 1.0$  mm and standard deviation  $\sigma_{\text{enuc}} = 0.2$  mm are brought into the fluidized bed, which means that the particle size spectrum is smaller than the one of the hold-up. In Fig. 17 the fluidized bed parameters and in Fig. 18 the product parameters are presented. The calculations deliver in principle the same results as those of Simulation 3. The instationary start-up time is for a constant bed mass of

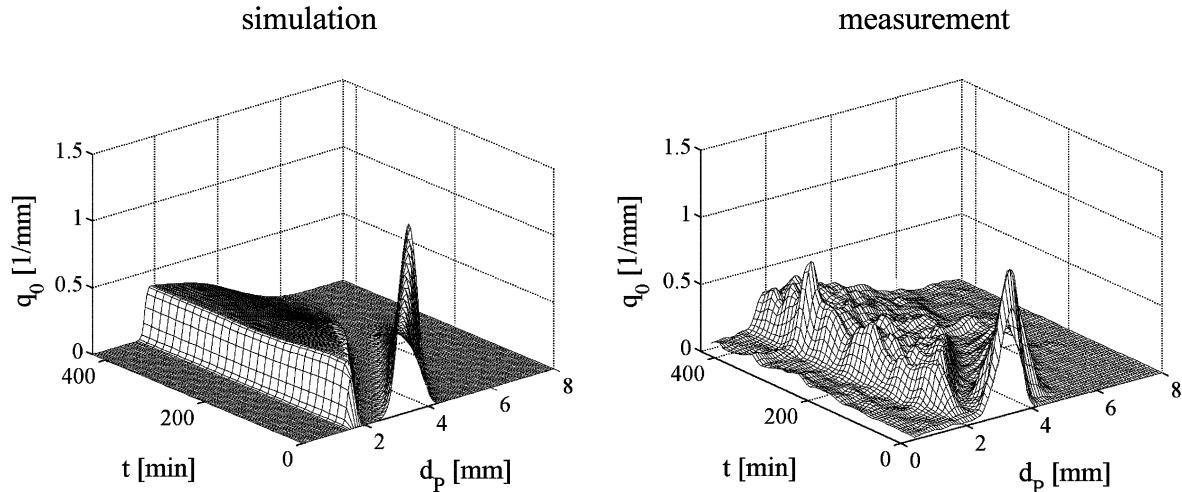


Fig. 23. Measured and simulated 3D number density distribution and number sum distribution of the bed.

20 kg shorter (400 min), and the achieved diameters fall distinctively lower ( $d_{32,b} = 1.58$  mm,  $d_{32,p} = 2.0$  mm). The separation discharge tube (Fig. 19) and the fluidized bed (Fig. 20) operate satisfyingly.

## 5. Experimental evaluation

For the experimental evaluation of the presented population model as an example of internal separation (Section 1.2), granulation experiments were carried out at the fluidized bed pilot plant DN 400 with an inner apparatus diameter of 400 mm (Fig. 21). In order to balance the time-constant external nuclei amount, a certain amount of external nuclei was cyclically fed as hold-up. The pneumatic dust removal was not put into use. This facilitated the overspray and attrition balancing and the prevention of external nuclei formation.

During the granulation experiment, a lime dust suspension ( $\rho_{\text{lime}} = \rho_S = 2762$  kg/m<sup>3</sup>) was sprayed onto large glass beads ( $\rho_{\text{glass,I}} = 2455$  kg/m<sup>3</sup>,  $d_{b,0} = 3.45$  mm,  $\sigma_{b,0} = 0.28$  mm). The injection was achieved with a hose pump through a two-component nozzle (Inc. Schlick, model 943-3, circular full jet). To obtain a better granulating effect, carboxyl methyl cellulose (CMC) was added to the suspension as a binder. The suspension had the following composition:  $m_{\text{water}} = 7.5$  kg,  $m_{\text{lime}} = 2.5$  kg,  $m_{\text{CMC}} = 0.1$  kg. Then small glass beads were steadily fed as external nuclei ( $\rho_{\text{glass,II}} = 2537$  kg/m<sup>3</sup>,  $d_{\text{enuc}} = 1.61$  mm,  $\sigma_{\text{enuc}} = 0.078$  mm). In addition, the following boundary conditions were set in the apparatus:  $\vartheta_{\text{air,in}} = 120^\circ\text{C}$ ,  $\dot{m}_{\text{OP}} = 0.43$  kg/s,  $\dot{m}_{\text{separation,0}} = 0.05$  kg/s,  $m_{b,0} = 20$  kg,  $\dot{m}_s = 15.27$  kg/h,  $\dot{m}_{\text{enuc}} = 0.8$  kg/h,  $t = 430$  min. The air mass flows are measured by the use of an orifice plate. For the measurement of particle size distribution with time, bed and product samples were collected at set time intervals. The particle size distributions were

measured with an optical electronic particle size measuring system EKG 12 (Co. Messtechnik Schwartz GmbH, diameter range: 40–10,000  $\mu\text{m}$ ). All model assumptions (spherical-shaped particles, no agglomeration or breakage) were kept as far as experimental material and conditions are concerned.

The particles are discharged by a separator tube with a diameter  $d_{\text{tube}} = 0.075$  m and length  $L_{\text{tube}} = 1$  m. The turbulence constant was set to  $k_t = 1$ . Through manual control of the separation air, an attempt was made to keep the bed mass constant (see Simulations 3 and 4). To achieve this initially the separation air had to be constantly increased, in order to remove the steadily growing granulates from the fluidized bed. After the removal of the big glass beads of the hold-up the separation air had to be lowered, because the small glass beads—fed as external nuclei—would now dominate. The fluidization air was nevertheless left unchanged.

Fig. 22 illustrates a comparison of the experimental and the simulation results for the number density distribution  $q_0$  and the mass density distribution  $q_3$ . The experimental and the simulation results agree. An interesting fact is the bimodal distribution halfway through the experiment (215 min), at a point where both external nuclei and hold-up particles are to be found in the apparatus. A nearly stationary state in the fluidized bed was reached during the experiment. The 3D presentation of the number density distribution shows a good experiment and simulation result agreement regarding the particle size distribution of the bed (Fig. 23) as well as the product (Fig. 24). Both the breadth and the maximum of the calculated particle size distribution correspond well with the measured values. While the left side of the bed distribution is decisively dominated by the added external nuclei, the flat progressions of the right side depends on the characteristics of the classifier device and the probability of collision with the discharge tube. After approximately 200 min, the particles of the hold-up increasingly lose

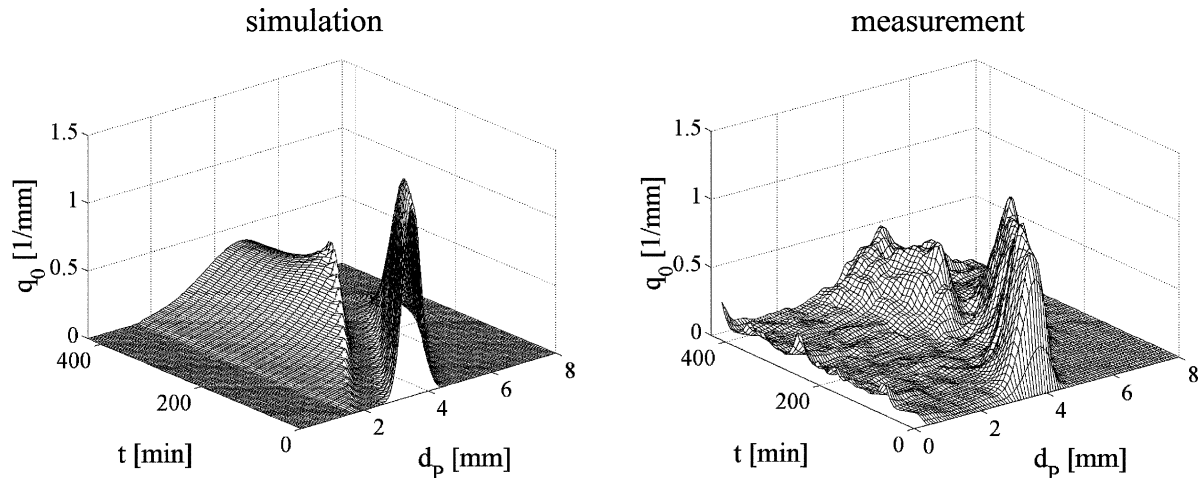


Fig. 24. Measured and simulated 3D number density distribution and number sum distribution of the product.

influence over the distribution spectrum. The product exhibits a considerably narrower diameter range and, as a result, a greater maximum value than the bed.

## 6. Conclusions

A physics-based population balance model is constructed and a mathematical simulation program is used for the external separation and milling. Therewith, the particles granulated to a specific diameter are extracted unclassified out of the granulator. A topped screen separates *oversize*, *undersize* and *accepted size*. The screen oversize is milled and, together with the undersize, returned into the fluidized bed apparatus, while the accepted size constitutes the product. The other measured continuous process is the internal separation, in other words the removal of the product particles through a discharge tube on the bottom of the apparatus.

The continuous granulation process presents in contrast to the batch operation, the advantage that the plant can be operated under stationary conditions at high throughputs. The stationary operation point is reached, provided constant granulate spectrum is beside constant mass flows. This also means that the initially fed granulates have to be fully removed. It also means that an instationary phase lasting up to a few hours has to be overcome.

A balance area around the granulator and a balance area around the separator are described with all input and output particle and mass flows. A simplified growth and attrition model is derived for the diameter change of the particles in the granulator. The sauter diameter, the mass, the particle density, the particle number and the surface area are cited as fundamental parameters. Above all, the number density distribution  $q_0$  and the mass density distribution  $q_3$  of the particle over the time is of interest.

The milling of the screen oversize influences decisively the stability and the duration of the unsteady start-up phase

for the external separation. In principle an oscillating behaviour for the growth and milling occurred, that is very unstable for very fine milling, due to the fact that in this case the bed has a large amount of nuclei with high specific surface. This may be regulated by controlling the overall nuclei balance. For internal separation it was proven that a larger bed and product diameter is plausible for coarser external nuclei. Nevertheless this would also mean a longer start-up phase. The validity of the model was experimentally verified at a fluidized bed pilot plant.

The population balance can be coupled with a model for fluid injected gas/solid fluidized beds with regard to the heat and mass exchange, to the liquid wetting and separation (Heinrich & Mörl, 1999; Heinrich, 2001) as well as to the chemical reactions taking place (Ihlow, Will, Mörl, & Heinrich, 1999; Ihlow et al., 2001).

## Notation

$A$	surface area, $\text{m}^2$
$d$	diameter, $\text{m}$
$d_{32}$	sauter diameter, $\text{m}$
$G$	growth rate, $\text{m/s}$
$k$	coefficient, dimensionless
$m$	mass, $\text{kg}$
$\dot{m}$	mass flux, $\text{kg/s}$
$\dot{n}$	particle flux, $1/\text{s}$
$N$	particle number, dimensionless
$q_0$	number density distribution, $1/\text{mm}$
$q_3$	mass density distribution, $\text{kg}/(\text{kg mm})$
$P$	collision probability, dimensionless
$R$	attrition rate, $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s})$
$t$	time, $\text{s}$
$T$	discharge probability, dimensionless
$v$	velocity, $\text{m/s}$
$V$	volume, $\text{m}^3$
$x$	content by mass, $\text{kg/kg}$

## Greek letters

$\eta$	dynamic viscosity, Pa s
$\rho$	density, kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	standard deviation, mm

## Subscripts

<i>A</i>	attrition
App	apparatus
<i>b</i>	fluidized bed
<i>c</i>	cyclone
ci	circulating flux
du	dust
<i>e</i>	effective
enuc	external nuclei
hold-up	hold-up
im	impacting flux
in	input
inuc	internal nuclei
<i>m</i>	mill
<i>mf</i>	minimal fluidization
<i>r</i>	return flux from the separator
<i>s</i>	solid
tot	total
tube	discharge tube
<i>T</i>	separation
<i>o</i>	oversize
inuc	internal nuclei
OP	operation point
out	output/discharge
<i>p</i>	product
<i>P</i>	particle
<i>u</i>	undersize
<i>W</i>	water
0	state at time $t = 0$ or entry state

## Acknowledgements

This work was supported by a project Grant (MO 692/2) from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) of the Federal Republic of Germany.

## References

- Adetayo, A. A., & Ennis, B. J. (1997). Unifying approach to modeling granule coalescence mechanisms. *A.I.Ch.E. Journal*, 43(4), 927–934.
- Adetayo, A. A., Litster, J. D., Pratsinis, S. E., & Ennis, B. J. (1995). Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distribution. *Powder Technology*, 82, 37–49.
- Cryer, S. A. (1999). Modeling agglomeration processes in fluid-bed granulation. *A.I.Ch.E. Journal*, 45(10), 2069–2078.
- Ennis, B. J., Li, J., Tardos, G. I., & Pfeffer, R. (1990). The influence of viscosity on the strength of an axially strained pendular liquid bridge. *Chemical Engineering Science*, 45(10), 3071–3088.
- Ennis, B. J., Tardos, G. I., & Pfeffer, R. (1991). A micro-level based characterization of granulation phenomena. *Powder Technology*, 65, 257–272.
- Gorosko, W. D., Rozenbaum, R. B., & Todes, O. M. (1958). *Neftyanaga i Gazovaya*, 1, 125.
- Heinrich, S. (2001). *Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation*, VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 3 (675). Düsseldorf, Germany: VDI Verlag, ISBN 3-18-367503-X.
- Heinrich, S., & Mörl, L. (1999). Fluidized bed spray granulation—A new model for the description of particle wetting and of temperature and concentration distribution. *Chemical Engineering Process*, 38, 635–663.
- Hemati, M., Cherif, R., Saleh, K., & Pont, V. (2001). Fluidized bed coating and granulation: Influence of process-related variables and physico-chemical properties on growth kinetics. *Proceedings of the seventh international symposium on agglomeration*, Vol. 1 (pp. 75–84), Albi, Frankreich, May 29–31.
- Hounslow, M. J. (1990). A discretized population balance for continuous systems at steady state. *A.I.Ch.E. Journal*, 36(1), 106–116.
- Hounslow, M. J., Ryall, R. L., & Marshall, V. R. (1988). A discretised population balance for nucleation, growth and aggregation. *A.I.Ch.E. Journal*, 34(11), 1821–1832.
- Ihlow, M., Heinrich, S., Henneberg, M., Machnow, E., Mörl, L., & Peglow, M. (2001). Probleme bei der Flächenberechnung in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 73(3), 197–202.
- Ihlow, M., Will, H., Mörl, L., & Heinrich, S. (1999). Schwefeldioxidentfernung aus Rauchgasen mittels flüssigkeitsbedüster Gas/Feststoff-Wirbelschichten. *Chemische Technik*, 51(5), 276–282.
- Iveson, S. M. (2001). Granule coalescence modelling: Including the effects of bond strengthening and distributed impact separation forces. *Chemical Engineering Science*, 56, 2175–2220.
- Iveson, S. M., Litster, J. D., & Ennis, B. J. (1996). Fundamental studies of granule consolidation—part 1: Effects of binder content and binder viscosity. *Powder Technology*, 88, 15–20.
- Iveson, S. M., Litster, J. D., Hapgood, K., & Ennis, B. J. (2001a). Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: A review. *Powder Technology*, 117, 3–39.
- Kapur, P. C. (1972). Kinetics of granulation by non-random coalescence mechanism. *Chemical Engineering Science*, 27, 1863–1869.
- Kapur, P. C., & Fuerstenau, D. W. (1969). Coalescence model for granulation. *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development*, 8, 56–62.
- Knebel, T., Schäfer, M., Schönherr, M., & Kinder, H.-J. (2001). Support of process development by modeling: Population balance for a melt granulation process. *Proceedings of the third European congress of chemical engineering ECCE-3*, Nuremberg, June 26–28, Topic 7: Computational Engineering.
- Kumar, S., & Ramkrishna, D. (1996a). *Chemical Engineering Science*, 51, 1311.
- Kumar, S., & Ramkrishna, D. (1996b). *Chemical Engineering Science*, 51, 1333.
- Kumar, S., & Ramkrishna, D. (1997). *Chemical Engineering Science*, 52, 4659.
- Landgrebe, J. D., & Pratsinis, S. E. (1989). Gas-phase manufacture of particulates: Interplay of chemical reaction and aerosol coagulation in free molecular regime. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28, 1474–1481.
- Litster, J. D., Smit, D. J., & Hounslow, M. J. (1995). Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. *A.I.Ch.E. Journal*, 41(3), 591–603.
- Liu, Y., & Cameron, I. T. (2001). A new wavelet-based adaptive method for the solution of the general population balance equation. *Proceedings of the seventh international symposium on agglomeration*, Vol. 2 (pp. 599–608) Albi, Frankreich, May 29–31.
- Molerus, O., & Hoffmann, H. (1969). Darstellung von Windsichterkurven durch ein stochastisches Modell. *Chemie Ingenieur Technik*, 41(5/6), 340–344.

- Mörl, L. (1981). *Anwendungsmöglichkeiten und Berechnung von Wirbelschicht-granulationstrocknungsanlagen*. Dissertation B, TH Magdeburg.
- Mörl, L., & Künne, H.-J. (1982). Granulatwachstum während des instationären Betriebszustandes in der flüssigkeitsbedühten Wirbelschicht. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Otto von Guericke Magdeburg*, 2(1), 5–8.
- Mörl, L., Mittelstraß, M., & Sachse, J. (1978). Berechnung der Verteilungsspektren von Feststoffgranulatteilchen in Wirbelschichtapparaten mit klassierendem Abzug. *Chemical Technology*, 30(5), 242–245.
- Nicmanis, M., & Hounslow, M. J. (1998). Finite-element methods for steady-state population balance equations. *A.I.Ch.E Journal*, 44(10), 2258–2272.
- Ouchiyama, N., & Tanaka, T. (1975). The probability of coalescence in granulation kinetics. *I&EC Process Design and Development*, 14, 286–289.
- Ramkrishna, D. (1985). The status of population balances. *Review Chemical Engineering*, 3, 49.
- Ramkrishna, D. (2000). *Population balances: Theory and applications to particulate systems in engineering*. New York: Academic Press.
- Randolph, A. D., & Larson, M. A. (1988). *Theory of particulate processes* (2nd ed.). New York: Academic Press.
- Saleh, K., Steinmetz, D., & Hemati, M. (2001). Experimental study and modelling of fluidized bed coating and agglomeration. *Proceedings of the seventh international symposium on agglomeration*, Vol. 2 (pp. 559–568), Albi, Frankreich, May 29–31.
- Sastry, K. V. S., & Fuerstenau, D. W. (1970). Size distribution of agglomerates in coalescing disperse phase systems. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 9, 145.
- Shampine, L. F., & Reichelt, M. W. (1997). The MATLAB ODE Suite. *SIAM Journal of Scientific Computing*, 18, 1.
- Simons, S. J. R. (1996). Modelling of agglomerating systems: From spheres to fractals. *Powder Technology*, 87, 29–41.
- Tomas, J., & Gröger, T. (2000). *Verfahrenstechnische Bewertung einer mehrstufigen Querstrom-Aerosortierung mineralischer Stoffe*. Preprint 1 Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, Universität Magdeburg.
- Turton, R., Tardos, G. I., & Ennis, B. J. (1999). Fluidized bed coating and granulation. In W. C. Yang, (Ed.), *Fluidisation, Solids Handling and Processing*, 331–434. Noyes Publications, Westwood, NJ.
- Uhlemann, H. (1990). Kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 62(10), 822–834.
- Uhlemann, H., & Mörl, L. (2000). *Wirbelschicht-Sprühgranulation*. Berlin: Springer, ISBN 3-540-66985-X.

# Particle population modeling in fluidized bed-spray granulation—analysis of the steady state and unsteady behavior

S. Heinrich\*, M. Peglow, M. Ihlow, L. Mörl

*Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University Magdeburg,  
Universitätsplatz 2, D-39106, Magdeburg, Germany*

## Abstract

Owing to its intensive mass and heat transfer ratios and its coupling of the process stages of drying, shaping and homogenization as well as classification, *continuous fluidized bed-spray granulation* drying has gained acceptance as a thermal treatment process for granular solids. In this study, a balance of the particle populations is completed for a continuous fluidized bed-spray granulation with *external classification*. Thus, it ought to be possible to describe the *particle size distributions* changing over time in the fluidized bed and in the product flow [Powder Technol. 82 (1995) 37; H. Uhlemann, L. Mörl, *Wirbelschicht-Sprühgranulation*, Springer Verlag, 2000, ISBN 3-540-66985-X].

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Population balance; Granulation; Dynamic simulation; External classification; Fluidized bed

## 1. Introduction

The continuous granulation process offers the advantage of operating the installation in steady state with optimal operating conditions. The steady state, however, depends to a considerable extent on the limiting conditions set. In order to be able to make a statement about the granulation efficiency of a continuously operated installation, the operation during the unsteady start-up phase must also be more closely studied, since influence can already be exerted here on the achievable steady point of operation [4]. Besides constant mass flows, a constant granulate spectrum is characteristic for the steady point of operation. To form this granulate spectrum, it is necessary, beginning with the spraying in of the suspension into the fluidized bed, to feed in foreign nuclei of specific quantity and size. If no particles are fed in, the formation of nuclei is to be provided for by suitable devices. Thus, a feeding in of nuclei can be achieved through the purposeful return of attrition loss or through the crushing of particles by breakers. The steady

point of operation is reached with the complete discharge of the granulate of the hold-up [5]. The particles which are to be found in the bed at this point in time originate from foreign or non-foreign nuclei. When guiding the process with external classification, e.g. a star feeder first discharges particles out of the granulation space. If the bed mass increases, then the number of revolutions of the star feeder is increased in order to increase the discharge mass flow. The star feeder is connected with a screening device, which divides the discharge mass flow into screen oversize, screen undersize and accepted size. After milling, the screen oversize is returned with the screen undersize into the fluidized bed apparatus, while the accepted size constitutes the desired product (Fig. 1). The milling of the screen oversize has a decisive influence on the process. When milling is very fine, a large number of nuclei with a large specific surface area is fed into the bed, as a result of which a slowing down of the growth process is achieved, while the number of nuclei is reduced by a low degree of decomposition, the mass-related surface is increased and thus growth is encouraged. The measure of returning particles of accepted size is ignored, since this variant should be avoided for reasons of cost effectiveness. The objective of subsequent studies is to make a statement about the stability behavior of the fluidized bed, by which reaching a steady point of operation is meant.

\* Corresponding author. Tel.: +49-391-67-12573; fax: +49-391-67-12129.

*E-mail address:* stefan.heinrich@vst.uni-magdeburg.de (S. Heinrich).



## 2. Modeling

### 2.1. The population balance

The population balance for locally concentrated systems, under neglect of diffusion, can be given in general form as [3]:

$$\frac{\partial F(\vec{i}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla}_i \vec{w}_i F(\vec{i}, t) + \dot{F}_{in} - \dot{F}_{out} + \sigma_m(\vec{i}, t). \quad (1)$$

For the modeling, we assume a one-dimensional space with the particle diameter  $d_p$  as parameter. Further, we set the source term  $\sigma_m(\vec{i}, t)$  to zero, presuming that neither fraction nor agglomeration takes place. With this assumptions, the population balance can be written as [1], [2]:

$$\frac{\partial n_{tot} q_{0,b}}{\partial t} = -\frac{\partial w_e n_{tot} q_{0,b}}{\partial d_p} + \dot{n}_{in} q_{0,in} - \dot{n}_{out} q_{0,out} \quad (2)$$

in which the terms have the following meaning:

- The term  $(\partial n_{tot} q_{0,b})/(\partial t)$  covers the change of particle number density over time.
- The expression  $-(\partial w_e n_{tot} q_{0,b})/(\partial d_p)$  describes growth or attrition loss as a convective particle density flux along the internal coordinate of the particle diameter.
- The term  $\dot{n}_{in} q_{0,in} - \dot{n}_{out} q_{0,out}$  describes the particle flux densities, entering or leaving a differential element, but not coursed by the growing process (e.g. nuclei, discharge).

### 2.2. Growth and attrition of particles

In order to describe the process of particle growth by spraying in a solid solution, the following simplifying model assumptions are made:

- All particles are of spherical shape.
- The liquid film thickness is independent of the particle diameter and consequently equally great for every particle diameter.

- The particles are completely wetted by the solid suspension sprayed in.

Applying these assumptions, the following ensues for the change of mass of a particle

$$\frac{dm_p}{dt} = \frac{A_p}{A_{tot}} \dot{m}_s (1 - x_w) \quad (3)$$

with  $A_p$  being the particle surface and  $\dot{m}_s(1 - x_w)$  the introduced suspension. With the help of the solid density, a relationship can be worked out between particle mass and particle volume

$$\frac{dm_p}{dV_p} = \rho. \quad (4)$$

The change of the particle volume with the diameter is

$$\frac{dV_p}{dd_p} = \frac{\pi}{2} d_p^2. \quad (5)$$

Application of the chain rule results in

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{dd_p}{dV_p} \frac{dV_p}{dm_p} \frac{dm_p}{dt}. \quad (6)$$

By substituting Eqs. (3), (4) and (5) in Eq. (6) the following ensues for the growth rate  $w_G$  of a particle

$$w_G = \frac{dd_p}{dt} = \frac{2\dot{m}_s(1 - x_w)}{\rho A_{tot}}. \quad (7)$$

The total surface area of particle is given by the following expression

$$A_{tot} = \pi n_{tot} \int_{d_p=0}^{d_p=\infty} q_{0,b} d_p^2 dd_p. \quad (8)$$

With these assumptions, the growth rate of the particles is constant over the whole particle spectrum. By introducing a

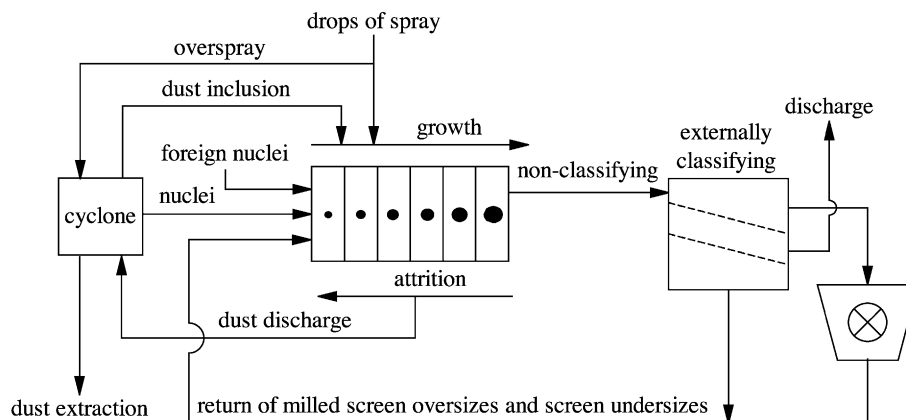


Fig. 1. Continuous granulation process with external classification.



surface-based attrition rate  $R$  [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$ ], the mass loss of a particle is given by

$$\frac{dm_p}{dt} = -RA_p. \quad (9)$$

Using (Eqs. (4), (5) and (9)), the rate of diameter change through attrition follows

$$w_A = \frac{dd_p}{dt} = -\frac{2R}{\rho}. \quad (10)$$

Thus, the change of the diameter by attrition, as well as the rowing rate, is independent from the particle size.

### 2.3. Effective velocity

The attrition process is contrarily to the growing process. The effective velocity of the particles along the coordinate of particle diameter follows

$$w_e = w_G + w_A = \frac{2\dot{m}_e}{\rho A_{\text{tot}}} - \frac{2R}{\rho} \quad (11)$$

with  $\dot{m}_e$  as the effective solid mass for the granulation process. First, we assume that the dust originating from attrition leaves the bed immediately. Dependent on process control, the dust will be led back into the bed, where it either will be integrated as solid or will form new nuclei as dust agglomerate. The coefficient  $k_c$  defines that part of the attrition dust which will be led back into the apparatus. Therewith  $(1 - k_c)$  determines the discharged fraction. With the coefficient  $k_{\text{du}}$  the reintroduced dust is accounted for, which contributes as solid to particle growth. Correspondingly,  $(1 - k_{\text{du}})$  determines the fraction of own nuclei. By this definement, an additional mass flux for the particle growth is given by

$$\dot{m}_{\text{du},\text{in}} = k_c k_{\text{du}} A_{\text{tot}} R. \quad (12)$$

For the total granulation solid follows

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s(1 - x_w) + k_c k_{\text{du}} A_{\text{tot}} R. \quad (13)$$

By inserting this relationship into Eq. (11), follows the effective rate of particle growth

$$w_e = \frac{2}{\rho} \left( \frac{\dot{m}_s(1 - x_w)}{A_{\text{tot}}} - (k_c k_{\text{du}} - 1)R \right). \quad (14)$$

The nuclei flux originating from the apparatus is given by

$$\dot{m}_{\text{on}} = k_c(1 - k_{\text{du}})A_{\text{tot}}R \quad (15)$$

while the discharged dust flux follows to

$$\dot{m}_{\text{du},\text{out}} = (1 - k_c)A_{\text{tot}}R. \quad (16)$$

### 2.4. Own and foreign nuclei

For continuous granulation, it is necessary to provide a permanent nuclei flux. Particles introduced from the outside are called foreign nuclei. Nuclei evoked by attrition phenomena are referred to as own nuclei. To describe this particle flux, a mass density distribution  $q_3$  is established. With the relationship between mass density flux and particle flux

$$\dot{m}_k q_3 = \rho \frac{\pi}{6} d_p^3 \dot{n}_k q_0 \quad (17)$$

and the definition of the nuclei mass flux as in Eq. (15), the particle flux is given by

$$\dot{n}_{\text{on}} q_{0,\text{on}} = \frac{6k_c(1 - k_{\text{du}})A_{\text{tot}}Rq_{3,\text{on}}}{\rho d_p^3 \pi}. \quad (18)$$

A foreign nuclei flux for a given mass flow results in

$$\dot{n}_{\text{on}} q_{0,\text{on}} = \frac{6\dot{m}_{\text{fn}}q_{3,\text{on}}}{\rho d_p^3 \pi}. \quad (19)$$

### 2.5. Classifying

First, the particle flow  $\dot{n}_{\text{out}}q_{0,\text{out}}$  to the discharge device will be described. Considering the ideal blend condition, each particles probability to be discharged is equal to its volume fraction. Because of a uniform solid density, the volume fraction can be replaced by the mass fraction. With that the discharged mass is given by

$$\dot{m}_{\text{out}}q_{3,\text{out}} = \frac{q_{3,\text{b}}\dot{m}_{\text{tot}}}{\dot{m}_{\text{tot}}} \dot{m}_{\text{out}}. \quad (20)$$

In consequence, the mass density distribution of bed and discharged particle is identical. From this mass density flux, the wanted particle flux can be calculated

$$\dot{n}_{\text{out}}q_{0,\text{out}} = \frac{6\dot{m}_{\text{out}}q_{3,\text{b}}}{\rho d_p^3 \pi}. \quad (21)$$

The discharged mass flux  $\dot{m}_{\text{out}}$  results from the difference between bed mass and hold-up mass obtaining a constant mass in the apparatus

$$\dot{m}_{\text{out}} = (m_b - m_h) \frac{1}{[s]}. \quad (22)$$

During the subsequent screen classification, the discharged particle flow is divided into oversizes, undersizes and product. The classification by the screen is described by a discriminant function. To describe the classifying effect, a modified function from Molerus and Hoffman [6] of the following type is allied:

$$T(d_p) = \frac{1}{1 + \left(\frac{d_{\text{screen}}}{d_p}\right)^2 \exp \left[ k_s \left\{ 1 - \left(\frac{d_p}{d_{\text{screen}}}\right)^2 \right\} \right]}. \quad (23)$$

The mesh size of the screen grate is specified by the diameter  $d_{\text{screen}}$  and the separation efficiency is set with the help of the parameter  $k_s$ .  $T$  thus denotes that probability, with which a particle remains lying on the screen. Therefore,  $(1 - T)$  specifies the probability of the particle passing through the screener. If two screens are connected in a series, the discriminant function of the screen being denoted by  $T_1$  and  $T_2$ , three particle flows then result. The first particle flow, which remains on none of the two screens and is returned unaltered into the fluidized bed apparatus, is produced by

$$\dot{n}_u q_{0,u} = (1 - T_1)(1 - T_2)\dot{n}_{\text{out}} q_{0,\text{out}}. \quad (24)$$

These granulates are designated as screen undersize. The product flow is those particles which pass the first screen but remain on the second screen. The expression

$$\dot{n}_p q_{0,p} = (1 - T_1)T_2\dot{n}_{\text{out}} q_{0,\text{out}} \quad (25)$$

describes this flow. The third flow, the screen oversize, is those particles which remain lying on the first screen. These particles are broken down by milling and subsequently fed into the apparatus with the screen undersize. This flow is given by

$$\dot{n}_o q_{0,o} = T_1\dot{n}_{\text{out}} q_{0,\text{out}}. \quad (26)$$

Since the spectrum of the bed produced by the mill  $q_{3,m}$  constitutes an input variable of the model, it is sufficient to ascertain the mass of the screen oversize by integration over the particle diameter

$$\dot{m}_o = \rho \frac{\pi}{6} \dot{n}_o \int_{d_p=0}^{d_p=\infty} q_{0,o} d_p^3 dd_p. \quad (27)$$

Thus, the following stands for the milled particle quantity

$$\dot{n}_m q_{0,m} = \frac{6\dot{m}_o q_{3,m}}{\rho d_p^3 \pi}. \quad (28)$$

### 3. Numerical solution

The population balance is a partial differential equation, which contains additional integrals. The integrals are understood as algebraic constraints. The population balance will be transformed into a differential-algebraic equation system (DAEs), which is solved with the aid of a variable order multi-step solver based on the numerical differentiation formulas, NDFs. The solver is a quasi-constant step size implementation of the NDFs in terms of backward differences [7]. The differential equations governing the change of particle number over time along the diameter coordinate, combined with the nonlinear algebraic equations, will be

transformed into a system of differential algebraic equations in the semi-explicit form

$$\mathbf{M}\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{t}, \mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (29)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{g}(\mathbf{t}, \mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (30)$$

where  $\mathbf{M}$  is a singular matrix. Zero entries on the diagonal of  $\mathbf{M}$  identify algebraic equations and other elements differential equations. The elements of the state vector  $\mathbf{x}$  give the number of particles along the diameter coordinate. The vector  $\mathbf{u}$  depicts the control vector which contains the controlled variables (e.g. solid suspension, nuclei flux).  $\mathbf{y}$  contains the variables which accomplish the algebraic constraints (e.g. surface of particle, growth rate). Using the Method-of-Lines, the partial differential equation is decomposed into ordinary differential equations of first order. This method is a discretization of the local coordinate by using the central difference quotient

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}} = \frac{f|_{\mathbf{x}+\Delta\mathbf{x}} - f|_{\mathbf{x}-\Delta\mathbf{x}}}{2\Delta\mathbf{x}}. \quad (31)$$

### 4. Simulations

In the calculations, it is assumed that no overspray occurred. Thus, the formation of nuclei by these phenomena is ruled out. Since no overspray accumulates, it is assumed that all the solid sprayed in on the particles to be found in the apparatus are absorbed. The hold-up to be found in the apparatus should demonstrate an initial distribution, which can be described with a Gaussian normal distribution. Based on a former investigated industrial plant, the following parameters for simulations, listed in Table 1, were chosen.

Table 1  
Simulation parameters

Parameter	Unit	Simulations 1–2
$m_{\text{holdup}}$	kg	200
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	2000
$\dot{m}_s(1 - x_w)$	kg/h	150
$d_{\text{holdup}}$	mm	1.5
$d_{\text{du}}$	mm	0.4
$\sigma_{\text{holdup}}$	mm	0.11
$\sigma_{\text{mill}}$	mm	0.95
$\sigma_{\text{du}}$	mm	0.05
$d_{\text{screen, o}}$	mm	1.5
$d_{\text{screen, u}}$	mm	1
$k_{s,o}$	–	27
$k_{s,u}$	–	18
$R$	kg/(m <sup>2</sup> h)	0.001
$k_c$	–	1
$k_{\text{du}}$	–	0.5

In Simulation 1, an installation is studied first, in which the fraction of the screen oversize is broken down into a relatively coarse diameter range ( $d_{mill} = 1.2$  mm). As is recognizable in Fig. 2, this process builds up after a start-up phase and reaches a stable point. A nearly constant bed distribution sets in after a time of around 300 min. In Simulation 2, the degree of milling is increased ( $d_{mill} = 0.8$

mm). This process has no internal damping (Fig. 3). As the duration increases, the amplitudes increase. The process runs unstably. Evidently, the decomposition by the mill constitutes a central control parameter, with the help of which the stability and the duration of the unsteady start-up phase can be decisively influenced. Figs. 4 and 5 depict the time progression of the screen oversize residue for the two

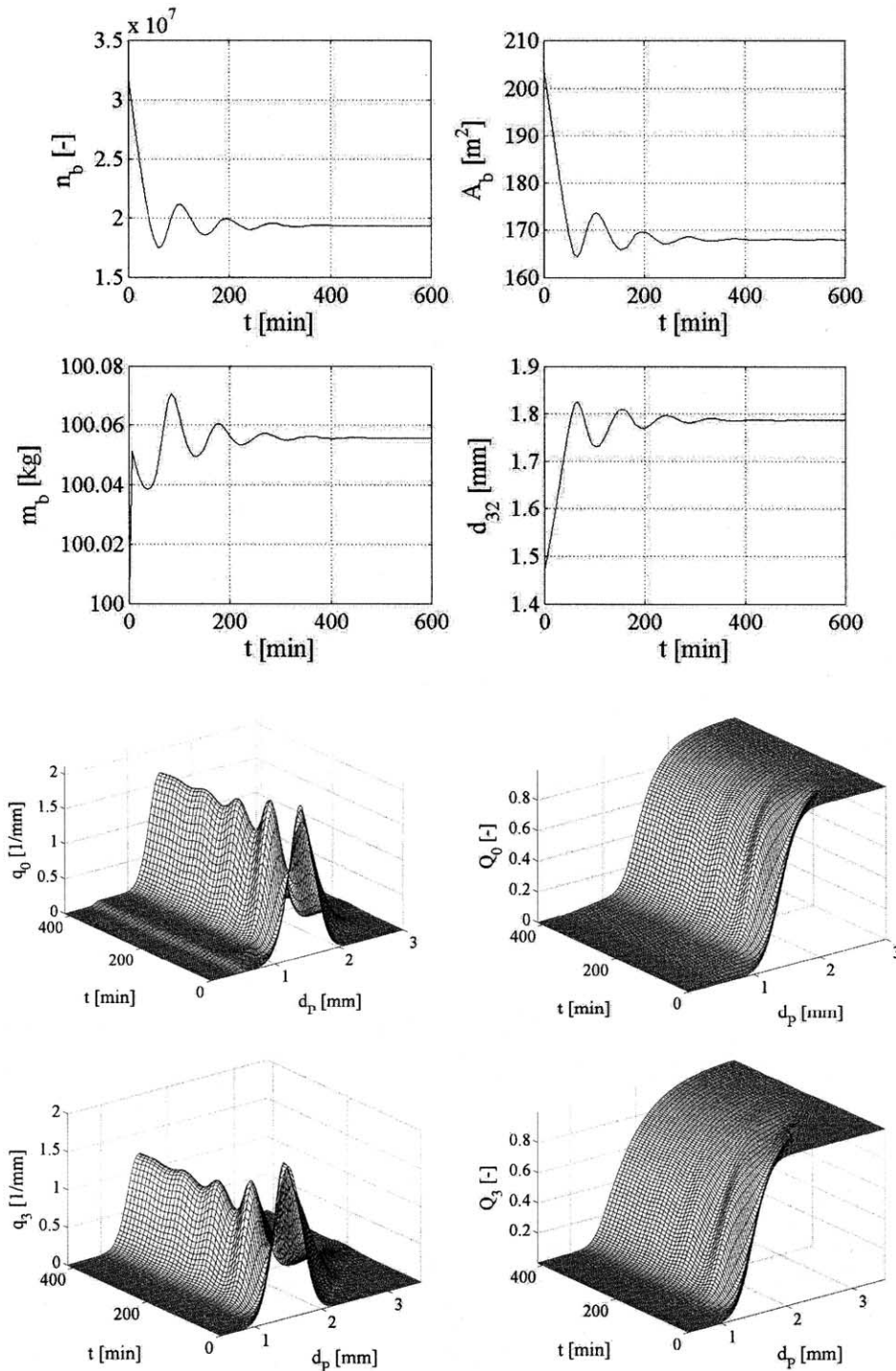


Fig. 2. Simulation 1—bed.

processes. It is clear that in the case of stable behavior, the mass flow of the screen oversize does not drop to zero, while, in the case of unstable behavior, the screen oversize flow completely ceases in some time intervals. After decomposition by the mill, this particle flow constitutes the feeding in of nuclei for this process. If this flow disappears, then the central condition is not met for the

constant feeding in of nuclei to develop stable-working, continuous fluidized bed granulation. In Simulations 1 and 2, this nuclei flow is constantly present, by which stability is achieved. Evidently, an equilibrium relationship exists between the growth and the milling of the particles. When the decomposition of the screen oversize is very great, the entire particle surface is enlarged in such a way that the

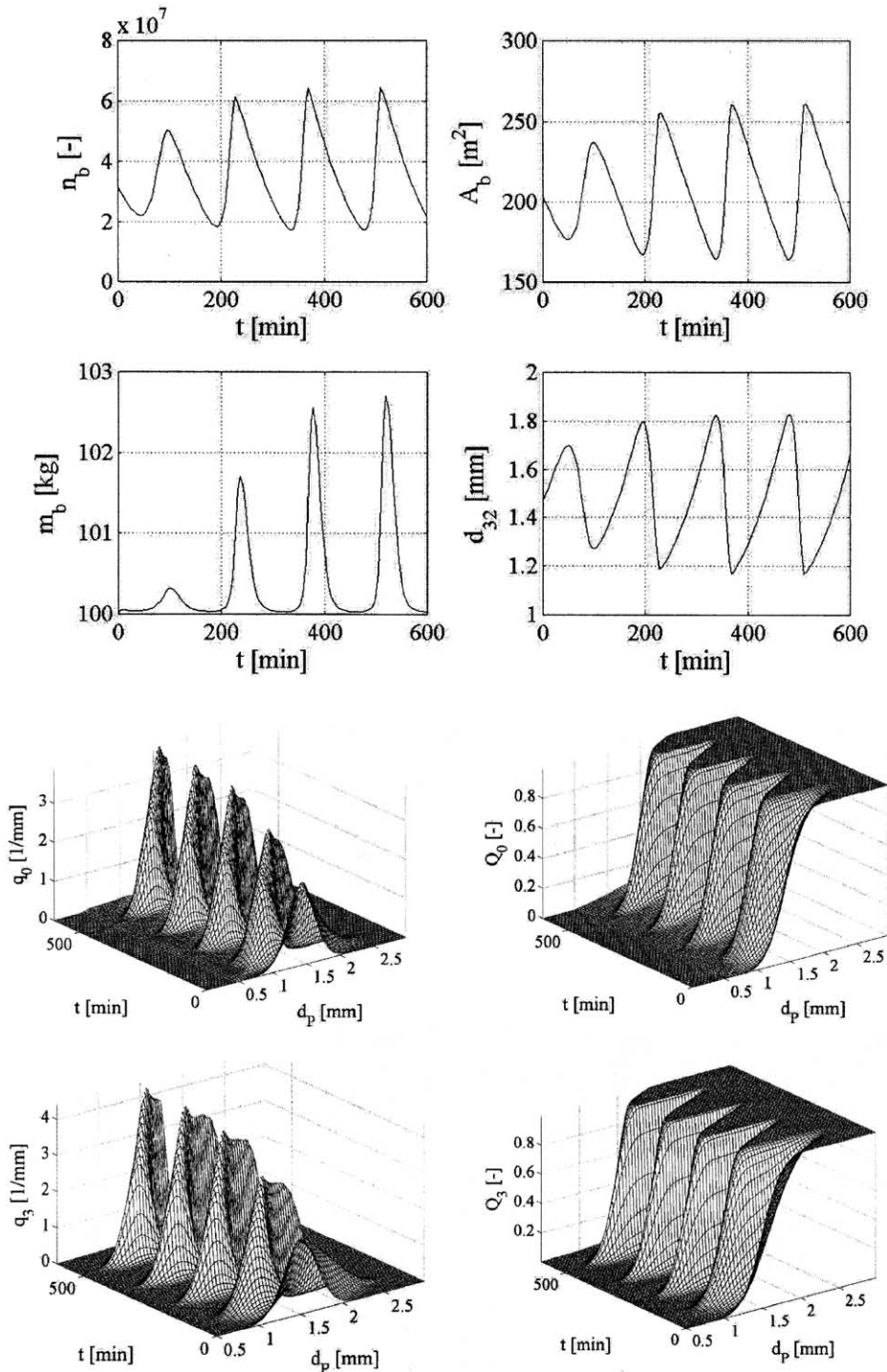


Fig. 3. Simulation 2—bed.

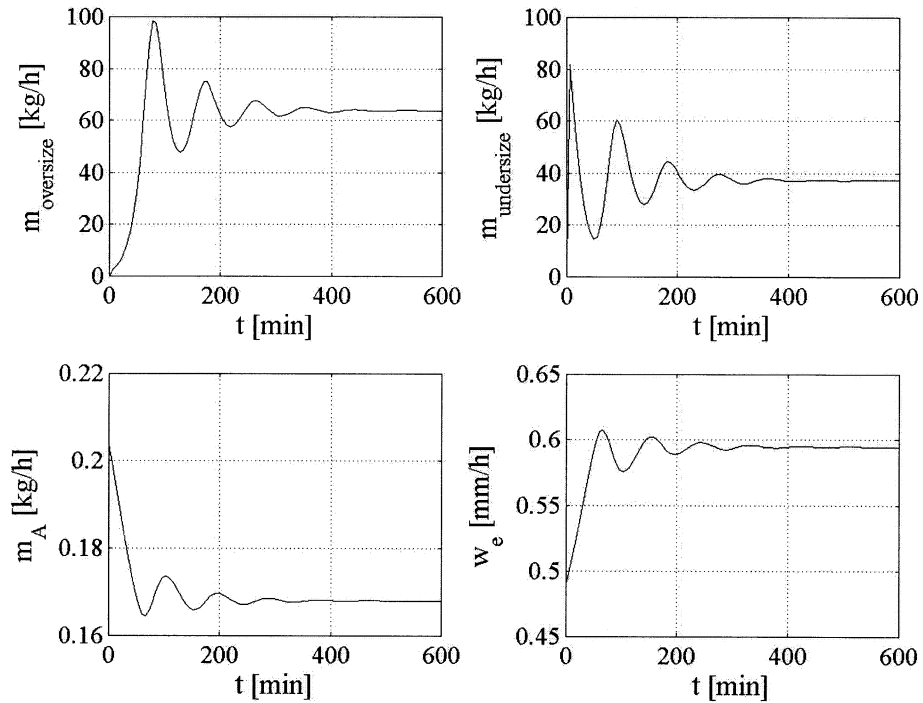


Fig. 4. Parameter Simulation 1.

particle growth almost comes to a standstill. Through the constant extraction of particles and the subsequent external classification during Simulation 2, all granulates which correspond to the fraction of the screen oversize are screened out. Thus, the entire particle spectrum of the

particles to be found in the apparatus is below the screen oversize fraction, which is tantamount to a standstill of the feeding in of nuclei. In order not to reach this state, the growth rate of the particles would have to be so great that new particles would be able to constantly grow into the

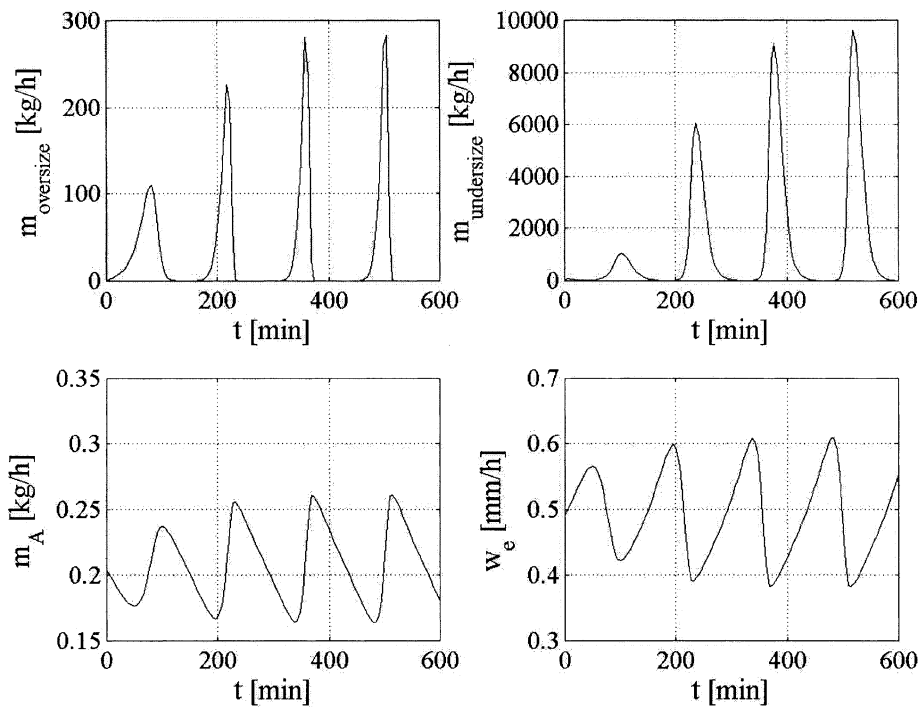


Fig. 5. Parameter Simulation 2.

screen oversize fraction. Simulations 1 and 2 provide this state of equilibrium.

## 5. Conclusions

The mathematical simulation program is used for the external classification, i.e. the particles granulated to a specific diameter are, for example, extracted unclassified out of the granulator. A downstream screen separates *oversize*, *undersize* and *accepted size*. The screen oversize is milled and, together with the undersize, returned into the fluidized bed apparatus, while the accepted size constitutes the product. The steady point of operation is then reached, if beside constant mass flows there is a constant granulate spectrum. The Sauter diameter, the mass, the particle density, the particle number and the surface area are cited as fundamental parameters. Above all, the number density distribution  $q_0$  and the mass density distribution  $q_3$  of the particle over the time are interesting. It will be demonstrated that the milling of the screen oversize has a decisive influence on the stability and the duration of the unsteady start-up phase.

### Symbols

$A$	(m <sup>2</sup> ) surface
$d$	(m) diameter
$k$	[–] coefficient
$m$	(kg) mass
$\dot{m}$	(kg/s) mass flux
$N$	(–) particle number
$\dot{n}$	(1/s) particle flux
$q_0$	(1/mm) number density distribution
$q_3$	(kg/(kg mm)) mass density distribution
$R$	(kg/m <sup>2</sup> s) attrition rate
$t$	(s) time
$T$	(–) probability of discharge
$w$	(m/s) velocity
$x$	(–) fraction

### Greek letters

$\rho$	(kg/m <sup>3</sup> ) solid density
$\sigma$	(m) standard deviation

### Indices

A	attrition
b	bed

c	cyclone
du	dust
e	effective
fn	foreign nuclei
h	hold-up
G	growth
in	input
mill	mill
s	solid
tot	total
o	oversize
on	own nuclei
out	discharge
P	particle
p	product
u	undersize

## Acknowledgements

This work was supported by a project grant (MO 692/2) from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) of the Federal Republic of Germany.

## References

- [1] A.A. Adetayo, J.D. Litster, S.E. Pratsinis, B.J. Ennis, Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distribution, *Powder Technol.* 82 (1995) 37–49.
- [2] B.J. Ennis, G. Sunshine, On wear as a mechanism of granule attrition, *Tribol. Int.* 26 (1993) 319–327.
- [3] A. Gerstlauer, Herleitung und Reduktion populationsdynamischer Modelle am Beispiel der Flüssig-Flüssig-Extraktion, *Fortschr.-Ber. VDI. Reihe 3 612* (1999) 7–20 (ISBN 3-18-361203-8).
- [4] S. Heinrich, Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, *Fortschr.-Ber. VDI. Reihe 3 675* (2001) 95–106 (ISBN 3-18-367503-X).
- [5] L. Mörl, H.-J. Künne, Granulatwachstum während des instationären Betriebszustandes in der flüssigkeitsbedühten Wirbelschicht, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Magdebg.* 26 (1) (1982) 5–8.
- [6] O. Molerus, H. Hoffmann, Darstellung von Windsichterkurven durch ein stochastisches Modell, *Chem.-Ing.-Tech.* 41 (5/6) (1969) 340–344.
- [7] L.F. Shampine, M.W. Reichelt, The MATLAB ODE Suite, *SIAM J. Sci. Comput.* 18 (1997) 1.

# Fluidized Bed Air Drying: Experimental Study and Model Development

Markus Henneberg\*, Stefan Heinrich, Matthias Ihlow and Lothar Mörl

Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Institute for Process Equipment and Environmental Technology, P.O. Box 4120, D-39016 Magdeburg, Germany

For conventional fluidized bed drying with hot air as the drying medium, the transient profile of the particle moisture is often determined through humidity measurements of the inlet and outlet air through mass balance. Temperature profiles on the other hand are simple and may be determined without high apparatus costs. The present study helps establish a relation between the temperature and humidity profiles, as well as all other relevant drying parameters, as for instance gas mass flow, gas temperature and particle mass, while costlier humidity measurements can be avoided. The mass and energy balances of all components involved; fluidization gas, fluidized bed particles, and apparatus walls, are formulated, taking into account an inactive bypass. The fluidized bed drying mechanisms, with hot air as fluidization and drying medium, are explained, so that any drying time profile may be simulated. A batch fluidized bed drying is used as the basis of the presented study.

In order to implement the mathematical model of the batch operation also for the continuous process, the longitudinal mixing of the product in a continuous drying apparatus, for example in a fluidized channel, should not be considered, in other words, its insignificance should be presupposed, in order to be able to calculate a continuous process through a batch model. The space coordinates of the continuous and the time coordinates of the batch fluidized bed apparatus are related through a constant drying rate.

## Theoretical Basis and Thermodynamic Modeling

The batch fluidized bed using air as the fluidization and drying medium, can be divided into three defined stages: the particles heating phase (H), the first drying period (I), and the second drying period (II). In these three stages, different mass and energy balance mechanisms are involved. The model allows the calculation of various time-dependent process parameters: particle moisture content and particle temperature, apparatus wall temperature, as well as the time and bed height-dependent air temperature profile.

In the present model, the temperature difference is assumed to be the driving force of the drying potential. The fluidized bed air drying is therefore seen as a process merely considering heat transfer mechanisms. The energy required for the evaporation of the contained water is transferred to the particles through heat and enthalpy flows. In this case of air drying, water evaporates from the product surface and leaves the

The presented study describes the processes and mechanisms of batch fluidized bed drying. The influencing factors of hot air drying are theoretically and experimentally examined, in order to present the relations between temperature and humidity profiles and all other drying parameters. A physical model is presented to facilitate the calculation of the drying processes under defined conditions. Three succeeding drying stages are therefore modeled. Mass and energy balances including all components taking part in the process are formulated. The model clarifies the drying process under the assumption of pure heat transfer mechanisms. It does not contain adaptive parameters and takes into account an inactive bypass fraction of the fluidization and drying medium. The evaluation of the model was successful for two fluidized bed plants with nominal widths of 100 mm and 400 mm. The experiments showed sufficient accuracy and transferability of the model to equipment of application-oriented dimensions.

On décrit dans la présente étude les procédés et mécanismes de séchage en lit fluidisé discontinu. Les facteurs importants du séchage à air chaud sont examinés de façon théorique et expérimentale dans le but d'expliquer les relations entre les profils de température et d'humidité et tous les autres paramètres de séchage. On présente un modèle physique pour faciliter le calcul des procédés de séchage dans des conditions définies. Trois étapes de séchage consécutives sont modélisées. Les bilans de matière et d'énergie faisant intervenir tous les composants qui prennent part au procédé sont formulés. Le procédé de séchage est modélisé en supposant des mécanismes de transfert de chaleur purs. Il ne comporte pas de paramètres adaptatifs et prend en compte une fraction de dérivation inactive du milieu de fluidisation et de séchage. L'évaluation du modèle s'est avérée concluante pour deux lits fluidisés de largeur nominale de 100 mm et 400 mm. Les expériences montrent une précision et une transférabilité suffisantes du modèle à des équipements de dimensions industrielles.

**Keywords:** drying, batch, fluidized bed, modeling.

\*Author to whom correspondence may be addressed. E-mail address: markus.henneberg@vst.uni-magdeburg.de



fluidized bed as humid air. Conventional drying with hot air is commonly described through mass transfer. According to Baehr and Stephan (1994) the influence of a self-forming boundary layer for the diffusive mass transfer is calculated taking the Stefan correction into account. In a similar way to the Stefan correction for the mass transfer, the Ackermann correction for the heat transfer takes into account the partial flow that disappears at the phase boundary (Baehr and Stephan, 1994). The Ackermann correction according to Gnielinski et al. (1993) for the heat transfer coefficients in the first approximation is considered equal to unity.

The bubble behaviour in the fluidized bed is modeled according to Hillgardt and Werther (1986). It contains a bypass, allowing the calculations of mixed temperature of the active and passive air flow over the bed.

### Model Assumptions

The following was assumed:

- ideal mixing of the solids in the suspension phase,
- ideal plug-flow of the steam in the suspension phase
- uniform chamber wall temperature,
- low Biot number (thermal resistance in the solid is assumed negligible),
- particles are spherical and monodisperse, and
- particle form and size are independent from the moisture content. The model also takes into account the influence of possible existing non-homogeneities in the fluidized bed, e.g., bubbles. This means:
- Along with the aforementioned homogeneous suspension phase of solid particles and suspension gas, a bubble phase is also present, characterized as an inactive bypass by Schlünder and Tsotsas (1988). In the mass- and energy balances, the gas mass flows are reduced by the bypass fraction.

The scaling is performed analogous to the form of van Meel (1958), with a normalized drying rate and a normalized moisture content of the particles.

### Particle Heating (H)

A particle moisture increase through condensation due to drying with moist air is ruled out, as well as a particle moisture reduction due to evaporation. The first stage is characterized by the heating of the drying product up to the saturation temperature. The heating stage ends, when the particle temperature  $\vartheta_p$  reaches the saturation temperature  $\vartheta_{Sat}$  corresponding to the system pressure and to the air inlet temperature. At this point begins the next stage ( $\vartheta_E \leq \vartheta_{pH} < \vartheta_{Sat}$ ).

### First Drying Period (I)

The first drying period corresponds to the drying of a free fluid surface (Gnielinski, 1993). A boundary condition for this model stage is a particle moisture content  $X$  over the critical moisture content ( $X \geq X_{kr}$ ). The drying rate depends on the external process parameters (temperature, pressure, heat transfer coefficients), particle moisture content independent, and constant. The particles dry until they reach critical moisture content  $X_{kr}$ . The heat supplied to the particles is used exclusively for the evaporation of the particle moisture. The particle temperature remains in this way constant ( $\vartheta_{pI} = \text{const.}$ ) and equal to the air saturation temperature corresponding to the system pressure ( $\vartheta_{pI} = \vartheta_{Sat}$ ). The normalized drying rate in dimensionless form is defined as:

$$\phi = \frac{d\xi}{dt} \bigg/ \left( \frac{d\xi}{dt} \right)_I \quad (1)$$

where the normalized moisture content of the solid is,

$$\xi = \frac{X - X_{hyg}}{X_{kr} - X_{hyg}} \quad (2)$$

and the expression  $(d\xi/dt)_I$  is the normalized drying rate in the first drying period, which depends only on the external process parameters. The  $\Phi$  profile on the other hand is mass and form dependent, and takes into account the particle properties in relation to the characteristics of the drying behaviour.  $\Phi$  is an expression of the wetting efficiency of the particle surface according to Mörl et al. (1981) and Heinrich et al. (1999), which in the first drying stage is considered to be equal to unity. The first drying period ends with the reaching of the critical particle moisture  $X_{kr}$  for example:

$$\vartheta_{p,I} = \vartheta_{Sat} \quad (3)$$

$$X_{pI} \geq X_{kr} \quad (4)$$

### Second Drying Period (II)

In the second drying period, the drying rate steadily decreases with the particle moisture, whereas this moisture-dependence is induced by the particles (capillary porous properties, form, heat conduction, inhomogeneities). As far as the modeling of the second drying period is concerned, although numerous different models are available, a solution is reached only in special cases and after experimentally determining certain parameters (grain porosity, caloric conductivity, etc.) (Heinrich et al., 1999). For the calculation of the drying rate in the second drying period, a functional approach to describe the normalized drying curve of the product is adopted, according to which the dependence  $\Phi = f(\xi)$  in Equation (1) is approximated to be:

$$\Phi = \sqrt[3]{\xi} \quad (5)$$

When this dependence is unknown, it can easily be estimated by use of the available experimental apparatus. The second drying period, and thereby the drying process, ends when the hygroscopic equilibrium moisture  $X_{hyg}$  of the product is reached:

$$\vartheta_{Sat} < \vartheta_{p,II} < \vartheta_{St,in} \quad (6)$$

$$X_{kr} > X_{p,II} \geq X_{hyg} \quad (7)$$

### Mass and Energy Balances

The air and particle mass balances, as well as the air particle, and wall energy balances, based on a differential volume element, are formulated (Figure 1).



The heat transfer coefficient gas-particle  $\alpha_{GP}$  can be calculated according to Gnielinski (1980). Groenewold and Tsotsas (1997, 1998) propose a modified equation for low Reynolds number (low Nusselt number or Sherwood number problems (see Kunii et al., 1991). The heat transfer coefficient between particles and apparatus walls  $\alpha_{PW}$  is calculated using the formulas given by Martin (1994). The heat transfer coefficient between gas and chamber walls  $\alpha_{GW}$  is calculated according to the equation of Shi (1997). Kast and Klan (1994) give an approximation for the wall-environment heat transfer coefficient  $\alpha_{WE}$ .

### Gas Mass Balance

$$\frac{\partial m_G}{\partial t} = \dot{m}_G - \left( \dot{m}_G + \frac{\partial \dot{m}_G}{\partial z} dz \right) - d\dot{m}_{St,tr} \quad (8)$$

### Particle Mass Balance

The particle mass changes due to the water mass released from the steam mass flow,

$$\dot{m}_{St,tr} = \frac{dm_{H_2O}}{dt} \quad (9)$$

In order to express the particle moisture content,

$$X = \frac{m_{H_2O}}{m_{DS}} \quad (10)$$

$m_{TS}$  is introduced in Equation (9) and so it holds:

$$\frac{\dot{m}_{St,tr}}{m_{DS}} = \frac{d}{dt} \frac{m_{H_2O}}{m_{DS}} \quad (11)$$

Thus the particle moisture change in a differential time interval is obtained, as well as the drying rate in dimensional form:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\dot{m}_{St,tr}}{m_{DS}} \quad (12)$$

and in dimensionless form for the different process stages:

$$\frac{d\xi}{d\tau_I} = \frac{m_p c_p (-NTU_{GP} (\bar{\Theta}_{St} - \Theta_P))}{m_{DS} c_{St} NTU_{GP} (X_{kr} - X_{hyg})} \quad (13)$$

$$\frac{d\xi}{d\tau_{II}} = \frac{m_p c_p (-NTU_{GP} (\bar{\Theta}_{St} - \Theta_P))}{m_{DS} c_{St} NTU_{GP} (X_{kr} - X_{hyg})} + \frac{NTU_{PW,tot} (\Theta_P - \Theta_W)}{\left( \bar{\Theta}_{St} + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{St,in} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{V,0}}{c_{St} (\vartheta_{St,in} - \vartheta_{Sat})} \right)} \quad (14)$$

$$\frac{d\xi}{d\tau_{II}} = \frac{m_p c_p (-NTU_{GP} (\bar{\Theta}_{St} - \Theta_P))}{m_{DS} c_{St} NTU_{GP} (X_{kr} - X_{hyg})} + \frac{NTU_{PW,tot} (\Theta_P - \Theta_W)}{\left( \bar{\Theta}_{St} + \frac{\vartheta_{Sat}}{\vartheta_{St,in} - \vartheta_{Sat}} + \frac{\Delta h_{V,0}}{c_{St} (\vartheta_{St,in} - \vartheta_{Sat})} \right)} \Phi$$

### Gas Energy Balance

$$\frac{\partial H_G}{\partial t} = \dot{H}_G - \left( \dot{H}_G + \frac{\partial \dot{H}_G}{\partial z} dz \right) - d\dot{Q}_{GW} - d\dot{Q}_{GP} - d\dot{H}_{St,tr} \quad (15)$$

For the heat and enthalpy flows holds:

$$\dot{H}_G = \dot{m}_G [c_{air} \vartheta_{air} + Y (c_{St} \vartheta_{air} + \Delta h_{V,0})] \quad (16)$$

$$d\dot{Q}_{GW} = \alpha_{GW} A_W \frac{dz}{h_{bed}} (\vartheta_{air} - \vartheta_W) \quad (17)$$

$$d\dot{Q}_{GP} = \alpha_{GP} A_p \frac{dz}{h_{bed}} (\vartheta_{air} - \vartheta_p) \quad (18)$$

and

$$d\dot{H}_{St,tr} = d\dot{m}_{St,tr} (c_{St} \vartheta_{air} + \Delta h_{V,0}) \quad (19)$$

The introduction of Equations (16) to (19) in Equation (15) gives:

$$\begin{aligned} m_{air} (c_{air} + Y c_{St}) \frac{\partial \vartheta_{air}}{\partial t} &= \dot{m}_{air} (c_{air} + Y c_{St}) \frac{\partial \vartheta_{air}}{\partial z} dz \\ &- \dot{m}_{air} (c_{St} \vartheta_{air} + \Delta h_{V,0}) \frac{\partial Y}{\partial z} dz \\ &- \alpha_{GW} A_W \frac{dz}{h_{bed}} (\vartheta_{air} - \vartheta_W) \\ &- \alpha_{GP} A_p \frac{dz}{h_{bed}} (\vartheta_{air} - \vartheta_p) \\ &- d\dot{m}_{St,tr} (c_{St} \vartheta_{air} + \Delta h_{V,0}) \\ &- m_{air} (c_{St} \vartheta_{air} + \Delta h_{V,0}) \frac{\partial Y}{\partial t} \end{aligned} \quad (20)$$

The gas outlet temperature can be expressed in dimensionless form as follows:

$$\begin{aligned} \Theta_{air,out} &= \frac{NTU_{GP} \Theta_P + NTU_{GW} \Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} + \\ &+ \left( \Theta_{air,in} - \frac{NTU_{GP} \Theta_P + NTU_{GW} \Theta_W}{NTU_{GP} + NTU_{GW}} \right) \\ &\exp[-(NTU_{GP} + NTU_{GW})] \end{aligned} \quad (21)$$

### Particle Energy Balance

The heat and enthalpy flows transferred to the particles over the entire bed may be expressed as follows:

$$\frac{dH_P}{dt} = \dot{Q}_{GP} - \dot{Q}_{PW,tot} + \dot{H}_{St,tr} \quad (22)$$



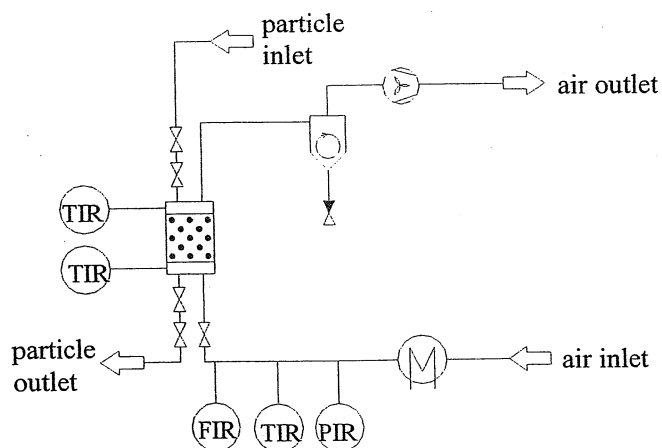


Figure 2. Simplified air drying process flow chart of the fluidized bed pilot plants DN100/DN400.

Table 1. Properties of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles.

Parameter	Value	Dimensions
particle diameter $d_p$	1.8	mm
average pore diameter $\bar{d}_{pore}$	10	nm
specific surface area $A_{p,spec}$	216	m <sup>2</sup> /g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content	97.9	%
apparent particle density $\rho_p$	1040	kg/m <sup>3</sup>
specific total pore volume $V_{pore,spec}$	$0.74 \cdot 10^{-3}$	m <sup>3</sup> /kg
specific heat capacity $c_p$	940	J/(kgK)
specific heat conductivity $\lambda_p$	0.24	W/(mK)

Both apparatuses are equipped with a data measuring system at a scanning rate of 1.5 s, allowing online recording of the temperature profiles over the fluidized bed and under the distributor plate. Temperature and pressure measurement points are also provided at other parts of the plant as a means of control and their values are logged by the data measuring system. Ni-CrNi-thermocouples are used as temperature sensors, while the pressure sensors are of piezoresistive type. Furthermore, the pilot plants are equipped with measuring apparatus for the determination of the mass and volume flows of the fluidization media. In the DN100 pilot plant, the volume flow was measured using a swirl and a whirl flowmeter. The corresponding mass flows were calculated with the help of the simultaneously recorded pressure and temperature measurements. The flow rate measurements of the pilot plant WSA DN400 were made via an orifice flowmeter calculation in combination with the pressure and temperature measurements.

Experiments have been conducted using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles (Geldart group D). This material has a spherical structure, a very narrow grain size spectrum and a high surface area, making it ideal as a model substance for drying experiments. The ceramic material has a high abrasion resistance, as well as a structure and temperature resistance. The drying behaviour of the used material has been examined by Burgschweiger et al. (1999) and Groenewold et al. (2000). The material and particle properties are summarized in Table 1.

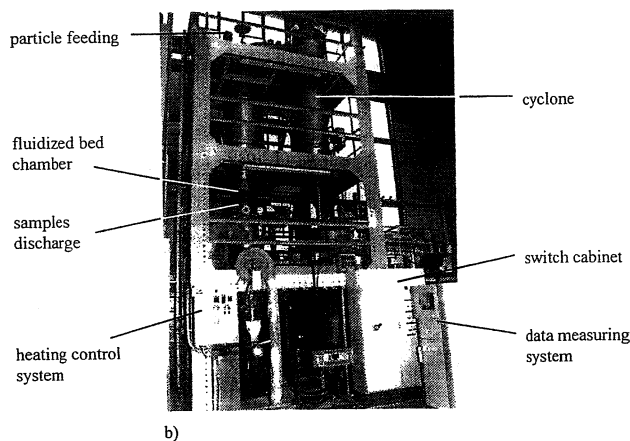
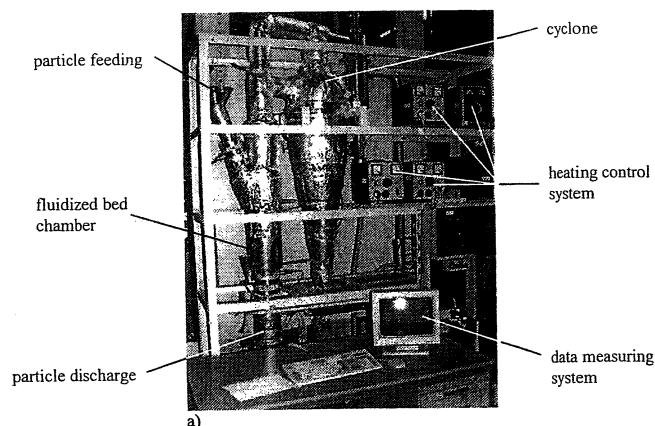


Figure 3. Photograph of the fluidized bed pilot plants DN100 (a) and DN400 (b).

## Results

Within the framework of the experimental study, experiments were carried out varying the inlet temperature, the gas mass flow and the bed mass. The accuracy of the simulation by comparing the temperature and drying time profiles of the experiments to those of the simulation. The process parameters were assumed in both cases to be identical. The physical model has no adaptive parameters. Variable input values, additional to the process parameters, are the critical moisture, the final moisture, as well as the characteristic drying profile. As an example, the results of an experiment compared with those of the simulation are presented in Figure 4.

The process parameters for Experiment 3 were: air mass flow 115 kg/h, air inlet temperature 200°C, and initial particle mass 426 g, while moisture content was 0.6. It is hard to distinguish the initial constancy of the moisture during the first drying stage, since it only lasts 3 s under the chosen conditions. After this short period of time, the particles were heated up to the saturation temperature and the first drying period begins. The particle and wall temperature profiles based on the mode simulation are presented in Figure 5.

During the first drying period the drying curve is approximately linear. The critical particle moisture was reached after a drying time of 50 s. The steam outlet temperature increased marginally. This tendency of the simulation is confirmed by the measured outlet temperature profile over the fluidized bed. This slight

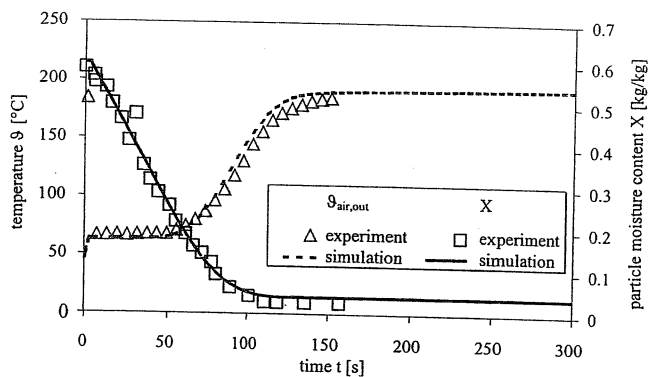


Figure 4. Experiment 3: comparison between measured (experiment) and calculated (simulation) curves.

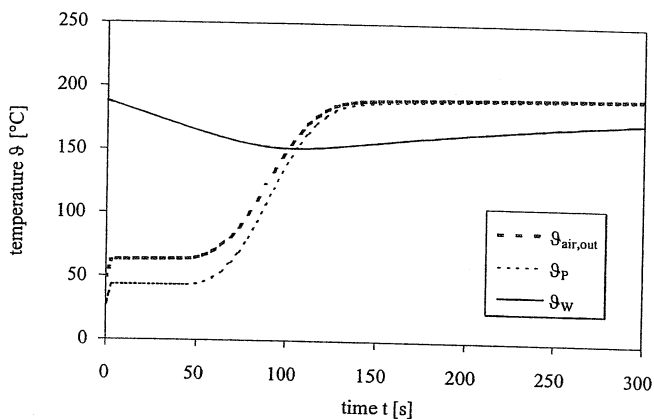


Figure 5. Experiment 3: calculated temperatures.

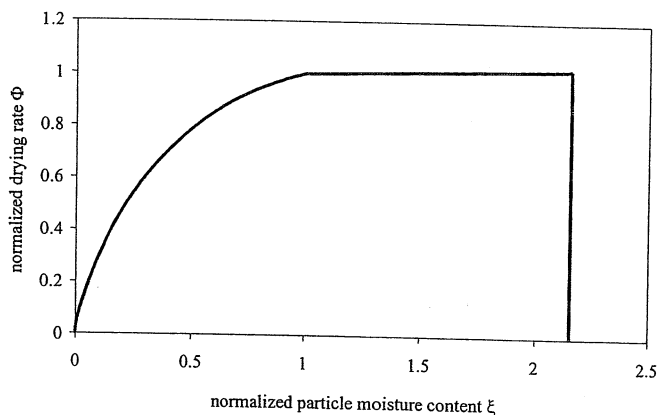
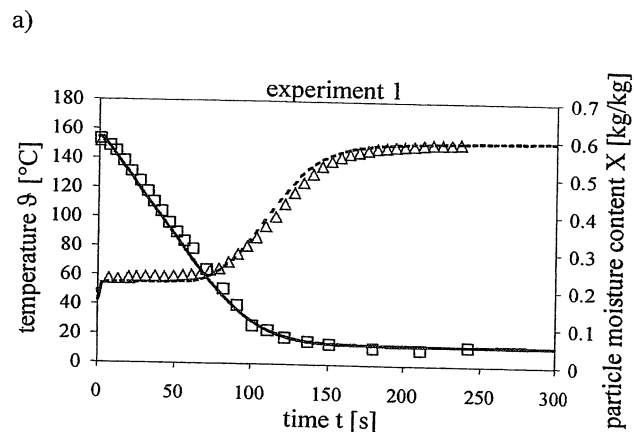
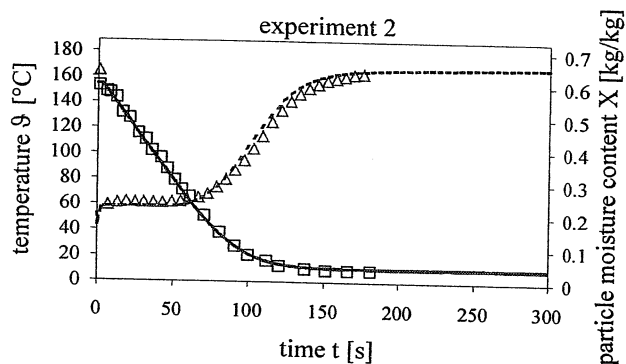


Figure 6. Experiment 3: calculated normalized drying curve.

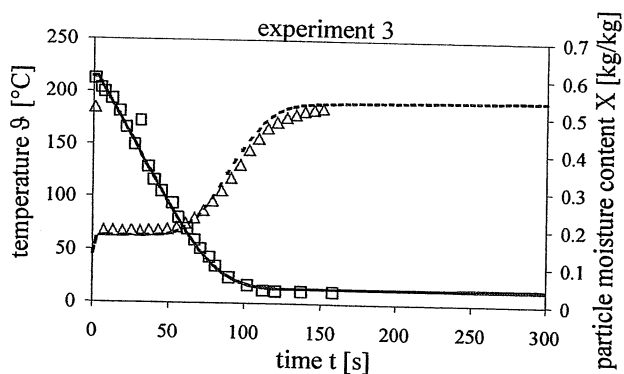
increase was due to the decreasing mass and particle heat capacity. The process went on to the next stage, namely the second drying period. The particles warmed up gradually and the drying rate decreased. The drying process diminished to the point where after 150 s the particle temperature reached the average air temperature. At this point the final moisture was reached, with a value of 0.04, according to the process parameters. In Figure 6 the drying process is represented using the normalized drying curve according to van Meel (1958).



a)



b)



c)

Figure 7. Experiment 1–3: variation of the air inlet temperature at  $\dot{m}_{air} = 115 \text{ kg/m}^3$ .

The normalized initial particle moisture for the simulation of Experiment 3 was 2.2. The initial particle moisture value remained constant through the first heating stage. After the particles reached the saturation temperature, the first drying period began. This stage was characterized by the approximate constancy of the drying rate. The drying rate marginal decrease is explained by the decreasing wall temperature. After reaching the critical moisture, corresponding to a normalized moisture of unity, the normalized drying rate decreased to a value lower

**Table 2.** Process parameters.

Experiment No.	$\vartheta_{air,in} = \vartheta_{G,in}$ [°C]	$\dot{m}_G = \dot{m}_{air}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$X_0$ [kg/kg]	$m_{p0}$ [kg]
1	160	115	0.6	0.426
2	175	115	0.6	0.426
3	200	115	0.6	0.426
4	160	52	0.6	0.213
5	200	52	0.6	0.213
6	150	1500	0.6	33.115

than unity. This drying rate decrease was moisture-dependent (Equation 5). This process is material and form dependent and may be described for other products to be dried with other characteristic correlations.

Table 2 summarizes all experiments and their corresponding parameters, while their evaluation is presented in Figures 7 and 8. Experiments 1 to 5 were carried out at the WSA DN100 pilot plant.

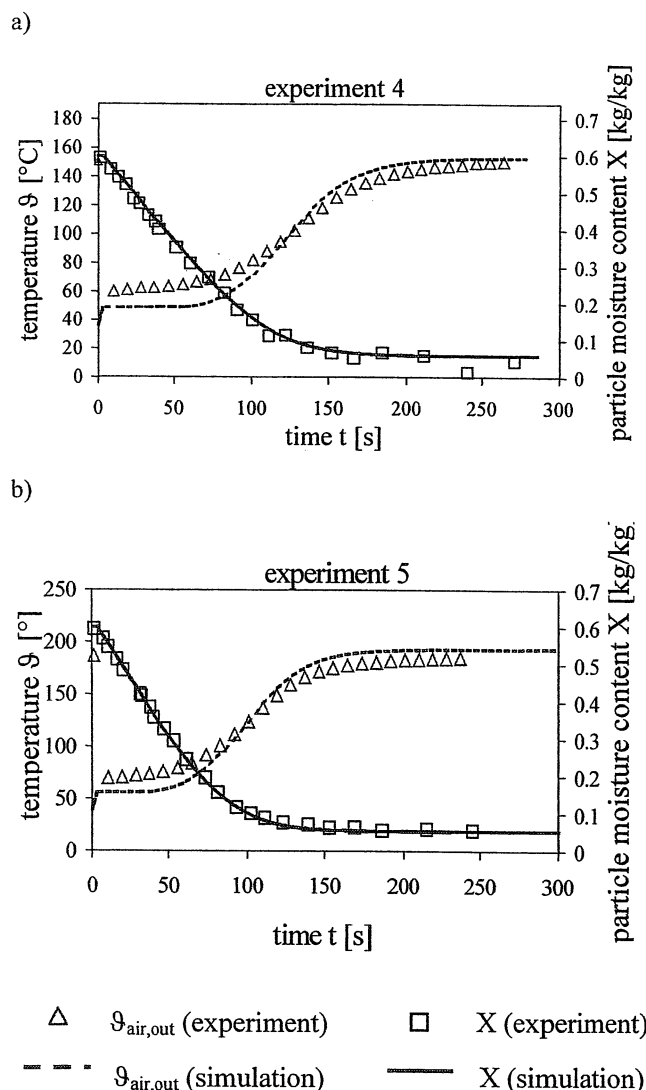
### Evaluation of the Model Transferability and Scalability

Another batch drying experiment (Experiment 6) with hot air at the WSA DN400 pilot plant was carried out to evaluate the model transferability and scalability. Unlike the experiments at the WSA DN100 pilot plant, with usual batch masses between 200 and 400 g, a 100-fold particle mass was used in this case. Approximately 33.115 kg of moist particles were fed into the drying process.

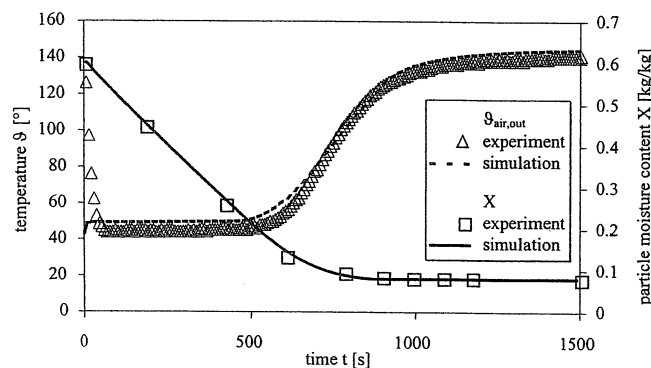
Due to the fact that in this plant the distributor plate is fixed, a sudden interruption of the drying process was not possible. Nevertheless, in order to obtain some moisture values of the drying process, together with the outlet air temperature profile, samples were taken and the moisture content was measured. All in all, 9 samples were taken from the batch for moisture analysis. The mass was approximately 10 g per sample. Since the sample mass was very small in comparison to the overall mass, the batch mass decrease was disregarded in the simulation. The process parameters of Experiment 6 are: air mass flow 1500 kg/h, inlet air temperature 150°C, initial particle mass 33.115 kg, and initial particle moisture 0.6.

The comparison of the simulation with the experiment results at the pilot plant WSA DN400 presented in Figure 9 proves the model transferability to technical plants of larger dimensions. After a process time of approximately 20 s the initial stage was completed. The particle temperature had reached the boundary limit temperature, and the succeeding stage according to the model, the first drying period, began.

In the first drying period, the particle temperature remained equal to the saturation temperature corresponding to the initial conditions. A slight increase of the steam outlet temperature was observed, just like in Experiment 3. The intensive cooling of the chamber walls during the first drying period is evident in Figure 10. The wall temperature decrease caused a decrease also in the heat flows interrelating with the wall. This caused a slightly decreasing drying rate during the first drying period. The first drying period ended after 480 s when the particle moisture became lower than the critical moisture. Then the drying rate decreased until the average air temperature reached



**Figure 8.** Experiment 4 to 5: variation of the air inlet temperature at  $\dot{m}_{air} = 52 \text{ kg/m}^3$ .



**Figure 9.** Experiment 6: comparison between measured (experiment) and calculated (simulation) curves.

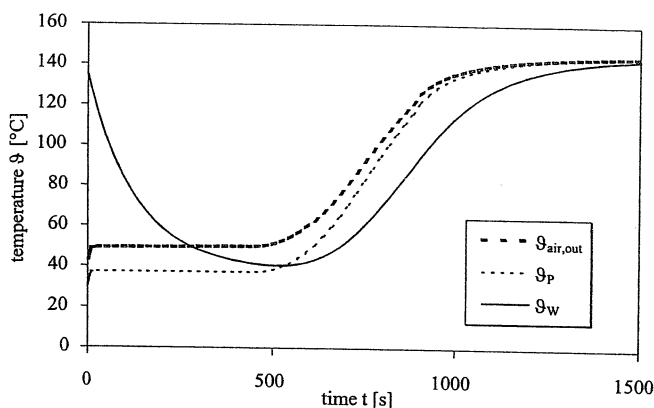


Figure 10. Experiment 6: calculated temperatures.

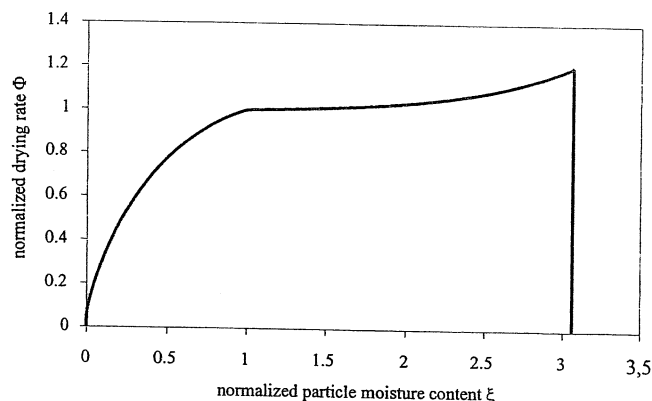


Figure 11. Experiment 6: calculated normalized drying curve.

the particle temperature, whereas according to the conceived model the driving force of the driving process disappeared. Figure 10 shows the time response of the chamber wall temperature. Figure 11 presents the normalized drying curve of the simulation of Experiment 6. The drying curve profile is based on the mechanisms already described for Experiment 3. Nevertheless, the wall temperature decreased more strongly than in Experiment 3, causing a more significant decrease of the drying rate in the first drying period.

## Conclusions

The presented model helps describe the batch drying process for granular products in a fluidized bed using hot air as the fluidizing and drying medium. The influence factors and mechanisms of the process are theoretically and experimentally examined. A physical model facilitating the evaluation of the drying process under idealized conditions was developed. The model was based on a division of the process in three clearly presented and explained successive stages. Alongside with the description of the boundary conditions and conditions of existence of every stage, the mechanisms of the mass and heat transfer taking effect are also described. Mass and energy balances for all components were formulated. What distinguishes this model is the assumption, that the entire drying process is based on heat exchange mechanisms. The sufficient accuracy of the model for practice-oriented applications was reconfirmed by experiments carried out in pilot plants of different sizes and varied process parameters.

## Nomenclature

$A$	surface, (m <sup>2</sup> )
$c$	specific heat capacity, (J/(kg·K))
$D$	diameter, (m)
$\Delta h_v$	specific heat of evaporation, (J/kg)
$H$	enthalpy, (J)
$\dot{H}$	enthalpy flow, (J/s)
$h$	height, (m)
$m$	mass, (kg)
$\dot{m}$	mass flow, (kg/s)
$\dot{Q}$	heat flow, (W)
$t$	time, (s)
$X$	particle moisture content (dry basis), (kg/kg)
$Y$	gas moisture content (dry basis), (kg/kg)
$z$	height coordinate, (m)

## Greek letters

$\alpha$	heat transfer coefficient, (W/(m <sup>2</sup> K))
$\vartheta$	temperature, (°C)
$\xi$	normalized moisture content of the solid
$\tau$	dimensionless time
$\Phi$	dimensionless drying rate

## Indices

$0$	initial, at 0°C
$I$	first drying period
$II$	second drying period
$air$	fluidizing air
$App$	apparatus
$bed$	fluidized bed
$DS$	dry solid
$E$	environment
$G$	gas
$tot$	total
$H$	heating period
$hyg$	in hygroscopic equilibrium
$H_2O$	water
$in$	at inlet
$kr$	critical
$out$	at outlet
$P$	particle
$Sat$	saturation point
$St$	steam
$St, tr$	steam in transition
$tot$	total
$W$	wall

## Dimensionless Coefficients

$$NTU_i = \frac{\alpha_i A_i}{\dot{m}_G C_G} \quad \text{number of transfer units}$$

$$\Theta_i = \frac{\vartheta_i - \vartheta_{Sat}}{\vartheta_{St, in} - \vartheta_{Sat}} \quad \text{dimensionless temperature}$$

## References

- Baehr, H. D. and K. Stephan, "Wärme- und Stoffübertragung", Springer-Verlag, Germany, Berlin, Heidelberg (1994).
- Burgschweiger, J., H. Groenewold, C. Hirschmann and E. Tsotsas, "From Hygroscopic Single Particle to Batch Fluidized Bed Drying Kinetics", Can. J. Chem. Eng. **77**, 333–341 (1999).
- Gnielinski, V., "Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten", Chem.-Ing.-Tech. **52**, 228–236 (1980).

- 
- Gnielinski, V., A. Mersmann and F. Thurner, "Verdampfung, Kristallisation, Trocknung", Verlag Vihweg, Germany, Braunschweig (1993).
- Groenewold, H. and E. Tsotsas, "A New Model for Fluid Bed Drying", *Drying Technology* **15**, 1687–1698 (1997).
- Groenewold, H. and E. Tsotsas, "Predicting Apparent Sherwood Numbers for Fluidized Beds", in *Drying '98 – Proc. 11<sup>th</sup> Int. Drying Symp.*, Halkidiki, Greece, Aug. 19–22, 192–199 (1998).
- Groenewold, H., C. Hirschmann, J. Burgschweiger and E. Tsotsas, "Comparison of Convective Drying Kinetics of Active and Inactivated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Bulletin of the Polish Academy of Sciences* **48**, 369–382 (2000).
- Heinrich, S., G. Krüger and L. Mörl, "Modelling of the Batch Treatment of Wet Granular Solids with Superheated Steam in Fluidised Beds", *Chem. Eng. Process.* **38**, 131–142 (1999).
- Hilligardt, K. and J. Werther, "Local Bubble Gas Hold-up and Expansion of Gas/Solid Fluidized Beds", *Ger. Chem. Eng.* **9**, 215–221 (1986).
- Kast, W. and H. Klan, "Wärmeübergang durch freie Konvektion an umströmten Körpern", *VDI-Wärmeatlas*, Fa1-Fa7, 7<sup>th</sup> ed., VDI-Verlag, Düsseldorf, Germany (1994).
- Kunii, D. and O. Levenspiel, "Fluidization Engineering", Butterworth-Heinemann, 2nd ed., (1991).
- Martin, H., "Wärmeübertragung zwischen Einbauten und Gas-Feststoff-Wirbelschichten", *VDI-Wärmeatlas*, Mf4-Mf8, 7<sup>th</sup> ed., VDI-Verlag, Düsseldorf, Germany (1994).
- van Meel, D. A., "Adiabatic Convection Batch Drying with Recirculation of Air", *Chem. Eng. Sci.* **9**, 36–44 (1958).
- Mörl, L., L. Krell, H.-J. Künne and J. Sachse, "Stoffübergang und Benetzungsgrad in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten", *Powder Technol.* **30**, 99–104 (1981).
- Schlünder, E.-U. and E. Tsotsas, "Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Germany (1988).
- Shi, D., "Fluiddynamik und Wärmeübergang in einer zirkulierenden Wirbelschicht" *VDI-Fortschritt-Berichte*, Reihe 3 (466), VDI Verlag, Düsseldorf, Germany, PhD ETH-Zürich (1997).
- 

Manuscript received March 5, 2002; revised manuscript received January 8, 2003; accepted for publication February 25, 2003.

$r_s$	[m]	Krümmungsradius der AFM Spitze
rms	[nm]	„Root mean Square“ Rauigkeit
$x_{50}$	[m]	mittlerer Durchmesser von Beschichtungspartikeln

## Literatur

- [1] H. Krupp, *Adv. Coll. Interf. Sci.* **1967**, *1*, 111.
- [2] H. Rumpf, *Chem. Ing. Tech.* **1974**, *46* (1), 1.
- [3] H. Rumpf, K. Sommer, K. Steier, *Chem. Ing. Tech.* **1976**, *48* (4), 300.
- [4] H. Schubert, K. Sommer, H. Rumpf, *Chem. Ing. Tech.* **1976**, *48* (8), 716.
- [5] M. Götzinger, W. Peukert, *Powder Technol.* **2003**, *130*, 102.
- [6] H. Zhou, M. Götzinger, W. Peukert, *Powder Technol.*, accepted.
- [7] B. Weigl K. Sommer, in *Proc. of 4th World Congress on Particle Technology*, Sydney **2002**.
- [8] H. C. Hamaker, *Physica* **1937**, *4*, 1058.
- [9] R. S. Bradley, *Phil. Mag.* **1932**, *13*, 853.
- [10] K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1971**, *324*, 301.
- [11] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *53*, 314.
- [12] D. Maugis, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *150*, 243.
- [13] Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, A. Ata, R. K. Singh, B. M. Moudgil, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *232* (1), 10.
- [14] J. Visser, On Hamaker Constants: A Comparison between Hamaker Constants and Lifshitz-van der Waals Constants, in *Adv. in J. Colloid Interface Sci.* (Eds: J. Overbeek, W. Prins, A. C. Zettlemayer), Elsevier, Amsterdam **1972**
- [15] H. D. Ackler, R. H. French, Y. M. Chiang, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 460.
- [16] W. Weibull, *J. Appl. Mech.* **1951**, *9*, 293.
- [17] L. Vogel, W. Peukert, *Powder Technol.* **2003**, *129*, 101.
- [18] K. Cooper, A. Gupta, S. Beaudoin, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *228*, 213.
- [19] M. Götzinger, W. Peukert, *J. Adhes.* submitted.

## Wirbelschichtsprühgranulation – Neuartige Simulationssoftware zur Berechnung der Partikelgrößen- verteilung, der Temperaturen und Gasbeladungen

MATTHIAS IHLOW, JÖRG DRECHSLER, MIRKO PEGLOW\*,  
MARKUS HENNEBERG, STEFAN HEINRICH UND  
LOTHAR MÖRL

### 1 Problemstellung

Die Wirbelschichtsprühgranulation ist ein bedeutendes Verfahren zur Herstellung disperser Feststoffe. Neben verbesserten Transporteigenschaften wie Fließfähigkeit und Staubfreiheit sind es auch für anschließende Produktionsprozesse interessante Charakteristiken, die dem Feststoff durch dieses Verfahren verliehen werden. Bei der Wirbelschichtsprühgranulation werden Partikel mit einer Feststoffsuspension bedüst. Durch das heiße Fluidisierungsgas verdunstet die Flüssigkeit, und der Feststoff lagert sich auf den Partikeln an. Bei der kontinuierlichen unklassierenden Betriebsweise werden beginnend mit der Eindüsung und Keimzufuhr ständig Partikel aus der Wirbelschicht über eine Entnahmevorrichtung entfernt, so dass die Bettmasse konstant gehalten wird.

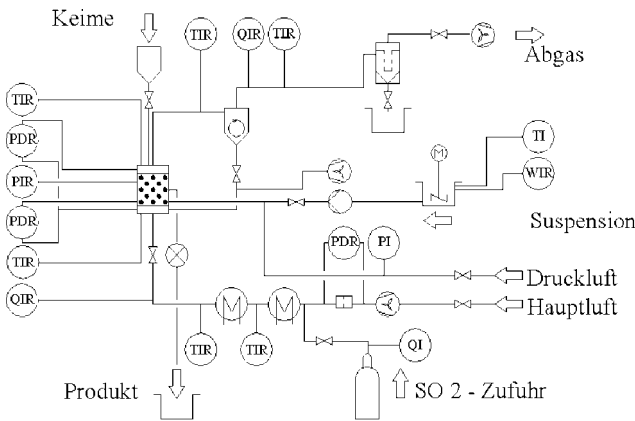
Um eine Vorhersage über die sich während der Granulation einstellenden Produkteigenschaften Durchmesser, Temperaturen, Feuchten und den Umsatz einer zu absorbierenden Gaskomponente zu treffen, ist eine detaillierte Modellierung und Beschreibung der Abläufe erforderlich. Eine Vielzahl von wissenschaftlichen Arbeiten beschäftigt sich mit der Beschreibung und Modellierung der Teilmechanismen in Wirbelschichten, die erstmalig zu einem komplexen Gesamtmodell für eine dynamische Simulation des Wirbelschichtsprühgranulationsverfahrens zusammengefasst und weiterentwickelt wurden. Mit Hilfe des neuen Modells und der Umsetzung in eine kommerzielle Software FBSim gelingt es, die beiden wesentlichen Teilaspekte, die Veränderung der Durchmesserverteilung des Produktes und die energetischen Effekte, während des instationären Regimes beim Anfahren einer Granulationsanlage bis hin zum stationären Zustand sowie deren Auslenkung aus einem stationären Zustand gekoppelt zu beschreiben und zu visualisieren.

Es ist nun möglich, neben den zu erwartenden Partikelspektren des Produkt- und Bettmaterials, den zeitlichen Verlauf der Partikeltemperatur, des Benetzungsgra-

\* Dipl.-Ing. M. IHLOW, Dipl.-Ing. J. DRECHSLER, Dipl.-Ing. M. PEGLOW, Dipl.-Ing. M. HENNEBERG (E-Mail: mirko.peglow@ava-web.de), AVA GbRmbH, Bruno-Wille-Straße 9, D-39108 Magdeburg, Germany; Jun. Prof. Dr.-Ing. S. HEINRICH, Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. l. MÖRL, Universität Magdeburg, Institut für Apparate- und Umwelttechnik, Postfach 4120, D-39016 Magdeburg, Germany.



Abbildung 1.  
Schema der Versuchsanlage.



des sowie der Gasaustrittstemperatur und -feuchte sowie die Austrittsbeladung einer chemisorbierten Komponente zu berechnen. Weiterhin kann mit Hilfe des Modells die Sprung-Antwort-Funktion des Systems simuliert werden, indem das System durch Änderung eines beliebigen Parameters, beispielsweise die eingedüste Suspensionsmenge, aus dem stationären Zustand ausgelenkt wird. Dadurch gelingt es, gezielte Aussagen zu treffen, wie bestimmte Parameter geändert und eingestellt werden müssen, um ein gewünschtes Granulatspektrum mit einem gewünschten Umsatz der zu entfernenden Gaskomponente zu erzeugen. Die Modellierungs- und Programmierarbeiten erfolgten in Kooperation der ANHALTINISCHEN VERFAHRENS- UND ANLAGENTECHNIK, INGENIEURGESELLSCHAFT HENNEBERG & PARTNER, GbR, und dem Institut für Apparate- und Umwelttechnik der Universität Magdeburg.

## 2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

### 2.1 Versuchsaufbau

Die Versuche zur Validierung des Gesamtmodells und der entwickelten Software FBSim wurden an einer halbtechnischen Wirbelschichtenanlage der Universität Magdeburg durchgeführt. Das gesamte Schema der Versuchsanlage ist Abb. 1 zu entnehmen.

Die Anlage besitzt als Kernstück einen zylindrischen Glasschuss (Wirbelkammer), deren Innendurchmesser 400 mm beträgt. Mittels Druckgebläse wird der Hauptluftmassenstrom aus der Umgebung angesaugt und durch zwei 60-kW-Elektroheizer erwärmt. Die Nullfüllung wird aus einem Vorlagebehälter über eine Klappe der Wirbelkammer zugeführt. Über zwei Klappen gelangt die Hauptluft in die Luftkammer, wird dort umgelenkt und passiert den Anströmboden, wo sie das Schichtmaterial fluidisiert.

Leichte Partikel werden über einen Querzug tangential in einen Zyklon transportiert. Die im Zyklon abgetrennten Feststoffpartikel werden mittels eines Gebläses wieder in die Wirbelschicht zurückgeführt. Nach dem Zyklon erfolgt eine weitere Reinigung der Abluft von den Feinstpartikeln in einem Gewebefilter. Neben dem Druckgebläse besitzt die Versuchsanlage einen saugenden Radial-

ventilator. So kann ein Drucknullpunkt innerhalb der Anlage eingestellt werden.

Die Bedüsung der Wirbelschicht erfolgt seitlich mit einer Zweistoffdüse. Die verwendete Zweistoffdüse entspricht der Schlick-Düse 943 Form 3. Eine regelbare Schlauchpumpe dient zur Förderung der zu verdüsenden  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension aus einem wägbaren Vorratsbehälter. Zur Charakterisierung des Prozesses werden an der Anlage die Temperatur des Gases, Drücke und Druckdifferenzen, die Gas- und die Flüssigkeitsmassenströme sowie die Konzentration der zu absorbierenden Komponente Schwefeldioxid über der Schicht gemessen.

Die Messungen der Temperaturen des Gases erfolgen mit NiCr/Ni-Thermoelementen. Die Druck- bzw. Differenzdruckmessungen werden über Messschläuche an piezoelektrische Druckaufnehmer weitergeleitet und können zudem mit wassergefüllten U-Rohren überprüft werden. Aus der Druckverlustmessung über das Schichtmaterial ist es so möglich, auf die Masse der Schicht zu schließen. Der Gasdurchsatz wird mit einer Messblende (DIN 1952) bestimmt. Der Massenstrom der Flüssigkeit wird während eines Versuchs durch den zeitlichen Gewichtsverlust des Vorratsbehälters kontinuierlich festgehalten. Die Messung der Schwefeldioxidkonzentration erfolgt mit einem Rauchgasanalysator ULTRAMAT P 22 der Firma SIEMENS. Die  $\text{SO}_2$ -Messstellen befinden sich unterhalb des Wirbelschichtbodens und am Zyklonaustritt. Als Messgassonde wird ein Prandtl-Rohr verwendet, um die Staubbelastung für die Rauchgasaufbereitung so gering wie möglich zu halten. Die Bestimmung der Durchmesser- und Massenverteilung der entnommenen Produktpartikel wird mit einem EKG-M-Korngrößenanalysator der SCHWARTZ GMBH durchgeführt.

### 2.2 Versuchsdurchführung

Nach Inbetriebnahme der Messtechnik, der Gebläse, des Staubfilters, der Einstellung einer gewünschten Konzentration an Schwefeldioxid und dem Befüllen der Anlage mit der Schichtvorlage (Nullfüllung: Glaskugeln,  $d_{32} = 3,3 \text{ mm}$ )<sup>1)</sup>, wird mit der Eindüsung der Calciumhydroxidsuspension solange gewartet, bis sich konstante Temperaturen und Konzentrationen eingestellt haben. Der Suspension wird zur besseren Granulation des Feststoffs Carboxymethylcellulose als Binder beigemischt. Mit dem Beginn der Eindüsung der Suspension startet der Versuch. Bei einem kontinuierlich unklassierenden Granulationsversuch muss der Schicht kontinuierlich soviel Granulat entnommen werden, dass die Schichtmasse möglichst konstant bleibt. Die „kontinuierliche“ unklassierende Entnahme wird an der Versuchsanlage zyklisch alle 15 min mit einem Industriestaubsauger realisiert. Die Menge des zu entnehmenden Granulats richtet sich bei Vernachlässigung des über den Zyklon ausgetragenen Feinstaubes nur nach dem eingedüsten Feststoff und der Menge an kontinuierlich zugegebenen Keimen. Eine Möglichkeit, die Schichtmassenkonstanz zu überprüfen,

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluss des Beitrags.

Tabelle 1.  
Versuchsparameter.

Nullfüllungsmaterial	
Stoff	umhüllte Glaskugeln
$d_{32}$	0,003297 m
$m_{WS}$	20 kg
Parameter	
$\vartheta_G^{in}$	101,5 °C
$\vartheta_U$	21 °C
$\varphi_U$	74 %
$\dot{m}_G$	1569,6 kg/h
$C_{SO_2}^{in}$	381,03 mg/Nm <sup>3</sup>
$\vartheta_F^{in}$	13,3 °C
$x_{BINDER}$	1,5 Massen-%
$x_{Ca(OH)_2}$	23 Massen-%
$\dot{m}_{Keime}$	4 kg/h
$d_{32,Keime}$	1,655 mm (Glaskugeln)
$\dot{m}_{Susp}$	48,96 kg/h

stellt die Verfolgung des Schichtdruckverlustes dar. Während der gesamten Versuchsdauer werden Proben des Schichtmaterials entnommen, um sie im Anschluss hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung analysieren zu können.

Die eingestellten Versuchsparameter sind Tab. 1 zu entnehmen.

### 3 Modellierung

Als wesentliche Modellvoraussetzungen sind die Kolbenströmung des Gases, keine Berücksichtigung von Blasen, die Ortsunabhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung in der Wirbelschicht, die reine gaseitige Limitierung für die Trocknung und Absorption sowie die Momentanreaktion innerhalb des Flüssigkeitsfilmes auf dem fluidisierten Partikeln zu nennen.

Dem Gesamtmodell und somit der Software FBSim sind zahlreiche Teilmodelle u. a. in Form von Korrelationen zur Beschreibung der Mechanismen innerhalb von Wirbelschichten implementiert. So geht die Bilanzierung der Wärme- und Stoffübergänge in Wirbelschichten auf die Arbeiten [1] und [2] zurück. Die Publikationen [3 – 6] beschäftigen sich sehr ausführlich mit der Populationsbilanzierung und Berechnung der Partikelgrößenverteilung beim Granulieren, Coaten und Agglomerieren. Die Hydrodynamik, also der Existenzbereich der Wirbelschicht, wird nach [7] berechnet.

Für die Beschreibung des Wärme- und Stoffübergangs Gas-Partikel in Wirbelschichten bei Reynolds-Zahlen  $Re_p \geq 50$  eignet sich die Korrelation aus [8]. Für kleinere Reynolds-Zahlen führen Rückvermischungseffekte des Gases zu einer Verringerung des Stoffübergangs, die durch [9] berücksichtigt werden. Bei der energetischen Modellierung werden die kapazitiven Eigenschaften der Apparatewand mit berücksichtigt. In [10] werden Korrelationen zur Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten Gas-Wand und Partikel-Wand angegeben.

Da das Modell auch die Berücksichtigung der Wärmeverluste über die Apparatewand beinhaltet, wird ein Wärmeübergangskoeffizient für die freie Konvektion benötigt [11]. Die Beschreibung des Wachstums der Granulate erfolgt mit dem Ansatz aus [12]. In [13] wird ein Abriebsmodell vorgeschlagen, was implementiert wurde, um eine Verringerung des Partikeldurchmessers infolge von Partikel-Partikel-Stößen berücksichtigen zu können. Die Bilanzierung der energetischen und stofflichen Abläufe sowie Wachstumsprozesse solcher flüssigkeitsbedühten Wirbelschichten wird in [14] vorgestellt.

### 4 Ergebnisse

Bei einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschichtgranulationsanlage müssen bei nicht ausreichender Eigenkeimbildung, z. B. durch getrocknete Sprühtropfen oder aber rückgeführtes Abriebs- bzw. Bruchmaterial, Fremdkeime kontinuierlich zugegeben werden. Von der Größe des Keimmassenstroms hängt neben dem Feststoffeintrag über die Eindüsung entscheidend die Dauer bis zum Erreichen des stationären Betriebszustandes, aber auch die erzielte stationäre Verteilung ab. Betreiber solcher kontinuierlichen Wirbelschichtgranulatoren müssen einen Kompromiss eingehen zwischen

- dem schnellen Erreichen des stationären Betriebspunktes, aber einer Produktverteilung nah und ähnlich der Keimverteilung und
- einer gewachsenen sehr breiten Produktverteilung und dem damit verbundenen langen Anfahrvorgang.

Abbildung 2.  
Gemessene Verteilungsdichte der Massenverteilung.

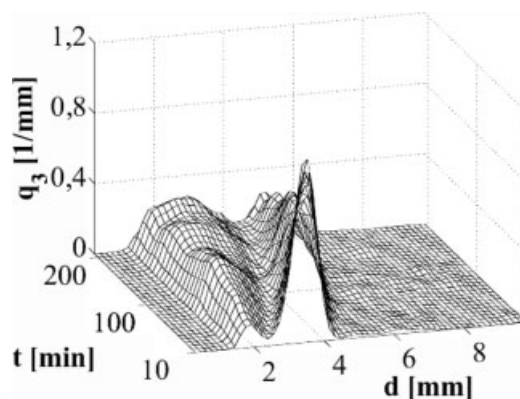


Abbildung 3.  
Simulierte Verteilungsdichte der Massenverteilung.

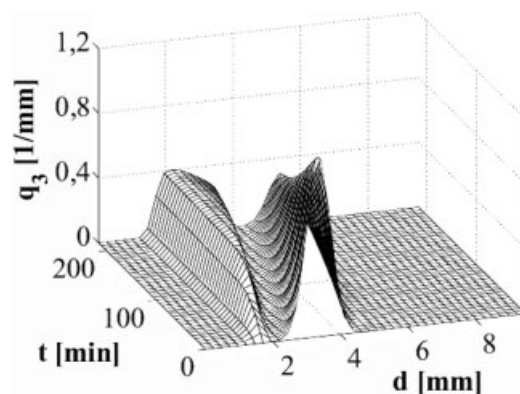


Abbildung 4. Verlauf der Gasaustrittstemperatur.

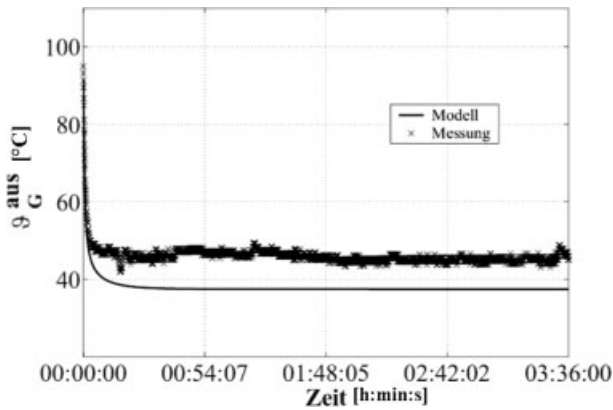
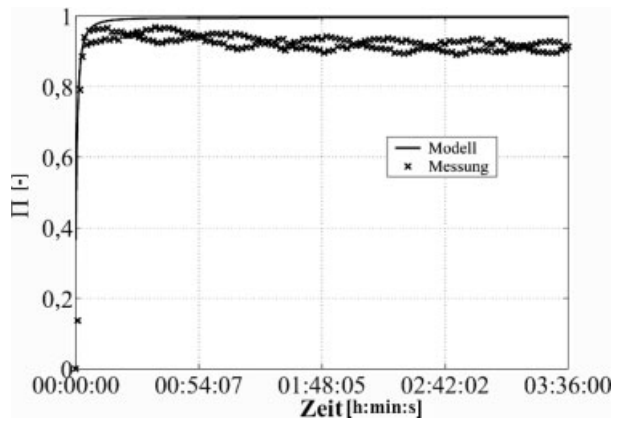


Abbildung 5. Verlauf des Umsatzes.



In dem vorliegenden Versuch wurde ein für die Schichtmasse von 20 kg hoher Keimmassenstrom mit 4 kg/h zur Verkürzung des instationären Anfahrvorgangs der Granulation gewählt. Die so zu erwartende enge und dem Keimmassenstrom ähnliche Verteilung können sowohl die Versuchs- als auch die Simulationsergebnisse (s. Abbn. 2 und 3) bestätigen.

Die Abbn. 2 und 3 verdeutlichen sowohl bei der Messung als auch der Simulation durch den rechten Teil der Verteilung, dass sich der Granulationsprozess noch in sei-

ner instationären Anfahrphase befindet. Der instationäre Vorgang ist erst dann beendet, wenn sämtliche Partikel der Nullfüllung aus der Schicht ausgetragen sind.

Die Abbn. 4 und 5 vergleichen die Gasaustrittstemperatur und den Umsatz an Schwefeldioxid zwischen Messung und Simulation. Mit Eindüsungsbeginn bildet sich auf den fluidisierten Partikeln die Stoffaustauschfläche in Form eines Films aus. Mit Vergrößerung dieser Stoffaustauschfläche steigt der Schwefeldioxidumsatz aufgrund einer Vergrößerung der NTU-Zahl. Das Absinken der Tem-

Abbildung 6. Eingabeoberfläche der Software FBSim.

**Simulation**  
 Prozeßdauer: 15.0 h  
 # h Elemente: 50  
 dt Ausgabe: 5.0 min  
 # Ausgaben: 180  
 alpha Modell: VDI  
**Umgebung**  
 Temperatur: 20.0 °C

**Eindüsung**  
 Temperatur: 20.0 °C  
 m<sub>Susp</sub>: 15.00 kg/h  
 x<sub>Fest</sub>: 25.0 %  
 m<sub>Fest</sub>: 3.75 kg/h

**Fremdkeime**  
 Massenstrom: 5.00 kg/h  
 Temperatur: 20.0 °C

**Hauptluft**  
 Temperatur: 120.0 °C  
 Beladung Y: 0.010 kg/kg  
 k<sub>F</sub>: 6.00

**Granulation**  
 k<sub>Wachstum</sub>: 90.0 %  
 k<sub>Overspray</sub>: 20.0 %  
 k<sub>Abrieb</sub>: 0.00200 kg/m<sup>2</sup>/h

**Austritt**  
 m<sub>Luft</sub>: 804.93 kg/h  
 Y<sub>aus</sub>: 0.024 kg/kg  
 T<sub>aus</sub>: 85.1 °C  
 T<sub>satt</sub>: 37.6 °C

**Abscheider**  
 k<sub>Abscheider</sub>: 80.0 %  
 Temperatur: 20.0 °C

**Apparat**  
 d<sub>App</sub>: 0.400 m  
 m<sub>Wand</sub>: 21.000 kg  
 cp<sub>Wand</sub>: 450 J/kg/K

**Holdup**  
 Masse: 20.000 kg  
 Dichte: 1500.000 kg/m<sup>3</sup>  
 cp<sub>Fest</sub>: 790 J/kg/K  
 L<sub>Fest</sub>: 1.10 W/m/K

**Rückführung**  
 Temperatur: 100.0 °C

**Partikelsystem**  
 d<sub>min</sub>: 0.010 mm, d<sub>max</sub>: 2.000 mm  
 dx: 0.010 mm, Klassenzahl: 200

Holdup (mm)		Fremdkeime (mm)	
x = 1.000	s = 0.1000	x = 1.000	s = 0.0900
Overspray (mm)		Staub (mm)	
x = 0.300	s = 0.0500	x = 0.500	s = 0.0800
Mahlgut (mm)			
x = 0.855	s = 0.1299		
Untersieb (mm)		Obersieb (mm)	
x = 1.000	s = 0.0300	x = 1.400	s = 0.0300

FBSim 4.1 - © AVA GbRmbH

peratur oberhalb der Wirbelschicht mit Beginn der Eindüsung ist auf die durch das Gas aufzubringende Verdampfungsenthalpie zurückzuführen. Die Wärmekapazität der fluidisierten Schicht beeinflusst hier maßgeblich die Dauer dieses instationären Vorgangs.

Die Ergebnisse zeigen, dass die zunehmende Leistungsfähigkeit der Rechentechnik und die damit verbundenen Möglichkeiten der Lösung komplizierter Differentialgleichungen oder Gleichungssysteme die Entwicklung und Lösung immer komplexer werdender Modelle erlaubt. Für einen Ingenieur in der Praxis müssen diese Modelle jedoch in einer benutzerfreundlichen Form so aufbereitet sein, dass ihm diese neuen Forschungsergebnisse auch zugänglich sind. Die Simulationssoftware FBSim setzt genau dieses erstmalig für das Wirbelschichtsprühgranulationsverfahren um (s. Abb. 6).

## 5 Schlussfolgerung

Das in die Simulationssoftware FBSim integrierte Gesamtmodell zeigt anhand des dargestellten beispielhaften Versuchs eine gute Übereinstimmung und verdeutlicht, dass ein solches komplexes Verfahren wie die Wirbelschichtsprühgranulation durch geeignete Verknüpfung vorhandener Modelle und deren Weiterentwicklung dynamisch (zeitlich abhängig) simuliert werden kann. Mit diesem Modell und der Software gelingt erstmalig für das Wirbelschichtsprühgranulationsverfahren die Kopplung von Populations-, Stoff- und Energiebilanzierung. Die angesetzten Kinetiken und verwendeten Korrelationen sind im Wesentlichen in der Lage, die gemessenen zeitlichen Verläufe abzubilden. Mit Hilfe dieses Modells und seiner Umsetzung in eine praktikable Software können Parameterstudien in kurzer Zeit realisiert und so erhebliche Versuchskosten reduziert werden.

Eingegangen am 8. Juli 2003 [K 3259]

### Formelzeichen

$c$	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	Konzentration
$d_{32}$	[m]	Sauter-Durchmesser
$m$	[kg]	Masse
$\dot{m}$	[kg/h]	Massenstrom
NTU	[-]	Anzahl der Übertragungseinheiten
$x$	[-]	Massenanteil

### griechische Buchstaben

$\delta$	[°C]	Temperatur
$\Pi$	[-]	Umsatz
$\varphi$	[%]	relative Feuchte

### Indices

Binder	Binder
Ca(OH) <sub>2</sub>	Calciumhydroxid
ein	Eintritt
F	Flüssigkeit
G	Gas

Keime	Keime
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
Susp	Suspension
U	Umgebung
WS	Wirbelschicht

## Literatur

- [1] M. Trojosky, L. Mörl, *Chem. Tech.* **1991**, 4, 141.
- [2] S. Heinrich, L. Mörl, *Chem. Eng. Proc.* **1999**, 38, 635.
- [3] M. J. Hounslow, R. L. Rayll, V. R. Marshall, *AIChE J.* **1988**, 34, 1821.
- [4] M. J. Hounslow, *AIChE J.* **1990**, 36, 106.
- [5] A. A. Adetayo, J. D. Lister, S. E. Pratsinis, B. J. Ennis, *Powder Technol.* **1995**, 82, 37.
- [6] M. Nicmanis, M. J. Hounslow, *AIChE J.* **1998**, 44, 2258.
- [7] W. D. Goroschko, R. B. Rosenbaum, O. M. Todes, *Neft i Gaz.* **1958**, 1, 125.
- [8] H. Martin, in *VDI-Wärmeatlas*, 7. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf **1994**.
- [9] H. Groenewold, E. Tsotsas, *Proc. of the 11th Int. Drying Symposium*, **1998**, Vol. A, S. 192.
- [10] D. Shi, *VDI Fortschr.-Ber.*, Reihe 3, Nr. 466, VDI Verlag, Düsseldorf **1997**.
- [11] W. Kast, H. Klan, in *VDI-Wärmeatlas*, 7. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf **1994**.
- [12] L. Mörl, *Dissertation B*, TH Magdeburg **1981**.
- [13] J. Rangelova, J. Dalichau, S. Heinrich, L. Mörl, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, 73, 1124.
- [14] M. Peglow, M. Ihlow, L. Mörl, *Proc. of the Energy Forum*, **2002**, Band 1, 281.

## Einsatz von T-Verzweigungen als Flüssigkeitsabscheider in Zweiphasenströmungen\*

TOBIAS HIRSCH\*\*

### 1 Problemstellung

#### 1.1 Solarthermische Parabolrinnenkraftwerke

Eine Möglichkeit der regenerativen Stromerzeugung aus Sonnenenergie stellen solarthermische Kraftwerke dar. Bei den bisher einzig kommerziell betriebenen Anlagen bei KRAMERS JUNCTION in Kalifornien handelt es sich um Parabolrinnenkraftwerke, in denen Wärmeträgeröl im Absorberrohr solar erhitzt wird. Der in einem Wärmeübertrager er-

\* Vortrag anlässlich der GVC-Fachausschusssitzungen „Agglomerations- und Schüttguttechnik“ und „Mehrphasenströmungen“, 5./7. März 2003 in Baden-Baden.

\*\* Dipl.-Ing. T. HIRSCH (E-mail: tobias.hirsch@dlr.de), Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Institut für Technische Thermodynamik, Pfaffenwaldring 38-40, D-70569 Stuttgart, Germany.

# A GENERIC MODEL FOR INVESTIGATING THE INFLUENCE OF DISPERSION ON FLUIDISED BED EVAPORATION AND DRYING

Mirko Peglow\*, Stefan Heinrich\*, Evangelos Tsotsas\*\* and Lothar Mörl\*

Otto-von-Guericke-University, Germany

\*Institute of Process Equipment and Environmental Technology

\*\*Institute of Process Engineering

email: mirko.peglow@vst.uni-magdeburg.de

Keywords: dispersion, fluidised bed, drying, bypass

## ABSTRACT

A model for fluidised bed drying is presented. The model bases on a simple two phase approach which distinguishes between a suspension phase and a bypass phase. To investigate the influence of backmixing effects in the gas phase caused by turbulences, dispersion coefficients are used. Therewith the complete range from ideal plug flow to total backmixing behaviour can be simulated and the influence of non ideal backmixing for different simulation scenarios can be analysed.

## INTRODUCTION

While bubbling fluidised beds provide favourable conditions for a number of separation or reactive processes, the performance of such processes is influenced and may be limited by the distribution and mixing of fluid and solids in the bed, and by transport phenomena. Particle-to-fluid heat and mass transfer coefficients which may appear to be much smaller than respective values for the single particle are one well-known expression of this influence. Indeed, it could be demonstrated by Groenewold and Tsotsas (1999) that too low transfer coefficients can be explained on the basis of suspension gas backmixing, and the performance of fluidised bed evaporators and dryers can be predicted accurately, without any fitting. However, the approach of these authors is semi-empirical, it implements – directly or in effective transfer coefficients – only limiting cases of dispersion. On the other hand, models for spray fluidised bed processes like granulation, coating or agglomeration – as those developed by Heinrich, Mörl and co-workers (2002) – use finite dispersion coefficients for the solids, and need such dispersion coefficients in order to properly describe the spatial distribution of particles with a wet surface. In the same models, plug flow is assumed for the gas. Successful fluidised bed reactor models by Artlich et al. (1998) take finite

dispersion of both, the solids and the fluid, into account, but neglect fluid-to-particle mass and heat transfer resistances.

The aim this study is to develop a generic model which takes into account dispersion in all phases as well as mass transfer resistance. Due to the model assumptions of normalised drying curve after van Meel (1958) heat transfer will be neglected.

## MODELING

### Previous approaches

To investigate backmixing effects in fluidised bed drying Groenewold et al., (1999) introduced an apparent Sherwood number. From the equivalence of efficiency for perfect backmixing and ideal plug flow

$$1 - \exp(-NTU_{PFTR}) = \frac{NTU_{CSTR}}{1 + NTU_{CSTR}} \quad (1)$$

an apparent Sherwood number was derived

$$Sh_{app} = \frac{Re_0 Sc}{A_v H_{Bed}} \ln \left( 1 + \frac{Sh_{PFTR} A_v H_{Bed}}{Re_0 Sc} \right) \quad (2)$$

applying the definition of the number of transfer units (NTU) to equation (1)

$$NTU = \frac{Sh A_v H_{Bed}}{Re_0 Sc} \quad (3)$$

The result of this transformation is that a backmixing effect is introduced into the drying kinetic. Using this Sherwood number in a plug flow model, a perfect backmixing behaviour can be obtained, which can be used to predict the first and second drying period at low Reynolds numbers (see Groenewold et al., 1997).

### Assumptions

The new model is applied for batch drying processes. It is based on a simple two-phase-approach with an active bypass as it is shown in Figure 1 (see Groenewold et al., 1997). The assumptions for the model are given below.

- The bypass fraction is independent from bed height.
- A number of transfer units ( $NTU_{SB}$ ) describes the mass transfer between suspension and bypass phase.
- The mass transfer between particle and gas bulk is given by the real Sherwood number, which tends to a finite value at low Reynolds numbers. This Sherwood number is calculated after Gnielinski (see appendix).
- Backmixing effects in all phases caused by turbulences are considered by axial dispersion coefficients. The radial dispersion is neglected.
- The concept of the normalized drying curve (van Meel et al., 1958) is used to describe the falling drying rate in the second drying period.

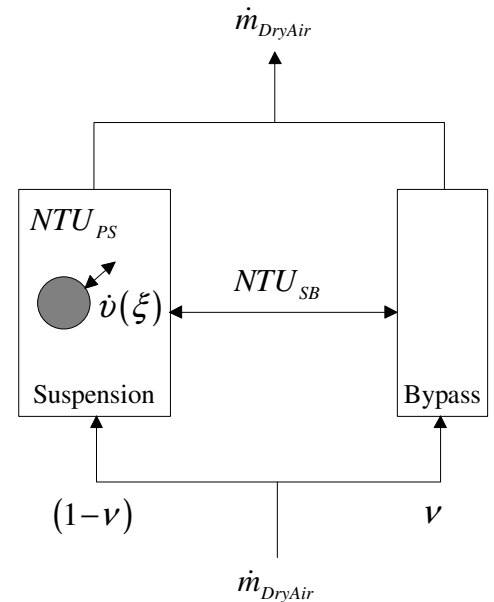


Figure 1. Two-phase-model.

## Balances

To describe the drying process for the first and second drying period, three states have to be taken into account. The three following equations can be derived by balancing a differential volume element.

- Air humidity in suspension phase

$$\frac{\partial Y_S}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 Y_S}{\partial z^2} + \frac{\dot{m}_{DryAir}}{dm_{DryAir}} \left[ -\frac{\partial Y_S}{\partial z} dz + \frac{1}{1-\nu} NTU_{PS} (Y_{Sat} - Y_S) \dot{v} \frac{dz}{H_{Bed}} - \frac{1}{1-\nu} NTU_{SB} (Y_S - Y_B) \frac{dz}{H_{Bed}} \right] \quad (4)$$

- Air humidity in bypass phase

$$\frac{\partial Y_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 Y_B}{\partial z^2} + \frac{\dot{m}_{DryAir}}{dm_{DryAir}} \left[ -\frac{\partial Y_B}{\partial z} dz + \frac{1}{1-\nu} NTU_{SB} (Y_S - Y_B) \frac{dz}{H_{Bed}} \right] \quad (5)$$

- Particle moisture content

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} - \frac{\dot{m}_{DryAir}}{dm_p} \frac{1}{1-\nu} NTU_{PS} (Y_{Sat} - Y_S) \dot{v} \frac{dz}{H_{Bed}} \quad (6)$$

Boundary conditions of first kind at the inlet

$$\left. \frac{\partial Y_S}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial Y_B}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (7)$$

and at the outlet

$$\left. \frac{\partial Y_S}{\partial z} \right|_{z=H_{Bed}} = \left. \frac{\partial Y_B}{\partial z} \right|_{z=H_{Bed}} = 0 \quad (8)$$

are used. The humidity of suspension gas and bypass gas weighted with bypass fraction gives the humidity of air at the outlet

$$Y^{out} = (1-\nu) Y_S^{out} + \nu Y_B^{out} . \quad (9)$$

The equations to calculate the fluid dynamic and mass transfer are given in the appendix.

## SIMULATION

### Numerical Solution

The Method-of-Lines transforms the partial differential equations system (equations (4) - (6)) into a set of ordinary equations using finite differences in space domain. This system was embedded in a Runge-Kutta-procedure of 4<sup>th</sup> order using an adaptive step size control in form of a full step / half step strategy. Due to the fact, that in the first drying period the states of suspension and bypass humidity are in a steady state, equations (4) and (5) were set to zero and the balance of particle moisture was neglected. The obtained non-linear equation system, used for parameter studies for the first drying period, was solved using the Levenberg-Marquardt-Method.

### Analytical Solution

To get an analytical solution the drying efficiency is introduced defined as

$$\eta = \frac{Y^{out} - Y^{in}}{Y_{Sat} - Y^{in}} . \quad (10)$$

The total efficiency of a two-phase-model is obtained by summation of the single efficiency of suspension and bypass, weighted with bypass fraction

$$\eta = (1-\nu) \eta_S + \nu \eta_B . \quad (11)$$

To obtain an analytical solution the model of inactive bypass has to be assumed, where the efficiency of the bypass is always zero. Therefore the following equation (12) is obtained to describe ideal plug flow behaviour

$$\eta_{PFTR} = (1-\nu) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{NTU}{1-\nu}\right) \right]. \quad (12)$$

Furthermore the efficiency for a system with total backmixing is given by

$$\eta_{CSTR} = (1-\nu) \left[ \frac{NTU}{1-\nu + NTU} \right]. \quad (13)$$

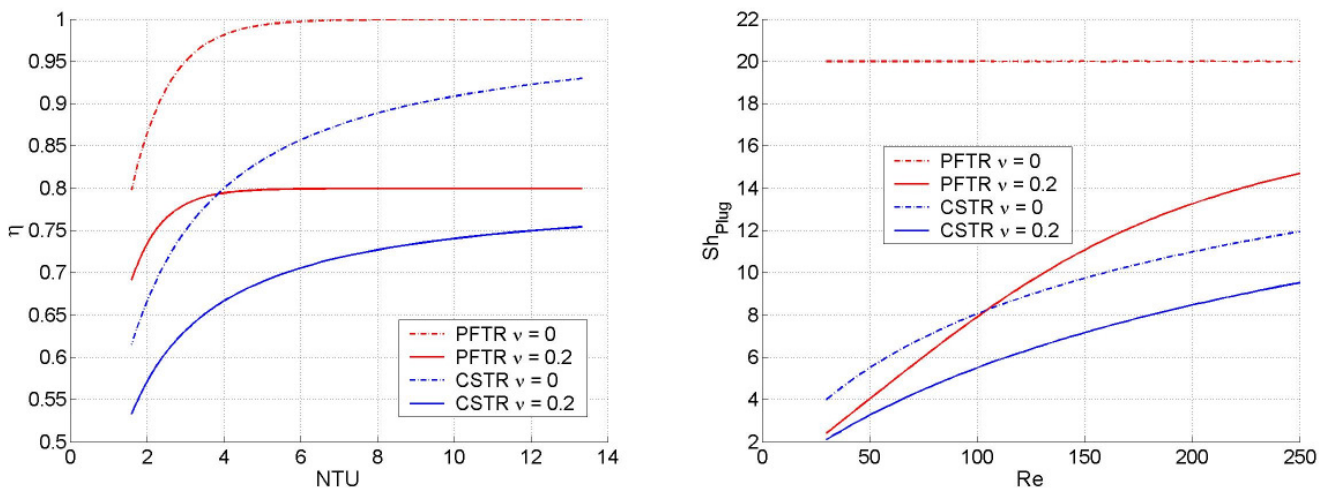
To represent the effects of backmixing, bubble behaviour as well mass transfer from suspension to bubble gas an additional plot is used. Therefore the determined efficiency can always be applied on a simple (homogenous) plug flow model, as it is written in equation (14)

$$\eta = 1 - \exp(-NTU). \quad (14)$$

Out of this consideration a Sherwood number can be calculated, which fits the mass transfer to the previously given drying efficiency in the simple plug flow model. This Sherwood number is defined as

$$Sh_{plug} = -\frac{Re_0 Sc}{A_v H_{Bed}} \ln(1-\eta). \quad (15)$$

The analytical solutions for both limiting cases are plotted in Figure 2 for a bypass fraction of  $\nu = 0$  and  $\nu = 0.2$ . It is assumed, that the coefficient  $(A_v H_{Bed})/Sc$  in equation (15) is 20 and the “real“ Sherwood number, following the requirements mentioned above, is independent from the Reynolds number and has a constant value of  $Sh = 20$ .



**Figure 2. Numerical solution for PFTR and CSTR.**

The plots show, that a system with total backmixing has a lower efficiency than the ideal plug flow. For plug flow the efficiency of suspensions phase achieves at high NTU numbers (>10) a value of 1, wherewith the total efficiency is decreased by bypass fraction. For high Reynolds numbers (small NTU numbers) a plug flow system and a system with total backmixing have the same efficiency. For systems with high efficiency (close to 1) the difference between different models comes out by conversion of efficiency to the Sherwood number.



## Testing the model – Analytical solution vs. numerical solution

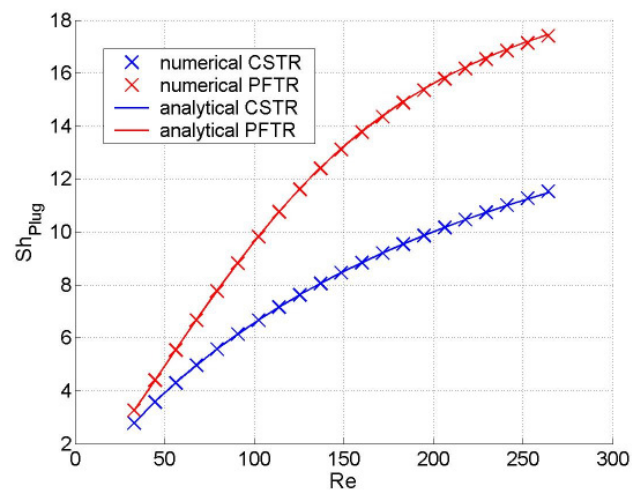
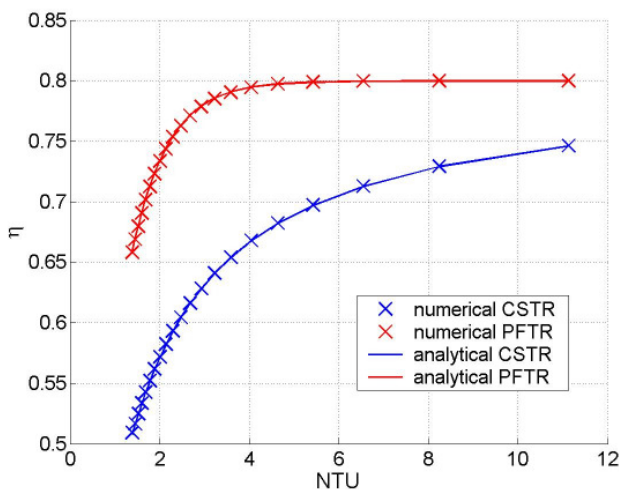
In order to check the quality of the numerical solution, simulation results for a system with ideal plug flow ( $D_s = 0$ ) and a system with total backmixing ( $D_s \rightarrow \infty$ ) were compared with the analytical solution given in equation (12) and (13). The mass flux was changed in a range from the minimal fluidisation ( $Re_0 = 33$ ) up to the discharge point ( $Re_0 = 275$ ). Further simulation parameters are given in Table 1. The comparison of the results is shown in Figure 3. It comes out that the model can predict CSTR behaviour correctly by choosing an adequate value for the dispersion coefficient. To analyse the influence of the dispersion coefficient in the suspension phase, further simulations were done by changing the dispersion in a range of  $D_s = 0 - 50 m^2/s$  keeping the fluidisation velocity constant. The results for minimal fluidisation and discharge point are shown in Figure 4. At low Reynolds numbers a dispersion of  $D_s = 1 m^2/s$  results in a total backmixing, while at high Reynolds numbers close to the discharge point a dispersion of  $D_s = 20 m^2/s$  is necessary to produce ideal CSTR behaviour. Based on these results the following simulations were done with the dispersion coefficients given in Table 2.

**Table 1: Simulation Parameter.**

Parameter		
$m_{Bed}$	[kg]	1
$d_p$	[mm]	1
$\rho_p$	[kg/m <sup>3</sup> ]	2000
$d_{App}$	[mm]	200
$X_0$	[kg/kg]	0.2
$X_{krit}$	[kg/kg]	0.1
$X_{hyg}$	[kg/kg]	0
$Y^{in}$	[kg/kg]	0.01
$\vartheta^{in}$	[°C]	50
$D_p$	[m <sup>2</sup> /s]	0.5
$D_B$	[-]	0
$NTU_{SB}$	[-]	0
$\nu$	[-]	0.2
$\dot{m}_{DryAir}$	[kg/s]	0.02-0.16

**Table 2: Variation of Dispersion.**

$D_s$ [m <sup>2</sup> /s]	0	0.1	0.5	1	2	5	10	20	50
---------------------------	---	-----	-----	---	---	---	----	----	----



**Figure 3. Numerical solution vs. analytical solution for PFTR and CSTR.**

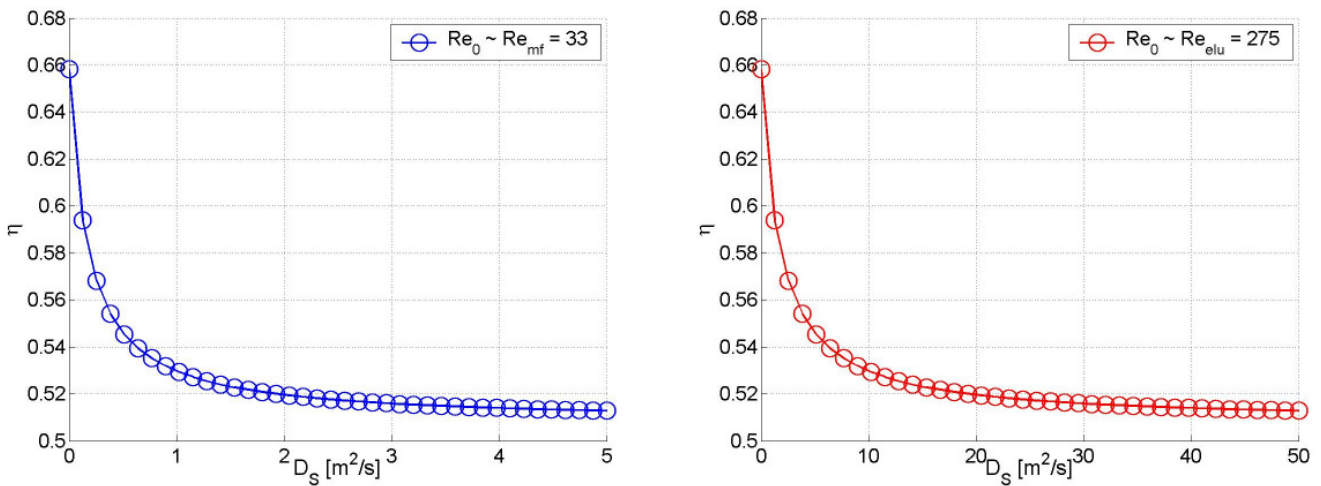


Figure 4. Variation of dispersion coefficient at fluidisation and discharge point.

Parameter variation – Standard case

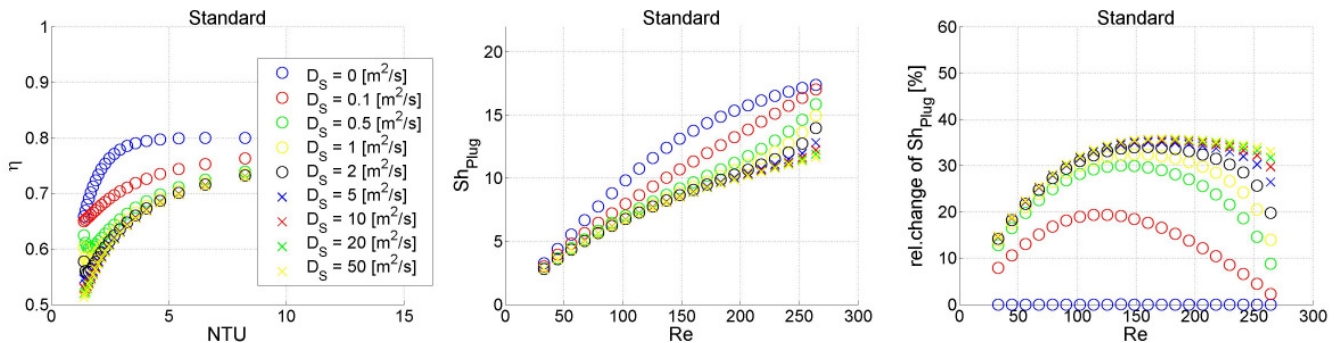


Figure 5. Standard case (parameters see Table 1).

The simulation results with the parameters given in Table 1 are plotted in Figure 5. For all simulations the total efficiency vs. NTU number, the Reynolds number vs. Sherwood number for simple plug flow and the Reynolds number vs. the relative change of Sherwood are shown. For low Reynolds numbers at fluidisation point the influence of backmixing on the mass transfer is low. The value of Sherwood is in a range of 2 to 4 and has a maximal relative change of less than 15 %, while the efficiency differs about 5 %. At high Reynolds numbers (low NTU) the difference between ideal backmixing and plug flow is evident. Small dispersion coefficients have no effect on Sherwood. Only for a dispersion coefficient higher than  $2 \text{ m}^2/\text{s}$  the behaviour changes articulately from ideal plug flow, while the mass transfer worsens about 40 %.

Parameter variation – Influence of bed mass

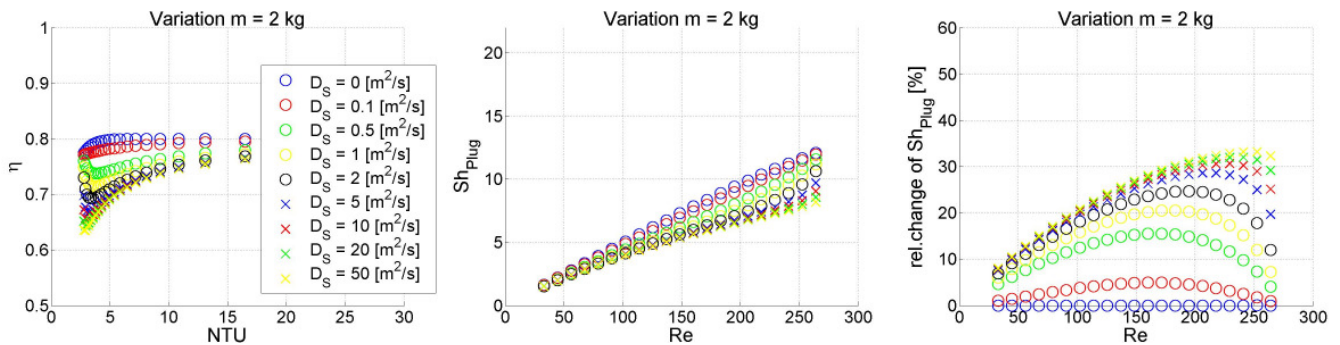
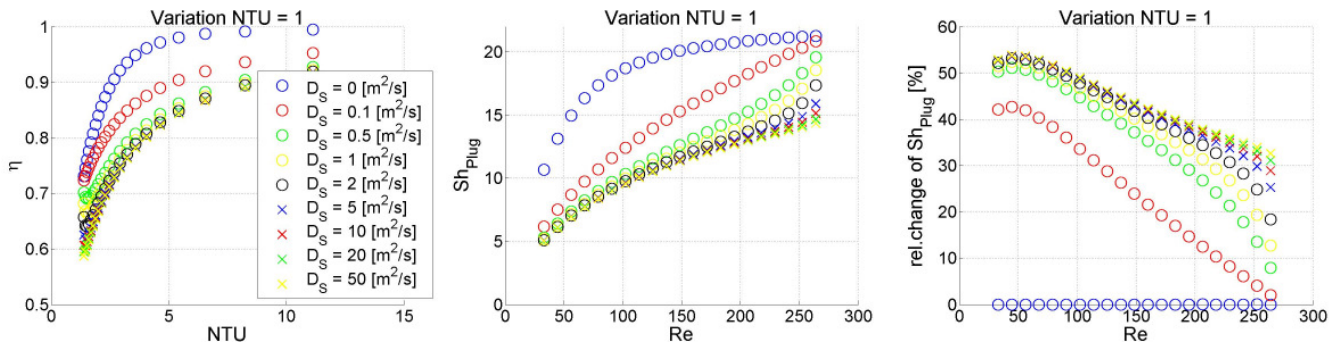


Figure 6. Variation of bed mass ( $m_{Bed} = 2 \text{ kg}$ , parameters see Table 1).

In this simulation the bed mass was increased to  $m = 2 \text{ kg}$ . Therefore a two times higher NTU number was obtained. The results are plotted in Figure 6. The results show, that for low Reynolds numbers and large values for NTU the backmixing has a low influence on Sherwood. In this range the relative change of Sherwood is less than 10 %. This is caused by the large mass transfer surface, which leads to a total saturation of suspension gas for plug flow as well as total backmixing. The variation of dispersion has a low effect on Sherwood, which has a value of about 2. Finally the abatement of Sherwood is caused by the inactive bypass, which dominates the total efficiency of the system. For high Reynolds numbers an evident effect of non-ideal backmixing exists analogue to the results of standard simulation.

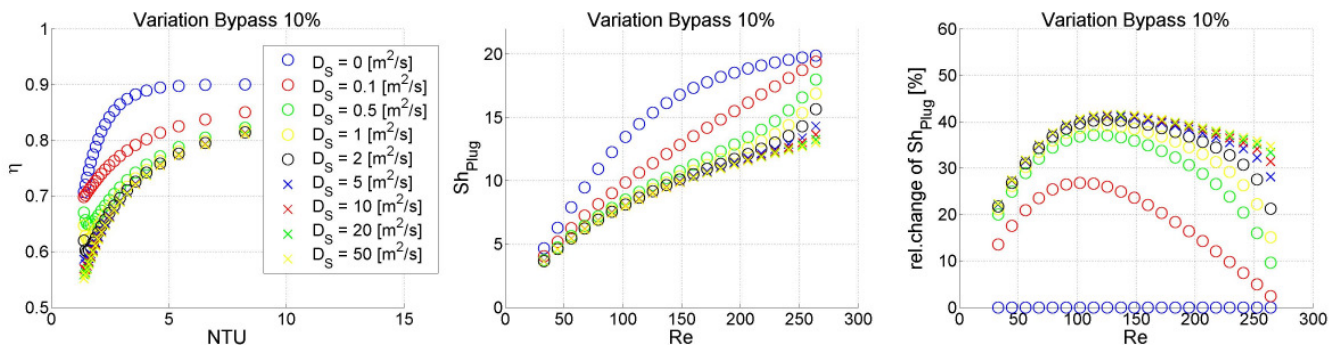
*Parameter variation – Influence of NTU suspension – bypass*



**Figure 7. Variation of NTU suspension – bypass ( $NTU_{SB} = 1$ , parameters see Table 1).**

In this simulation the model of inactive bypass was transformed into an active bypass model by setting NTU for mass transport between suspension gas and bubbles to 1. For high NTU numbers the total efficiency of the system is almost 100 %, which means, that the influence of bypass is neglect able or in both phases the humidity of air is equal. It is obvious, that a small value of the backmixing coefficient decreases the Sherwood number for plug flow at 40 %.

*Parameter variation – Influence of bypass fraction*

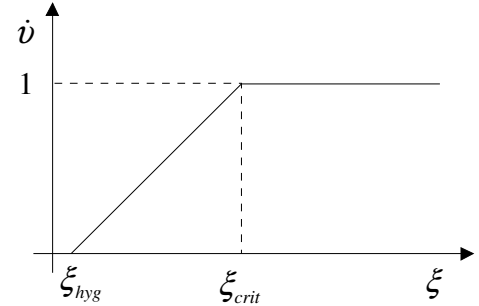


**Figure 8. Variation of bypass fraction ( $\nu = 0.1$ , parameters see Table 1).**

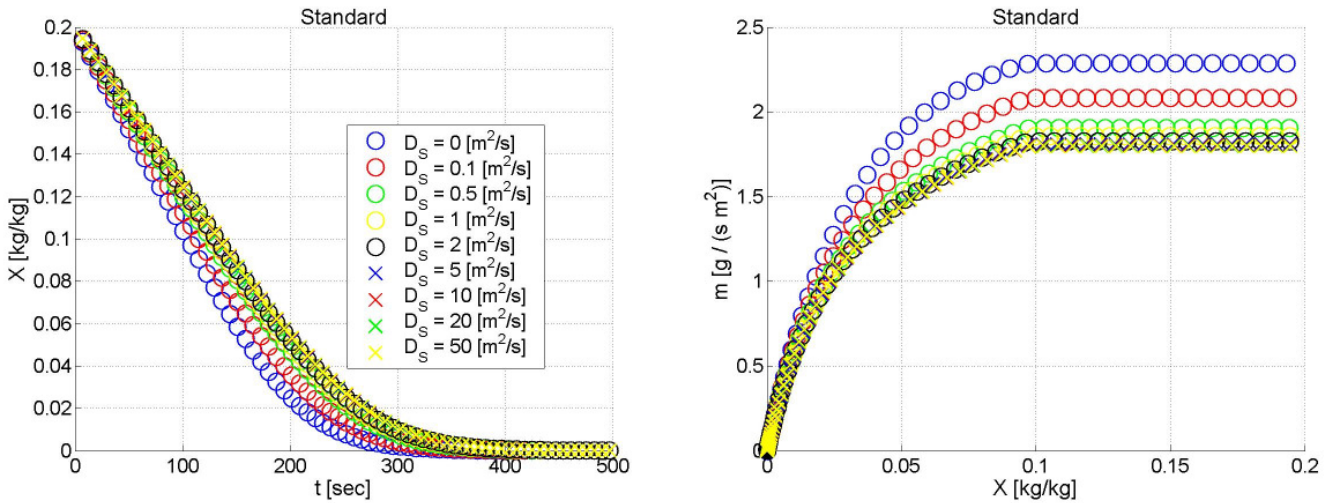
In this simulation the bypass fraction was decreased from 20 % to 10 %. In consequence the efficiency rises for ideal plug flow and high NTU numbers to 90 %. These results are very similar to the standard simulation, however Sherwood values are a bit higher.

*Simulation of first and second drying period*

For the set of parameters given in Table 1 under variation of dispersion coefficients the complete drying process was simulated. Mass flux of dry fluidisation gas was set to  $\dot{m}_{DryAir} = 0.1 \text{ kg / s}$ . The normalized drying curve is represented in Figure 9. The second drying period is characterised by a constant falling normalized drying rate. The results of this simulation are plotted in two different manners. At first the simulated drying curve vs. process time and in a second diagram the specific evaporation rate vs. particle moisture content is plotted. Increasing backmixing causes a decreasing of drying rate. For the complete drying process no further simulations were done.



**Figure 9. Normalized drying curve.**



**Figure 10. First and second drying period ( $\dot{m}_{DryAir} = 0.1 \text{ kg / s}$ , parameters see Table 1).**

**CONCLUSIONS**

Based on previous approaches a generic model was derived to investigate the influence of backmixing effects in gas phase on fluidised bed drying. With the help of the model, regarding the simplifying model assumptions mentioned above, the limiting cases of ideal plug flow and total backmixing can be reproduced as well as simulation scenarios of non-ideal backmixing. Especially the influence of backmixing effects in suspension phase were investigated in the framework of this studies. For active bypass the influence of backmixing becomes more important due to the higher efficiencies achieved. Experimental data has to be compared of the simulation results to check the model.

## NOTATION

<i>A</i>	Surface area	$m^2$
<i>Ar</i>	Archimedes number	–
<i>D</i>	Dispersion coefficient	$m^2 / s$
<i>dm</i>	Differential mass	$kg$
<i>H</i>	Height	$m$
<i>m</i>	Mass flux	$kg / s$
<i>P</i>	Pressure	$Pa$
<i>Re</i>	Reynolds number	–
<i>Sc</i>	Schmidt number	–
<i>Sh</i>	Sherwood number	–
<i>t</i>	Time	$s$
<i>X</i>	Particle moisture content	$kg / kg$
<i>Y</i>	Air humidity	$kg / kg$
<i>z</i>	Length coordinate	$m$
<i>Greek Symbols</i>		
$\vartheta$	Temperature	$^{\circ}C$
$\nu$	Bubble fraction	–
$\xi$	Normalized particle moisture content	–
$\dot{\nu}$	Normalized drying rate of single particle	–
$\psi$	Bed porosity	$m^3 / m^3$
<i>Subscripts</i>		<i>Superscripts</i>
<i>B</i>	Bypass phase	<i>in</i> inlet
<i>Bed</i>	Bed	<i>out</i> outlet
<i>cri</i>	Critical	
<i>elu</i>	Discharge	
<i>F</i>	Fluid	
<i>hyg</i>	Hygroscopic	
<i>lam</i>	Laminar	
<i>mf</i>	Minimal fluidisation	
<i>P</i>	Particle	
<i>PS</i>	Particle-Suspension	
<i>S</i>	Suspension phase	
<i>Sat</i>	Saturation	
<i>SB</i>	Suspension-Bypass	
<i>turb</i>	Turbulent	
<i>V</i>	Volume	
<i>0</i>	Superficial	

## LITERATURE

Artlich, S., Hartge, E.-U., Werther, J. 1998. Simulation of 2-D Temperature Distributions in Fluidized Bed Reactors for Highly Exothermic Reactions, Ind. Eng. Chem. Res. no. 37, pp. 782-792.

Groenewold, H., Tsotsas, E. 1998. Predicting apparent Sherwood numbers for fluidised beds, IDS 98, Vol. A, pp. 192-199.

- Groenewold, H., Tsotsas, E. 1997. A new model for fluid bed drying, *Drying Technology*, Vol. 15, pp. 1687-1698.
- Gnielinski, V. 1980. Wärme- und Stoffübergang in Festbetten, *Chemie-Ingenieur-Technik*, no. 52, pp. 228-236.
- Heinrich, S., Peglow, M., Ihlow, M., Henneberg, M., Mörl, L. 2002. Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modelling, *Chemical Engineering Science*, Vol. 57 no. 20, pp. 4369-4390.
- Madelung, O. 1992. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Band 2a von II, pp. 32-61.
- Martin, H. 1994. Kapitel Wärmeübergang in Wirbelschichten, *VDI-Wärmeatlas*, 7. Auflage, pp. Mf1-Mf8.
- van Meel, D. 1958. Adiabatic convection batch drying with re-circulation of air, *Chemical Engineering Science*, No. 9, pp. 36-44.

## APPENDIX

Archimedes number

$$Ar = \frac{gd_p^3}{\nu^2} \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_f} \quad (\text{A1})$$

Reynolds number of minimal fluidisation (Martin et al., 1994)

$$Re_{mf} = 42.9(1 - \psi_{mf}) \left[ \sqrt{1 + \frac{\psi_{mf}^3}{(1 - \psi_{mf})^2} \frac{Ar}{3214}} - 1 \right] \quad (\text{A2})$$

Reynolds number of pneumatic discharge

$$Re_{clu} = \sqrt{\frac{4}{3} Ar} \quad (\text{A3})$$

Bed porosity

$$\psi = \left( \frac{Re_0}{Re_{clu}} \right)^{1/n} \quad (\text{A4})$$

Sherwood number (Gnielinski et al., 1980)

$$Re_\psi = \frac{Re_{mf}}{\psi_{mf}} \quad (\text{A5})$$

$$Sh_{lam} = 0.664 Re_\psi^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{A6})$$

$$Sh_{urb} = \frac{0.037 Re_\psi^{0.8} Sc}{1 + 2.443 Re_\psi^{-0.1} (Sc^{2/3} - 1)} \quad (\text{A7})$$

$$Sh_{P,Single} = 2 + (Sh_{lam}^2 + Sh_{urb}^2)^{1/2} \quad (\text{A8})$$

$$Sh_{Gnie} = [1 + 1.5(1 - \psi_{mf})] Sh_{P,Single} \quad (\text{A9})$$

Saturation pressure (Madelung et al., 1980)

$$p_{Sat} = \exp \left( 23.462 - \left[ \frac{3978.205}{233.349 + \vartheta_{Sat}^9} \right] \right) \quad (\text{A10})$$



# Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten – Anwendung eines konstanten oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten

JANITZA RANGELOVA, LOTHAR MÖRL,  
STEFAN HEINRICH\* UND RENÉ PETERS

## 1 Einleitung

Wirbelschichten werden in großem Maße in der Technik angewendet. Durch die hohe Intensität der im Apparat ablaufenden Wärme-, Stoff- und Impulstransportvorgänge werden einerseits Übergangs- und Transportprozesse stark intensiviert, andererseits unterliegen die Teilchen einer großen mechanischen Verschleißbeanspruchung. Das verursacht insbesondere bei kontinuierlich betriebenen, blasenbildenden Wirbelschichten die Änderung des Kornbandspektrums der Schicht und dadurch auch anderer Parameter des Prozesses. Eine allgemeine Populationsbilanz beschreibt die sich instationär entwickelnde Partikelverteilung wie folgt [1 – 6]:

$$\frac{\partial(n_P q_0)}{\partial t} = - \frac{\partial(W \cdot n_P q_0)}{\partial d_P} + \dot{n}_{P,0} q_{0,\text{ein}} - \dot{n}_{P,A} q_{0,A} + n_P (\dot{Q} - \dot{S})$$

Bis jetzt gibt es nur wenige Erkenntnisse über die Mechanismen dieser Vorgänge [7 – 10]. Deswegen sind experimentelle Arbeiten und theoretische Überlegungen durchzuführen, um Kenntnis über diese Vorgänge in einer Wirbelschicht zu erlangen und Möglichkeiten der Vorausberechnung zu erschließen. Wie in [11 – 13] dienen auch hier die Formulierung eines Abriebskoeffizienten und seine experimentelle Ermittlung als Grundlage eines phänomenologischen analytischen Modells, mit dem der Abrieb unter bestimmten Voraussetzungen bei einem kontinuierlichen Wirbelschichtprozess vorausberechnet werden kann.

Obwohl in der Literatur bisher in fast allen Fällen davon ausgegangen wird, dass der Abrieb der Feststoffteilchen proportional der Feststoffmasse in der Schicht ist [14 – 16], soll ein alternatives Modell entwickelt werden, das von einem oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten ausgeht. Es soll angenommen werden, dass der anfallende Abrieb proportional der Oberfläche in der Wirbelschicht ist. Wie die nachfolgenden Berechnungen zeigen, führt dies für den Fall der stationären blasenbildenden Wirbelschicht mit konstanter Schichtmasse zu anderen Berechnungsgleichungen für den mittleren Partikeldurchmesser, die Oberfläche aller Partikel in der Wirbelschicht, den erforderlichen Partikelmassenstrom, die Gesamtanzahl der Teilchen in der Schicht

und die Aufenthaltszeit eines Teilchens in der Wirbelschicht als bei der Annahme eines massenbezogenen Abriebskoeffizienten.

## 2 Modellvorstellung

In einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht soll z. B. ein Katalysator in Partikelform fluidisiert werden, der mit dem Fluidisationsgas katalytisch reagiert. Der entstehende Partikelabrieb des Katalysators soll aus dem aus der Wirbelschicht austretenden Katalyseprodukt durch geeignete Filter entfernt werden, wobei die Masse des Wirbelbetts durch kontinuierliche Zugabe von neuem Katalysatormaterial konstant gehalten wird.

### 2.1 Modellannahmen

Folgende Voraussetzungen werden getroffen:

- Alle Partikel sind homogen aufgebaute, ideal sphärische Kugeln.
- Die kontinuierlich zugegebenen Partikel sind monodispers, bestehen aus dem gleichen Material wie die Partikel in der Wirbelschicht und haben den Durchmesser  $d_{P,0}$ .
- Die Partikel werden entsprechend ihrer Oberfläche mit dem konstanten Abriebskoeffizienten  $R_A$  so lange abgerieben, bis sie den Durchmesser  $d_{P,A}$  erreicht haben, für den in der Wirbelschicht gerade die Schwebegeschwindigkeit überschritten wird. Mit genau diesem Durchmesser sollen die Teilchen aus der Schicht ausgetragen werden.
- Die Masse der Wirbelschicht wird dadurch konstant gehalten, dass der durch Abrieb und Austrag verlorengelungene Massenstrom kontinuierlich durch Partikelzugabe ausgeglichen wird.
- Der Partikelabrieb hat einen kleineren Durchmesser als  $d_{P,A}$  und wird unmittelbar nach seinem Entstehen aus der Schicht ausgetragen.

### 2.2 Dimensionsbehaftete Modellbilanzen

#### 2.2.1 Zeitabhängiger Partikeldurchmesser

Mit den Modellannahmen lässt sich die Massenabnahme eines Partikels durch Abrieb über den Ansatz:

$$\frac{dm_P}{dt} = -R_A A_P(t) \quad (1)$$

beschreiben<sup>1)</sup>. Mit Hilfe der Feststoffdichte lässt sich eine Beziehung zwischen Partikelmasse und Partikelvolumen aufstellen:

$$\frac{dm_P}{dV_P} = \rho_P \quad (2)$$

Daraus folgt:

$$\frac{dd_P}{dt} = - \frac{2R_A}{\rho_P} \quad (3)$$

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluss des Beitrags.

\* Dr.-Ing. J. RANGELOVA  
(janitza.rangelova@gmx.de, Dr.-Ing.  
S. HEINRICH, Dipl.-Ing. R. PETERS,  
Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. L. MÖRL,  
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg,  
Institut für Apparate- und Umweltechnik,  
Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg,  
Germany.

Demnach ändert sich für jedes Partikel der Durchmesser mit einer zeitlich konstanten Geschwindigkeit. Zur Bestimmung der zeitlichen Abhängigkeit des Partikeldurchmessers muss integriert werden, wobei nach Integration von Gl. (4)

$$\int dd_p = \int -\frac{2R_A}{\rho_P} dt \tag{4}$$

mit der Anfangsbedingung  $d_p(t=0) = d_{p,0}$

$$d_p - d_{p,0} = -\frac{2 \cdot R_A}{\rho_P} \cdot t \tag{5}$$

der zeitlich veränderliche Durchmesser steht

$$d_p = d_{p,0} - \frac{2R_A}{\rho_P} \cdot t \tag{6}$$

### 2.2.2 Aufenthaltszeit eines Partikels

Unter der Annahme, dass ein Feststoffteilchen mit dem Durchmesser  $d_{p,0}$  in die Wirbelschicht eintritt und mit dem Durchmesser  $d_{p,A}$  ausgetragen wird, d. h. für  $t = t_A$  gilt  $d_p = d_{p,A}$ , folgt aus Gl. (5)

$$t_A = f(d_{p,A}) = \frac{(d_{p,0} - d_{p,A}) \rho_P}{2R_A} \tag{7}$$

### 2.2.3 Mittlere Oberfläche eines Partikels

Die zeitlich veränderliche Oberfläche eines Partikels

$$A_p(t) = \pi d_p^2 = \pi \left( d_{p,0} - 2R_A \frac{1}{\rho_P} t \right)^2 \tag{8}$$

kann zur Beschreibung der mittleren Oberfläche eines Partikels herangezogen werden

$$\bar{A}_P = \frac{1}{t_A} \int_0^{t_A} A_p(t) dt \tag{9}$$

wobei nach Einsetzen von Gl. (8) in Gl. (9) folgende Beziehung gilt

$$\bar{A}_P = \frac{1}{t_A} \int_0^{t_A} \pi \left( d_{p,0} - 2R_A \frac{1}{\rho_P} t \right)^2 dt \tag{10}$$

Nach der Integration und einigen Umstellungen ergibt sich mit Gl. (7)

$$\bar{A}_P = \frac{\pi}{3} \left( \frac{d_{p,0}^3 - d_{p,A}^3}{d_{p,0} - d_{p,A}} \right) \tag{11}$$

Gl. (11) beinhaltet die mittlere Teilchenoberfläche eines Teilchens, das mit dem Teilchendurchmesser  $d_{p,0}$  in die Wirbelschicht eintritt und mit dem Teilchendurchmesser  $d_{p,A}$  aus der Wirbelschicht ausgetragen wird.

### 2.2.4 Mittlerer oberflächengleicher Durchmesser eines Partikels

Aus Gl. (11) lässt sich mit Gl. (12) ein mittlerer oberflächengleicher Durchmesser eines Partikels in der Wirbelschicht wie folgt definieren:

$$\bar{A}_P = \pi \bar{d}_A^2 \tag{12}$$

$$\bar{d}_A = \sqrt{\frac{1}{3} \left( \frac{d_{p,0}^3 - d_{p,A}^3}{d_{p,0} - d_{p,A}} \right)} \tag{13}$$

### 2.2.5 Mittleres Volumen eines Partikels

Analog zur Oberfläche soll das mittlere Volumen eines Partikels in der Wirbelschicht berechnet werden.

$$\bar{V}_P = \frac{1}{t_A} \int_0^{t_A} V_P(t) dt \tag{14}$$

Unter Einbeziehung von Gl. (6) und Gl. (15)

$$V_P(t) = \frac{\pi}{6} d_p^3 \tag{15}$$

kann mit der bekannten Eintritts- und Austrittsbedingung eine Integration von Gl. (16) erfolgen

$$\bar{V}_P = \frac{1}{t_A} \int_0^{t_A} \frac{\pi}{6} d_p^3 dt = \frac{1}{t_A} \int_0^{t_A} \frac{\pi}{6} \left[ d_{p,0} - 2R_A \frac{1}{\rho_P} t \right]^3 dt \tag{16}$$

Nach Integration und einigen Umstellungen ergibt sich mit Gl. (7)

$$\bar{V}_P = \frac{\pi}{24} \left( \frac{d_{p,0}^4 - d_{p,A}^4}{d_{p,0} - d_{p,A}} \right) \tag{17}$$

### 2.2.6 Mittlerer volumengleicher Durchmesser eines Partikels

Aus Gl. (17) folgt mit Gl. (18)

$$\bar{V}_P = \frac{\pi}{6} \bar{d}_V^3 \tag{18}$$

der mittlere volumengleiche Durchmesser eines Partikels in der Wirbelschicht

$$\bar{d}_V = \sqrt[3]{\frac{1}{4} \left( \frac{d_{p,0}^4 - d_{p,A}^4}{d_{p,0} - d_{p,A}} \right)} \tag{19}$$

### 2.2.7 Mittlere Masse eines Partikels

Die mittlere Masse eines homogen aufgebauten Partikels in der Wirbelschicht ist definiert zu

$$\bar{m}_P = \bar{V}_P \rho_P \tag{20}$$

und kann durch Einsetzen von Gl. (17) bestimmt werden

$$\bar{m}_P = \frac{\pi \rho_P}{24} \left( \frac{d_{p,0}^4 - d_{p,A}^4}{d_{p,0} - d_{p,A}} \right) \tag{21}$$

### 2.2.8 Gesamtpartikelanzahl

Mit Gl. (21) kann die Anzahl aller Partikel in der Wirbelschicht bestimmt werden:

$$n_{P,ges} = \frac{m_{sch}}{\bar{m}_P} = \frac{24 m_{sch} (d_{p,0} - d_{p,A})}{\pi \rho_P (d_{p,0}^4 - d_{p,A}^4)} \tag{22}$$



### 2.2.9 Gesamtpartikeloberfläche

Die Oberfläche aller Partikel in der Schicht

$$A_{P,ges} = n_{P,ges} \bar{A}_P \quad (23)$$

ergibt sich aus Gl. (11) und Gl. (22) zu

$$A_{P,ges} = \frac{8 m_{sch} (d_{P,0}^3 - d_{P,A}^3)}{\rho_P (d_{P,0}^4 - d_{P,A}^4)} \quad (24)$$

### 2.2.10 Gesamtpartikelvolumen

Das Volumen aller Partikel in der Schicht ist

$$V_{P,ges} = \frac{m_{sch}}{\rho_P} \quad (25)$$

### 2.2.11 Erforderliche Partikelzugaberate

Nun soll die Berechnung des erforderlichen Massestromes  $\dot{m}_{P,0}$  erfolgen, der mit dem Teilchendurchmesser  $d_{P,0}$  zugegeben werden muss, damit die Teilchen mit dem Durchmesser  $d_{P,A}$  die Schicht verlassen können. Da kein Partikelzerfall und keine Agglomeration zugelassen werden sollen, muss für den Teilchenstrom gelten

$$\dot{n}_{P,0} = \dot{n}_{P,A} = \dot{n}_P \quad (26)$$

Außerdem wird vorausgesetzt, dass sich die Schichtmasse im stationären Betrieb nicht ändern soll

$$m_{sch} = \text{const.} \quad (27)$$

Eine Bilanz der Massenströme um die Wirbelschicht liefert

$$\dot{m}_{P,0} = \dot{m}_{P,A} + \dot{m}_{Abrieb} \quad (28)$$

mit

$$\dot{m}_{P,0} = \dot{n}_{P,0} \frac{\pi}{6} d_{P,0}^3 \rho_P \quad (29)$$

$$\dot{m}_{P,A} = \dot{n}_{P,A} \frac{\pi}{6} d_{P,A}^3 \rho_P \quad (30)$$

$$\dot{m}_{Abrieb} = R_A A_{P,ges} \quad (31)$$

Außerdem gilt

$$\dot{n}_P = \dot{n}_{P,0} = \frac{\dot{m}_{P,0}}{m_{P,0}} = \frac{\dot{m}_{P,0}}{\frac{\pi}{6} d_{P,0}^3 \rho_P} \quad (32)$$

$$\dot{m}_{P,0} = \dot{n}_P \frac{\pi}{6} d_{P,A}^3 \rho_P + R_A A_{P,ges} \quad (33)$$

$$\dot{m}_{P,0} = \frac{R_A A_{P,ges}}{1 - \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^3} \quad (34)$$

Wie sich aus Gl. (34) ergibt, ist der erforderliche zuzugebende Partikelmassenstrom also von den vier Parametern: Gesamtoberfläche der Teilchen in der Schicht, Abriebskoeffizient, Durchmesser der zuzugebenden Partikel und Durchmesser der ausgetragenen Partikel abhängig.

Für bestimmte Anwendungsfälle kann vereinfachend angenommen werden, dass gilt:

$$d_{P,A} \ll d_{P,0} \quad (35)$$

Unter dieser Vereinfachung ergibt sich für den Massenstrom der zuzuführenden Feststoffteilchen die einfache Beziehung:

$$\dot{m}_{P,0} = \frac{8 R_A m_{sch}}{\rho_P d_{P,0}} \quad (36)$$

## 2.3 Dimensionslose Darstellung

Folgende dimensionslose Durchmesserhältnisse sollen eingeführt werden:

$$d_{P,A}^* = \frac{d_{P,A}}{d_{P,0}} \quad (37)$$

$$\bar{d}_A^* = \sqrt{\frac{1}{3} \left( \frac{1 - d_{P,A}^{*3}}{1 - d_{P,A}^{*4}} \right)} \quad (38)$$

Der mittlere dimensionslose volumengleiche Durchmesser ergibt sich aus:

$$\bar{d}_V^* = \sqrt[3]{\frac{1}{4} \left( \frac{1 - (d_{P,A}^*)^4}{1 - d_{P,A}^*} \right)} \quad (39)$$

Die dimensionslose Feststoffoberfläche beträgt:

$$A_{P,ges}^* = \frac{A_{P,ges}}{\pi d_{P,0}^2} \quad (40)$$

$$A_{P,ges}^* = \frac{4}{3} \left( \frac{1 - (d_{P,A}^*)^3}{1 - (d_{P,A}^*)^4} \right) m_{sch}^* \quad (41)$$

Dabei ist:

$$m_{sch}^* = \frac{m_{sch}}{m_{P,0}} \quad (42)$$

Wenn in der Gleichung für den erforderlichen Partikelmassenstrom das dimensionslose Durchmesser Verhältnis  $d_{P,A}^*$  eingeführt wird, lässt sich die Zugaberate in dimensionsloser Form wie folgt ausdrücken:

$$\dot{m}_{P,0}^* = \frac{\dot{m}_{P,0}}{R_A A_{P,ges}} = \frac{1}{1 - (d_{P,A}^*)^3} \quad (43)$$

Wenn  $d_{P,A} \ll d_{P,0}$  ist, dann gilt:

$$\dot{m}_{P,0}^* = 1 \quad (44)$$

Abbildung 1  
Vergleich zwischen den Verläufen des Partikeldurchmessers.

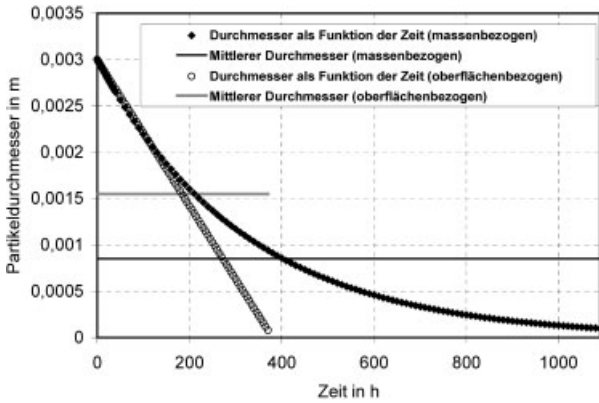
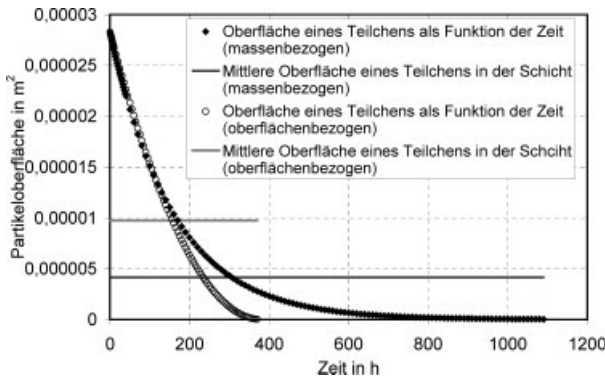


Abbildung 2.  
Vergleich zwischen den Verläufen der Partikeloberfläche.



In den Abbn. 1 und 2 sind anhand eines Beispiels die berechneten Verläufe des Durchmessers und der Oberfläche als Funktion der Zeit mit den entsprechenden Mittelwerten für die beiden Fälle der Modellierung (mit einem massenbezogenen und mit einem oberflächenbezogenen konstanten Abriebskoeffizienten) dargestellt.

Die Ausgangsparameter für das Berechnungsbeispiel sind folgende:

- Schichtmasse:  $m_{sch} = 2,5 \text{ kg}$
- Ausgangsdurchmesser:  $d_{p,0} = 0,003 \text{ m}$
- Austragsdurchmesser:  $d_{p,A} = 0,0001 \text{ m}$
- Partikeldichte:  $\rho_p = 1500 \text{ kg/m}^3$
- massenbezogener Abriebskoeffizient:  $R_m = 0,0094 \text{ kg/kg h}$
- oberflächenbezogener Abriebskoeffizient:  $R_A = 0,005922 \text{ kg/m}^2\text{h}$

In Tab. 1 sind die berechneten Werte für die beiden Modelle zusammengefasst.

Tabelle 1.  
Vergleich zwischen den beiden Modellvorstellungen.

Massenbezogen	Oberflächenbezogen
$t_A = 1085 \text{ h}$	$t_A = 367 \text{ h}$
$\bar{d}_p = 0,85 \text{ mm}$	$\bar{d}_p = 1,55 \text{ mm}$
$\bar{A}_p = 4,15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$	$\bar{A}_p = 9,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$
$\bar{V}_p = 1,39 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$	$\bar{V}_p = 3,65 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$
$n_{p,ges} = 1202972 \text{ Stück}$	$n_{p,ges} = 455851 \text{ Stück}$
$A_{p,ges} = 4,99 \text{ m}^2$	$A_{p,ges} = 4,44 \text{ m}^2$

Es ist zu sehen, dass bis 180 Stunden kein Unterschied zwischen den beiden Modelldarstellungen (massenbezogen und oberflächenbezogen) besteht. Erst danach unterscheiden sich die Verläufe für den Partikeldurchmesser, für die Partikeloberfläche und für das Partikelvolumen. Die Aufenthaltszeit eines Teilchens in der Wirbelschicht ist bei dem oberflächenbezogenen konstanten Abriebskoeffizienten viel kürzer als bei dem massenbezogenen konstanten Abriebskoeffizienten. Der Partikeldurchmesser nimmt bei einem oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten schneller ab, da er nach einer linearen Gleichung berechnet ist. Es wurden keine Versuche durchgeführt, die 180 Stunden überschreiten. Diese Versuche wären notwendig, um die gemessenen Werte den berechneten gegenüberzustellen.

### 3 Versuchsdurchführung zur Ermittlung des Abriebskoeffizienten

Es soll der oberflächenbezogene Abriebskoeffizient ermittelt werden. Dazu wird eine halbtechnische Versuchsanlage mit einem Wirbelkammerdurchmesser von 150 mm genutzt. Abb. 3 stellt eine Skizze dieser Anlage dar. Abb. 4 zeigt das

Abbildung 3.  
Schema der Anlage bei stationärem Betrieb.

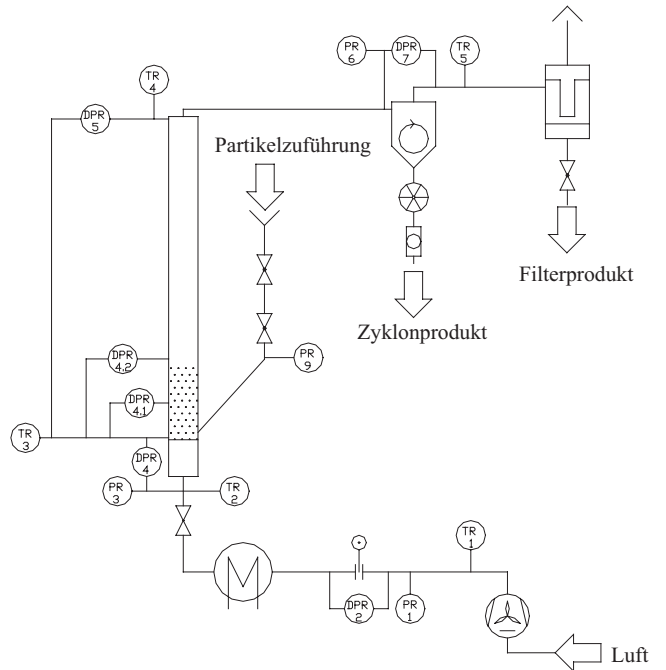


Abbildung 4.  
REM-Aufnahmen des Granulates (links: vor der Beanspruchung, rechts: nach der Beanspruchung).

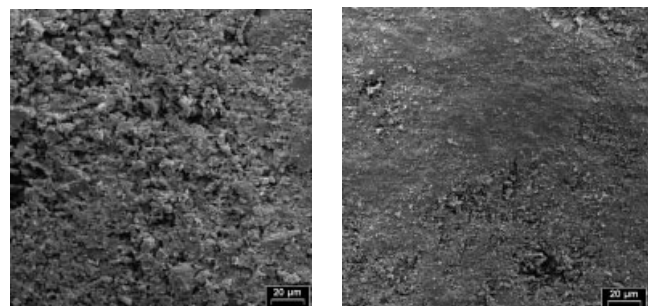


Tabelle 2.  
Versuchparameter für die Ermittlung des Abriebskoeffizienten.

Schichtmasse am Anfang	[kg]	2,5
Kornbandspektrum des Produktes	[mm]	2,8 – 3,15
Fluidisationsgas		Luft
Gewählter Gasdurchsatz	[kg/h]	343,4
Gastemperatur	[°C]	25 °C
Gasvolumenstrom beim Eintritt in der Wirbelschicht	[m <sup>3</sup> /h]	286,13
Gasgeschwindigkeit in der Schicht	[m/s]	4,5
Relatives Lückenvolumen		0,74
Feststoffdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	1450
Gasdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	1,2
Beanspruchungsdauer	[h]	40

Granulat, das auf diese Weise bei den vorliegenden Untersuchungen beansprucht wurde. Zunächst wurden durch Aufdüsung (Coating) von Kalkmilch auf Senfkörner annähernd kugelförmige Partikel hergestellt, d. h. die Partikel bestehen aus einem Kern (Senfkorn) und einem Mantel (Kalk). Die Versuchparameter für die Fluidisierung des Produktes sind in Tab. 2 zusammengefasst.

### 3.1 Fluidisierung des durch Wirbelschichtcoating hergestellten annähernd kugelförmigen Produktes

Die Partikelgrößenverteilung der Senfkörner der Anfangsfüllung (Hold up) sowie der beschichteten Senfkörner (Produkt) wurde mit einem lichtoptischen Gerät (EKGM der Fa. SCHWARTZ) gemessen. Die scheinbare Dichte der Hold-up-Senfkörner beträgt 1180 kg/m<sup>3</sup>, die scheinbare Dichte des Produktes beträgt 1450 kg/m<sup>3</sup>. Um die Partikelgrößenverteilung des Produktes möglichst eng zu halten, wurde das Ausgangsmaterial im Bereich von 2,8 mm bis 3,15 mm abgeseibt. Es ergibt sich ein Sauter-Durchmesser von  $d_s = 2883 \mu\text{m}$ , der zur Berechnung der Pneumatik der Wirbelschicht zugrunde gelegt wird:

$$\text{Ar} = \frac{g d_s^3 (\rho_p - \rho_{\text{fluid}})}{v_{\text{fluid}}^2 \rho_{\text{fluid}}} = 1222040 \quad (45)$$

$$\text{Re} = \frac{w_{\text{fluid}} d_s}{\nu_{\text{fluid}}} = 865 \quad (46)$$

$$\varepsilon = \left( \frac{18\text{Re} + 0,36\text{Re}^2}{\text{Ar}} \right)^{0,21} = 0,74 \quad (47)$$

Der Existenzbereich wird von der Wirbelpunktgeschwindigkeit und von der Austragsgeschwindigkeit bestimmt. Sie betragen:  $w_w = 0,89 \text{ m/s}$ ;  $w_A = 9,2 \text{ m/s}$ . Unter den o. g. Bedingungen wurde das Produkt fluidisiert und im Abstand von 1 h gemessen:

- angefallenes Produkt im Zyklon,
- angefallenes Produkt im Staubfilter,
- Schichtmasse.

Abbildung 5.  
Abrieb und Schichtmasse als Funktion der Zeit.

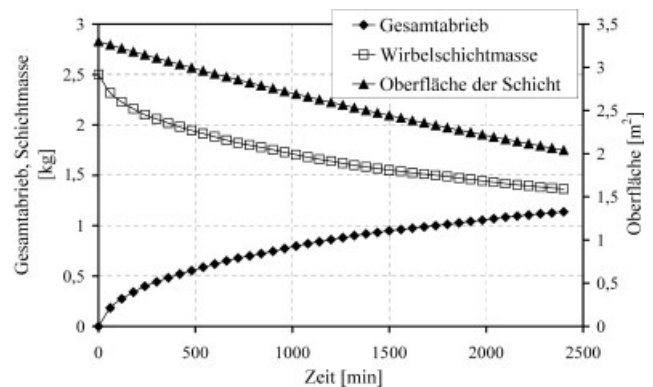
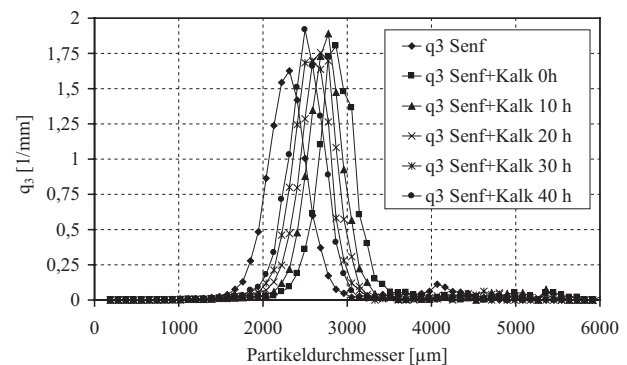


Abbildung 6.  
Entwicklung der Massenverteilungsdichte des Produktes.



Zur Messung wurde der Versuch jeweils unterbrochen und die Schichtmasse durch Umklappen des Anströmbodens aus dem Apparat herausgenommen, gewogen und danach wieder in den Apparat zurückgegeben. Im Folgenden wird also die Differenz zwischen am Anfang zugegebenem Produkt (2,5 kg) und dem zum jeweiligen Zeitpunkt in der Schicht gemessenen Produkt als Abrieb angenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5 dargestellt.

In bestimmten Zeiträumen wurde von der entnommenen Schicht mit dem EKGM-Messgerät die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Die Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Messungen sind in Abhängigkeit von der Fluidisationszeit in Abb. 6 dargestellt, und die übrigen Parameter sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tabelle 3.  
Parameter der Schicht in Abhängigkeit von der Fluidisationszeit.

t	$n_{\text{Pges}}$	$m_{\text{sch}}$	$A_{\text{Pges}}$	$V_{\text{Pges}}$	$d_v$	$d_A$	$d_s$
[h]	[-]	[kg]	[m <sup>2</sup> ]	[m <sup>3</sup> ]	[µm]	[µm]	[µm]
0	158151	2,5	3,58	0,001724	2753	2690	2883
4	136324	2,102	3,08	0,0014496	2729	2685	2824
10	130891	1,882	2,83	0,0012979	2666	2623	2752
20	129925	1,639	2,56	0,0011303	2552	2506	2646
30	129510	1,488	2,41	0,001026	2474	2433	2556
40	127334	1,364	2,25	0,0009407	2416	2372	2507

### 3.2 Bestimmung des Abriebskoeffizienten

Aus den gewonnenen Messwerten soll nun ein Abriebskoeffizient bestimmt werden. Aus den Versuchswerten ist deutlich zu erkennen, dass nach Abb. 5 die Masse des abgeriebenen Produktes mit zunehmender Versuchsdauer zunimmt. Da aber auch die Schichtmasse und die Teilchenoberfläche kontinuierlich abnehmen, ist es zweckmäßig, einen spezifischen Wert für den Abriebskoeffizienten zu bilden. Dies kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Wenn davon ausgegangen wird, dass die Schichtmasse den entscheidenden Einfluss auf den Abrieb hat, kann das Modell nach WERTHER [8, 11, 12] verwendet werden. Wenn jedoch die Partikeloberfläche für diesen Prozess die ausschlaggebende Größe ist, muss der jeweilige Abrieb zu dieser ins Verhältnis gesetzt werden [13]. Im Folgenden soll der oberflächenbezogene Abriebskoeffizient näher betrachtet werden. Für die Bestimmung des Abriebskoeffizienten stehen zur Verfügung:

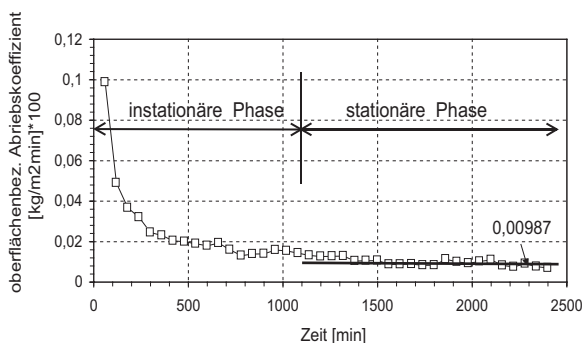
- gemessene Daten für den Abrieb,
- Messungen der Partikelspektren.

Der momentane oberflächenbezogene Abriebskoeffizient wird aus den Messungen gemäß Abb. 5 wie folgt bestimmt:

$$R_{Ai} = \frac{\Delta m_{\text{Abrieb } i}}{\Delta t_i A_{i-1}} \text{ [kg/(m}^2 \text{ min)]} \tag{48}$$

Da im Gegensatz zu den Messwerten der Schichtmasse nicht für jeden Zeitwert die Teilchenoberflächen bestimmt werden konnten, wird für die gemessene Entwicklung der Teilchenoberfläche als Funktion der Zeit zunächst eine Extrapolation aus den Versuchswerten vorgenommen, um eine kontinuierliche Auswertung zu ermöglichen. Es zeigt sich, dass der Abriebskoeffizient bei diesem Material bis zu einer Zeit von ca. 1000 min stark abnimmt, um sich danach einem annähernd konstanten Wert von ca.  $R_A = 0,000987 \text{ kg/(m}^2 \text{ min)}$  anzunähern. Diese instationäre Anlaufphase kann dadurch erklärt werden, dass anfänglich noch vorhandene Unebenheiten auf der Oberfläche der Teilchen abgerieben werden und die Oberfläche der Teilchen immer glatter wird. Diese These wird durch die REM-Aufnahmen des Produktes gestützt (s. Abb. 4). Die Versuchsergebnisse für den momentanen oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten sind in Abb. 7 dargestellt.

Abbildung 7. Abriebskoeffizient in Abhängigkeit von der Zeit.



### 4 Vorausberechnung des Partikelabriebs mit dem konstanten oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten

Im Modell wurde der Abriebskoeffizient, bezogen auf die Schichtoberfläche, zugrunde gelegt. In Abb. 8 ist die Abnahme des Durchmessers als Funktion der Zeit dargestellt. Der Durchmesser zu verschiedenen Zeitpunkten ist nach Gl. (6) berechnet worden, wobei  $d_{P,0}$  der Ausgangsdurchmesser bei  $t = 1140 \text{ min}$  und  $R_A$  der oberflächenbezogene Abriebskoeffizient sind, weil die instationäre Phase zunächst ausgeklammert wurde. Der so berechnete Partikeldurchmesser wurde mit dem aus den Partikelgrößenverteilungen gemessenen volumengleichen Durchmesser verglichen. Durch Gl. (6) lässt sich die Schichtmasse auf folgender Weise ausdrücken und berechnen:

$$m_{\text{sch}} = n_P m_P = n_P \frac{\pi}{6} \rho_P \left( d_{P,0} - \frac{2R_A t}{\rho_P} \right)^3 \tag{49}$$

Abb. 9 vergleicht die gemessene Schichtmasse mit der berechneten Schichtmasse aus Gl. (49) in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Abbn. 8 und 9 zeigen eine relativ gute Übereinstimmung der durch die Modellgleichungen berechneten Werte des Partikeldurchmessers und der Schichtmasse mit den gemessenen Werten. Als Kriterium für die Übereinstimmung dient die Fehlerquadratsumme  $Q$ :

$$Q = \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{d_P(\text{exp.}) - d_P(\text{theo.})}{d_P(\text{exp.})} \right)^2 + \left( \frac{m_{\text{sch}}(\text{exp.}) - m_{\text{sch}}(\text{theo.})}{m_{\text{sch}}(\text{exp.})} \right)^2 \right\}$$

$$Q = 0,000915 \tag{50}$$

Abbildung 8. Abrieb nach oberflächenbezogenem Abriebskoeffizienten.

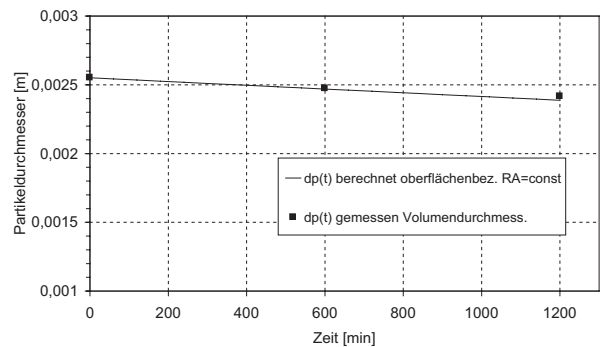
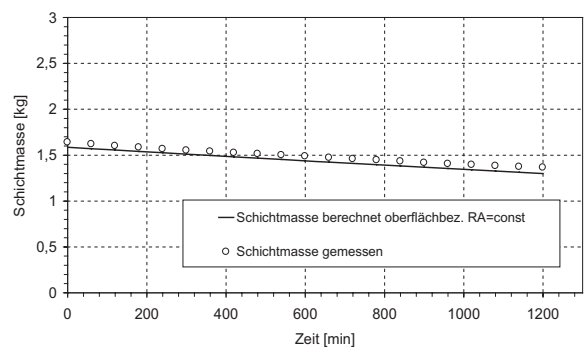


Abbildung 9. Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Schichtmasse.



Die Berechnung der Korngrößenverteilung des Bettmaterials beruht auf dem Populationsbilanzmodell. Das Modell geht von folgenden Gedanken aus. In einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht mit einer konstanten Zahl von Partikeln (disperse Phase) verringert sich der Partikeldurchmesser durch Abrieb mit der Verweilzeit in der Schicht. Der Abrieb wird ausgetragen und zählt entweder zur dispersen Phase bzw. kann bei zu starker mechanischer Beanspruchung auch als kontinuierliche Phase (Staub) anfallen. Die verbleibenden Partikel verändern weiter ihren Durchmesser, bis sie eine Größe erreicht haben, bei der sie selbst ausgetragen werden. Unterteilt man den Bereich vom Eintragsdurchmesser bis zum Austragsdurchmesser mit Hilfe eines Diskretisierungsintervalls in verschiedene Klassen, so durchläuft jedes Partikel während der Verweilzeit diese Klassen. Die in einer Klasse enthaltenen Partikel besitzen den gleichen Durchmesser und bilden somit ein monodisperses System. Für dieses monodisperse System gelten alle analytischen Gleichungen der Modellierung.

Wird die Schichtmasse nun durch Zugabe neuer Partikel mit dem Eintragsdurchmesser konstant gehalten und Agglomeration ausgeschlossen, so treten ständig Partikel einer Klasse größeren Partikeldurchmessers in die Klasse mit dem nächst kleineren Durchmesser über. Der Vorteil dieser Herangehensweise besteht in der numerischen Handhabbarkeit derartiger Systeme mit mehreren Milliarden Partikeln. Einerseits ist es möglich, den Abrieb eines monodispersen Partikelhaufwerkes zu berechnen und mit

analytischen Lösungen zu vergleichen. Andererseits verfolgt die Populationsbilanz das Hauptziel, reale Partikelgrößenverteilungen zu betrachten.

Zum Zeitpunkt  $t$  existieren die Klassen  $i, i + 1, \dots, n$ . Für jede Klasse gilt die Modellgleichung, z. B. beim oberflächenbezogenen Abrieb:

$$d_{P,i} = d_{P,0} - \frac{2R_A}{\rho_P} t \quad (51)$$

Danach kann man das Volumen für jede Klasse mit Gl. (52) berechnen:

$$V_i = \frac{\pi d_{P,i}^3}{6} n_{P,i} \quad (52)$$

Letztendlich ergibt sich die Partikelverteilung:

$$Q_3 = \frac{V_i}{\sum V_i} \quad (53)$$

Wenn man  $Q_3$  für jeden Zeitpunkt berechnet, bekommt man die Entwicklung der Partikelverteilung und kann sie mit der gemessenen vergleichen. In Abb. 10 ist die berechnete Entwicklung der Partikelgrößenverteilung dargestellt.

In Abb. 11 wird die gemessene Partikelgrößenverteilung bei 40 h mit der entsprechenden berechneten verglichen.

## 5 Zusammenfassung

Die Wirbelschicht wird heute in zahlreichen technischen Prozessen eingesetzt. Zum Beispiel ist die Vorausberechnung der möglichen Standzeit von Katalysatorpartikeln einschließlich der sich dynamisch ändernden Gesamtpartikeloberfläche in kontinuierlich betriebenen Katalysatorwirbelschichten für die Dimensionierung und die Wirtschaftlichkeitsberechnung von Katalysatorwirbelschichten von großer Bedeutung. Sie wäre gegenüber dem bisherigen Stand der Technik ein großer Fortschritt.

In dieser Arbeit wurden Experimente mit einem selbst hergestellten Granulat (Senf, ummantelt mit Kalk) zur Ermittlung des oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten durchgeführt. Es wurde ein alternatives mathematisches Modell aufgestellt, das von einem oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten ausgeht. Genauso wie bei dem massenbezogenen Abriebskoeffizienten wurden Gleichungen für die Aufenthaltszeit und die mittleren Werte der Oberfläche, der Masse und des Volumens eines Partikels sowie für die Gesamtanzahl, -oberfläche, -masse und -volumen aller Partikel in der Wirbelschicht und den erforderlichen zuzugebenden Partikelmassenstrom abgeleitet.

Durch das Einbeziehen von neuer Messtechnik und die vorhandene halbtechnische Versuchsanlage soll die Frage beantwortet werden, welches der beiden theoretischen Modelle den Abriebsvorgang in Wirbelschichten besser beschreibt. Durch die Einbeziehung eines Populationsbilanz-Modells, das nur numerisch gelöst werden kann, können dynamische Vorgänge bei der Veränderung der Verteilungsdichten in der Wirbelschicht simuliert und das Verhalten der instationären Prozesse, z. B. der Veränderung der

Abbildung 10.  
Berechnung der Volumensummenverteilung der Wirbelschichtmasse.

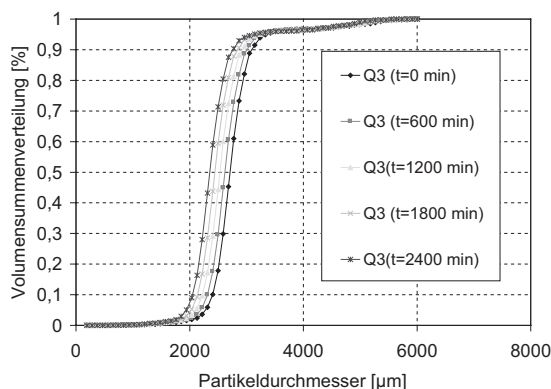
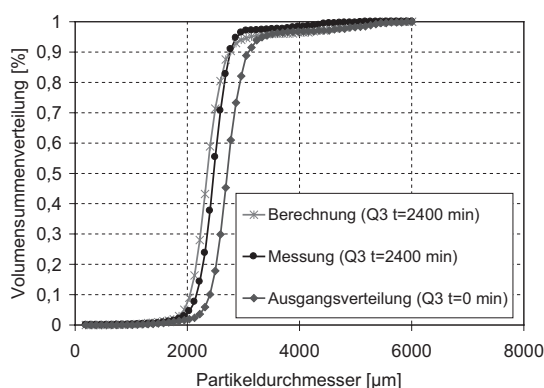


Abbildung 11.  
Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Partikelgrößenverteilung.





Katalysatoroberfläche mit der Zeit bei sich ändernden Eingangsbedingungen, vorausberechnet werden.

Eingegangen am 19. März 2004 [F 078]

### Formelzeichen

$A_P$	[m <sup>2</sup> ]	Oberfläche eines Feststoffpartikels
$\bar{A}_P$	[m <sup>2</sup> ]	mittlere Oberfläche eines Partikels
$Ar$	[-]	Archimedes-Zahl
$d$	[m]	Partikeldurchmesser
$d_A$	[m]	oberflächenbezogener Durchmesser
$d_S$	[m]	Sauter-Durchmesser
$d_V$	[m]	volumenbezogener Durchmesser
$\bar{d}_A$	[m]	mittlerer oberflächengleicher Durchmesser
$\bar{d}_V$	[m]	mittlerer volumengleicher Durchmesser
$g$	[m/s <sup>2</sup> ]	Erdbeschleunigung
$m$	[kg]	Masse
$\dot{m}$	[kg/s]	Massenstrom
$\bar{m}$	[kg]	mittlere Masse
$n_P$	[-]	Partikelanzahl
$\dot{n}_P$	[s <sup>-1</sup> ]	Partikelanzahlstrom
$q_0$	[1/mm]	Anzahldichteverteilung
$q_3$	[1/mm]	Volumendichteverteilung
$R_A$	[kg/(m <sup>2</sup> min)]	massenbezogener Abriebskoeffizient
$Re$	[-]	Reynolds-Zahl
$t$	[s]	Zeit
$t_A$	[s]	Verweilzeit
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$\bar{V}$	[m <sup>3</sup> ]	mittleres Volumen
$w$	[m/s]	Geschwindigkeit

### griechische Buchstaben

$\rho_P$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Rohdichte des Feststoffes
$\rho_{\text{fluid}}$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Fluiddichte
$\nu_{\text{fluid}}$	[m <sup>2</sup> /s]	kinematische Viskosität des Fluids
$\varepsilon$	[m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	relatives Lückenvolumen der Wirbelschicht

### Indices

A	Austragspunkt
fluid	Fluid (Luft)
ges	gesamt
m	Masse
P	Partikel
sch	Schicht
V	Volumen
w	Wirbelpunkt
0	Eintritt

### Literatur

[1] T. Knebel, Zur Populationsbilanz für die Wirbelschicht-Sprühgranulation, *Interne Arbeitssitzung*

- des GVC-Fachausschusses „Trocknungstechnik“, Weimar, 25./26. März 1999.
- [2] S. Heinrich, L. Mörl, *Chem.-Ing.-Tech.* **1999**, 71 (9), 963.
- [3] S. Heinrich, L. Mörl, Zeitlich veränderliche Partikelgrößenverteilung beim Granulieren, Coaten und Agglomerieren in Wirbelschichten, *Interne Arbeitssitzung des GVC-Fachausschusses „Agglomerations- und Schüttguttechnik“*, Erfurt, 4. April 2000.
- [4] S. Heinrich, M. Peglow, L. Mörl, Unsteady and Steady State Particle Size Distributions in Batch and Continuous Fluidized Bed Granulation Systems, *Proc. 12th International Drying Symposium (IDS'2000)*, Noordwijkerhout, The Netherlands, August 28–31, 2000, paper No. 212, 1.
- [5] S. Heinrich, Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, *Fortschr.-Ber. VDI, Nr. 675, Reihe 3*, VDI-Verlag, Düsseldorf 2001.
- [6] S. Heinrich, M. Peglow, M. Ihlow, M. Henneberg, L. Mörl, Modellierung der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation: Analyse des Partikelwachstums und -abriebs unter Berücksichtigung verschiedener Fahrweisen, *Interne Arbeitssitzung des GVC-Fachausschusses „Agglomerations- und Schüttguttechnik“*, Freiburg, 15./16. März 2001.
- [7] W. Xi, Katalysatorabrieb in Wirbelschichtreaktoren, *Dissertation*, TU Hamburg-Harburg 1993, Reihe Verfahrenstechnik, Verlag Shaker, Hamburg 1993.
- [8] J. Werther, J. Reppenhagen, *AIChE J.* **1999**, 45, 2001.
- [9] J. Benz, Entwicklung eines Testverfahrens zur Beurteilung der Abriebstabilität von Granulaten, *GVC-Jahrestagung*, Dortmund 1996.
- [10] L. Vogel, W. Peukert, Zerkleinerungsverhalten verschiedener Kunststoffe unter Einzelkornbedingungen, *Interne Arbeitssitzung des GVC-Fachausschusses „Agglomeration und Schüttguttechnik“*, Erfurt, 4. April 2000.
- [11] J. Rangelova, S. Heinrich, J. Dalichau, L. Mörl, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, 73 (9), 1124.
- [12] J. Rangelova, L. Mörl, S. Heinrich, J. Dalichau, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, 25 (6), 639.

- [13] J. Rangelova, Abriebsverhalten von Feststoffpartikeln in Wirbelschichten, *Dissertation*, Otto-von-Guericke-Universität-Magdeburg **2002**.
- [14] J. Werther, W. Xi, *Powder Technol.* **1993**, 76, 39.
- [15] C. R. Bemrose, J. Bridgewater, *Powder Technol.* **1987**, 49, 97.
- [16] S.-Y. Wu, J. Baeyens, *Can. J. Chem. Eng.* **1999**, 77, 738.

## Aufbau und katalytische Aktivität hierarchisch nano-strukturierter Oxid-Katalysatoren – Teil 3: Einfluss der Calcinierungstemperatur auf Stabilität und katalytisches Verhalten geträgerter $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysatoren

JEAN BORIS STELZER\*, ARMIN FELDHOF, JÜRGEN CARO, MARTIN FAIT, DANIELA HABEL, EGBERT FEIKE UND HELMUT SCHUBERT

### 1 Stand der Technik und Forschungsansatz

In den letzten drei Jahrzehnten wurde die Struktur-/Wirkungsbeziehung von  $V_2O_5$ -haltigen Katalysatorsystemen für technisch wichtige, heterogen-katalysierte Reaktionen eingehend untersucht. Nichtsdestotrotz werden die Rolle der verschiedenen Vanadiumoxid-Spezies und ihre Wechselwirkung mit den Trägermaterialien in der Katalyse nicht vollständig verstanden. Reines  $V_2O_5$  ist zwar für heterogen-katalysierte Oxidationsprozesse katalytisch aktiv [1, 2], wird jedoch nach kurzer Reaktionsdauer bereits so stark anreduziert, dass es seine katalytische Aktivität verliert [3, 4]. Deshalb ist reines  $V_2O_5$  für eine Vielzahl großtechnischer Verfahren nicht geeignet und wird üblicherweise auf Trägermaterialien aufgebracht.

Die katalytische Wirksamkeit des  $V_2O_5$  lässt sich auch durch Zusatz verschiedener Promotoren stabilisieren und in großem Umfang variieren. Als Promotoren werden Oxide und Salze von z. B. Bi, Nb, Mo, Sb und W sowie Oxide und Sulfate der Alkalimetalle [5 – 9] eingesetzt. Auf diese Weise finden Vanadiumoxid-haltige Katalysatoren in der industriellen Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Buten oder Benzen, zur Oxidation von o-Xylen zu Phthalsäu-

reanhydrid (PSA) oder bei der Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril eine breite Anwendung.

Die katalytischen Eigenschaften von  $TiO_2-V_2O_5$ -Katalysatoren werden von einigen Autoren [10 – 13] auf die leichte Oxidier- und Reduzierbarkeit des  $V_2O_5$  zurückgeführt. WAINWRIGHT und HOFFMAN [11] vermuten, dass das  $TiO_2$  in der Anatasmodifikation entweder selbst Sauerstoff liefert oder die Diffusion des Sauerstoffs durch das Gitter und damit die Re-Oxidation der reduzierten Aktivzentren des Katalysators nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus beschleunigen kann.

HABER et al. [14] meinen, dass die Oberfläche des  $TiO_2-V_2O_5$ -Katalysators im Vergleich zu anderen (z. B.  $SiO_2-V_2O_5$ ,  $Al_2O_3-V_2O_5$ ) eine höhere Sauerstoffkapazität besitzt. Der Sauerstoff kann von der Oberfläche leicht abgespalten werden. Gleichzeitig kann die Oberfläche durch einen effizienten Mechanismus re-oxidiert werden. Mit verschiedenen Methoden haben WACHS et al. [15] mehrere durch Imprägnierung hergestellte  $TiO_2-V_2O_5$ -Katalysatoren untersucht. Es wurde gefunden, dass  $V_2O_5$ -Kristalle und nicht-kristalline Vanadiumoxide auf der Anatas-Oberfläche vorhanden sind, wobei die letzteren aktiv und selektiv bei der Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid sind.

Die Nanostrukturierung realer heterogener Katalysatoren ist ein aktuelles wissenschaftliches Problem. In [16 – 18] wurde gezeigt, dass die katalytische Aktivität hierarchisch aufgebauter Katalysatoren gegenüber einfach strukturierten deutlich erhöht war. Nanostrukturiert ist so zu verstehen, dass auf ca. 100 nm große  $TiO_2$ -Trägerpartikel ca. 5 bis 10 nm große  $TiO_2$ -Partikeln aufgebracht wurden und auf diese schließlich die Aktivkomponenten  $VO_x$ - und/oder  $MoO_x$ . Es zeigte sich, dass durch einen hierarchisch aufgebauten Katalysator die Propen-Ausbeute in der oxidativen Dehydrierung von Propan (ODP) nach der Gleichung  $C_3H_8 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$  gesteigert werden konnte.

Aus BET-Messungen, TEM-Aufnahmen und XPS-Daten folgte, dass die Aktivkomponenten eher in partikulärer Form und nicht als kontinuierlich bedeckende Monoschicht vorlagen. Die bisherigen Vorstellungen von isolierten  $VO_x$ -Spezies oder polymeren  $VO_x$ -Strukturen [19] reichen zur Erklärung dafür nicht aus, ebenso nicht die Oberflächenvergrößerung durch die als Zwischenschicht aufgebauten  $TiO_2$ -Nanoteilchen.

Für die Nanostrukturierung kommt der Stabilität des Materialsystems eine besondere Bedeutung zu. Gegenstand dieser Arbeit ist daher die Untersuchung der thermischen Stabilität von  $TiO_2-V_2O_5$ -Trägerkatalysatoren. Es wurden zwei kommerzielle  $TiO_2$ -Pulver und ein Sprühgranulat als Träger für die Katalysatorherstellung eingesetzt und mit  $V_2O_5$  bei Calcinierungstemperaturen von 773 K bis 1073 K durch Spreiten bzw. Auffällen funktionalisiert.

Diese Katalysatoren wurden nach ihrer Verformung in der ODP als praxisrelevante Modellreaktion getestet. Es galt zu untersuchen, welchen Einfluss die unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen auf die Morphologie der Katalysatoren vor und nach der katalytischen Ausprüfung sowie auf den Modifikationswechsel des  $TiO_2$  von Anatas zu Rutil hatten und wie sich dies im katalytischen Verhalten widerspiegelt.

\* J. B. STELZER (jb.stelzer@t-online.de), A. FELDHOF, J. CARO, Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Callinstraße 3-3A, D-30167 Hannover, Germany; M. FAIT, Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V., Richard-Willstätter-Straße 12, D-12489 Berlin; Germany; D. HABEL, E. FEIKE, H. SCHUBERT, Technische Universität Berlin, Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien, Englische Straße 20, D-10587 Berlin, Germany.

# Investigating the dynamic behaviour of fluidized bed spray granulation processes applying numerical simulation tools

Jörg Drechsler<sup>a</sup>, Mirko Peglow<sup>a</sup>, Stefan Heinrich<sup>b,\*</sup>, Matthias Ihlow<sup>a</sup>, Lothar Mörl<sup>b</sup>

<sup>a</sup>AVA-Anhaltinische Verfahrens- und Anlagentechnik, Ingenieurgesellschaft Henneberg & Partner, Steinfeldstr. 5, 39176 Barleben

<sup>b</sup>Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

Available online 26 April 2005

## Abstract

Particulate processes involve different kinetic processes such as formation of nuclei, their subsequent growth and breakage. In addition, external product classification can play a significant role. A reliable prediction and thorough understanding of potential sources for instability is not only of scientific interest but also an important issue for better process design and process control.

The application of these nonlinear dynamics is concerned with fluidized bed spray granulation. Self-sustained oscillations may rise in processes with external product classification.

Therefore, focus of this work is on process stability which can be influenced by classifying, milling and recycling of particles and by the production of internal and external seeds.

First a brief introduction to the model is given, that couples the particle population state with thermodynamic-, fluiddynamic- and granulation process for a unit with non-classifying product discharge and a screening and milling unit in the seed recycle and builds the core of the software package AVA<sup>®</sup>FBSim<sup>®</sup>, used for the experiments.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Fluidized bed; Granulation; Population balance; Heat and mass transfer; Stability

## 1. Introduction

In fluidized bed spray granulation (FBSG), atomizable liquids, e.g. suspensions, solutions, emulsions or melts, are converted into free-flowing granular solids. One advantage of this unit operation is the integration of a number of processes like wetting, drying, size enlargement, shaping and homogenization or separation into a single step of the process chain. The granules produced feature a list of desired properties, including reduced dustiness, improved flow and handling, increased attrition resistance and bulk density, controlled dissolution and the co-mixing of particles that would otherwise segregate.

For high throughput processes in industries like life science, mineral processing and special chemistry, a continuous, steady-state operating regime for the FBSG is preferred. After the designed operating point is reached, these processes assure consistency in important product parameters, like the granular size distribution, and for the thermodynamic and fluid dynamic states of the process. A lot of experience exists among the operators of FBSG units how to reach and maintain the steady state for the product desired. However, during start up or because of disturbances the process might not always remain in steady state. Especially for large units those unsteady phases can easily last for several hours and significantly hurt the yield of the production (Fig. 1). The number of interacting processes, together with some common techniques, like recycling of dust and discharge of specific product fractions, lead to a complex dynamic system that might be hard to predict and optimize, just by intuition (Fig. 2). On the other hand, plant

\* Corresponding author. Tel.: +49 391 67 12573; fax: +49 391 67 12129.  
E-mail address: stefan.heinrich@vst.uni-magdeburg.de (S. Heinrich).



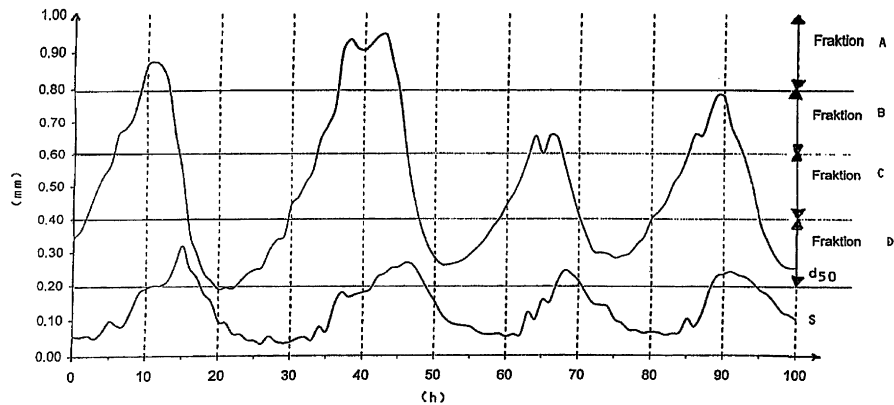


Fig. 1. Periodic oscillating particle size distribution at a industrial-scale fluidized bed granulator (picture taken from Schütte et al., 1998).

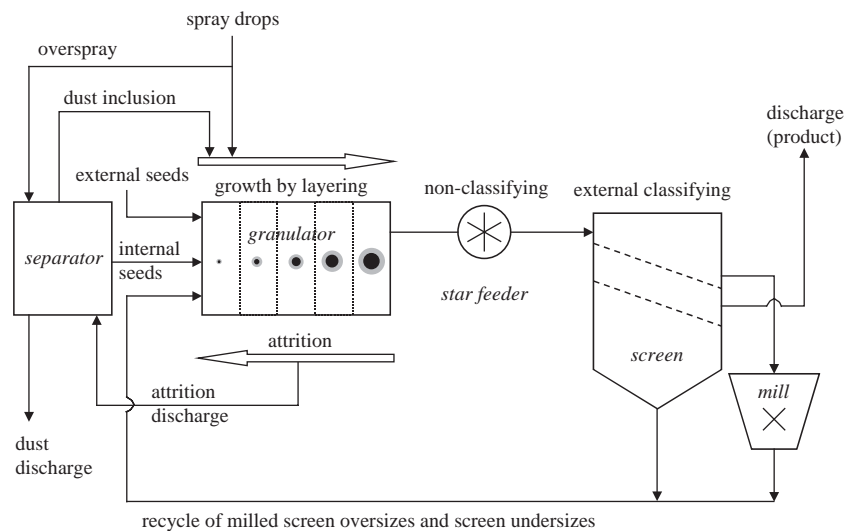


Fig. 2. Modelling of the particle population in a continuous granulation process with external classification.

experiments are often too time consuming and too expensive to investigate all facets of a complex process in detail. Now, some recent improvements in chemical engineering science, mathematical modeling and personal computer hardware make the promise, that it might be possible to provide the tools necessary, to use desktop computer simulations for the investigation of the complex problems linked to the unsteady unit behaviour.

One of the first of those tools, specialized in the simulation of the dynamic behaviour of FBSG processes, is AVA's *FBSim*<sup>®</sup> software package, that was used for the work presented here.

## 2. Modeling FBSG processes

### 2.1. The particle system model

The particle system model incorporates the state variables of the different particle streams (e.g. seed, hold up, bed ma-

terial, product, dust, etc.) and the mathematical description of processes changing those states.

Since a particle system is a continuous distribution, with respect to the size of the particles it is made of, and a discrete distribution, with respect to the number of particles of a given size, it is useful not to limit the description of the system to one characteristic scalar value, probably cutting off some important information, like skewness, etc. The software therefore describes the state of the particle system in terms of a particle population.

The use of population balances for the description of particle size distributions in growth processes is already known for crystallization (Randolph and Larson, 1988) and aerosol production (Landgrebe and Pratsinis, 1989), but also for transport processes, chemical reactions and disperse phase systems (fluid–fluid-dispersions). An overview is given by Ramkrishna (1985, 2000). In this study a simplified population balance model earlier published (Heinrich et al., 2003a)

is used:

$$\frac{\partial(N_{P,\text{tot}}q_0)}{\partial t} = -\frac{\partial(N_{P,\text{tot}}q_0G)}{\partial d_P} + \dot{N}_P^{\text{in}}q_0^{\text{in}} - \dot{N}_P^{\text{out}}q_0^{\text{out}}. \quad (1)$$

As Litster et al. (1995) writes, a population balance “... is a statement of continuity for particulate systems.” In its simplified version (Eq. (1)) it expresses the change in the number distribution of all particles of the system over time, in terms of the size change of the particles caused by continuous processes (like granulation and attrition) and the bulk flow of material in and out of the control volume. Since with digital computers continuous descriptions cannot be handled directly, in the program a linear discretization scheme based on particle diameter is applied to derive the discretized particle population balance (DPB), necessary for numerical simulations. While the DPB connects the states, with the flows in and out and the processes, it still lacks the formulation to kinetics of the processes itself.

### 2.1.1. Size enlargement model

FBSG is a size enlargement process. For the granulation a technique called layering is used, that adds small fractions of solids at the time to the surface of a particle called seed. In FBSG the solids added are in liquid state as they are sprayed into the granulation chamber. If a droplet of this liquid hits a particle of the fluidized bed material before it returns into solid state, it spreads on the surface of the particle and returns into solid state here (e.g. by evaporation of the solvent), leaving a new thin shell of solid material. Because of the stochastic nature of the particle movement, it can be assumed that, statistically speaking, every given fraction of the cumulative surface of the bed material receives the fraction of the liquid sprayed in, that correlates with its percentage. Counteracting the granulation, the process of attrition is constantly reducing the size of the particles, by abrading small fractions of solids from the surface of the particles.

In the software a formulation for the size enlargement model is used that is based on a combination of the work of Mörl et al. (1977) and Mörl (1981), providing a surface proportional kinetics for the pure granulation process and the work of Rangelova et al. (2002) giving a mass proportional kinetics for the attrition process ( $K_{\text{att}}$ ). Mörl's simplified size independent particle growth model for layering assumes that the solids deposition rate for a given particle in the bed material only depends on the suspension spray rate, the solids fraction of the suspension and the surface fraction of this particle, related to the cumulative particle surface of the granules in the fluidized bed (bed material surface). In this model a small particle gets less solids per unit time than a large one, but the growth rate, i.e., the change of diameter over time, is equal for all the particles. It stands  $dd_P/dt = 2\dot{m}_L(1 - x_L)/(\rho_{S,L}A_{P,\text{tot}})$ . Additional assumptions are:

- ideal plug flow for the fluidization gas (PFTR model),
- total backmixing of the particles (CSTR model),

- the fluidization of the fluidized bed is homogeneous, i.e., the porosity of the bed is constant,
- the liquid load of the fluidizing material is independent of the location (uniform distribution),
- all particles are spheres,
- hold-up material and the sprayed solid with the suspension have same densities,
- agglomeration and breakage processes are not considered,
- residence time of the discharged, elutriated and recycled particle streams is negligibly small.

The original model, though, does not take into account that in real life pure granulation is quite rare. A nearly unavoidable stream of very small particles is created by processes like attrition and overspraying (the fraction of droplets of the suspension  $K_{\text{OS}}$  that dry before they hit a particle). Since they are so small, a fraction of these particles is bound to the wet surface of bed materials particles right away ( $K_{\text{growth}}$ ). Even so this is in principle a kind of agglomeration, since the size difference of the particles is so big, the effect on the seed particles is not different as for the drying of a droplet that hits, so it can be modelled as an addition to the granulation. The rest of these small particles is ejected with the leaving fluidization gas. Usually this gas is cleaned by some kind of separation device (e.g. cyclone, filter, etc.). If a fraction of the dust  $K_{\text{sep}}$  is recycled into the granulator, it again gets the chance to contribute to the granulation. The extended model implemented takes these effects into account, to formulate an expression for the rate of change in the cumulative mass of the bed material:

$$\frac{\partial(m_P)}{\partial t} = \frac{A_P}{A_{P,\text{tot}}} \dot{m}_e, \quad (2)$$

$$\dot{m}_e = \dot{m}_{\text{susp}}(1 - x_w)[1 - K_{\text{OS}}(1 - K_{\text{growth}}K_{\text{sep}})] - K_{\text{att}}A_{P,\text{tot}}[1 - K_{\text{growth}}K_{\text{sep}}]. \quad (3)$$

Fig. 3 provides a scheme for the mass balance of a granulator, used to derive Eq. (3) for  $\dot{m}_e$ . By replacing the mass of the particles by the density and the diameter, the growth rate  $G$  can be obtained (Eq. (4))

$$G = \frac{\partial d_P}{\partial t} = \frac{2\dot{m}_e}{\rho_P A_{P,\text{tot}}}. \quad (4)$$

For coupling the particle system model and the heat and mass transfer model, a characteristic scalar value for the average size of the particles is needed. In the implementation the Sauter-diameter  $d_{32}$  is used.

$$d_{32} = d_P = \frac{6m_{P,\text{tot}}}{\rho_P A_{P,\text{tot}}}. \quad (5)$$

### 2.1.2. Particle discharge

Considering ideal particle mixing, each particle will be non-classified discharged with the same probability at

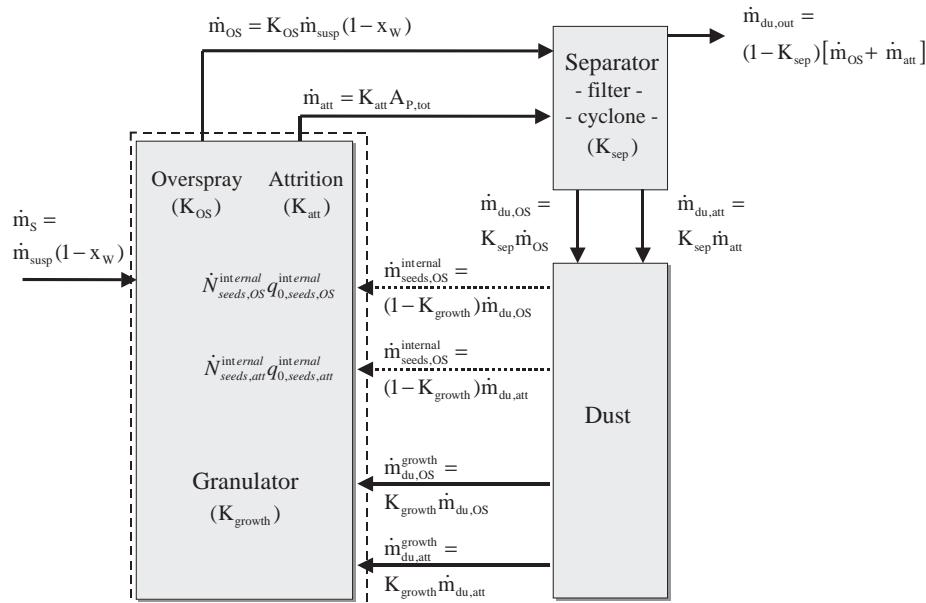


Fig. 3. Balance scheme around the granulator.

external classification. With the assumption of constant bed mass the particle stream to discharge is calculable

$$\dot{N}_{out} q_{0,out} = \left(1 - \frac{m_{bed,0}}{m_{bed}(t)}\right) \dot{N}_{bed} q_{0,bed}. \quad (6)$$

During the subsequent screening, the discharged particle stream is divided into oversize, product and undersize. To describe the classification efficiency of the screen a cumulative curve function  $T$  analogous to a cumulative normal distribution with an average diameter  $d_{screen}$  for the mesh size and a standard deviation  $\sigma_{screen}$  is applied.  $T$  denotes the probability that a particle remains on the screen, and consequently  $(1 - T)$  specifies the probability of the particle passing through the screen. If two consecutive screens are used, having the classification probabilities  $T_1$  and  $T_2$ , three particle streams are generated.

The first particle stream, passes through both screens and is returned unaltered into the fluidized bed. It is described by

$$\dot{N}_u q_{0,u} = (1 - T_1)(1 - T_2) \dot{N}_{out} q_{0,out} \quad (7)$$

and defined as screen undersize.

The product stream, containing the particles that have passed the first screen, but have been held back by the second screen, can be obtained from

$$\dot{N}_P q_{0,P} = (1 - T_1) T_2 \dot{N}_{out} q_{0,out}. \quad (8)$$

The third stream, the screen oversize, consists those particles which could not pass the first screen. These particles are milled and subsequently fed into the granulator with the screen undersize stream. This stream is given by

$$\dot{N}_o q_{0,o} = T_1 \dot{N}_T q_{0,out}. \quad (9)$$

The mass flow of the oversize is

$$\dot{m}_m = \frac{\pi}{6} \int (T_1 \dot{N}_{out} q_{0,out} d_P^3 \rho_P) dd_P. \quad (10)$$

The milled product is characterized by a mass frequency distribution  $q_{3,m}$  independent of time and of the load of the mill.

## 2.2. Heat and mass transfer model

The heat and mass transfer is modelled according to Heinrich and Mörl (1999), Heinrich (2001), Peglow et al. (2002) and Heinrich et al. (2003b) as continuum, using a balance of the mass and the energy of the air, of the particles and of the liquid in the fluidized bed. A set of coupled partial differential equations for the time-dependent temperatures of particles, of liquid film and of apparatus wall, for the time and height dependent air humidity and air temperature as well as for the time-dependent degree of wetting of the particles results with the following assumptions:

- the liquid on the particles forms a coherent film of thickness  $\Delta_{film}$ ,
- a degree of wetting can be assumed, which characterizes the ratio of the wetted surface to the total surface of the particles  $\phi = A_{P,wetted} / (A_{P,wetted} + A_{P,unwetted}) = A_{P,wetted} / A_{P,tot}$ ,
- the liquid film thickness is independent of the particle diameter,
- the following heat streams  $\dot{Q} = \alpha A_{eff} \Delta\vartheta$  occur:
  - air–dry particle (Gnielinski, 1980),
  - air–liquid film (Gnielinski, 1980),

- particle–liquid film (Reppmann, 1990),
- air–wall (Shi, 1997),
- particle–wall (Shi, 1997),
- wall–environment (Kast and Klan, 1994),
- the following enthalpy fluxes  $\dot{H} = \dot{m}c\vartheta$  occur:
  - granulation,
  - attrition,
  - discharge,
  - separator,
  - re-fed 1 + re-fed 2,
  - vapor ( $\dot{H}_{\text{vapour}} = \dot{m}_{\text{vapour}}(c_{\text{vapour}}\vartheta_a + \Delta h_0)$ ),
  - suspension,
- The fluidized bed material is non-porous and absorb no water. So, diffusion processes in the pores are not considered and only the first drying period is assumed.
- liquid is atomized by the nozzle, using air,
- the Biot number of the solid particles is so small that the unsteady heat conduction in the particle is neglected,
- the heat conduction in the liquid film and in the apparatus wall is also not considered,
- the Reynolds number at minimal fluidization is calculated according to Gorosko et al. (1958),
- the relative void volume (porosity) is also calculated according to Gorosko et al. (1958),
- the vapour pressure of the water vapor in the model is determined by Baehr (1994).

### 3. Simulations

If granulation units include recycle streams, both steady state and dynamic responses can be of importance. This work concentrates on the description of a specific unstable

behaviour of FBSG units, some characteristic dynamic oscillations in the particle system properties, which may occur during the unsteady start-up phase, caused by classifying (screening) and milling.

#### 3.1. Simulation 1

In Fig. 4, the scheme of the continuous granulation process with external separation and recycle is shown with the parameters of Simulation 1, as they are defined in the pre-process input dialog of *FBSim*<sup>®</sup>. A cylindrical fluidized bed apparatus with a diameter of 1.5 m was selected. As process parameters, the hold-up mass was set to 300 kg and the suspension injection rate was 500 kg/h. According to the total balance of the entire liquid mass in the fluidized bed and assuming isenthalpic conditions and steady state, the temperature of the air at the outlet of the fluidized bed:

$$\vartheta_{a,\text{out}} = \frac{\dot{m}_a(c_a + Y_{a,\text{in}}c_{\text{vap}})\vartheta_{a,\text{in}} + \dot{m}_L(c_L\vartheta_{L,\text{in}} - \Delta h_0)}{\dot{m}_a(c_a + Y_{a,\text{out}}c_{\text{vap}})} \quad (11)$$

is calculated by the program to be  $\vartheta_{a,\text{out}} = 108.7^\circ\text{C}$ , while the humidity of the air at the outlet is calculated as

$$Y_{a,\text{out}} = Y_{a,\text{in}} + \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_a} \quad (12)$$

resulting in  $Y_{a,\text{out}} = 0.046\text{ kg/kg}$ . The outlet humidity is shown to be far away from the saturation temperature  $\vartheta_{\text{sat}} = 46.6^\circ\text{C}$ .

The efficiency of the granulation by layering is described by  $K_{\text{growth}}$ . In Simulation 1 a  $K_{\text{growth}}$  of 90% is assumed, which means that 90% of the re-fed fines by attrition and overspray are deposited on the particles as dust inclusion for layered growth while 10% of the re-fed fines forms

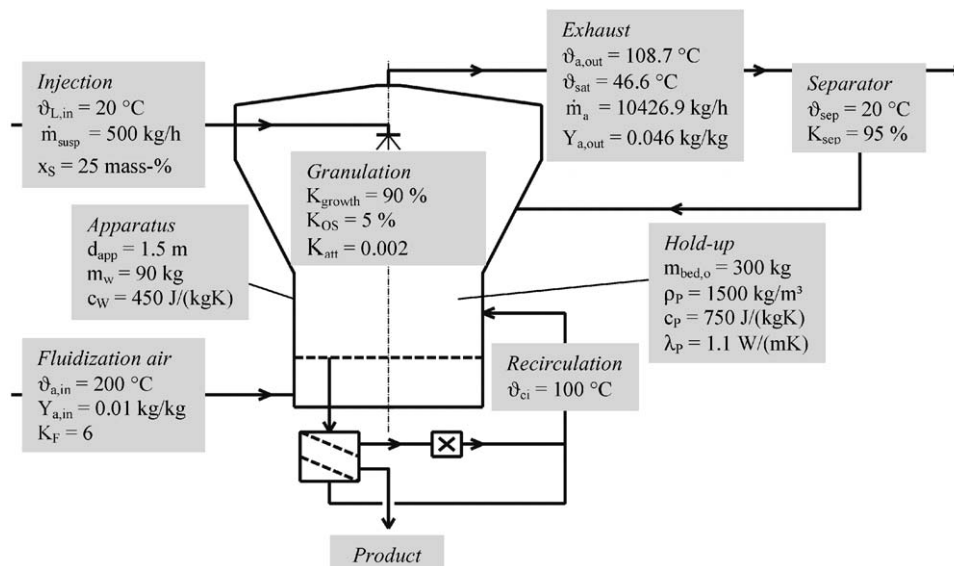


Fig. 4. Continuous granulation process with external separation and recycle (Parameters for Simulation 1).

Table 1  
Parameters of the particle size distributions of Simulation 1

<i>Hold-up</i>	
$d_{bed,0}$	1 mm
$\sigma_{bed,0}$	0.1 mm
<i>Overspray</i>	
$d_{OS}$	0.27 mm
$\sigma_{OS}$	0.05 mm
<i>Dust</i>	
$d_{du}$	0.5 mm
$\sigma_{du}$	0.08 mm
<i>Mill</i>	
$d_m$	0.6 mm
$\sigma_m$	0.1299 mm
<i>Screen (oversize)</i>	
$d_{screen,o}$	1.4 mm
$\sigma_{screen,o}$	0.03 mm
<i>Screen (undersize)</i>	
$d_{screen,u}$	1 mm
$\sigma_{screen,u}$	0.03 mm

new internal seeds (Fig. 3). In practice, a better dust inclusion and an enhanced growth (increase of  $K_{growth}$ ) can be achieved if the entrance of the recycled fines is near wet

zones (e.g. in the nozzle region). Furthermore, we assume that 5% of the injected solid mass forms dust from non-deposited and elutriated liquid drops ( $K_{OS} = 5\%$ ), while the particle stress leads to a mass related attrition coefficient of  $K_{att} = 0.002 \text{ kg}/(\text{kg h})$ . The efficiency of the separator is 95%.

In Simulation 1 a granulation process is investigated in which the fraction of the sieve oversize is milled into a fine diameter range ( $d_m = 0.6 \text{ mm}$ ). Number density distributions  $q_0$  with assumed Gaussian normal distribution, an average diameter of  $d$  and a standard deviation of  $\sigma$ , are used to input the distribution parameters of hold-up, of overspray, of dust (seeds by attrition), of screen oversize product, of screen undersize product and of milling product into the simulation software. The parameters are given in Table 1.

The Simulation was done for a process time of 24 h with variable air mass flow. That means, the fluidization number  $K_F$  in Fig. 4 is multiplied with the time-dependent minimal fluidization velocity and results into an effective velocity at the operation point  $v_{op}$  (Uhlemann and Mörl, 2000). The Sauter diameter of the particle size distribution in the bed is used for the calculation of the minimal fluidization velocity. The pneumatic elutriation option of the software was activated. Hence, particles can be elutriated by air if their elutriation velocity is exceeded or in other words if the particle diameter falls below the dischargediameter.

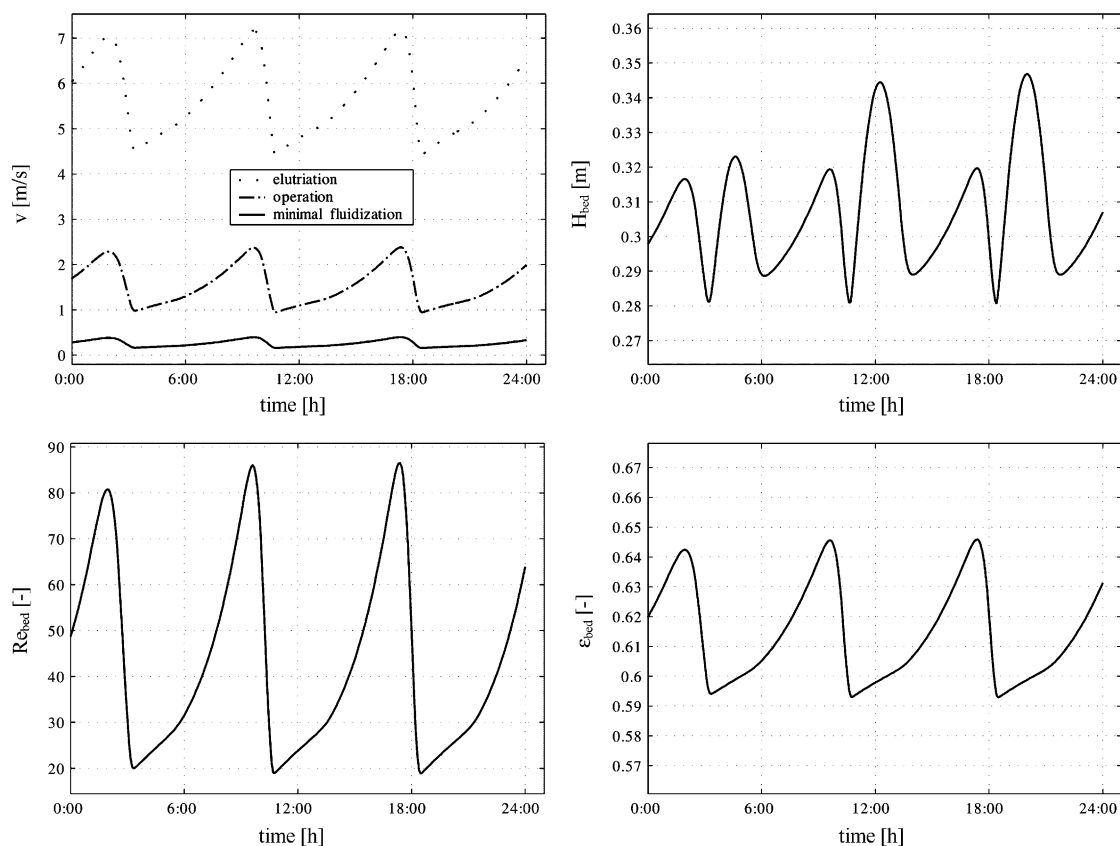


Fig. 5. Simulation 1—pneumatic parameters with fine milling.

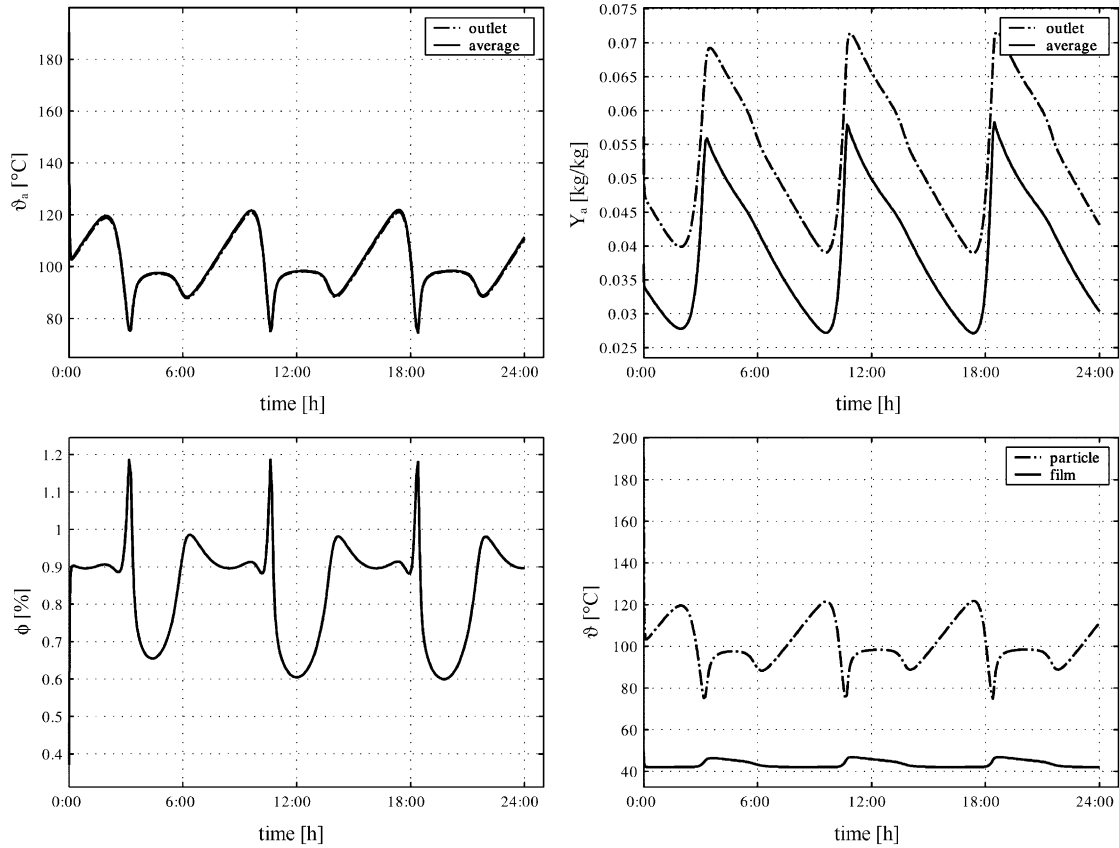


Fig. 6. Simulation 1—heat and mass transfer parameters with fine milling.

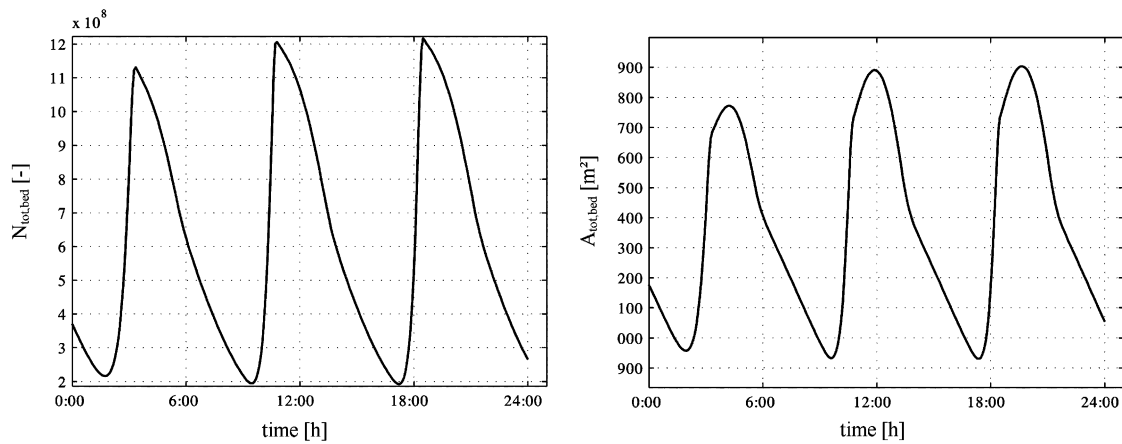


Fig. 7. Simulation 1—bed parameters with fine milling.

The hold-up in the apparatus is sprayed with a constant solid suspension rate. With the assumption of the uniform wetting of the particles a surface proportional growth occurs for the first period of 5 h, illustrated by the total surface of the bed particles  $A_{tot,bed}$  (Fig. 7). Then, a large number of fine-milled particles with a large specific surface is

re-fed into the bed as internal seeds. As a result a slowing down of the growth process is noticeable. That means, as a result of the fine milling the screen oversize mass flow completely disappears at some time intervals (Fig. 8). The constant production or re-fed of seeds is the central condition for a stable continuous fluidized bed. The process



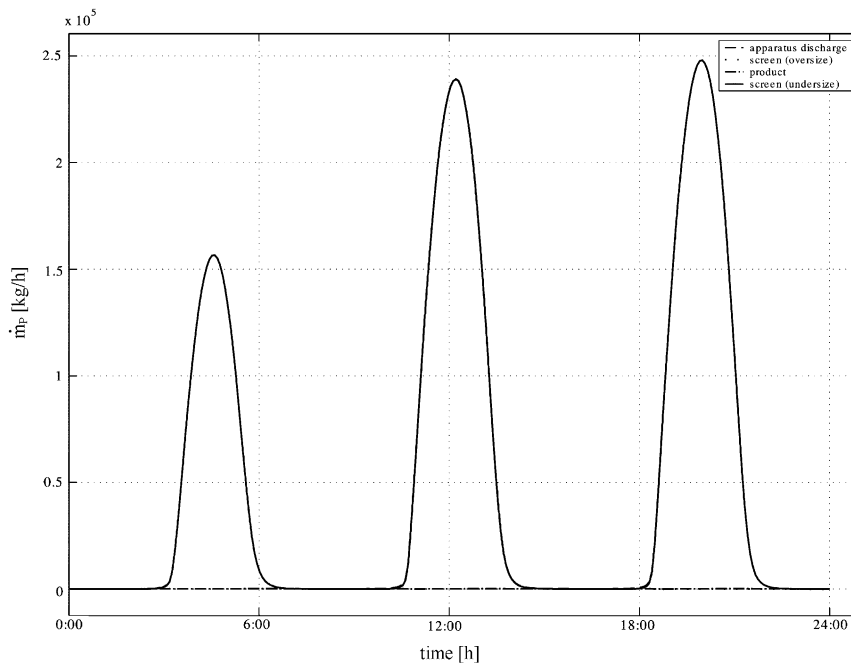


Fig. 8. Simulation 1—screen parameters with fine milling.

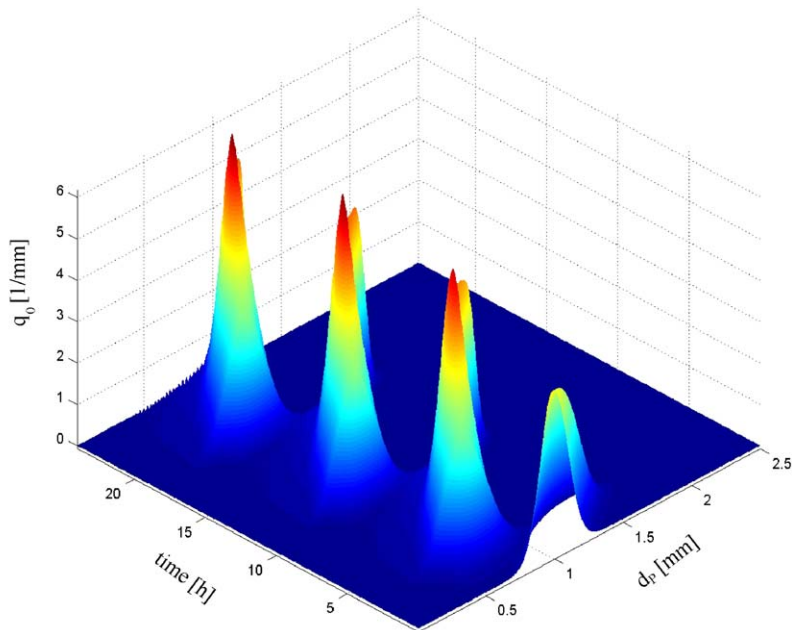


Fig. 9. Simulation 1—number density distributions of the bed with fine milling.

has no internal damping. With increased process time the amplitudes of the oscillations increases and the process runs unstable due to the fine milling of the screen oversize particles.

Fig. 5 illustrates the pneumatic parameters. The effective velocity at the operation point is between the

minimal fluidization velocity and the elutriation velocity, however there are large fluctuations of all parameters. The height of the fluidized bed oscillates between 28 and 35 cm, the Reynolds number from 20 to 80 and the relative porosity in the fluidized bed is between 59% and 65%.

Fig. 6 plots the calculated heat and mass transfer parameters. The average air temperature in the fluidized bed

$$\bar{\vartheta}_a = \frac{1}{H_{\text{bed}}} \int_0^{H_{\text{bed}}} \vartheta_a dz \quad (13)$$

and the air temperature at the outlet are between 70 and 120 °C. The corresponding air humidity shows large fluctuations between 0.028 and 0.073 kg/kg. In practice, this can induce a sticking of particles to agglomerates if the local saturation is increased. Accordingly, the fluctuation of the degree of wetting characterizes an unstable wetting behaviour of the particles and so an unstable drying in the first drying period (constant drying rate). The liquid film temperature is analogous to the adiabatic saturation temperature which corresponds similarly to the wet bulb temperature (Schlünder and Tsotsas, 1988). The liquid film temperature is relatively non-sensitive, but the particle temperature progression fluctuates between 75 and 120 °C, which would lead to damage of thermal labile materials.

Fig. 7 illustrates the bed parameters. The figure shows particle growth over some hours. After that, a sudden decrease of the Sauter diameter occurs. The non-constant bed mass and primarily the fluctuation of the product diameter between 0.93 and 1.33 mm are unacceptable for a continuous process (Fig. 8).

Fig. 9 illustrates the number density distributions of the bed particles versus time with an unstable oscillating behaviour.

### 3.2. Simulation 2

In contrast to Simulation 1, Simulation 2 predicts a coarse milling of the screen oversize particles at  $d_m = 0.9$  mm. The other parameters are equal and given in Table 2.

A coarser milling reduces the number of seeds particles, increases the mass-related surface and promotes the particle growth.

As recognizable in Figs. 10–14, the fluctuations decrease and the process is in a steady state after 24 h. The central condition is the continuous screen oversize flux (Fig. 13) and the constant non-classifying discharge, which leads to a constant bed mass.

After 12 h the pneumatic parameters are almost constant ( $v_{\text{op}} = 2$  m/s,  $H_{\text{bed}} = 0.315$  m,  $Re_{\text{bed}} = 75$ ,  $\varepsilon_{\text{bed}} = 0.64 \equiv 64\%$ ), whereby the amplitudes of the velocity fluctuations are lower than the amplitudes of the progressions of fluidized bed height, Reynolds number and relative bed porosity (Fig. 10).

The progressions of the heat and mass transfer parameter are plotted in Fig. 11. The air humidity increases at low velocity and mass flow rate of the air. So, the driving force ( $Y_{\text{sat}} - Y_a$ ) in the evaporated water mass flow  $\dot{m}_{\text{Ev}} = \beta \rho_a A_{P,\text{tot}} (Y_{\text{sat}} - Y_a)$  decreases. As a result, the degree of wetting increases due to the evaporation of the same water mass flow by air. The particle and air tem-

Table 2  
Parameters of Simulations 2–4

	Simulation 2	Simulation 3	Simulation 4
Fluidization mass flow	Variable	Variable	Constant
Pneumatic elutriation	Activated	Deactivated	Deactivated
<i>Granulation</i>			
$K_{\text{growth}}$ (%)	90	90	90
$K_{\text{OS}}$ (%)	5	20	20
<i>Hold-up</i>			
$d_{\text{bed},0}$ (mm)	1	1	1
$\sigma_{\text{bed},0}$ (mm)	0.1	0.1	0.1
<i>Overspray</i>			
$d_{\text{OS}}$ (mm)	0.27	0.27	0.27
$\sigma_{\text{OS}}$ (mm)	0.05	0.05	0.05
<i>Dust</i>			
$d_{\text{du}}$ (mm)	0.5	0.5	0.5
$\sigma_{\text{du}}$ (mm)	0.08	0.08	0.08
<i>Mill</i>			
$d_m$ (mm)	0.9	0.9	0.9
$\sigma_m$ (mm)	0.1299	0.1299	0.1299
<i>Screen (oversize)</i>			
$d_{\text{screen},o}$ (mm)	1.4	1.4	1.4
$\sigma_{\text{screen},o}$ (mm)	0.03	0.03	0.03
<i>Screen (undersize)</i>			
$d_{\text{screen},u}$ (mm)	1	1	1
$\sigma_{\text{screen},u}$ (mm)	0.03	0.03	0.03

peratures decrease at increased air humidity. The outlet humidity and the average humidity steps up immediately as the injection of the suspension starts, a result of the plug flow model of the air. After some seconds a decrease of the humidity occurs. In consequence of the liquid injection the air outlet temperature falls to 104 °C. Then the air temperature increases due to the re-feeding of the milled screen oversize stream and the decrease in overall particle surface.

The average air temperature in the fluidized bed is similar to the outlet air temperature. The particle temperature is similar to the air temperature due to the high heat and mass transfer in the fluidized bed. Despite the constant evaporation mass flow, the temporal change of the degree of wetting is influenced by the change of the liquid film temperature, which steps up at the beginning of the suspension injection, from the temperature of the injected liquid (20 °C) to 43 °C and then moves toward the final value of 42 °C. On the other hand the number of particles and the solid surface increases due to particle growth (Fig. 12), which yields to a fast subsidence of the degree of wetting. Hence, the degree of wetting is constant at 0.9% after some hours without



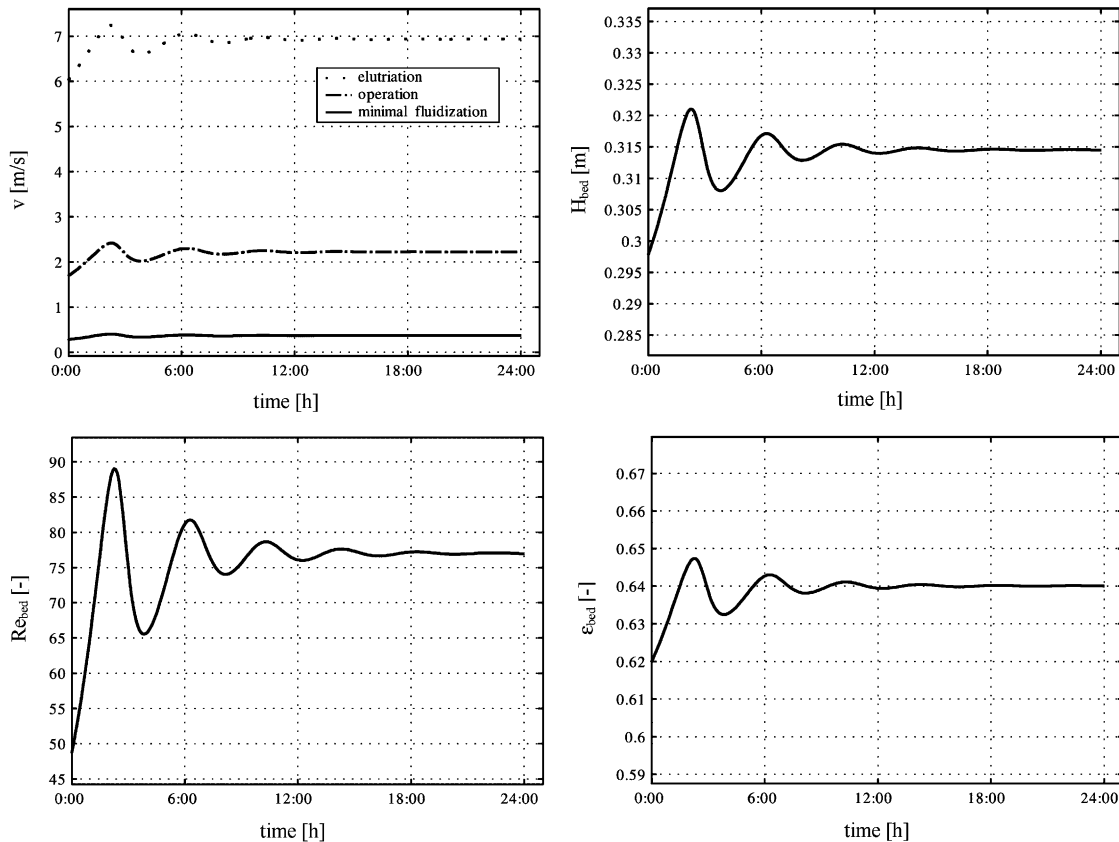


Fig. 10. Simulation 2—pneumatic parameters with coarse milling.

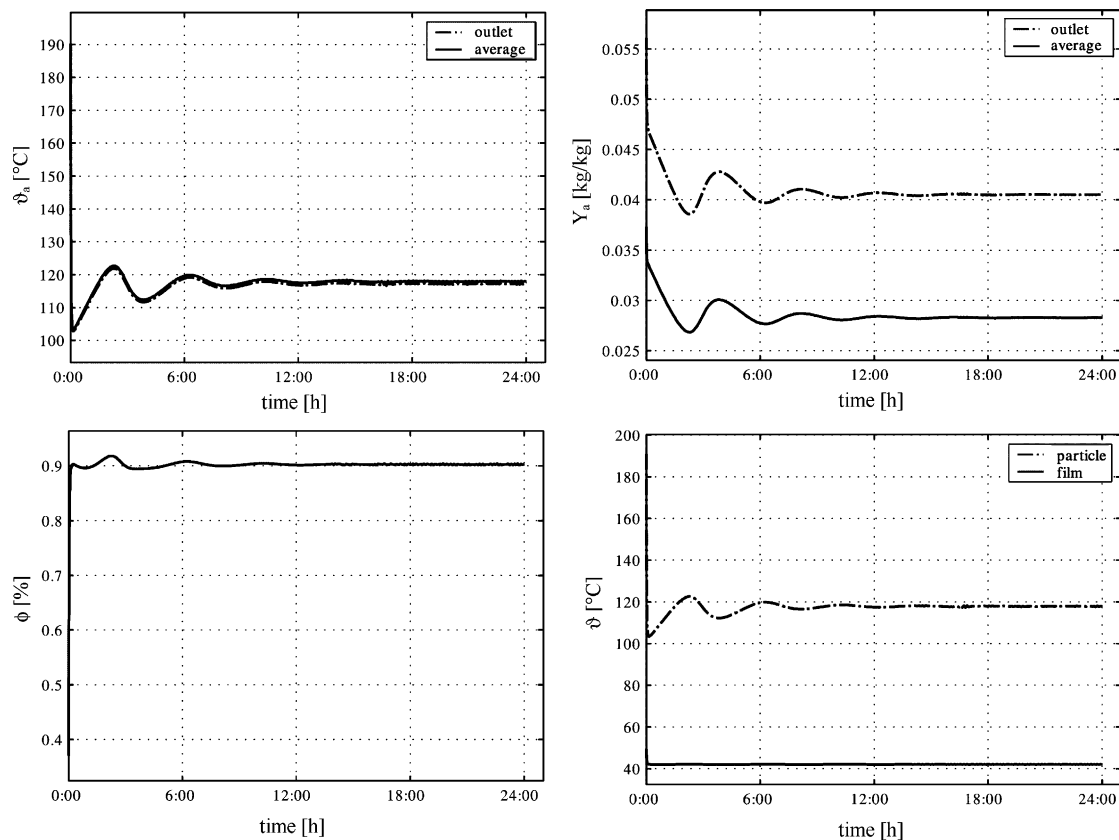


Fig. 11. Simulation 2—heat and mass transfer parameters with coarse milling.

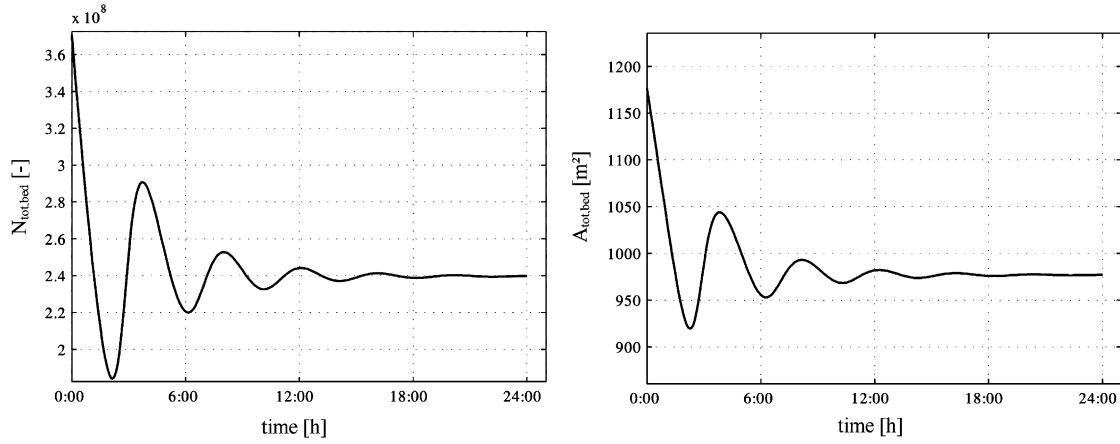


Fig. 12. Simulation 2—bed parameters with coarse milling.

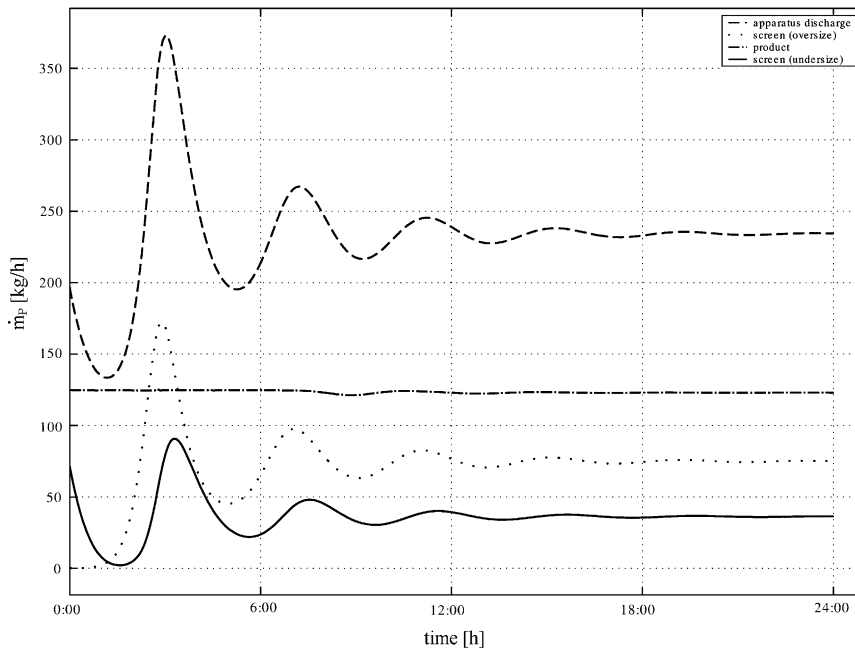


Fig. 13. Simulation 2—screen parameters with coarse milling.

fluctuations. With the size of the particles increasing the degree of wetting also increases. The reason is that the particle diameter will be reduced due to enhanced milling of the oversize stream.

The bed mass is constant at 300 kg and the Sauter diameter in the bed is constant after 24 h at 1.23 mm (Fig. 12).

Strong fluctuations in the size distribution of the particles in the bed at the beginning of the process are shown by Fig. 14. The particles of the hold-up grow and will be discharged, whereby seed particles of the milled screen oversize stream and of the milled screen undersize stream are re-fed into the granulator. Hence, after three oscillations the

particle size distribution is constant and the steady state is reached. By sieving the product a more narrow distribution than the bed distribution is obtained, which is not illustrated here.

### 3.3. Simulation 3

In comparison to Simulation 2, Simulation 3 specifies a process without pneumatic elutriation of fines. That means the dust particles produced by attrition, overspray and milling remain in the fluidized bed as new internal seeds and will not be elutriated by air. Simulation 2 shows that

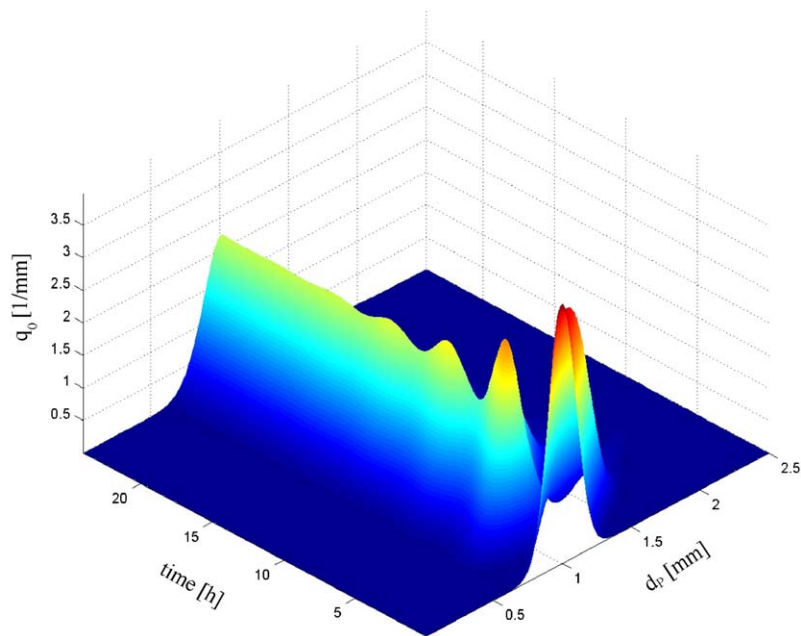


Fig. 14. Simulation 2—number density distributions of the bed with coarse milling.

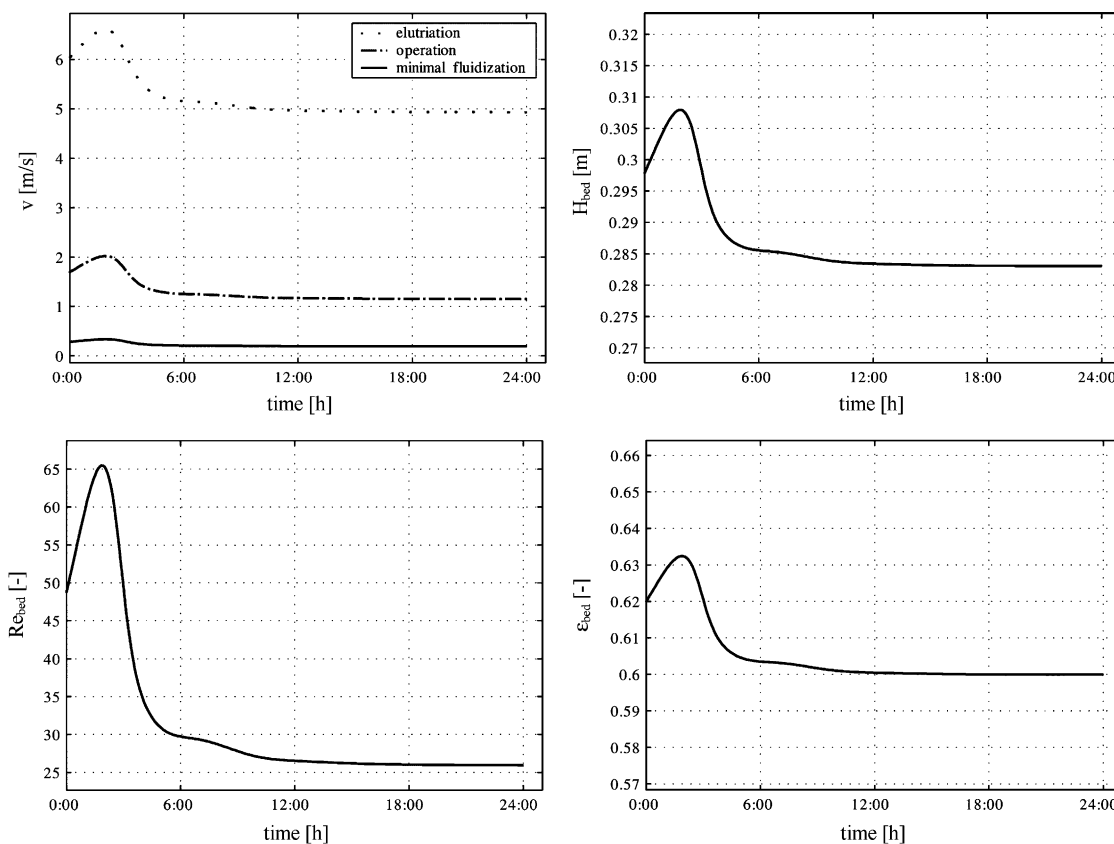


Fig. 15. Simulation 3—pneumatic parameters with coarse milling, high overspray rate and no fines elutriation.

seeds are necessary for a continuous processes. Hence, the overspray ratio was additionally set to 20% to investigate the influence of the permanent dust production

on the stability of the process with the same growth efficiency ( $K_{\text{growth}} = 90\%$ ). The parameters are given in Table 2.

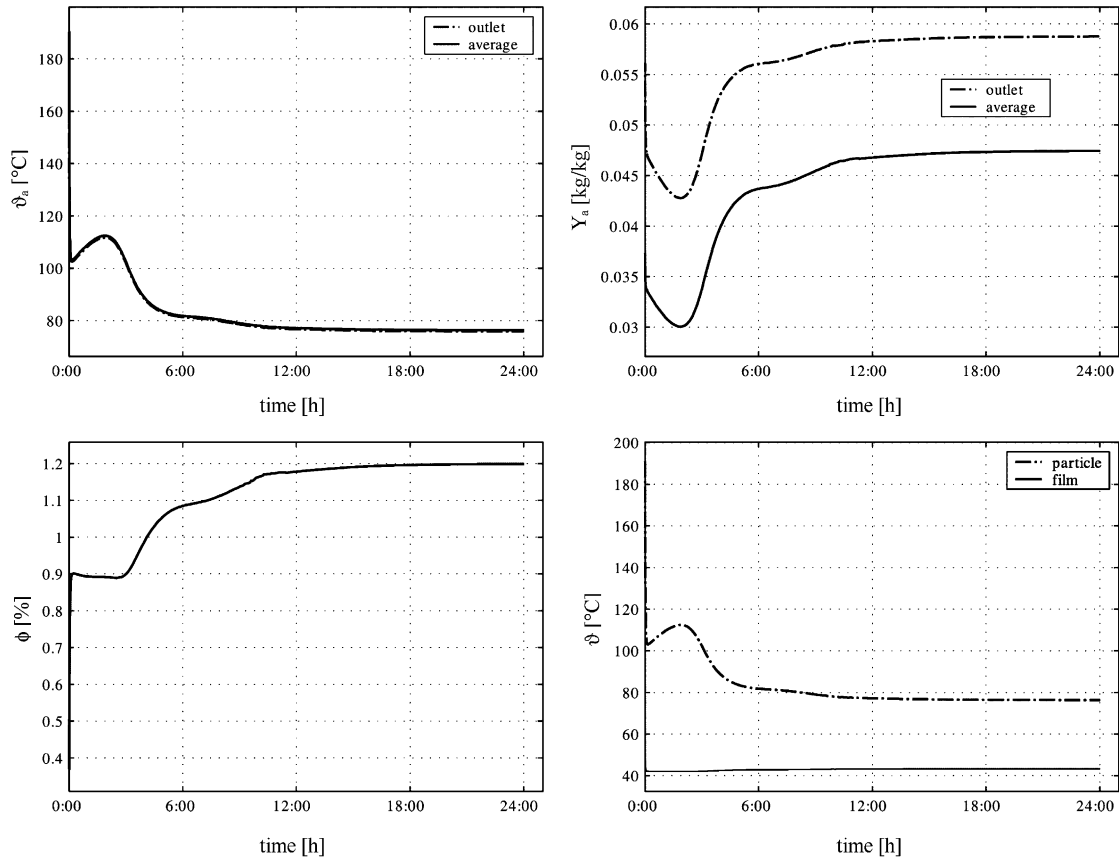


Fig. 16. Simulation 3—heat and mass transfer parameters with coarse milling, high overspray rate and no fines elutriation.

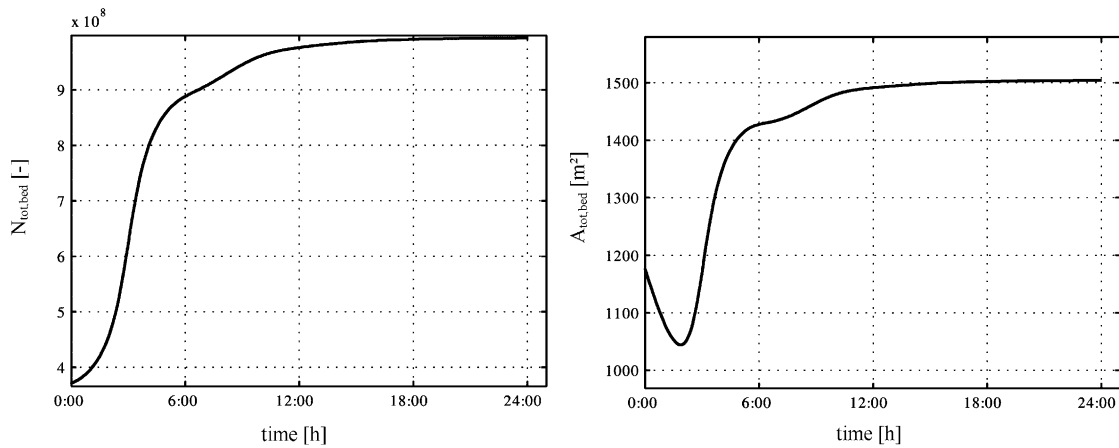


Fig. 17. Simulation 3—bed parameters with coarse milling, high overspray rate and no fines elutriation.

It is interesting to see, how the seed mass flow influences the time needed to reach steady state and how the size of the seeds influences the average size of the bed material and of the product. Heinrich (2001) found that a fast achievement of the steady state depends on the complete substitution of the particles of the hold-up by external or internal seeds when

the hold-up and seeds particles are of same size and very small. Otherwise, the unsteady start-up phase is much longer and the particle size distribution of the product is widened.

The same context is given with Simulation 3. There is only one fluctuation at the beginning of the process. The steady state is already obtained after 24 h (Figs. 15–19).

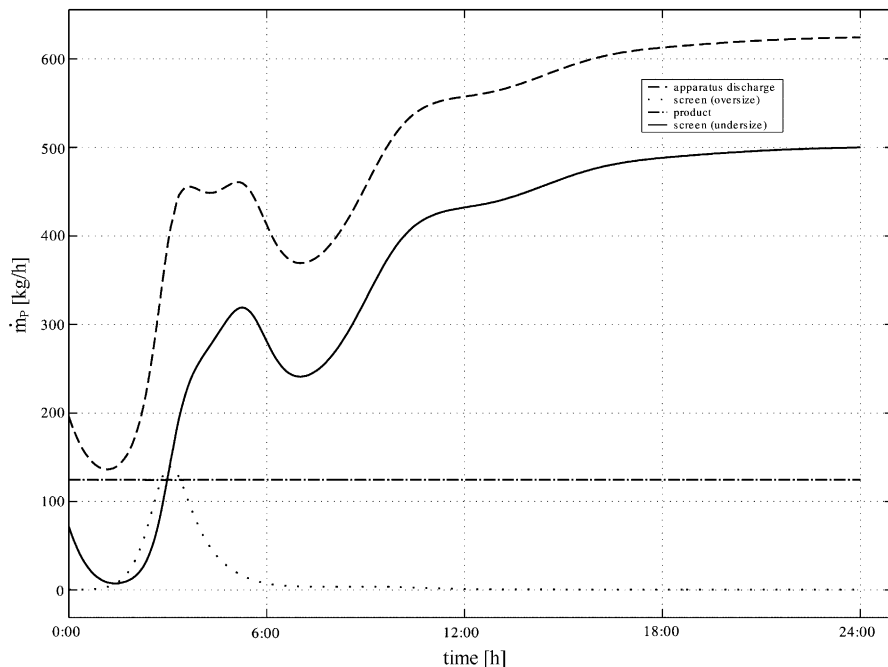


Fig. 18. Simulation 3—screen parameters with coarse milling, high overspray rate and no fines elutriation.

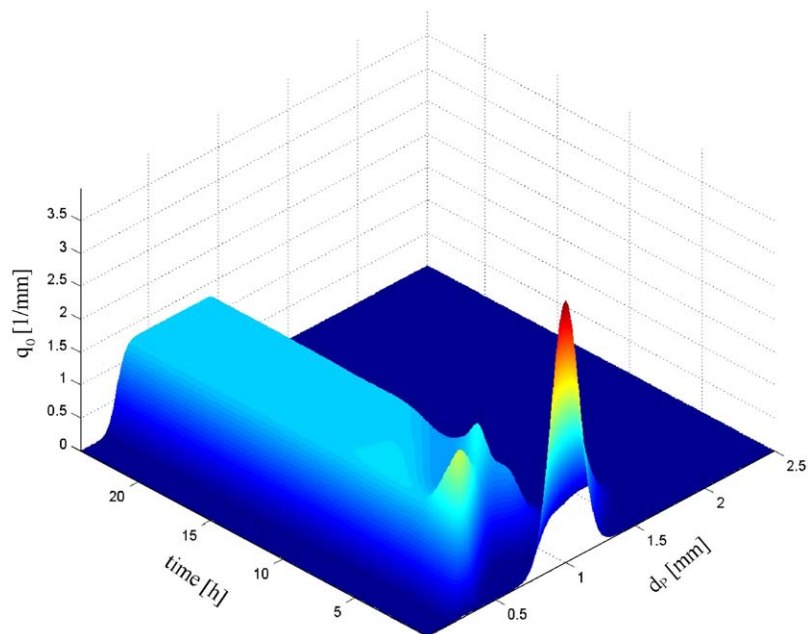


Fig. 19. Simulation 3—number density distributions with coarse milling, high overspray rate and no fines elutriation.

The pneumatic parameters (Fig. 15), the progressions of heat and mass transfer (Fig. 16) and the bed parameters (Fig. 17) are in the steady state after 24 h. The bed mass and the screen oversize mass flow are constant during the entire process time of 24 h (Fig. 18).

At steady state, the total number of particles in the bed is  $10 \times 10^8$  in contrast to  $N_{\text{tot,bed}} = 2.4 \times 10^8$  in Simula-

tion 2, the total surface of the bed particles is  $1500 \text{ m}^2$  vs.  $A_{\text{tot,bed}} = 1000 \text{ m}^2$  in Simulation 2, the Sauter diameter of the bed particles is  $0.8 \text{ mm}$  compared to  $d_{32,\text{bed}} = 1.23 \text{ mm}$  in Simulation 2 (Fig. 17). The Sauter diameter of the product particles is equal ( $1.05 \text{ mm}$ ), due to the fine dust that remains in the fluidized bed. The decrease of the particle diameter causes an increase of the degree of wetting in the

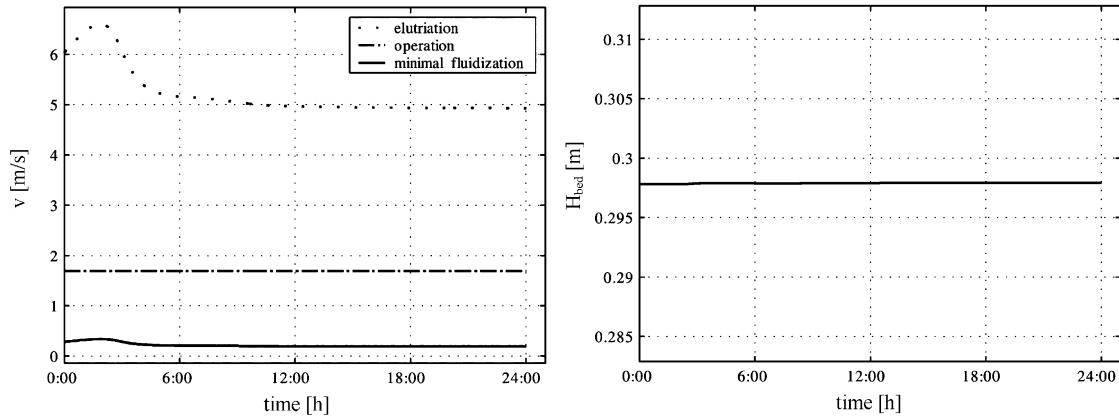


Fig. 20. Simulation 4—pneumatic parameters with coarse milling, high overspray rate, no fines elutriation and constant air fluidization mass flow.

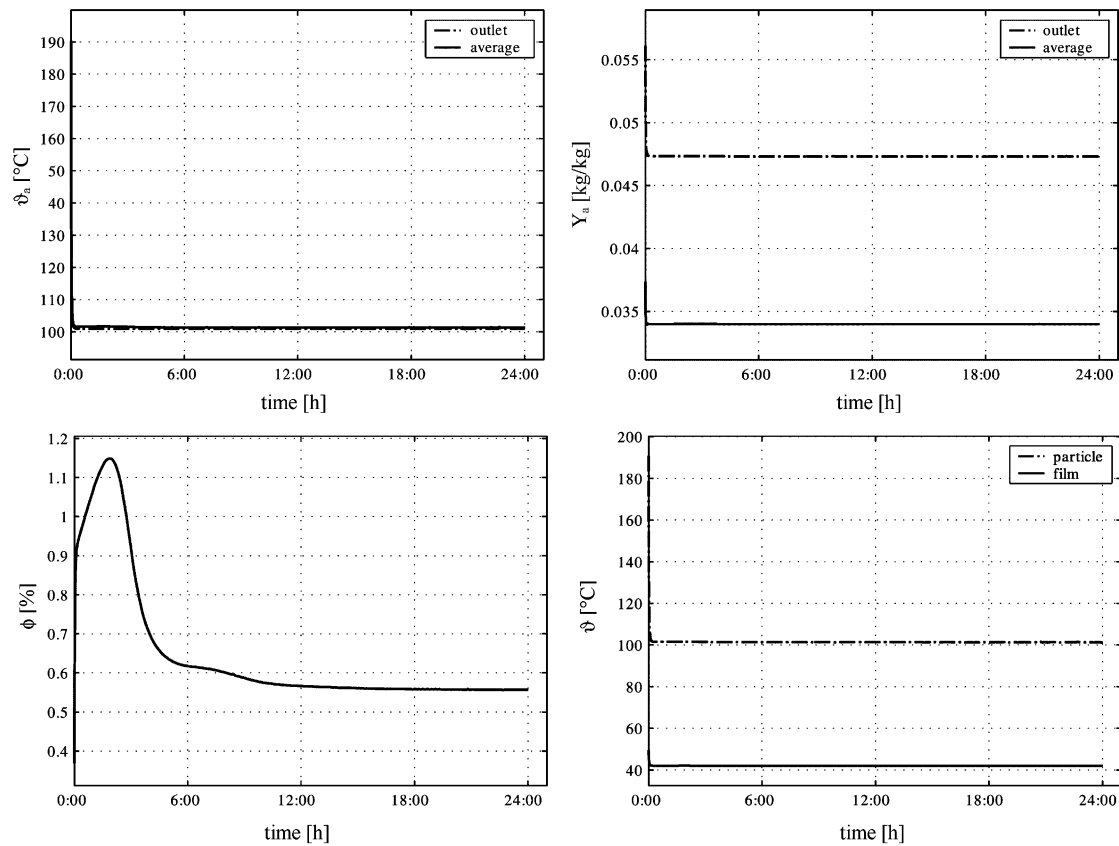


Fig. 21. Simulation 4—heat and mass transfer parameters with coarse milling, high overspray rate, no fines elutriation and constant air fluidization mass flow.

steady state up to 1.2% compared to  $\phi = 0.9\%$  in Simulation 2 (Fig. 16).

The particle size distribution in the bed (Fig. 19) is strongly influenced by non-elutriated fines. Hence, the distribution is widened and in a smaller diameter range (0.3–1.4 mm) in comparison to Simulation 2, where the left range of the distribution is absent due to pneumatic elutriation. Concerning the product size distribution, which is not illustrated here, there are more particles in the coarser range

between 0.9 and 1.4 mm. After 5 h, almost all particles of the hold-up are discharged and a further deposition of solid in the suspension and thus growth occurs only on internal produced seeds and re-fed seeds.

### 3.4. Simulation 4

Normally, a FBSG plant operates at constant fluidization mass flow. Hence, in Simulation 4 the fluidization mass flow

is constant in contrast to simulation 3. The parameters are given in Table 2.

Fig. 20 compares constant progressions of bed height and effective velocity at the operation point. The Reynolds number and relative bed porosity is coupled with the bed height and therefore also constant.

The air humidity and the temperatures are constant after few seconds and the degree of wetting increases up to 1.15% after 2 h and then falls to a constant value of 0.6% (Fig. 21). The decrease of wetted surface is caused by the higher air mass flow rate (at same evaporated water mass flow rate) and thus by the increased Reynolds number. As a result, the Sherwood number and the mass transfer coefficient increases. Hence, the humidity is lower and the temperatures are higher (see Section 3.2).

The other progressions concerning the bed, product and screen parameters as well the particle size distributions of bed are similar to the results of simulation 2.

#### 4. Conclusions

In this paper, a model coupling a population balance and a heat and mass transfer model for the fluidized bed spray granulation (FBSG) is used, to investigate the complex dynamic behaviour of a continuous process in unsteady state. Simulations applying this model show that the parameters of the external units sieve and mill in the seed recycle stream have a dominant influence on the startup behaviour and the stability of the FBSG process.

The model presented is implemented in the commercial software package *FBSim*<sup>®</sup> by the AVA<sup>®</sup>—Anhaltinische Verfahrens- und Anlagentechnik, Barleben, Germany. This software was used to perform the numerical experiments. Also the trend and distribution plots shown are outputs of this program.

#### Notation

$A$	surface, m <sup>2</sup>
$c$	specific heat capacity, J/(kg K)
$d$	diameter, m
$d_{32}$	Sauter diameter, m
$G$	growth rate, m/s
$\Delta h_0$	specific heat of evaporation of the water at 0 °C, J/kg
$H$	height m
$\dot{H}$	enthalpy flux, W
$K_{\text{att}}$	attrition coefficient, kg/(kg h)
$K_F$	fluidization number, dimensionless
$K_{\text{growth}}$	growth effectivity, dimensionless
$K_{\text{OS}}$	overspray effectivity, dimensionless
$K_{\text{sep}}$	separator effectivity, dimensionless
$m$	mass, kg
$\dot{m}$	mass flow, kg/s
$N$	particle number, dimensionless
$\dot{N}$	particle flux, 1/s

$q_0$	number density distribution, 1/mm
$q_3$	mass density distribution, kg/(kg mm)
$\dot{Q}$	heat flux, W/s
$Re$	Reynolds number, dimensionless
$t$	time, s
$T$	Probability of discharge, dimensionless
$v$	velocity, m/s
$Y$	humidity, kg/kg

#### Greek letters

$\alpha$	heat transfer coefficient, W/(m <sup>2</sup> K)
$\beta$	mass transfer coefficient, m/s
$\varepsilon$	porosity of the fluidized bed, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$\lambda$	thermal conductivity, W/(m K)
$\rho$	density, kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	standard deviation, mm
$\vartheta$	temperature, °C
$\phi$	degree of wetting, dimensionless

#### Subscripts

$a$	air
app	apparatus
att	attrition
bed	fluidized bed
ci	re-fed or recirculation
du	dust
$e$	effective
ev	evaporation
in	inlet
$L$	liquid
$m$	mill
$o$	oversize
op	operation point
OS	overspray
out	outlet or discharge
$P$	particle
$S$	solid
sat	saturation
sep	separator
susp	suspension
tot	total
$u$	undersize
$w$	wall
$W$	water

#### References

- Baehr, H.D., 1994. Thermodynamik. 8. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Gnielinski, V., 1980. Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten. Chem.-Ing.-Tech. 52, 228–236.
- Gorosko, W.D., Rozenbaum, R.B., Todes, O.M., 1958. Neftyanaga i Gazovaya 1, 125.
- Heinrich, S., 2001. Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation,

- VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 3 (675), Doctoral thesis, Universität Magdeburg, VDI Verlag, Düsseldorf, Germany, ISBN 3-18-367503-X.
- Heinrich, S., Mörl, L., 1999. Fluidized bed spray granulation—a new model for the description of particle wetting and of temperature and concentration distribution. *Chemical Engineering Proc.* 38, 635–663.
- Heinrich, S., Peglow, M., Ihlow, M., Mörl, L., 2003a. Particle population modeling in fluidized bed spray granulation—analysis of the steady-state and unsteady behavior. *Powder Technology* 130 (1–3), 154–161.
- Heinrich, S., Blumschein, J., Henneberg, M., Ihlow, M., Peglow, M., Mörl, L., 2003b. Study of dynamic multi-dimensional temperature and concentration distributions in liquid sprayed fluidized beds. *Chemical Engineering Science* (58), 5135–5160.
- Kast, W., Klan, H., 1994. Wärmeübergang durch freie Konvektion an umströmten Körpern. VDI-Wärmeatlas, 7. Auflage, Fa1–Fa7.
- Landgrebe, J.D., Pratsinis, S.E., 1989. Gas phase manufacture of particulates: interplay of chemical reaction and aerosol coagulation in free molecular regime. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 28, 1474–1481.
- Litster, J.D., Smit, D.J., Hounslow, M.J., 1995. Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. *AI.Ch.E. Journal* 41, 591–603.
- Mörl, L., 1981. Anwendungsmöglichkeiten und Berechnung von Wirbelschichtgranulationstrocknungsanlagen. Doctoral thesis, Technische Hochschule Magdeburg.
- Mörl, L., Mittelstraß, M., Sachse, J., 1977. Zum Kugelwachstum bei der Wirbelschichttrocknung von Suspensionen oder Lösungen. *Chemical Techn.* 29 (10), 540–541.
- Peglow, M., Ihlow, M., Mörl, L., 2002. Wirbelschicht-Sprühgranulation mit externer Klassierung – Kopplung von Populations-, Stoff- und Wärmebilanzen mit überlagerter chemischer Reaktion für ein neuartiges Rauchreinigungsverfahren. *Proceedings of the Energy Forum* (1), Varna, Bulgaria, June 14–17, pp. 281–297.
- Ramkrishna, D., 1985. The status of population balances. *Rev. Chem. Eng.* 3, 49.
- Ramkrishna, D., 2000. *Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*. Academic Press, New York.
- Randolph, A., Larson, M., 1988. *Theory of Particulate Processes*. Second ed. Academic Press, New York.
- Rangelova, J., Mörl, L., Heinrich, S., Dalichau, J., 2002. Decay behaviour of particles in a fluidized bed—application of a mass-related attrition coefficient. *Chemical Engineering Technology* 25 (6), 639–646.
- Reppmann, D., 1990. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Eindüsung von Flüssigkeiten in eine Wirbelschicht. Dissertation, Technische Universität Magdeburg.
- Schlünder, E.-U., Tsotsas, E., 1988. Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten. Thieme Verlag Stuttgart.
- Schütte, R., Ruhs, A., Pelgrims, I., Klasen, C.-J., Kaiser, L., 1998. Verfahren zur Herstellung von Granulat mit periodisch oszillierender Korngrößenverteilung und Vorrichtung zu seiner Durchführung. German Patent DE 19639579 C1.
- Shi, D., 1997. Fluidodynamik und Wärmeübergang in einer zirkulierenden Wirbelschicht. VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 3 (466). Doctoral thesis, ETH-Zürich, VDI Verlag, Düsseldorf, Germany.
- Uhlemann, H., Mörl, L., 2000. *Wirbelschicht-Sprühgranulation*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.



## 16 Reaction-Assisted Granulation in Fluidized Beds

*Matthias Ihlow, Jörg Drechsler, Markus Henneberg,  
Mirko Peglow, Stefan Heinrich and Lothar Mörl*

### 16.1 Introduction

The intensive heat and mass transfer in fluidized-bed spray granulation has been reported in many publications. As described in Section 16.1.2, this characteristic of fluidized-bed spray granulation is one of the reasons why this process covers a broad operational area in process engineering. Fluidized bed spray granulation is an evolutionary application where the drying process, shaping and homogenization, as well as thermal treatment processing, for granular solids are coupled. The objective of these studies was to model processes during the removal of sulfur dioxide in liquid sprayed fluidized beds by injection of a calcium hydroxide suspension, and a reactive absorption with a high conversion of the absorbed gas component on the wetted surface of the fluidized particles. The process of dissolution of the gaseous components in a liquid is termed “absorption”. Therefore, it would be possible to realize the process of absorption, chemical reactions, drying and granulation in a single step. In this chapter, a model is developed for the semi-dry flue gas desulfurization in a fluidized bed as an example of reaction-assisted granulation in fluidized beds [41, 42].

The pollutant sulfur dioxide is a product by the oxidation of sulfur during combustion. Besides carbon dioxide and water, many pollutants are produced by the combustion of fossil energy sources (e.g., hydrocarbons ( $C_mH_n$ ), carbon monoxide (CO), nitrogen oxides ( $NO_x$ )) as well as sulfur dioxide ( $SO_2$ ), and these cause the majority of environmental damage. For example, over 60 % of forests in Germany are affected by acid rain, and about 20 % of them are heavily damaged [11]. Moreover, for decades the continuing decay of historical buildings as well as the human health endangerment has been caused by air pollution.

#### 16.1.1 Gas Cleaning

Product disposal and/or utilization, the investment and the operating costs, the space requirement for the plant, the possible wastewater accumulation and the material conversion are all important criteria for the selection of a desulfurization plant.

Flue-gas desulfurization processes can be arranged into primary and secondary processes. In primary processes, the desulfurization takes place directly in the combustion chamber. These processes are technically easily feasible, but they have many disadvantages – for example, there is no usability of the produced solid, lime consumption is high, and desulfurization is low. Secondary desulfurization processes do not suffer these disadvantages because they are carried out in downstream plants. The most well-known secondary processes are detailed in Ref. [41]. Another classification into dry, semi-dry and wet flue gas desulfurization processes has been proposed, whereby semi-dry and wet desulfurization are technically important. After Schultes [82], the advantages of the semi-dry processes are the effective material conversion at low temperatures, the unproblematic separation of the reaction product, and no wastewater production. One disadvantage which contrasts with wet gas cleaning is that the reaction products of the dry and semi-dry desulfurizations are not usable, or are usable only after a secondary treatment. In general, a common problem of the semi-dry processes is treatment of the dust. The final classification describes regenerative and non-regenerative processes.

At present, almost 200 fossil-fuelled power plants with flue gas desulfurization are in operation, and the total electrical power produced is over 53,000 MW. The different process variants, together with their market shares, are listed in Tab. 16.1.

Thus, 87 % of power plants in Germany operate on the basis of wet-chemical processes with calcium. Here, the process involves limestone cleaning or a variant, the Saarberg Hölter process. The spray absorption process equates to only 8 % of the market, but if all calcium-based desulfurization plants were to be combined, the market share would increase to 97 %. One reason for this is the high affinity between calcium and sulfur dioxide, coupled with the almost inexhaustible availability of limestone. The critical points for using this technology include total investment and operating costs, in addition to agreement with all legal regulations.

**Table 16.1.** Classification of the gas desulfurization processes in Germany [84].

Processes	Electrical power	
	[MW]	[%]
Fluidized bed	500	0.94
Ca dry process	200	0.38
Ca semi-dry process	4,400	8.26
Ca wet process	46,535	87.4
– coal	25,780	
– brown coal	18,950	
– gas and oil	1,805	
Na wet process	1,000	1.88
Na-Ca wet process (two-stage)	270	0.51
Activated coke process (simultaneous NO <sub>x</sub> -separation)	240	0.45
Miscellaneous	100	0.19
Sum	53,245	100

## 16.1.2

**Application of the Gas-solid Fluidized Bed**

Fluidized-bed technology was founded in 1922 by Winkler [99] for coal gasification, but has since been extended into many areas of applications which require different constructions of fluidized-bed apparatus. Typical examples of these are described in Refs. [7] and [93].

Technical fluidized-bed plants can fundamentally be divided into those for physical processes and chemical processes. Fluidized beds used for physical processes have applications in mixing, drying, coating, granulation, agglomeration, adsorption, heating and cooling of bulk materials. The plants for combustion, gas cleaning, water purification, catalytic reactions and gas–solid reactions belong to chemical fluidized-bed processes.

It is also possible to use fluidized beds for the horizontal or vertical transport [95] of bulk materials. Fluidized beds can also be used as mixer reactor with an immersed agitator [95] to improve mixing behavior, or as a separator of components of a bulk mixture. The separation occurs due to the different densities or diameters of the components, an example being the separation from ores. This process is described by Reboux [76] as a dry flotation process. Further examples are found in agriculture, for example separating potatoes and stones [97], and in the woodworking industry [44].

Fluidized-bed granulators and agglomerators are very common. Using this process, atomizable liquids (e.g., suspensions, solutions, emulsions or melts) can be converted into free-flowing granular solids. Fluidized-bed granulation and agglomeration finds application in a wide range of industries, including pharmaceuticals, foodstuffs, fertilizers, detergents, mineral processing, and specialty chemicals. Overviews of these processes are available in Refs. [3, 91, 93]. Other important examples of fluidized bed use in reactive granulation are the production of sodium percarbonate [8, 45] and the neutralization of tensides [73]. Another use is the coating of fabric or paper drains, and the coating of hot metals by immersion into the powder-like bed. A continuous plant for the coating of fabric drains is described in Ref. [7].

Fluidized bed technology has prevailed for the heating, cooling, drying and adsorption of porous materials due to a high heat transfer between the fluidization gas and the bed material. Examples are the preheating unit for the tempering process of cement in a rotary kiln [94] and the continuous cooling of particles in rectangular fluidized-bed channels or multi-stage cylindrical apparatuses [58]. Fluidized-bed dryers permit a drying process of thermal-resistant and fluidizable, powdered or granular materials. It is also possible to use superheated steam as fluidizing gas to achieve an inert atmosphere. For industrial applications, the superheated steam cycle offers a series of energy-saving and plant safety advantages [29, 33, 64, 65]. In continuous fluidized-bed adsorption plants, the adsorber can be combined with the desorber, the main problem being the strong attrition of the adsorbent due to the fluidization. Ermenc [21] described a multistage adsorption process for the humidity removal of gases using silica gel.

Combustion plants are classical chemical fluidization plants. The stationary and circulating fluidized bed combustions must be differentiated one from another. The

advantages of fluidized-bed combustion plants are the intensive heat and mass transfer, the low combustion temperature, the long residence times, and the renouncement of REA- and DENOX plants [6]. For optimal operation, the temperature must be between 750 °C and 950 °C. According to Kaltschmitt and Hartman [46], the disadvantage of this technique is the heating-up time (which depends on the installed power) and the high pressure drop in the fluidized bed. Furthermore, this process is characterized by high specific investment and operating costs. The major problem is the attrition of the apparatus wall by inert and combustion materials. One publication from 1968 highlights the fact that combustion in fluidized beds is a very dated technique [77].

A further example of using chemical fluidized-bed processes is that of plants where fluidizable solids are used as a heat transfer medium. Willing [98] describes the use of this process for the cracking of oil arrears, but fluidized-bed plants are also suitable for catalytic or gas–solid reactions. The easy controllability of the reactor temperature is emphasized by Baranek et al. [7], wherein the heat of reaction can be used by immersed coolers to generate steam. The isothermal behavior, and the possibility of both supplying and removing heat, are further advantages.

Experiments were conducted at the University of Magdeburg to examine the partial oxidation of ethane to ethylene by dosing oxygen into the fluidized bed of porous catalysts using immersed sintered metal and ceramic membranes. These studies were related to a DFG (German Research Association) research group (DFG-Nr. FOR 447/1-1) “Membrane supported reaction engineering” in the subproject “Fluidized-bed membrane reactor”.

### 16.1.3

#### **Modeling and Experimental Set-up**

Simultaneous execution of reactive absorption and granulation is the most recent application of the liquid-sprayed gas–solid fluidized bed. Hence, although no models have been published for the computation and interpretation of such a process, several different models describing subprocesses are available. Indeed, the absorption of spray drops has been the subject of many investigations over several years.

Danckwerts [16] showed, on the basis of the absorption of sulfur dioxide in water and of carbon dioxide in solution, that absorption increases by dissociation processes.

The effect of solid particles in the gas–liquid phase boundary on absorption was investigated by Ramachandran and Sharma [74], who showed the absorption process to be strengthened by chemical reaction between the absorbed component and the solid in solution.

Uchida and Wen [92] also proposed a mathematical model for absorption by dividing the concentration profiles of the absorbed gas and migration of the solid into solution in six classical cases, including the boundary conditions.

Sada et al. [79] experimented with stirred vessels to determine the absorption of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> in calcium hydroxide suspensions, and found their results to be comparable with others [74, 92]. These authors concluded that an increase in the solid

concentration in suspension leads to an improved absorption of gases; moreover, the gas absorption when overlaid with the chemical reaction in suspension could be computed using the model of Uchida and Wen.

Several other groups [9, 10, 72, 80, 83, 96] investigated the classical concentration profiles at absorption introduced by Uchida and Wen and, as an alternative to the film theory and describing processes at the phase boundary, postulated the penetration theory.

Von Getler et al. [23] were the first to consider these processes during spray absorption drying when they examined the material system of  $\text{SO}_2$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . In the opinion of these authors, the absorption of sulfur dioxide is limited either by the dissolution of solid or by the gas-phase mass transfer in the first drying period of the drop. The product of this reaction causes substantial diffusion resistance for the absorbed sulfur dioxide and thus obstructs further reactions as the calcium hydroxide remains in the core.

Chang and Rochelle [12–15] investigated some aspects of  $\text{SO}_2$  absorption in an agitated cell filled with aqueous solution or suspension, and compared their measurements with those of other authors with simulated absorbed mass flows, based on enhancement factors from the film and surface renewal theory. The results showed that mass transfer, when corrected by an enhancement factor from the surface renewal theory, agreed clearly with the measurements.

Krishnamurthy and Taylor [51] developed a so-called “non-equilibrium stage model”, the characteristics of which were the balance of mass and energy for each component in the two phases. These are coupled over the energy and mass flows in the boundary layers and are at equilibrium at the phase boundary.

Experimental investigations and theoretical computations of  $\text{SO}_2$  absorption in a spray drier [47] showed that, with an excess of calcium hydroxide absorption is limited only by the gas-phase mass transfer. In addition, the flow in a spray drier could be described by the model of an ideal stirred vessel. Newton et al. [70] considered the subprocesses of mass transfer of  $\text{SO}_2$  from the gaseous phase to the drop surface, the absorption, the dissociation of  $\text{SO}_2$ , the diffusion of the produced species and the dissolution of calcium hydroxide particles in the drop.

The mathematical models of Partridge et al. [71] and Dantuluri et al. [17] referred to a liquid-phase transport resistance for  $\text{SO}_2$  and the calcium hydroxide solution. These authors assume a reduction of the distance between calcium particles during the drying process of the drop. As a result, a decrease of the liquid-phase mass transfer for the  $\text{SO}_2$  occur. They concluded that the gas-phase mass transfer limits absorption at the end of drying.

Korischem and Werner [49, 50] simulated the procedures of flue-gas scrubbing of an industrial waste combustion plant. Their model considered the mass and heat transfer process between gas and liquid phase by neglecting the solids present in the suspension.

Luckas and Lucas [62] also investigated the thermodynamic processes of wet flue-gas scrubbing, while others [52–61, 63] dealt extensively the description and computation of phase and reaction equilibrium for many materials. Hill [40] deduced experimental and theoretical values for  $\text{SO}_2$  separation from flue gases in a spray

drier, and noted that "... careful drying conditions lead to a large absorption factor". A number of additional parameters were examined, including the drop diameter, the stoichiometric ratio and water vapor content. Ultimately, the model developed provided an excellent description of the process during spray absorption.

Schultes presented an absorption model for packed columns including simulations [81], while Eden [18] developed a non-equilibrium stage model describing the absorption of electrolytes in co-current and countercurrent scrubbers. The simultaneous view of phase and reaction equilibrium and the existence of solids in the liquid phase were emphasized in these reports.

In addition to knowledge of absorption, mass and heat transfer, drying processes and possibly also the bubble behavior of fluidized beds, particle growth is also of interest in the development of a suitable model. The performance of bubbling fluidized beds is influenced by, and may also be limited by, the distribution and mixing of fluid and solids in the bed, and by transport phenomena. Particle-to-fluid heat and mass transfer coefficients which appear to be much smaller than respective values for single particles are a well-recognized expression of this effect. Indeed, too-low values of the transfer coefficients could be explained on the basis of suspension gas back-mixing, while the performance of fluidized-bed evaporators and dryers could be predicted accurately, without any fitting [27].

Mörl [67, 68] provided the basis for future studies on the computation of height-dependent air humidity, air temperature and degree of wetting in liquid-sprayed fluidized beds. Also based on measurements of temperature dependency on height, Trojosky and Mörl [88–90] stated that a rapid fall in air temperature could not be attributed to evaporation of the liquid at the particles; rather, this was due to the heat transfer of hot air to the cool particles. These results led to the proposal of a new mathematical model which describes the temperature and humidity in liquid-sprayed fluidized beds by introducing an axial dispersion coefficient for solid mixing. The model was validated for different fluidized bed plants, but was later extended to the radial dispersion of solids to compute temperature and humidity distribution in liquid-sprayed fluidized beds [30–32, 34–39]. Likewise, a three-dimensional model for humidity, temperature and concentration fields was also proposed [28] and used to compute the humidity and temperature of air, the degree of particle wetting, liquid film temperature on the particles, particle temperature, local liquid loading and locally evaporated water mass flow for different operating parameters and/or measured variables. Stationary spatial air temperature distributions were measured using a specially prepared probe in both a semi-industrial (diameter 400 mm) and an industrial fluidized-bed plant (diameter 1500 mm) of the IAUT, and the data obtained were compared with simulation results. The results confirmed the dependency of substantial temperature gradients in the bed on the position and number of nozzles employed.

In many reports, the terms of granulation and agglomeration are often used equivocally, but in the present studies "granulation" is used to indicate the onion-like growth of particles. In contrast, the sticking together of particles to form a blackberry-like structure is termed "agglomeration".

Mörl [67, 68] assumed in his growth model that the solid in the suspension would deposit itself onto the particles, depending on the size of its surface. Hence, small particles would receive less solid than large particles, such that the growth rate (i.e., the change of diameter over time) would be identical for both large and small particles. Consequently, and as a result of a constant particle surface over the time, a growth in linear diameter will occur. Smith and Nienow [86] used this model to describe the growth process and validate the model on the basis of their own experimental data, and found a good agreement between model and measured data. Physically justified conceptions to describe the granulation, the coating and the drying in fluidized beds has been derived [2, 19, 20, 43]. For nonporous, wetted surface particles, a viscous Stokes' number, which relates relative kinetic energy (capillary dissipation) between colliding particles and viscous dissipation of the binder liquid is given by:

$$\text{St}_v = \frac{8\rho_p r_p w_p}{9\eta_{\text{susp}}}, \quad (1)$$

where  $\rho_p$ ,  $r_p$ ,  $w_p$ ,  $\eta_{\text{susp}}$ , is the particle density, the particle radius, the relative particle collision velocity and the dynamic viscosity of the binder liquid, respectively. A critical viscous Stokes' number is used as a boundary condition

$$\text{St}_v^* = \left(1 + \frac{1}{e}\right) \ln\left(\frac{\Delta f}{s_R}\right), \quad (2)$$

where  $e$  is the coefficient of restitution,  $\Delta f$  is the thickness of the liquid surface layer (liquid film thickness), and  $s_R$  is the characteristic height of surface asperities. The model predicts that collisions will result in coalescence when the viscous Stokes' number is less than the critical viscous Stokes' number. Therefore, more agglomeration takes place with increasing particle diameter, particle collision velocity and particle density. On the other hand, increasing the binder viscosity decreases the rate of granule consolidation. Studies conducted by Link [59, 60] were also based on the surface-proportional particle growth. These investigations, which were related to the wettability and properties of granulates were carried out as single particle levitator experiments. The degree of separation of droplets onto particles, and the growth of the particles, can be understood as a function of adhesion efficiency and impact efficiency. Impact efficiency increases with increasing velocity of the drops. However, adhesion efficiency falls, starting from a certain velocity and thus the product of both quantities, the separation efficiency, will attain a maximum. Furthermore, an improvement in wettability was determined with higher particle moistures due to smaller gas inlet temperatures. A higher particle moistures leads to improved capillary liquid transport and, thus, to wettability. The capillary liquid transport of the pore saturation is limited by a moist surface. Besides reducing adhesion efficiency and growth rate, the reflection and destruction of the drops is also possible. This

means, with respect to fluidized-bed spray granulation drying, that an average surface moisture of the particles must be adjusted, and this can be varied via the injection rate as well as by changing the ratio of drying time to spraying time due to different fluidizing air temperatures, nozzle arrangements, bed masses and particle circulation rates. A further possibility to improve wetting is to reduce the surface tension by adding tensides. As mentioned earlier, the growth rate increases progressively with increasing solid concentration, this being due to an increase in adhesion efficiency via an increase in viscosity and a decrease in surface tension expressed by the capillary number. Becher [5] also suggested that in addition to the necessary particle–particle impacts, a sufficiently large particle moisture must exist for liquid bridges to form and, in turn, for successful coalescence. Starting from a critical liquid mass flow, agglomerate formation in the fluidized bed increases strongly.

Mörl [67, 68] reported a similar behavior with the degree of wetting. Likewise, the agglomeration mechanism could be confirmed with the help of this model by raising liquid mass flows, gas inlet temperatures and gas mass flows.

Turton et al. [91] suggested a further growth model. According to their concept, two cases could be differentiated – namely, that either each particle stays at the same position for a very long period in the spray of the nozzle, or a circulation time could be computed, depending upon the size of the particles. Subsequently, larger particles circulate more frequently and thus receive a thicker granulate layer than smaller particles. The different approach of Turton et al. should be recognized as being analogous to surface-proportional growth.

Further experimental investigations [100] showed that granulates growth increases if the suspension mass flow increases, and the bed temperature or the gas mass flow is reduced. An increase of throughput in atomization air leads to smaller drops, which in turn results in reduced growth. These findings confirmed those of other authors.

Zank and colleagues [101, 102] investigated growth processes in continuously operated fluidized-bed granulators. On the basis of their installed configuration, they defined a circulation time for particles in the fluidized-bed granulator, and assumed that the diameter changed by  $\Delta d$  within a circulation. A size-dependent particle growth was identified within the examined diameter range.

Many reports have been made on experimental and theoretical investigations in the area of liquid sprayed-fluidized beds by Heinrich [30], who dealt comprehensively with the modeling of heat and mass transfers, as well as with particle populations in the fluidized beds.

## 16.2 Modeling

The granulator with coupled reactive absorption is modeled in such a way that simultaneous computation of the conversion of the component removed from gas and granulates growth is considered. A balance area from the bottom to the top of the fluidized bed, including the apparatus wall, has been considered. The gas fluidizes particles above the air distribution plate, whilst liquid injection is possible from all directions by using either one-component or multi-component nozzles in the



form of drops. Part of the drops is deposited onto the particles and is distributed through spreading. This wetted particle area is the mass transfer surface for the absorption process. The process of dissolution of gaseous components in a liquid is termed “absorption”. In principle, the physical absorption is different from the chemical absorption. Physical absorption is the dissolution of a gas component in a pure liquid. During chemical or reactive absorption, the gas component to be absorbed reacts with the reactant contained within the liquid. Physical absorption in the gas–solid fluidized bed is not meaningful due to the constant drying process of the liquid on the particles. Furthermore, the solubility of most gases is limited in pure liquids, such that chemical gas cleaning is frequently used with technical absorption processes [87]. In time, the dissolved gas is removed stepwise by means of a chemical reaction from the absorption equilibrium. This offers the possibility of obtaining higher separation rates and/or conversions.

Investigations of absorption in liquid-sprayed gas–solid fluidized beds in the context of these investigations are limited to the material system of sulfur dioxide, air, and calcium hydroxide suspension. Here, the calcium hydroxide represents the reactants necessary in the liquid for the shifting of the equilibrium.

### 16.2.1

#### Model Assumptions

These are many-fold, and include the following:

- The gas flows as ideal plug.
- Fluidization of the fluidized bed is homogeneous, i.e., the porosity of the bed is constant.
- The liquid and/or suspension load of the fluidizing material is locally independent.
- The basis for the description of evaporation is the film theory. All resistances are in the gas-phase boundary film. A liquid-phase mass transfer is not considered.
- The phase and dissociation balances are instantaneous.
- Fluidized-bed reactors are often rotationally symmetrical, and spraying takes place at different positions (uniform distribution of the sprayed liquid). Thus, a one-dimensional approach is used.
- The fluidized bed material is mono-disperse and has the form of an ideal sphere.
- The liquid on the particles forms a coherent film of thickness  $\Delta_{\text{film}}$ .
- The fluidized-bed material is non-porous; hence, diffusion processes in the pores are not considered.
- The gas mixture contains dry air as the inert component and the components  $\text{SO}_2$  and water vapor.
- The reactions and/or dissociation processes take place only in the liquid; there are no reactions in the gas phase.
- There is no transport resistance in the gas–liquid phase boundary surface.
- The BIOT-number of the solid particles is so small that the unsteady heat conduction in the particle is neglected.

- Heat conduction in the liquid film and in the apparatus wall is also not considered.
- Any non-converted reactant of the suspension and the reaction product are deposited on fluidized-bed material after the drying process, and can be removed from the bed material by attrition. The dust due to the attrition is elutriated with the gas flow from the fluidized bed.
- The hold-up material and the sprayed solid with the suspension have same densities.
- Agglomeration and breakage processes are not considered.
- The granulation process follows the surface-proportional growth.
- The attrition process is described with a surface-proportional attrition coefficient.
- There is no particle discharge due to hydrodynamic processes.
- The residence time of the dust feeding from outside of the granulator is negligibly small.
- The Reynolds number at the fluidizing point is computed according to Goroschko [26].
- The computation of the relative void volume is also calculated according to Goroschko [26].
- The heat and mass transfer coefficients between gas and particle are computed according to Gnielinski [25].
- The computation of the heat losses from the apparatus wall to the environment is done with the equations proposed by Kast and Klan [48].
- The steam pressure of the water vapor in the model is determined by the method of Baehr [4].
- The description of the surface proportional growth of granulates follows according to Mörl [67, 68].
- The description of the surface proportional attrition of granulates is taken from Rangelova [75].

### 16.2.2

#### Phase and Reaction Equilibrium

The phase equilibrium of  $\text{SO}_2$  and the dissociation and reaction equilibrium form the basis of the model. The gaseous sulfur dioxide is in equilibrium with the molecular dissolved sulfur dioxide in the suspension



The molecular dissolved sulfur dioxide reacts with the water to form a hydrogen sulfate ion and a hydrogen ion.



The hydrogen sulfate ion dissociates into a hydrogen and a sulfate ion.



Moreover, the calcium hydroxide dissociates into its ions.



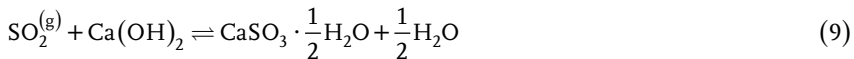
The calcium ion reacts with the sulfate ion and a half water molecule to form a calcium sulfate-hemihydrate.



The hydroxyl ions form water with the hydrogen ions



According to Hill [40], analyses of reaction products during the spray absorption drying shows that the reaction of the calcium hydroxide with the sulfur dioxide leads to calcium sulfate hemihydrate. The main reaction equation can be formulated as follows:



### 16.2.3

#### Mass and Energy Flows

Consider a differential volume element  $dV$ , all mass and energy balances can be represented as shown in Fig. 16.1.

Figure 16.2 shows the components of the system at the phase boundary.

#### 16.2.3.1 Gas Balance

##### Mass balance of the sulfur dioxide

The temporal change of the molar quantity within the differential balance area (Fig. 16.1a) is affected by inflow and outflow as well as by transferred mole flux into the volume element

$$\frac{\partial n_{\text{SO}_2}^{\text{G}}}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{n}_{\text{SO}_2}^{\text{G}}}{\partial z} dz - d\dot{n}_{\text{SO}_2}^{\text{S,G}} \quad (10)$$

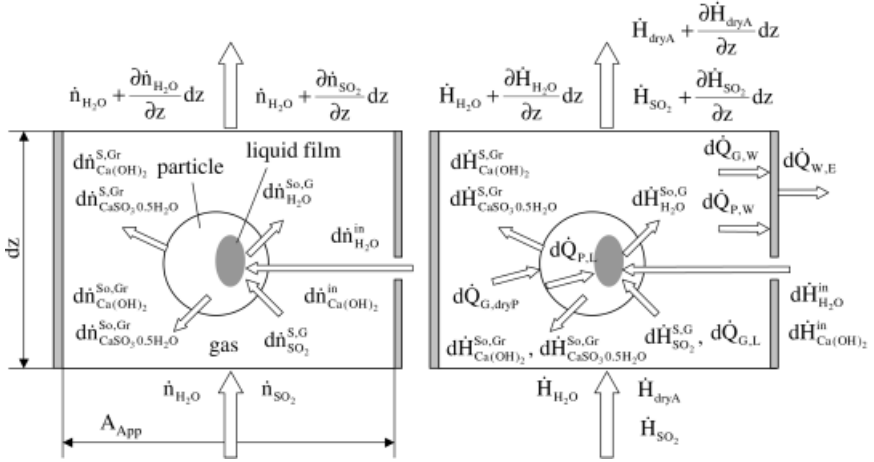


Fig. 16.1. Mass (left) and energy balances (right).

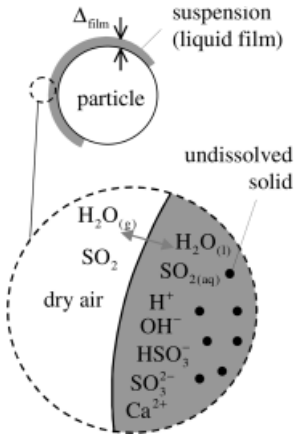


Fig. 16.2. Components at the phase interface gas-liquid film.

The molar loading is introduced now to gain the molar quantity of the inert component dry air

$$n_{SO_2}^G = n_{dryA}^G \tilde{Y}_{SO_2} \tag{11}$$

Inserting the value from Eq. (11) into the Eq. (10), we get

$$\frac{\partial \tilde{Y}_{SO_2}}{\partial t} = - \frac{\dot{n}_{dryA}^G}{dn_{dryA}^G} \frac{\partial \tilde{Y}_{SO_2}}{\partial z} dz - \frac{1}{dn_{dryA}^G} dn_{SO_2}^{S,G} \tag{12}$$

With the knowledge of a suitable driving force for the mass transfer in the gaseous phase, Eq. (12) becomes

$$\frac{\partial \tilde{Y}_{\text{SO}_2}}{\partial t} = -\frac{\dot{n}_{\text{dryA}}^{\text{G}}}{\text{dn}_{\text{dryA}}^{\text{G}}} \frac{\partial \tilde{Y}_{\text{SO}_2}}{\partial z} dz - \beta_{\text{SO}_2}^{\text{G}} \frac{A_{\text{P,tot}} \phi \rho_{\text{dryA}}}{\text{dn}_{\text{dryA}}^{\text{G}} M_{\text{dryA}}} \left( \tilde{Y}_{\text{SO}_2} - \tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} \right) \frac{dz}{H_{\text{bed}}} \quad (13)$$

For the computation of the mass flow of sulfur dioxide between the gaseous phase and the film, the averaged value of loading of  $\text{SO}_2$  over the height is needed, thus

$$\bar{\tilde{Y}}_{\text{SO}_2} = \frac{1}{H_{\text{bed}}} \int_0^{H_{\text{bed}}} \tilde{Y}_{\text{SO}_2} dz \quad (14)$$

### Mass balance of water vapor

The mass balance of water vapor is effected in the similar way as sulfur dioxide and leads to the following partial differential equation

$$\frac{\partial \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = -\frac{\dot{n}_{\text{dryA}}^{\text{G}}}{\text{dn}_{\text{dryA}}^{\text{G}}} \frac{\partial \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z} dz - \beta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{G}} \frac{A_{\text{P,tot}} \phi \rho_{\text{dryA}}}{\text{dn}_{\text{dryA}}^{\text{G}} M_{\text{dryA}}} \left( \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} - \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}} \right) \frac{dz}{H_{\text{bed}}} \quad (15)$$

In order to compute the average vapor mass flow over the fluidized-bed height, the following approximation is introduced

$$\bar{\tilde{Y}}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{H_{\text{bed}}} \int_0^{H_{\text{bed}}} \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}} dz \quad (16)$$

### Energy balance of gas

The energy of the gas is influenced by the enthalpy flow of the gas, the enthalpy flow of the absorbed sulfur dioxide, the enthalpy flow of the water vapor, the heat flow of the gas to the dry part of the particles, the heat flow of the gas to the liquid film and the heat flow of the gas to the apparatus wall

$$\frac{\partial H_{\text{G}}}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{H}_{\text{G}}}{\partial z} dz - d\dot{H}_{\text{SO}_2}^{\text{S,G}} - d\dot{H}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S,G}} - d\dot{Q}_{\text{G,dryP}} - d\dot{Q}_{\text{G,L}} - d\dot{Q}_{\text{G,W}} \quad (17)$$

The enthalpy of the gas mixture consists of the terms for the enthalpy of dry air, the water vapor and the sulfur dioxide. The temporal change of the enthalpy of the gas can be calculated accordingly to the following equations

$$\frac{\partial H_{\text{G}}}{\partial t} = \text{dn}_{\text{dryA}} \frac{\partial \left[ \tilde{c}_{\text{P,dryA}} \vartheta_{\text{G}} + \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}} \left( \tilde{c}_{\text{P,H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \vartheta_{\text{G}} + \tilde{r}_0 \right) + \tilde{Y}_{\text{SO}_2} \tilde{c}_{\text{P,SO}_2} \vartheta_{\text{G}} \right]}{\partial t} dz \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_G}{\partial t} = & \text{dn}_{\text{dryA}} \tilde{c}_{P,\text{dryA}} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial t} + \text{dn}_{\text{dryA}} \tilde{c}_{P,\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \left( \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial t} + \vartheta_G \frac{\partial \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} \right) + \\ & + \text{dn}_{\text{dryA}} \tilde{r}_0 \frac{\partial \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} + \text{dn}_{\text{dryA}} \tilde{c}_{P,\text{SO}_2} \left( \tilde{Y}_{\text{SO}_2} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial t} + \vartheta_G \frac{\partial \tilde{Y}_{\text{SO}_2}}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

Similar to the previous Eq. (19), the local change of enthalpy can be formulated. The driving force for the heat flow together with these equations leads to the following Eq. (20)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial t} = & \frac{1}{\left( \tilde{c}_{P,\text{dryA}} + \tilde{c}_{P,\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}} + \tilde{c}_{P,\text{SO}_2} \tilde{Y}_{\text{SO}_2} \right) \text{dn}_{\text{dryA}}} \times \\ & \times \left[ -\left( \tilde{c}_{P,\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \vartheta_G + \tilde{r}_0 \right) \text{dn}_{\text{dryA}} \frac{\partial \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} - \text{dn}_{\text{dryA}} \tilde{c}_{P,\text{SO}_2} \vartheta_G \frac{\partial \tilde{Y}_{\text{SO}_2}}{\partial t} - \right. \\ & - \left( \tilde{c}_{P,\text{dryA}} + \tilde{c}_{P,\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}} + \tilde{c}_{P,\text{SO}_2} \tilde{Y}_{\text{SO}_2} \right) \dot{n}_{\text{dryA}} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial z} \text{dz} - \\ & - \left( \tilde{c}_{P,\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \vartheta_G + \tilde{r}_0 \right) \dot{n}_{\text{dryA}} \frac{\partial \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z} \text{dz} - \dot{n}_{\text{dryA}} \tilde{c}_{P,\text{SO}_2} \vartheta_G \frac{\partial \tilde{Y}_{\text{SO}_2}}{\partial z} \text{dz} - \\ & - \alpha_{G,P} A_{P,\text{tot}} (1 - \phi) (\vartheta_G - \vartheta_p) \frac{\text{dz}}{H_{\text{bed}}} - \alpha_{G,P} A_{P,\text{tot}} \phi (\vartheta_G - \vartheta_F) \frac{\text{dz}}{H_{\text{bed}}} - \\ & \left. - \text{dn}_{\text{SO}_2}^{\text{S,G}} \tilde{c}_{P,\text{SO}_2} \vartheta_G + \text{dn}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,G}} \left( \tilde{c}_{P,\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \vartheta_G + \tilde{r}_0 \right) - \alpha_{G,W} A_{W,\text{tot}} (\vartheta_G - \vartheta_W) \frac{\text{dz}}{H_{\text{bed}}} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

The transferred mass flows can be calculated by Eq. (13) and Eq. (15). After some simplifications, the final differential equation for the temporal and local change of the gas temperature is

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial t} = & - \frac{\dot{n}_{\text{dryA}}}{\text{dn}_{\text{dryA}}} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial z} \text{dz} - \\ & - \alpha_{G,P} \frac{A_{P,\text{tot}} \text{dz}}{\text{dn}_{\text{dryA}} \left( \tilde{c}_{P,\text{dryA}} + \tilde{c}_{P,\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}} + \tilde{c}_{P,\text{SO}_2} \tilde{Y}_{\text{SO}_2} \right) H_{\text{bed}}} \times \\ & \times \left[ (1 - \phi) (\vartheta_G - \vartheta_p) + \phi (\vartheta_G - \vartheta_L) \right] - \\ & - \alpha_{G,W} \frac{A_{W,\text{tot}} \text{dz}}{\text{dn}_{\text{dryA}} \left( \tilde{c}_{P,\text{dryA}} + \tilde{c}_{P,\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}} + \tilde{c}_{P,\text{SO}_2} \tilde{Y}_{\text{SO}_2} \right) H_{\text{bed}}} (\vartheta_G - \vartheta_W) \end{aligned} \quad (21)$$

The gas temperature integral averaged over the height is

$$\bar{\vartheta}_G = \frac{1}{H_{\text{bed}}} \int_0^{H_{\text{bed}}} \vartheta_G \text{dz} \quad (22)$$

### 16.2.3.2 Suspension Balance

#### Mass balance of the suspension

This balance computes the adjusting mass transfer surface. The suspension loading depends on the liquid in the bed and the evaporation of this liquid from the particles. Moreover, mass of the suspension on the fluidized-bed particles depends on the solid mass in the suspension and of the solid leaving the suspension by accumulation at the fluidized-bed material. Under stationary conditions, the evaporated mass will correspond to the sprayed solid mass at the fluidized-bed particles. For simplicity, the suspension consists only of water, undissolved calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) and product ( $\text{CaSO}_3 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ). The mass balance has the following form

$$\frac{dn_{\text{susp}}}{dt} = (\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} + \dot{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{in}})(1 - k_{\text{OS}}) - \left( \dot{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{So,Gr}} + \dot{n}_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,Gr}} \right) - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,G}} + \dot{n}_{\text{SO}_2}^{\text{S,G}} \quad (23)$$

A problem presents the description of the solid ( $\dot{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{Q,Gr}}$  and  $\dot{n}_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}^{\text{Q,Gr}}$ ) deposited on the particles. Here, it is assumed that the mass of the deposited solid to the sprayed solid is in the same relationship as the evaporated to the sprayed water mass. Also, like suspension, the deposited solid consists of the non-converted  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and the product  $\text{CaSO}_3 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

The equilibrium of the reactive processes in the film supplies the ratio of the raw material to the product. It is also assumed that this relationship is equal for the film and the deposited solid. Thus, the coupling with the equilibrium leads to

$$\begin{aligned} &= (\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} + \dot{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{in}})(1 - k_{\text{OS}}) - \frac{\dot{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{in}} M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,G}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} \left( \tilde{z}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + \tilde{z}_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} M_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} \right)} - \\ & - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,G}} + \dot{n}_{\text{SO}_2}^{\text{S,G}} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{susp}}}{dt} &= \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} (1 - k_{\text{OS}}) + \dot{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{in}} \left[ 1 - k_{\text{OS}} - \right. \\ & \left. - \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \beta_{\text{SO}_2}^{\text{G}} A_{\text{tot}} \phi \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}}} \left( \tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} - \bar{Y}_{\text{H}_2\text{O}} \right)}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} \left( \tilde{z}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + \tilde{z}_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} M_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} \right)} \right] - \\ & - \beta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{G}} A_{\text{tot}} \phi \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}}} \left( \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} - \bar{Y}_{\text{H}_2\text{O}} \right) + \beta_{\text{SO}_2}^{\text{G}} A_{\text{tot}} \phi \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}}} \left( \bar{Y}_{\text{SO}_2} - \tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} \right). \end{aligned} \quad (25)$$

Subsequently, the molar quantity of suspension is expressed by the density, the molar mass, the mass transfer surface and the film thickness

$$n_{\text{susp}} = \frac{\rho_{\text{susp}}}{M_{\text{susp}}} V_{\text{Film}} = \frac{\rho_{\text{susp}}}{M_{\text{susp}}} A_{\text{tot}} \Delta_{\text{film}} \quad (26)$$

Assuming that the density and the molar mass of the suspension in the fluidized bed are time-independent, there is a possibility of the computation of the mass transfer surface with the following differential equation

$$\begin{aligned} \frac{dA_{\text{tot}}}{dt} = & - \frac{M_{\text{susp}}}{\rho_{\text{susp}} \Delta_{\text{film}}} \left\{ \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} (1 - k_{\text{OS}}) + \dot{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{in}} \left[ 1 - k_{\text{OS}} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \beta_{\text{SO}_2}^{\text{G}} A_{\text{tot}} \phi \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}}} \left( \tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} - \bar{Y}_{\text{H}_2\text{O}} \right)}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} \left( \bar{z}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + \bar{z}_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} M_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} \right)} \right] - \right. \\ & \left. - \beta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{G}} A_{\text{tot}} \phi \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}}} \left( \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} - \bar{Y}_{\text{H}_2\text{O}} \right) + \beta_{\text{SO}_2}^{\text{G}} A_{\text{tot}} \phi \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}}} \left( \bar{Y}_{\text{SO}_2} - \tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} \right) \right\}. \quad (27) \end{aligned}$$

If the mass transfer surface  $A_{\text{tot}}$  is described by the degree of wetting  $\phi$ , then the formulation leads to the Eq. (28). The temporal change of the particle surface must be considered due to growth and attrition during the formulation of the mass transfer surface with the help of the degree of wetting

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dt} = & - \frac{M_{\text{susp}}}{\rho_{\text{susp}} \Delta_{\text{film}} A_{\text{P,tot}}} \left\{ \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} (1 - k_{\text{OS}}) + \dot{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{in}} \left[ 1 - k_{\text{OS}} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \beta_{\text{SO}_2}^{\text{G}} A_{\text{P,tot}} \phi \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}}} \left( \tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} - \bar{Y}_{\text{H}_2\text{O}} \right)}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} \left( \bar{z}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + \bar{z}_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} M_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} \right)} \right] - \right. \\ & \left. - \beta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{G}} A_{\text{P,tot}} \phi \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}}} \left( \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} - \bar{Y}_{\text{H}_2\text{O}} \right) + \beta_{\text{SO}_2}^{\text{G}} A_{\text{P,tot}} \phi \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}}} \left( \bar{Y}_{\text{SO}_2} - \tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} \right) \right\} \\ & - \frac{\phi}{A_{\text{P,tot}}} \frac{dA_{\text{P,tot}}}{dt} \quad (28) \end{aligned}$$



### Mass balance of the element sulfur

The temporal change of the molar quantity of the element sulfur in the film on a fluidized-bed particle is caused by inflow and outflow of the material. This mass balance is needed only once, since the fluidized-bed particles and, thus, the liquid films on the particles are regarded as ideally mixed. The condition of the ideal mixing leads to the fact that with the mass and energy balance of the film, the average variables of state of the gas in the respective driving force approximations find the following form

$$\frac{\partial n_S}{\partial t} = \beta_{\text{SO}_2}^G \pi d_{32}^2 \phi \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}}} \left( \bar{Y}_{\text{SO}_2} - \bar{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} \right) - n_{\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,Gr}} \quad (29)$$

### Mass balance of the element calcium

In this model, the temporal change of the molar quantity of the element calcium is due to the temporal change of the molar quantity on the fluidized-bed material. With a constant liquid film thickness, this problem reduces to the temporal change of the wetted surface:

$$\frac{\partial n_{\text{Ca}}}{\partial t} = \frac{\dot{n}_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{in}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} + \dot{n}_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{in}}} \frac{\rho_{\text{susp}} \Delta_{\text{film}}}{M_{\text{susp}}} \left( \phi \frac{dA_{\text{P,tot}}}{dt} + A_{\text{P,tot}} \frac{d\phi}{dt} \right) \quad (30)$$

### Dissociation and reaction equilibrium

In the liquid film, there are five dissociation equilibria for the modeling. The description of these equilibria is provided by the assistance of equilibrium correlations. Initially, equilibrium correlations for dissociation are given with Eq. (4) and Eq. (5)

$$K_{\text{Req2}}(T) = \frac{\bar{m}_{\text{H}} + \bar{m}_{\text{HSO}_3^-}}{\bar{m}_{\text{SO}_2^{(\text{aq})}} \prod_{i=1}^{\text{Icomp}} \bar{m}_i} \frac{\gamma_{\text{H}^+}^{\text{iddS}^*} \gamma_{\text{HSO}_3^-}^{\text{iddS}^*}}{\gamma_{\text{SO}_2^{(\text{aq})}}^{\text{iddS}^*} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{iddS}^*}} = \exp \left( \frac{\mu_{\text{pure,H}_2\text{O}}^1 + \mu_{\text{SO}_2^{(\text{aq})}}^{\text{iddS}^*} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{iddS}^*} - \mu_{\text{HSO}_3^-}^{\text{iddS}^*}}{RT} \right) \quad (31)$$

$$K_{\text{Req3}}(T) = \frac{\bar{m}_{\text{H}} + \bar{m}_{\text{SO}_3^{2-}}}{\bar{m}_{\text{HSO}_3^-}} \frac{\gamma_{\text{H}^+}^{\text{iddS}^*} \gamma_{\text{SO}_3^{2-}}^{\text{iddS}^*}}{\gamma_{\text{HSO}_3^-}^{\text{iddS}^*}} = \exp \left( \frac{\mu_{\text{HSO}_3^-}^{\text{iddS}^*} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{iddS}^*} - \mu_{\text{SO}_3^{2-}}^{\text{iddS}^*}}{RT} \right) \quad (32)$$

In connection to Eq. (6) and Eq. (7), the two further equilibrium correlations are

$$\begin{aligned} K_{\text{Req4}}(T) &= \frac{\bar{m}_{\text{Ca}^{2+}} (\bar{m}_{\text{OH}^-})^2}{\bar{m}_{\text{Ca(OH)}_2}} \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{iddS}^*} (\gamma_{\text{OH}^-}^{\text{iddS}^*})^2}{\gamma_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{iddS}^*}} \frac{1}{\bar{m}_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{iddS}^*} (\bar{m}_{\text{OH}^-}^{\text{iddS}^*})^2} = \\ &= \exp \left( \frac{\mu_{\text{pure,Ca(OH)}_2}^{\text{S}} - \mu_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{iddS}^*} - 2\mu_{\text{OH}^-}^{\text{iddS}^*}}{RT} \right) \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned}
K_{\text{Req5}}(T) &= \frac{\bar{m}_{\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} \gamma^{\text{s}}_{\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} \bar{m}_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{iddS}^*} \bar{m}_{\text{SO}_3^{2-}}^{\text{iddS}^*}}{\bar{m}_{\text{Ca}^{2+}} \bar{m}_{\text{SO}_3^{2-}} \left( \frac{\bar{m}_{\text{H}_2\text{O}^{(l)}}}{\sum_{i=1}^{\text{lcomp}} \bar{m}_i} \right)^{0.5} \gamma_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{iddS}^*} \gamma_{\text{SO}_3^{2-}}^{\text{iddS}^*} (\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^1)^{0.5}} = \\
&= \exp \left( \frac{\mu_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{iddS}^*} + \mu_{\text{SO}_3^{2-}}^{\text{iddS}^*} + 0.5 \mu_{\text{pure, H}_2\text{O}}^1 - \mu_{\text{pure, CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}^{\text{s}}}{RT} \right). \tag{34}
\end{aligned}$$

The last equilibrium is the formation of the water and considered by the formation of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions

$$K_{\text{Req6}}(T) = \bar{m}_{\text{OH}^-} \bar{m}_{\text{H}^+} \tag{35}$$

### Boundary conditions

For the determination of the unknown quantities in the liquid film, three further secondary conditions are needed. So, it is necessary to divide the molar masses of the sulfur and the calcium resulting from the mass balances in the film. A sulfur atom is bonded in hydrogen sulfite ion, molecular diluted sulfur dioxide, sulfite ion and calcium sulfite hemihydrate

$$n_{\text{S}} = 1 \left( n_{\text{HSO}_3^-} \right) + 1 \left( n_{\text{SO}_2^{(\text{aq})}} \right) + 1 \left( n_{\text{SO}_3^{2-}} \right) + 1 \left( n_{\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} \right) \tag{36}$$

$$n_{\text{Ca}} = 1 \left( n_{\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} \right) + 1 \left( n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \right) + 1 \left( n_{\text{Ca}^{2+}} \right) \tag{37}$$

Additionally, the secondary condition of the electrical neutrality is to be accomplished

$$0 = 1 \left( n_{\text{H}^+} \right) + 2 \left( n_{\text{Ca}^{2+}} \right) - 1 \left( n_{\text{HSO}_3^-} \right) - 1 \left( n_{\text{OH}^-} \right) - 2 \left( n_{\text{SO}_3^{2-}} \right) \tag{38}$$

### Energy balance of the suspension

The temperature of the suspension depends on heat and enthalpy flows. Thus, the enthalpy of the film is influenced by the absorbed mass of sulfur dioxide, the evaporated water mass, the injected mass of the suspension as well as the masses of product and non-converted material in the film at the particle. The heat flow from the gas and from the particle to the film must also be considered. The changes of the molecular structure of the involved components arising due to chemical reactions

can also lead to energetic effects in the liquid film. These changes of enthalpy – the so-called reaction enthalpies – are considered in the model. The energy balance is

$$\begin{aligned} \frac{dH_{\text{susp}}}{dt} = & \dot{Q}_{P,L} + \bar{Q}_{G,L} + \bar{H}_{\text{SO}_2}^{\text{S,G}} - \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,G}} + \dot{H}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}(1 - k_{\text{OS}}) + \dot{H}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{in}}(1 - k_{\text{OS}}) - \\ & - \dot{H}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{So,Gr}} - \dot{H}_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,Gr}} - \dot{n}_{\text{SO}_2}^{\text{S,G}} \Delta \tilde{h}_R \end{aligned} \quad (39)$$

The enthalpy of the suspension can be expressed in terms of the mass, the specific thermal capacity, and the temperature of the suspension

$$\begin{aligned} \frac{d(A_{P,\text{tot}} \phi \Delta_{\text{film}} \rho_{\text{susp}} c_{P,\text{susp}} \vartheta_{\text{film}})}{dt} = & \dot{Q}_{P,L} + \bar{Q}_{G,L} + \bar{H}_{\text{SO}_2}^{\text{S,G}} - \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,G}} + \dot{H}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}(1 - k_{\text{OS}}) + \\ & + \dot{H}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{in}}(1 - k_{\text{OS}}) - \dot{H}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{So,Gr}} - \dot{H}_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,Gr}} - \dot{n}_{\text{SO}_2}^{\text{S,G}} \Delta \tilde{h}_R. \end{aligned} \quad (40)$$

Neglecting the temporal changes of the density and the specific heat capacity of the suspension as well as the film thickness, the differential equation for the temporal change of the suspension temperature takes the following form (with  $\vartheta_L = \vartheta_{\text{film}}$ )

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_{\text{film}}}{\partial t} = & \alpha_{G,P} \frac{f_\alpha}{\Delta_{\text{film}} \rho_{\text{susp}} c_{P,\text{susp}}} (\vartheta_p - \vartheta_{\text{film}}) + \alpha_{G,P} \frac{1}{\Delta_{\text{film}} \rho_{\text{susp}} c_{P,\text{susp}}} (\bar{\vartheta}_G - \vartheta_{\text{film}}) + \\ & + \beta_{\text{SO}_2}^G \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}} \Delta_{\text{film}} \rho_{\text{susp}} c_{P,\text{susp}}} (\bar{Y}_{\text{SO}_2} - \tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}}) (\tilde{c}_{P,\text{SO}_2} \bar{\vartheta}_G - \Delta \tilde{h}_R) - \\ & - \beta_{\text{H}_2\text{O}}^G \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}} \Delta_{\text{film}} \rho_{\text{susp}} c_{P,\text{susp}}} (\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} - \bar{Y}_{\text{H}_2\text{O}}) (\tilde{c}_{P,\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \bar{\vartheta}_G - \tilde{t}_0) + \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} (1 - k_{\text{OS}}) \tilde{c}_{P,\text{H}_2\text{O}} \vartheta_{\text{susp}}^{\text{in}}}{A_{P,\text{tot}} \phi \Delta_{\text{film}} \rho_{\text{susp}} c_{P,\text{susp}}} + \\ & + \frac{\dot{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{in}} (1 - k_{\text{OS}}) \tilde{c}_{P,\text{Ca}(\text{OH})_2} \vartheta_{\text{susp}}^{\text{in}}}{A_{P,\text{tot}} \phi \Delta_{\text{film}} \rho_{\text{susp}} c_{P,\text{susp}}} - \frac{\dot{n}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{Q,Gr}} \tilde{c}_{P,\text{Ca}(\text{OH})_2} \vartheta_{\text{film}}}{A_{P,\text{tot}} \phi \Delta_{\text{film}} \rho_{\text{susp}} c_{P,\text{susp}}} - \\ & - \frac{\dot{n}_{\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,Gr}} \tilde{c}_{P,\text{CaSO}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}} \vartheta_{\text{film}}}{A_{P,\text{tot}} \phi \Delta_{\text{film}} \rho_{\text{susp}} c_{P,\text{susp}}} - \frac{\vartheta_{\text{film}}}{A_{P,\text{tot}}} \frac{dA_{P,\text{tot}}}{dt} - \frac{\vartheta_{\text{film}}}{\phi} \frac{d\phi}{dt} \end{aligned} \quad (41)$$

### 16.2.3.3 Gas–Liquid Phase Boundary

After balancing the masses in the gaseous phase for the components sulfur dioxide and water vapor, the question arises as to which quantities are still unknown for solution of the differential equations. Knowledge of the gaseous phase balance conditions ( $\tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}}, \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}}$ ) is missing in both of the equations. The following section is concerned in detail with the determination of these phase balances. The consideration of the thermodynamic effects with the help of the represented coefficients must be decided depending on the concentrations.

**Equilibrium of the water vapor**

Computation of the phase balance is made by equating the chemical potential of the gas component

$$\mu_i^G(T, P) = \mu_{\text{pure},i}^{\text{IG}}(T, P^0) + RT \ln \tilde{\gamma}_i^G + RT \ln \phi_i^G + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (42)$$

The chemical potential of the liquid is obtained by the following correlation

$$\mu_i^L(T, P) = \mu_{\text{pure},i}^{\text{IG}}(T, P) + RT \ln(\tilde{x}_i^L \gamma_i^L) + RT \ln \left( \frac{\phi_{\text{pure},i}^{\text{Sat}} P_{\text{pure},i}^{\text{Sat}}}{P} \right) + \int_{P_{\text{pure},i}^{\text{Sat}}}^P \tilde{v}_{\text{pure},i}^L dP \quad (43)$$

Thus, the subcritical component water results to the following relationship

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}}^G \tilde{y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} P = \tilde{x}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^L \phi_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sat}} P_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sat}} e^{\frac{1}{RT} \int_{P_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sat}}}^P \tilde{v}_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^L dP} \quad (44)$$

Neglecting the volume dependency of the liquid on the pressure, the integral can be solved and the exponent has the following form

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}}^G \tilde{y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} P = \tilde{x}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^L \phi_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sat}} P_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sat}} e^{\frac{\tilde{v}_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^L (P - P_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sat}})}{RT}} \quad (45)$$

The exponential term is also known as the Poynting factor  $Poy_{\text{H}_2\text{O}}$  [24]. This factor describes the change of the fugacity by expansion or by compression of the pure liquid related to the standard behavior in dependence of the saturation vapor pressure and the absolute system pressure. Neglecting the Poynting correction and considering the gaseous phase as ideal, the preceding equation leads to the following form

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} = \tilde{y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} P = \tilde{x}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^L \phi_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sat}} P_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sat}} \quad (46)$$

The mole content can be expressed in terms of molar quantity

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} = \tilde{y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} P = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}}}{\sum_{i=1} n_i^{\text{PG}}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^L \phi_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sat}} P_{\text{pure},\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sat}} \quad (47)$$

With the assumption that the mass transfer of the water vapor is described with the mole loadings, the mole content in equilibrium Eq. (47) must be converted into a loading

$$\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} = \frac{1 + \tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}}}{\frac{1}{\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}}} - 1} \quad (48)$$

### Equilibrium of the sulfur dioxide

According to Eq. (42), equating the chemical potentials of the gaseous and the liquid phase of the supercritical component  $\text{SO}_2$

$$\mu_i^{\text{l}}(T, P) = \mu_{\text{pure},i}^{\text{g}}(T, P^0) + RT \ln \left( \frac{\bar{m}_i}{\bar{m}_i^{\text{iddS}^*}} \gamma_i^{\text{iddS}^*} \right) + RT \ln \left( \frac{H_i^{\text{m}}(T, P)}{P^0} \right) \quad (49)$$

leads to the possibility of the computation of the phase balance

$$\phi_{\text{SO}_2}^{\text{G}} \tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} P = \bar{m}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} \gamma_{\text{SO}_2}^{\text{iddS}^*} H_{\text{SO}_2}^{\text{m}} \quad (50)$$

Assuming that the gaseous phase behaves ideally, Eq. (50) can be further simplified

$$P_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} = \tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} P = \bar{m}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} \gamma_{\text{SO}_2}^{\text{iddS}^*} H_{\text{SO}_2}^{\text{m}} \quad (51)$$

The Henry constant is still unknown, but can be calculated using Eq. (49) for the molecular dissolved components in the real state

$$\mu_i^{\text{l}}(T, P) = \mu_i^{\text{iddS}^*}(T, P^0) + RT \ln \left( \frac{\bar{m}_i}{\bar{m}_i^{\text{iddS}^*}} \right) + RT \ln \gamma_i^{\text{iddS}^*} + \int_{P^0}^P v_i^{\infty} dp \quad (52)$$

Moreover, using the fact that the chemical potential of the components of liquid mixtures calculated from different methods must result in same value for the potential

$$H_{\text{SO}_2}^{\text{m}}(T, P) = \frac{P^0}{\bar{m}_{\text{SO}_2}^{\text{iddS}^*}} \exp \left( \frac{\mu_{\text{SO}_2}^{\text{iddS}^*}(T, P^0, \bar{m}_{\text{SO}_2}^{\text{iddS}^*}) - \mu_{\text{pure}, \text{SO}_2}^{\text{g}}(T, P^0)}{RT} \right) \quad (53)$$

The Poynting correction is also neglected here. Finally, the following relationship results for the equilibrium of SO<sub>2</sub> at the gas–liquid phase boundary

$$\tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} P = \frac{n_{\text{SO}_2^{(\text{aq})}}^{\text{PG}}}{n_{\text{H}_2\text{O}^{(\text{l})}}^{\text{PG}} M_{\text{H}_2\text{O}}} \gamma_{\text{SO}_2}^{\text{iddS}^*} P^0 \exp\left(\frac{\mu_{\text{SO}_2}^{\text{iddS}^*}(T, P^0, \bar{m}_{\text{SO}_2}^{\text{iddS}}) - \mu_{\text{pure,SO}_2}^{\text{iG}}(T, P^0)}{RT}\right) \quad (54)$$

With the assumption that the mass transfer of the sulfur dioxide is also described with the mole loadings, the mole content in equilibrium Eq. (54) must be converted into a loading

$$\tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}} = \frac{1 + \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}}}{\frac{1}{\tilde{Y}_{\text{SO}_2}^{\text{PG}}} - 1} \quad (55)$$

#### 16.2.3.4 Particle Balance

##### Population balance of the particles

The particle diameter changes during the unsteady start-up phase at batch or at continuous granulation process due to growth of the particles by layering of injected solid in the suspension onto the particles, due to attrition of the particles as a result of particle–particle collisions and particle–wall collisions, as well as due to the feeding and discharge of particle fluxes from the granulator (Fig. 16.3).

In practice, so-called “overspray” occurs; this characterizes the non-deposited liquid drops. In the model, a factor  $k_{\text{OS}}$  considers the overspray, as a ratio of the mass flux of the overspray and the injected solid mass flux. The efficiency of the separator (filter, cyclone) is considered by a factor  $k_{\text{sep}}$ , which describes the ratio of the re-fed mass flux to the granulator to the fed mass flux into the separator. The factor  $k_{\text{growth}}$  describes the ratio of the mass flux which comes from the separator and is used for the layering and growth (continuous phase) and the mass flux which comes from the separator (dust) and is used as new internal seeds (disperse phase).

Knowledge of the temporal change of the number and mass particle size distribution is important for the calculation the product properties, hydrodynamic behavior of the fluidized bed, heat and mass transfer.

In this model the diameter is the distributed property of the particle population:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{N}}{\partial d_p} dd_p + d\dot{N}^{\text{So}} - d\dot{N}^{\text{S}} \quad (56)$$

The growth rate  $G$  is the temporal change of the particle diameter and the particle flux  $\dot{N}$  is the temporal change of the number of particles. By this definition, the differential rate of change of particles leads to the following equations

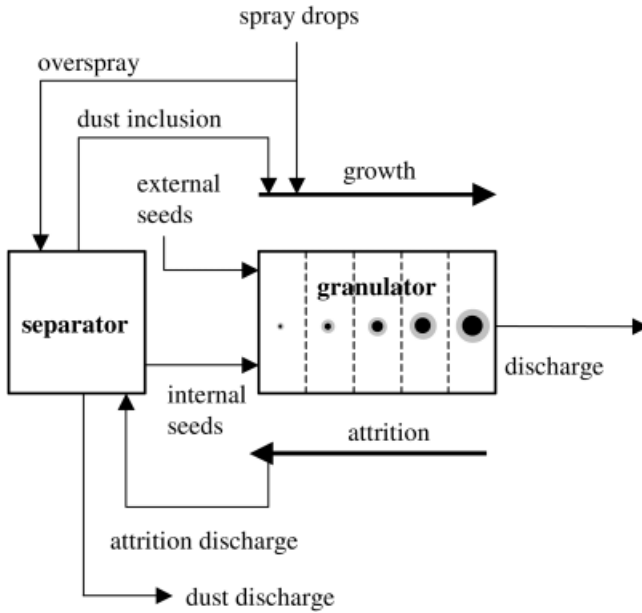


Fig. 16.3. Modeling of the particle population.

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial d_p} \frac{dN_p}{dt} dd_p + d\dot{N}_p^{So} - d\dot{N}_p^S \quad (57)$$

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial d_p} \frac{dN_p}{dt} G dd_p + d\dot{N}_p^{So} - d\dot{N}_p^S \quad (58)$$

If the number of particles within the differential length  $dd_p$  can be expressed in terms of the entire number of particles and the number density, then the population balance results to

$$\frac{\partial (N_{p,\text{tot}} Q_0)}{\partial t} = -\frac{\partial (N_{p,\text{tot}} Q_0 G)}{\partial d_p} + \dot{N}_{p,\text{tot}}^{So} Q_0^{So} - \dot{N}_{p,\text{tot}}^S Q_0^S \quad (59)$$

In the population balance, the knowledge of kinetics is needed for modeling of the growth rate of the particles. The description of the growth is according to the model of surface-proportional growth proposed by Mörl [67, 68]. If the attrition process is understood as a negative growth, then growth can be summarized with attrition kinetics. Surface-proportional attrition kinetics is used according to Rangelova [75].

Both models are combined to formulate an expression for the rate of change of mass of particles:

$$\frac{dm_p}{dt} = \frac{A_p}{A_{p,\text{tot}}} \dot{m}^{\text{So,Gr}} - R_{\text{att}} A_p \quad (60)$$

The mass flux  $\dot{m}^{\text{So,Gr}}$  is the sum of the reaction product deposited on the liquid film and non-converted material flux, of the dust deposited on the particles coming from separator into granulator and of the attrition mass flux coming from separator into granulator, which leads to the growth of particles.

According to the simplification from the section detailing the mass balance of suspension and the modeling of the re-fed fluxes it follows that

$$\dot{m}^{\text{So,Gr}} = \frac{\dot{m}_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{in}} \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,G}}}{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}} + \dot{m}_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{in}} k_{\text{OS}} k_{\text{sep}} k_{\text{growth}} + R_{\text{att}} A_{p,\text{tot}} k_{\text{sep}} k_{\text{growth}} \quad (61)$$

By replacing the mass of particles by the density and the diameter, the growth rate can be obtained in the following equation

$$G = \frac{dd_p}{dt} = 2 \left( \frac{\dot{m}^{\text{So,Gr}}}{\rho_p A_{p,\text{tot}}} - \frac{R_{\text{att}}}{\rho_p} \right) \quad (62)$$

The result of the population balance is the surface area

$$A_{p,\text{tot}} = \pi \int_{d_p=0}^{d_p=\infty} d_p^2 N_{\text{tot}} dd_p = \pi N_{\text{tot}} \int_{d_p=0}^{d_p=\infty} d_p^2 q_0 dd_p \quad (63)$$

and the bed mass

$$m_{p,\text{tot}} = \frac{\pi}{6} \rho_p \int_{d_p=0}^{d_p=\infty} d_p^3 N_{\text{tot}} dd_p = \frac{\pi}{6} \rho_p N_{\text{tot}} \int_{d_p=0}^{d_p=\infty} d_p^3 q_0 dd_p \quad (64)$$

For the computation of the heat and mass transfer coefficients, the Sauter diameter  $d_{32}$  is used

$$d_{32} = d_p = \frac{6m_{p,\text{tot}}}{\rho_p A_{p,\text{tot}}} \quad (65)$$



### Energy balance of the particles

The particle temperature depends on the heat flux from the gas to the particle, the particle to the liquid film, and the particle to the apparatus wall. Further, the enthalpy flow of the deposited and attrited solids, as well as entering or leaving solid fluxes (seeds and product), also influence the temperature of the bed material. The energetic balance has the following form

$$\frac{\partial H_P}{\partial t} = \bar{Q}_{G,P} + \dot{H}^{So,Gr} - \dot{Q}_{P,L} - \dot{Q}_{P,W} - \dot{H}^{S,Gr} + \dot{H}_{sep} + \dot{H}_{seeds} - \dot{H}_{product} \quad (66)$$

With  $H_P = m_P c_{P,P} \vartheta_P$  and the heat fluxes follows

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_P}{\partial t} = & \alpha_{G,P} \frac{A_{P,tot}(1-\phi)}{m_{P,tot}c_{P,P}} (\bar{\vartheta}_G - \vartheta_P) + \frac{\dot{m}_{P,tot}^{So,Gr}}{m_{P,tot}} \vartheta_{film} - \\ & - \alpha_{G,P} \frac{A_{P,tot} f \alpha \phi}{m_{P,tot} c_{P,P}} (\vartheta_P - \vartheta_{film}) - \alpha_{P,W} \frac{A_{W,tot}}{m_{P,tot} c_{P,P}} (\vartheta_P - \vartheta_W) - \\ & - \frac{R_{att} A_{P,tot}}{m_{P,tot}} \vartheta_P + \frac{(\dot{m}^{So,Gr} + R_{att} A_{P,tot}) k_{OS} (1 - k_{growth})}{m_{P,tot}} \vartheta_{sep} + \frac{\dot{m}_{seeds}}{m_{P,tot}} \vartheta_{seeds} - \\ & - \left[ \dot{m}_{Ca(OH)_2}^{in} + \dot{m}_{seeds} - (k_{OS} \dot{m}_{Ca(OH)_2}^{in} + R_{att} A_{P,tot}) (1 - k_{sep}) \right] \frac{1}{m_{P,tot}} \vartheta_P \end{aligned} \quad (67)$$

#### 16.2.3.5 Apparatus Wall Balance

##### Energy balance of the apparatus wall

The enthalpy of the wall can be expressed in terms of mass, specific heat capacity and the temperature of the wall

$$\frac{\partial H_W}{\partial t} = \frac{d(m_W c_{P,W} \vartheta_W)}{dt} = \bar{Q}_{G,W} + \dot{Q}_{P,W} - \dot{Q}_{W,E} \quad (68)$$

The balance leads to the time-dependency of the apparatus wall temperature

$$\frac{\partial \vartheta_W}{\partial t} = \frac{A_{W,tot}}{m_W c_{P,W}} \left[ \alpha_{G,W} (\bar{\vartheta}_G - \vartheta_W) + \alpha_{P,W} (\vartheta_P - \vartheta_W) - \alpha_{W,E} (\vartheta_W - \vartheta_E) \right] \quad (69)$$

#### 16.2.3.6 Solution of the Equations

A system of differential and algebraic equations (DAE system) is obtained from the model balances. The developed set of equations consists of the ordinary differential equations of first order and of partial differential equations. An analytical solution of the coupled equations is not possible. Therefore, a numeric procedure is used.

The independent variable in ordinary differential equations is time  $t$ . The partial differential equations includes the local coordinate  $z$  (height coordinate of fluidized bed) and the diameter  $d_p$  of the particle population. An idea for the solution of partial differential equations is the discretization of the continuous domain. This means discretization of the height coordinate  $z$  and the diameter coordinate  $d_p$ . In addition, the frequently used finite difference methods are applied, where the derivatives are replaced by central difference quotient based on the Taylor series. The idea of the Taylor series is the value of a function  $f(z)$  at  $z + \Delta z$  can be expressed in terms of the value at  $z$ .

$$f|_{z+\Delta z} = f|_z + \frac{\partial f}{\partial z}\bigg|_z \Delta z + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\bigg|_z \frac{\Delta z^2}{2!} + \frac{\partial^3 f}{\partial z^3}\bigg|_z \frac{\Delta z^3}{3!} \dots \quad (70)$$

By simple adjustment, the following results

$$\frac{f|_{z+\Delta z} - f|_z}{\Delta z} = \frac{\partial f}{\partial z}\bigg|_z + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\bigg|_z \frac{\Delta z}{2!} + \frac{\partial^3 f}{\partial z^3}\bigg|_z \frac{\Delta z^2}{3!} \dots \quad (71)$$

In the similar way, the function value at  $z - \Delta z$  becomes

$$f|_{z-\Delta z} = f|_z - \frac{\partial f}{\partial z}\bigg|_z \Delta z + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\bigg|_z \frac{\Delta z^2}{2!} - \frac{\partial^3 f}{\partial z^3}\bigg|_z \frac{\Delta z^3}{3!} \dots \quad (72)$$

and, then

$$\frac{f|_z - f|_{z-\Delta z}}{\Delta z} = \frac{\partial f}{\partial z}\bigg|_z - \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\bigg|_z \frac{\Delta z}{2!} + \frac{\partial^3 f}{\partial z^3}\bigg|_z \frac{\Delta z^2}{3!} \dots \quad (73)$$

Neglecting higher-order derivatives and with equidistant discretization, we obtain the following expression for the central difference quotient of first order by the addition of the Eq. (71) and Eq. (73)

$$\frac{\partial f}{\partial z} = \frac{f|_{z+\Delta z} - f|_{z-\Delta z}}{2\Delta z} \quad (74)$$

Using difference quotients, the partial differential equations become ordinary differential equations. The boundary conditions (e.g., inlet and outlet gas temperature of the fluidized bed) can easily be implemented using difference quotient in the entire differential equation system. So, initial/boundary value problems are transferred into initial value problems. Now, the ordinary differential equations of order 1

are coupled with algebraic equations. The general form of differential algebraic set of equations (DAE system) is

$$M\dot{x} = f(t, x) \quad (75)$$

$M$  is a singular Matrix. Zero entries on the main diagonal of this matrix identify the algebraic equations, and all other entries which have the value 1 represent the differential equation. The vector  $x$  describes the state of the system. As numeric tools for the solution of the DAE system, MATLAB with the solver *ode15s* was used. In this solver, a Runge Kutta procedure is coupled with a BDF procedure (Backward Difference Formula). An implicit numeric scheme is used by the solver.

### 16.3 Experiments

#### 16.3.1

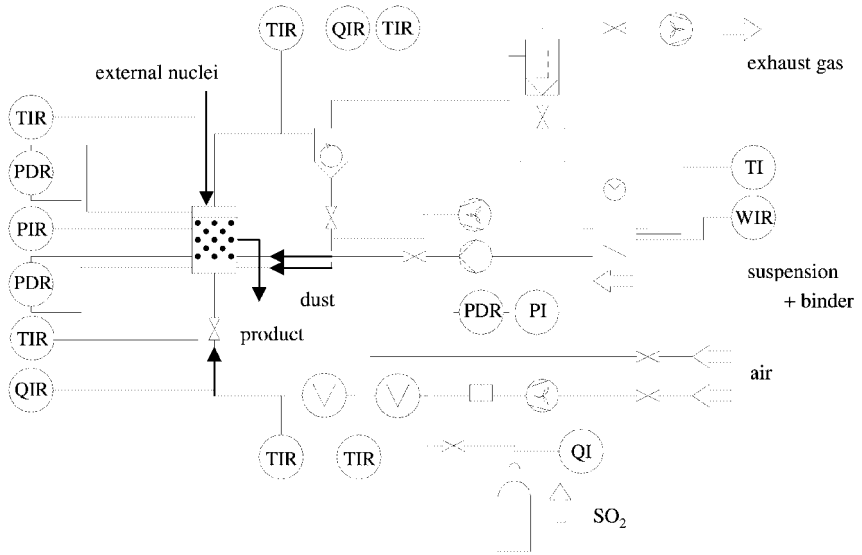
#### Fluidized-bed Plant

The measurements were carried out at a semi-industrial fluidized-bed plant DN 400. The scheme of the process is illustrated in Fig. 16.4, while the plant itself is illustrated in Fig. 16.5.

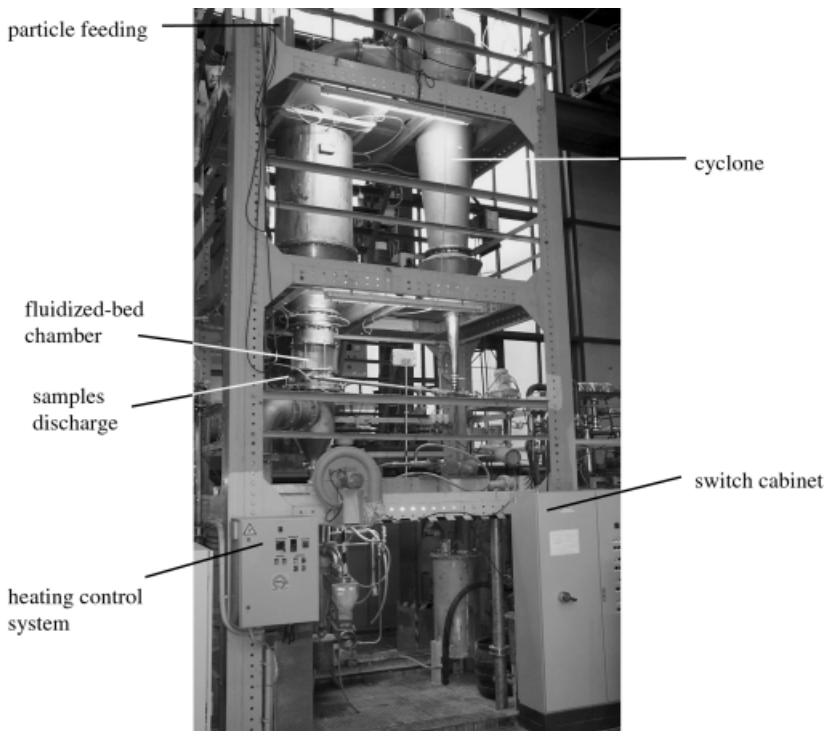
The plant DN 400 has a cylindrical glass tube of 400 mm diameter. Using a pressure fan ( $\dot{V}_{\max} = 4000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ), the main air mass flux from the environment is sucked in and heated up by two 60-kW electrical heaters. In the extension chamber DN 800 the air flow velocity is reduced such that a percentage of the elutriated dust particles fall back into the fluidized bed. Light particles are tangentially transported to the cyclone. The particles separated in the cyclone can be re-fed to the fluidized bed by the use of a fan. Along with a pressure fan, the experimental plant also possesses an exhaust radial ventilator ( $\dot{V}_{\max} = 4400 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ).

The liquid injection is realized using a two-fluid nozzle (Co. Schlick, type 943, form 3, ring-shaped beam  $20^\circ$ – $40^\circ$ ,  $d_{\text{nozzle}} = 2.3 \text{ mm}$ ). A adjustable hose pump conveys the liquid from a store tank, and compressed air is used for the better spreading of the liquid. The investigations of Henneberg et al. [38, 39] in an industrial fluidized-bed plant showed that high nozzle injection rates may lead to low particle concentrations near the nozzle, and to overspray.

The plant can be operated either discontinuously or continuously. To characterize the process, the temperature of the gas, pressures and pressure losses in the plant, and the gas and liquid mass flows, as well as the concentration of the component  $\text{SO}_2$  (using an Ultramat P22 waste gas analyzer; Siemens Co.) over the bed which can be absorbed are measured.



**Fig. 16.4.** Flow sheet of the fluidized bed plant DN 400 (PD: pressure loss, P: absolute pressure, T: temperature, Q: quantity, W: weight, I: indication, R: registration).



**Fig. 16.5.** Illustration of the fluidized bed plant DN 400.

## 16.3.2

**Experiments of Absorption without Granulation of Solid (Reactive Absorption)****16.3.2.1 Experimental Realization**

The aim of the experiments was to obtain stationary values for SO<sub>2</sub> separation. Initially, the hold-up was sprayed with water to obtain stationary temperatures after cooling the particles and to conserve the used calcium hydroxide during the unsteady start-up phase. At the steady-state temperature the injection was suddenly switched to suspension. The SO<sub>2</sub>-concentration at the outlet then decreased. The suspension consisted of lime hydrate (DIN 1060-CL90, DIN EN 12518) and water. The suspension injection had to be held constant until the SO<sub>2</sub>-concentration was constant. After achieving steady state the injection was stopped, and this caused an increase in SO<sub>2</sub>-concentration at the outlet up to the initial value. The same procedure was started after a few minutes in order to obtain a new measuring point at a higher suspension injection rate.

**16.3.2.2 Influence of the Liquid Injection Rate**

The experimental parameters are displayed in Tab. 16.2.

Figure 16.7 shows that an increase of the liquid injection leads to a decrease in gas temperature at the outlet of the fluidized bed, while an improved sulfur dioxide conversion is also documented (see Fig. 16.8).

The separation efficiency is determined by the difference in gas concentration between the inlet and outlet of the fluidized bed. A dimensionless quantity defined by Hill [40] – the so-called absorption factor – can be used in reaction technology at a constant volume flow rate if mole fluxes are replaced by concentrations

$$\Pi = \frac{c_{\text{SO}_2}^{\text{in}} - c_{\text{SO}_2}^{\text{out}}}{c_{\text{SO}_2}^{\text{in}}} \quad (76)$$

In the diagrams (Figs. 16.7 and 16.8), there are two normalized quantities, the normalized liquid mass flow

$$\Omega = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}}{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sat}}} \quad (77)$$

and the normalized outlet temperature

$$\Theta_{\text{out}} = \frac{\vartheta_{\text{G}}^{\text{out}} - \vartheta_{\text{G}}^{\text{Sat}}}{\vartheta_{\text{G}}^{\text{in}} - \vartheta_{\text{G}}^{\text{Sat}}} \quad (78)$$

which are related to the isenthalpic saturation values of gas.

**Table 16.2.** Parameters of experiment V-17.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.00257$ m, $\rho_P = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 20$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	102.06 ± 0.027 °C		
$\vartheta_E$	21 °C		
$\phi$	72 %		
$\dot{m}_G$	0.37 ± 0.00035 kg s <sup>-1</sup>		
$c_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	492.7 ± 5.1 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	13.5 ± 0.79 °C		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	Composition
Injection rate I	1.19	0.0049 ± 7.2 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.704 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{16.89 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
Injection rate II	1.35	0.0037 ± 0 kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.79 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{12.41 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
Injection rate III	1.21	0.0014 ± 1.3 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.71 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{4.39 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
Injection rate IV	1.22	0.0024 ± 1.6 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.715 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{7.885 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
Injection rate V	1.29	0.004 ± 0 kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.76 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{13.64 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
Injection rate VI	1.29	0.006 ± 2.9 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.76 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{20.845 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
Injection rate VII	1.21	0.0081 ± 5.8 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.712 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{28.57 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
Injection rate VIII	1.27	0.0095 ± 0 kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.745 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{33.46 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
Injection rate IX	1.31	0.0075 ± 1.8 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.77 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{26.13 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

Any increase of the suspension injection, in order to realize an improved separation of the gas component which can be removed, is not possible. The maximum liquid and/or solvent injection into a fluidized bed is limited by the capacity of the fluidization gas. The maximum of the capacity is reached with the state of saturation of the gas. Figure 16.6 illustrates the dependence of the adjusting wetted surface and the absolute humidity on the spraying liquid mass flow. Clearly, a small deviation of

the liquid mass flow leads to a slight change in the mass transfer surface. Within the range of high liquid loads due to the proximity to the saturation point, such a change can have fatal consequences. A minimum rise in the liquid mass flow can lead to a situation where the gas level exceeds its state of saturation. For stable behavior, complete evaporation of the solvent into the gas is necessary.

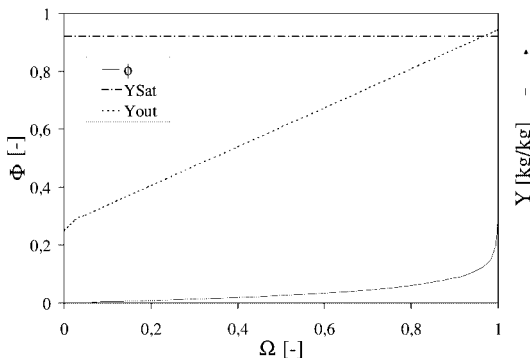
A physical explanation of the process where the injection rate is changed can be described with help from the mass balance of the liquid within the fluidized bed. For simplicity, the suspension is regarded as a pure liquid. The particle movement follows the model of the ideal mixing, and the liquid on the particles is a thin film of constant thickness. Under these stationary conditions, the degree of wetting can be formulated from the moisture balance around the entire apparatus

$$\phi = -\frac{\dot{n}_{\text{dryA}} M_{\text{dryA}}}{\beta_{\text{H}_2\text{O}}^G A_{\text{P,tot}} \rho_{\text{dryA}}} \ln \left( \frac{\frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}}{\dot{n}_{\text{dryA}}} + \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} - \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}}}{\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} - \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}}} \right) \quad (79)$$

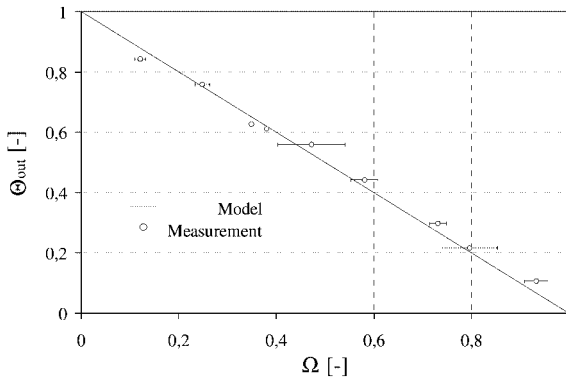
It is clear from the equation that an increase in the liquid injection rate results in a larger degree of wetting. If this surface becomes larger, the gas temperature will decrease above the bed as a result of the increasing evaporation (Fig. 16.7).

The absorption process in the bed is affected, as with all mass transfer processes, by the surface. If no other factors have any strong limiting effect on the process, an increase in mass transfer surface leads to a reduced sulfur dioxide concentration (Fig. 16.8).

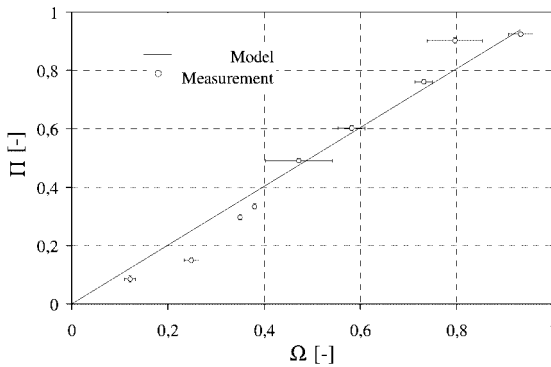
Thus, the absorption factor or the conversion increases. The relationship between increased conversion and mass transfer surface can be clarified with a simple model of gas-phase-limited absorption. Integration of Eq. (13) over the height coordinate provides the stationary solution of the component which can be absorbed and also



**Fig. 16.6.** Dependency between liquid injection rate, wetted surface and air humidity.



**Fig. 16.7.** Dependency of outlet temperature on liquid injection rate, experiment V-17.



**Fig. 16.8.** Dependency of conversion on liquid injection rate, experiment V-17.

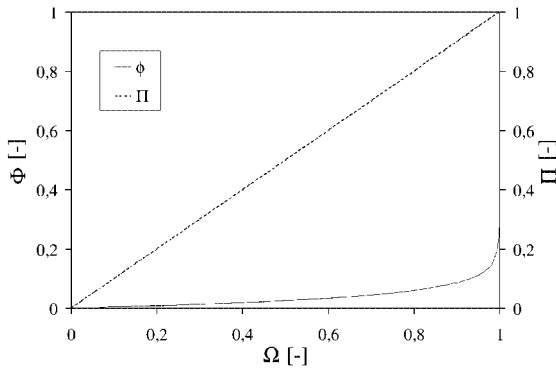
describes the process of sulfur dioxide loading as a function of the degree of wetting. The quotient

$$NTU_{SO_2} = \frac{\beta_{SO_2}^G A_{P,tot} \phi \rho_{dryA}}{\dot{n}_{dryA}^G M_{dryA}} \quad (80)$$

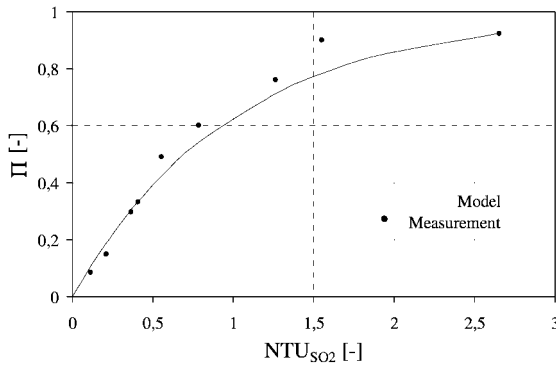
can be understood as the ratio of the rate of the gas mass transfer to the rate of gas convection, and describes the number of transfer units. An increase in injection rate results in an increase of the mass transfer units, and this explains the increasing conversion (Figs. 16.9 and 16.10).

The model developed is capable of describing the determined behavior of increased conversion due to an increased injection mass flux. The mass balance of the suspension indicates that the mass transfer surface represents one unknown





**Fig. 16.9.** Dependency between liquid injection rate, wetted surface and conversion.



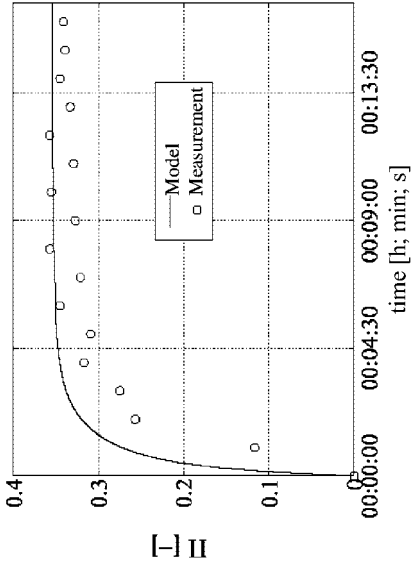
**Fig. 16.10.** Dependency of conversion on  $NTU$ .

quantity and, in contrast to other absorbers, this must be calculated by using a suitable model. One problem is that differential Eq. (23) provides only the liquid mass within the bed, whilst the form of the film on the particles remains unknown. The development of a physically justified model to describe the form of the liquid film is difficult due to the multiplicity of the influences – for example, droplet size of the sprayed liquid, surface tension, and fluidization behavior. Link [60] coupled single particle levitator experiments with granulation in order to scale-up investigations into fluidized-bed granulation. However, the importance of film formation combined with formation of the mass transfer surface in fluidized beds was neglected. Heinrich and Mörl [34] assumed a coherent liquid film on the particle surface with a constant thickness. Only by using these simplifications can the mass balance of the liquid film be used to compute the mass transfer surface. The liquid film thickness is an unknown in the model. In a series of studies, Becher [5] considered the film thickness to be equal to the diameter of the spraying drops. Similarly, Heinrich and Mörl [34] found that the film thickness is only important during the unsteady start-up phase.

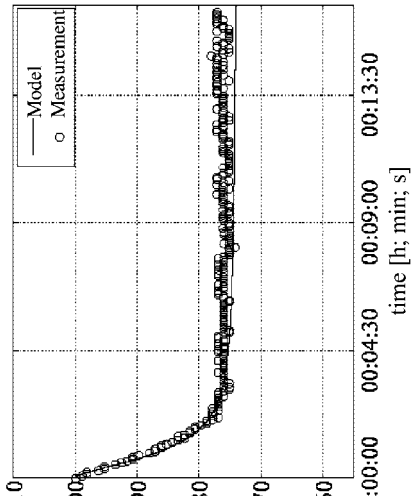
The stationary solution of the balance equation with acceptance of computing the gas mass-transfer coefficient depends only on the saturation loading and/or the saturation partial pressure at the gas-liquid phase boundary. To compute this quantity, the temperature at the phase boundary is required, and this corresponds to a uniform liquid film temperature according to the condition for the model. This temperature is the result of a liquid energy balance. If the particle temperature and film temperature is uniform, a jump in temperature will occur at the contact area between particle and film, though this is physically impossible. Nevertheless, in order to utilize this model the thermal conduction between particle and film is approximated by the heat transfer coefficient between gas and particle. Previous investigations concentrated on pure granulations, coating and agglomeration processes, and thus on the spraying of suspensions or solutions, which were only dried. In general, the gas temperature and gas humidity at the outlet (top) and the inlet (bottom) of the fluidized bed were measured by all balanced quantities. An agreement between experimentally determined values for the gas outlet temperature and humidity does not validate the internal balance of the liquid film.

The calculated size of the wetted surface depends on the correct calculation of the liquid film temperature and thus, on the size of the heat transfer particle film described with the factor  $f_{\alpha}$ . The processes can be described with the help of the Mollier diagram. An increase in  $f_{\alpha}$  leads to a higher liquid film temperature. A slight increase of this temperature is due to the small upward gradient of the saturation line with a significant larger saturation loading of the gas in direct proximity of the phase boundary. This increment of the saturation loading entails an increased driving force for the liquid evaporation. The more liquid is evaporated, the mass transfer surface will be smaller. Since the effects of the driving force and the mass transfer surface are moving in opposite directions, the evaporated liquid mass flow remains almost constant. Thus, an incorrect balance of the liquid enthalpy and the liquid mass in the bed will have no measurable effect on temperature and humidity. Evaluation of the quality of the calculated mass transfer surface can be made only by evaluating the conversion of a gas component deviating from the water vapor. The kinetics for the description of this conversion should be limited only by the surface and the gas mass transfer. Sulfur dioxide absorption in the liquid-sprayed fluidized bed may possibly be estimated and the size of the wetted surface controlled (Figs. 16.11 and 16.12). An investigation of the model on the basis of experimental data shows that for a certain bed material (e.g., glass spheres of a certain particle diameter), a  $f_{\alpha}$  value exists which describes all experiments. The experiments with small values for  $f_{\alpha}$  are easily reproducible – a fact which can be proven with the help of a high contact resistance.

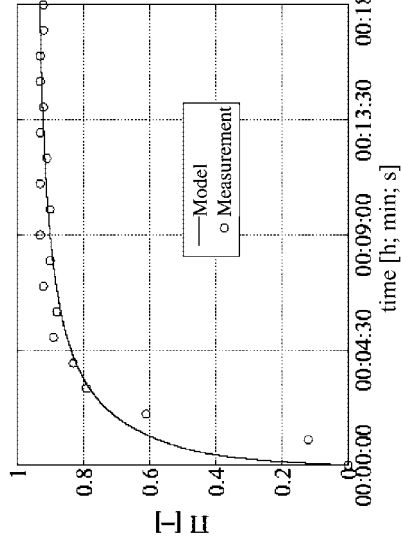
Figure 16.13 shows that the surface of calcium hydroxide-coated glass spheres is characterized by a strong porosity and cavities, and this results in a worsened heat transfer.



(b)



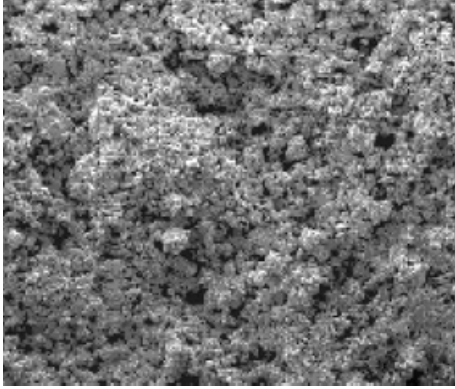
$T_{G,in}$  [°C]



$T_{G,out}$  [°C]

**Fig. 16.11.** Unsteady progressions of temperature and conversion, experiment V-17 ( $\dot{m}_{sup} = 14.4 \text{ kg h}^{-1}$ ,  $f_{\alpha} = 0.1$ ,  $\Delta_{film} = 0.0001 \text{ m}$ ).

**Fig. 16.12.** Unsteady progressions of temperature and conversion, experiment V-17 ( $\dot{m}_{sup} = 34.2 \text{ kg h}^{-1}$ ,  $f_{\alpha} = 0.1$ ,  $\Delta_{film} = 0.0001 \text{ m}$ ).



**Fig. 16.13.** Scanning electron micrograph of the surface of a coated granulate.

### 16.3.2.3 Influence of Ca/S Ratio

Investigations into the calcium/sulfur ratio represent an important aspect of the evaluation of the economy of this procedure. The influence of the stoichiometric relationship for different spraying mass fluxes has been investigated, and the adjusted experimental conditions are listed in Tabs. 16.3 and 16.4.

The results demonstrate that for liquid mass fluxes, which do not lead into the direct proximity of the state of saturation of air, a stoichiometric relationship does not play an unimportant role. Rather, the mass transfer area of the fluidized bed is the limiting factor of the absorption. Over-stoichiometric operation does not lead to any improved separation of the  $\text{SO}_2$  (Figs. 16.14 and 16.15), the reason being the permanent destruction of the liquid film by particle–particle collisions and the consequent production of inactive reactants.

In order to estimate the probability of impact of the moistened part of a particle by surrounded particles in the fluidized bed, a simple model was developed [69]. As an assumption that the fluidized bed is in an homogeneous condition, a certain portion of the relative porosity is assigned to each particle, and the shape of air covering the particle is taken to be a cube (Fig. 16.16). The entire bed consists of stacked cubes containing a particle at their center. The amount of air – and in consequence the distance between the particles – becomes larger; for example, with the same fluidization mass flow the Archimedes' number is decreased. The bed will then expand with a greater fluidization throughput and with a constant Archimedes' number; hence, the distance between the surrounded particles will increase.

A probability of impact  $P_T$  depends on the path length  $a_P$  between surrounded particles and the relationship of the total projected surface of the surrounded particles  $A_{P,surrounded}^{projected}$  in relation to the surface of the sphere  $A_{Sp,surrounded}$  with the radius  $a_P$ .

Two events occur at this time:

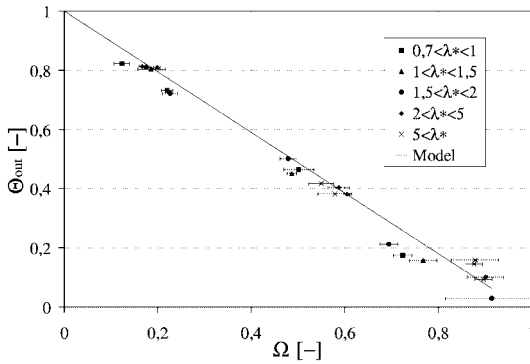
- Event A: impact of particles,  $p(A) = \frac{A_{Sp,surrounded}^{projected}}{A_{Sp,surrounded}}$  and
- Event B: no impact of particles,  $p(A) = 1 - p(A)$ .

**Table 16.3.** Parameters of experiment V-11.

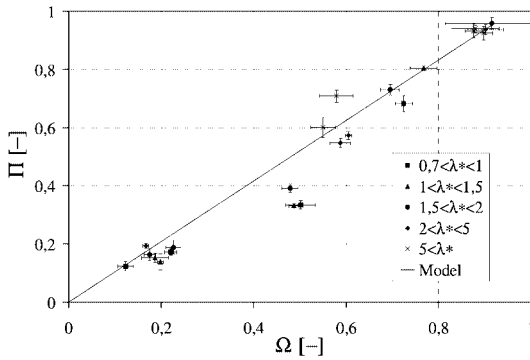
Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.00257$ m, $\rho_p = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 23.2$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$		97.559 ± 0.012 °C	
$\vartheta_E$		20 °C	
$\varphi$		55 %	
$\dot{m}_G$		0.5351 ± 0.00055 kg s <sup>-1</sup>	
$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$		330.92 ± 2.51 mg Nm <sup>-3</sup>	
$\vartheta_L^{\text{in}}$		9.83 ± 0.48 °C	
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate I	3.08	0.00906 ± 9.8 × 10 <sup>-5</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.484 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	4.48	0.00903 ± 3.5 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.726 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	5.6	0.00868 ± 4.2 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.968 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	8.82	0.0096 ± 5.9 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
Injection rate II	1.01	0.00297 ± 9.3 × 10 <sup>-5</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.484 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.42	0.00287 ± 4.5 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.726 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.78	0.00277 ± 1.9 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.968 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	2.54	0.00277 ± 1.1 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
Injection rate III	4.58	0.0135 ± 5.9 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.484 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	6.86	0.0138 ± 2.9 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.726 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	8.9	0.0138 ± 2.9 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.968 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	13.4	0.0146 ± 8.5 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

**Table 16.4.** Parameters of experiment V-12.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.00257$ m, $\rho_P = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 23$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{in}$	98.83 ± 0.017 °C		
$\vartheta_E$	22 °C		
$\varphi$	57 %		
$\dot{m}_G$	0.479 ± 0.00055 kg s <sup>-1</sup>		
$c_{SO_2}^{in}$	348.9 ± 2.58 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{in}$	10.8 ± 0.57 °C		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{susp}$	composition
Injection rate I	1.83	0.00644 ± 2.3 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.484 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{10.92 \text{ kg}_{H_2O}}$
	1.38	0.00647 ± 1.4 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.365 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{11.034 \text{ kg}_{H_2O}}$
	0.943	0.0066 ± 4.2 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.2425 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{11.157 \text{ kg}_{H_2O}}$
Injection rate II	1.9	0.0032 ± 2.3 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.48 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{4.92 \text{ kg}_{H_2O}}$
	0.89	0.00297 ± 1.7 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.2425 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{5.158 \text{ kg}_{H_2O}}$
	0.767	0.0017 ± 2.3 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.365 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{5.035 \text{ kg}_{H_2O}}$
Injection rate III	1.74	0.0092 ± 2.6 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.48 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{16.52 \text{ kg}_{H_2O}}$
	0.901	0.00946 ± 2.5 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.2425 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{16.75 \text{ kg}_{H_2O}}$
	1.45	0.0101 ± 3.8 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.365 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{16.635 \text{ kg}_{H_2O}}$
Injection rate IV	1.57	0.012 ± 1.3 × 10 <sup>-3</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{0.365 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{18.535 \text{ kg}_{H_2O}}$



**Fig. 16.14.** Dependency of outlet temperature on injection rate at different Ca/S-relationships; experiments V-17 and V-12.



**Fig. 16.15.** Dependency of conversion on injection rate at different Ca/S-relationships; experiments V-17 and V-12.

The probability for  $n$  successful collisions between the particles with the distance  $a_p$  and  $k$  follows with [22]:

$$P_T(x = k) = \frac{n!}{k!(n-k)!} p(A)^k (1-p(A))^{n-k} \quad (81)$$

The probability of at least one collision can be calculated with the probability of no collisions

$$P_T(x \geq 1) = 1 - P_T(x < 1) \quad (82)$$

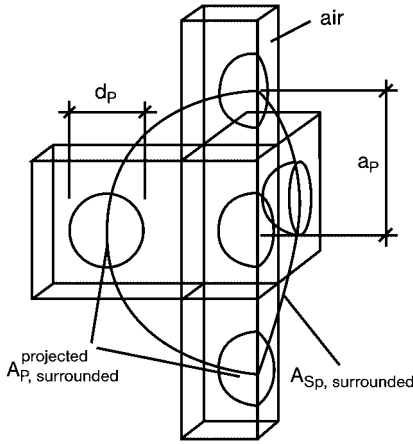


Fig. 16.16. Scheme of the impact probability model.

With the help of the Eqs. (81) and (82), the probability results

$$P_T(x \geq 1) = 1 - (1 - p(A))^n = 1 - \left( 1 - \frac{A_{p, surrounded}^{projected}}{A_{Sp, surrounded}} \right)^n \quad (83)$$

The time for the movement of a particle along the distance  $a_p$  leads to the time-dependent impact probability

$$P_T(x \geq 1) = 1 - \left( 1 - \frac{A_{p, surrounded}^{projected}}{A_{Sp, surrounded}} \right)^{\frac{\Delta t}{t_s}} \quad (84)$$

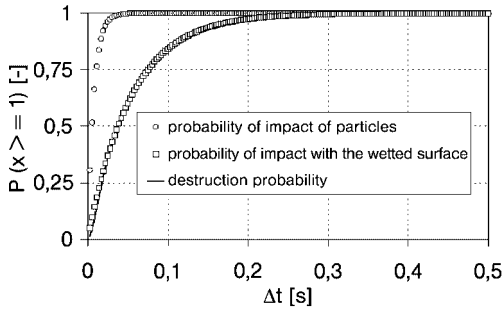
Uhlemann and Mörl [93] described the calculation of the average particle velocity  $\bar{w}_p$  within the fluidized bed. The impact time of a particle can be calculated with the help of particle distance  $a_p$  and average particle velocity. Analogous to the previous derivations, the probability of destruction  $P_\varphi$  of the wetted particles surface – and thus of the liquid film – can be calculated by the ratio of the wetted surface to the total surface of the particle.

The probability of impact of particles with the wetted part of their surfaces is the product of both probabilities

$$P_Z(x \geq 1) = P_T \cdot P_\varphi \quad (85)$$

The time-dependent destruction probability  $P_Z$  of the wetted particle surface of a particle with typical parameters is illustrated in Fig. 16.17.





**Fig. 16.17.** Dependency of destruction probability on time ( $Ar = 1.7 \times 10^6$ ,  $Re_p = 663$ ,  $d_{App} = 0.4$  m,  $\Phi = 5$  %,  $\bar{w}_p = 1$  m s<sup>-1</sup>).

It is clear that the wetted surface is destroyed within a fraction of a second. Link [60] investigated the residence time of a liquid droplet onto a solid particle, and found that the liquid evaporates within the range of few seconds. The life-time of the film is thus greater than the time taken for the liquid film to be destroyed. The reason for this limitation of absorption by the liquid-phase mass transfer is the permanent destruction of the liquid film.

#### 16.3.2.4 Influence of the Gas Inlet Temperature

The parameters of the experiments for the variation of the gas inlet temperature are displayed in Tabs. 16.5–16.8.

Figures 16.18 and 16.19 present the comparison between measured and calculated steady-state gas outlet temperatures and conversions, depending upon the injection rate at different gas inlet temperatures.

The tendency of the curves for constant gas inlet temperature was described in Section 16.3.2.2. High injection rates lead to smaller outlet concentrations and thus larger conversions. It is also clear that a higher gas inlet temperature leads to a smaller conversion during constant suspension injection. An increase in gas inlet temperature represents an increased driving force for the evaporation process, whilst a high heat flux between the liquid film and the gas leads to an increased liquid film temperature. The associated high contact temperature at the gas/liquid phase boundary leads to an increased saturation humidity of gas in the direct proximity of the phase boundary. As mentioned earlier, this higher humidity produces the high driving forces required for the evaporation process. Figure 16.20 illustrates the connection between  $NTU$  and associated increased conversion with increased injection rate. Clearly, at an increased gas temperature, the same conversion can only be obtained by having a high injection rate. A comparison of experimental and theoretical results showed that the model is capable of describe the conversions and outlet temperatures for different inlet temperatures (Fig. 16.21). One assumption made here was the momentary reaction with the complete conversion of sulfur dioxide. As the measured and simulated values were similar, the temperature influenced only the driving force of the drying process.

**Table 16.5.** Parameters of experiment V-1.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.00257$ m, $\rho_P = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 30$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	100.116 ± 0.018 °C		
$\vartheta_E$	19 °C		
$\phi$	75 %		
$\dot{m}_G$	0.296 ± 0.0008 kg s <sup>-1</sup>		
$c_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	966.89 ± 4.22 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	15.7 ± 0.63 °C		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate	1.57	0.00692 ± 2.7 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{23.45 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.57	0.00568 ± 1.5 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{19.05 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.57	0.00442 ± 1.2 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{14.49 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.57	0.00319 ± 1.1 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{10.05 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

Although the temperature of the liquid film changes by 10 K due to an increased inlet temperature from 100 °C to approx. 190 °C, the effect of increased solubility of sulfur dioxide (Fig. 16.22) or calcium hydroxide on the conversion plays an insignificant role.

The thermodynamic model of Krissmann [53] was used in the calculations of these experiments, though this was limited by the phase equilibrium (Eq. (3)) and the reaction equilibrium (Eq. (4)). Calculation of the activity coefficients of the H<sup>+</sup> ions and HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> was performed according to the extended Debye–Hückel theory, using the approximation of Pitzer

$$\ln \gamma_i^{\text{idds}^*} = -A_\phi(T) \sqrt{\frac{1000}{M_{LM}}} \left[ \frac{2z_i^2}{\xi} \ln(1 + \xi \sqrt{I_x}) + \frac{z_i^2 \sqrt{I_x} - 2I_x^{1.5}}{1 + \xi \sqrt{I_x}} \right] \quad (86)$$

The reference condition of the ideal diluted solution and the ion strength  $I_x$  is approximated with the mass content

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_j x_j z_j^2 \quad (87)$$

**Table 16.6.** Parameters of experiment V-2.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.00257$ m, $\rho_p = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 30$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{in}$	130.963 ± 0.0158 °C		
$\vartheta_E$	23 °C		
$\varphi$	68 %		
$\dot{m}_G$	0.297 ± 0.000834 kg s <sup>-1</sup>		
$C_{SO_2}^{in}$	969.59 ± 4.0 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{in}$	13.5 ± 0.45 °C		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{susp}$	composition
Injection rate	1.56	0.00414 ± 2.45 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{13.45 \text{ kg}_{H_2O}}$
	1.56	0.00701 ± 1.11 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{23.75 \text{ kg}_{H_2O}}$
	1.56	0.00824 ± 1.86 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{28.25 \text{ kg}_{H_2O}}$
	1.56	0.00563 ± 1.12 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{18.85 \text{ kg}_{H_2O}}$

The activity coefficient of the molecular diluted sulfur dioxide is set to 1. The water activity is

$$\ln a_{H_2O} = M_{H_2O} \left[ \frac{2A_\phi(T)I^{1.5}}{1 + b\sqrt{I}} - \sum_{i \neq H_2O} \sum_{j \neq H_2O} \bar{m}_i \bar{m}_j \left( \beta_{ij}^{(0)} + \sum_{n=1}^q \beta_{ij}^{(n)} \exp(-\alpha_n \sqrt{I}) \right) \right] - M_{H_2O} \sum_{i \neq H_2O} \bar{m}_i \quad (88)$$

In this case, the ion strength is described by

$$I_X = \frac{1}{2} \sum_j \bar{m}_j z_j^2 \quad (89)$$

The parameters  $q$ ,  $b$  and  $a$  were set to  $q = 1$ ,  $b = 1, 2$  and  $a = 2.0$  [52]. The interaction parameters  $\beta_{ij}^{(0)}$  and  $\beta_{ij}^{(n)}$  can be found in tables.

### 16.3.2.5 Influence of Gas Mass Flow

The parameters for the variation of gas mass flow and thus for the influence of the  $Re$ -number onto the conversion of the component  $SO_2$  are displayed in Tabs. 16.9–16.11.

**Table 16.7.** Parameters of experiment V-3.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.00257$ m, $\rho_P = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 30$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	161.611 ± 0.0195 °C		
$\vartheta_E$	22 °C		
$\varphi$	65 %		
$\dot{m}_G$	0.295 ± 0.001065 kg s <sup>-1</sup>		
$c_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	972.217 ± 10.9 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	10.3 ± 0.2 °C		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate	1.57	$0.01243 \pm 1.75 \times 10^{-4}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{43.35 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.57	$0.00976 \pm 1.11 \times 10^{-4}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{33.65 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.57	$0.00702 \pm 6.67 \times 10^{-4}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{23.85 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.57	$0.00282 \pm 9.43 \times 10^{-5}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{8.65 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

The measurements and simulations in Figs. 16.23 and 16.24 show that a high gas throughputs leads to a lower conversion and higher outlet temperature when the liquid injection is constant. There is an overlap of formation of the mass transfer surface and of mass transfer of the absorbed component. An increase in gas throughput does not yield to a change of the  $Sh$ -number and thus to an enhanced heat and mass transfer.

The functional progression dependency of the  $Sh$ -number on gas mass flow, expressed by the  $Re$ -number, is illustrated for experiment V-9 in Fig. 16.25. The curve has a maximum which is caused by the higher expansion (relative porosity) of the fluidized bed [66]. In contrast to fixed beds, the energy input in fluidized beds is higher because of higher gas throughputs, and consequently the drying is faster.

The higher enthalpy flow of the increased gas mass flow leads to a faster drying, and thus to a decreased liquid loading as well as mass transfer surface. Thus, the conversion is lower at constant conditions.

The steady-state humidity of the gas at the outlet of the fluidized bed follows with:

$$\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} = \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} + \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}}{\dot{n}_{\text{dryA}}} \quad (90)$$

**Table 16.8.** Parameters of experiment V-4.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.00257$ m, $\rho_P = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 30$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	192.672 ± 0.0179 °C		
$\vartheta_E$	18 °C		
$\varphi$	75 %		
$\dot{m}_G$	0.297 ± 0.001 kg s <sup>-1</sup>		
$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	958.34 ± 10.41 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	14.1 ± 0.5 °C		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate	1.58	0.01243 ± 7.78 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{23.65 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.58	0.00976 ± 9.34 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{33.35 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.58	0.00702 ± 1.43 × 10 <sup>-5</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{43.45 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

An analysis of the driving force of evaporation is necessary, as an increase in gas mass flow yields to a lower outlet humidity. An approximation for the evaporated molar mass flux is given by:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{So,G}} = \beta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{G}} A_{\text{P,tot}} \phi \frac{\rho_{\text{dryA}}}{M_{\text{dryA}}} \left( \bar{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{PG}} - \bar{Y}_{\text{H}_2\text{O}} \right) \quad (91)$$

A decreased gas outlet humidity entails a decrease in average gas humidity over the bed height, and an increase in driving force for the evaporation. Thus, it is evident that a driving force rising due to a larger gas throughput must lead to a smaller mass transfer surface. Likewise, the influence of gas throughput on the conversion of sulfur dioxide can be reduced with the theoretical model to *NTU*. The gradient of the function  $NTU_{\text{SO}_2} = f(Re)$  (Fig. 16.26) is larger at high gas throughputs.

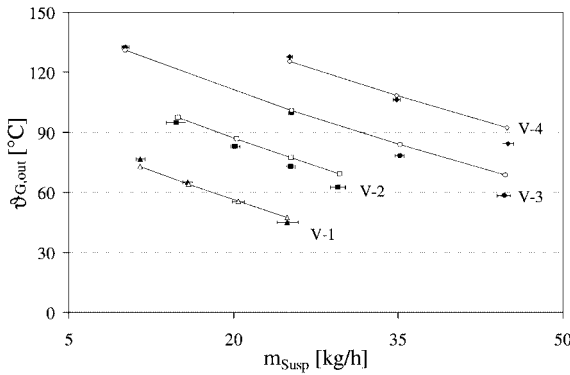
#### 16.3.2.6 Influence of the Particle Diameter

Two experiments were carried out at a gas inlet temperature of 130 °C and 160 °C to investigate the influence of the diameter of the bed material on reactive absorption.

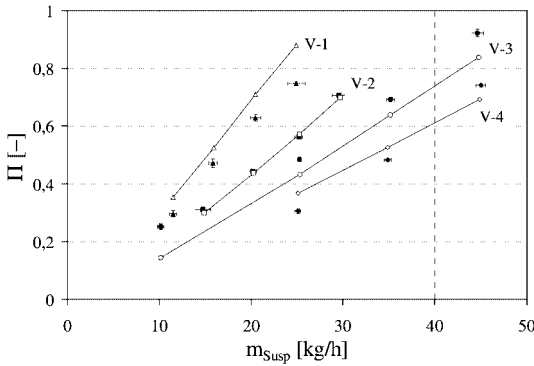
The experimental parameters for a gas inlet temperature of 130 °C are summarized in Tabs. 16.6, 16.9 and 16.12.

The parameter values for a gas inlet temperature of 160 °C are listed in Tabs. 16.7, 16.13 and 16.14.

In the investigated diameter range, there were no significant differences between the conversions and outlet temperatures (Figs. 16.27–16.30). An increase in the



**Fig. 16.18.** Dependency of outlet temperature on injection rate for different gas inlet temperatures, experiment V-1:  $\vartheta_{G,in} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , V-2:  $\vartheta_{G,in} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , V-3:  $\vartheta_{G,in} = 161\text{ }^{\circ}\text{C}$ , V-4:  $\vartheta_{G,in} = 192\text{ }^{\circ}\text{C}$  (symbols = experiments; lines = model).

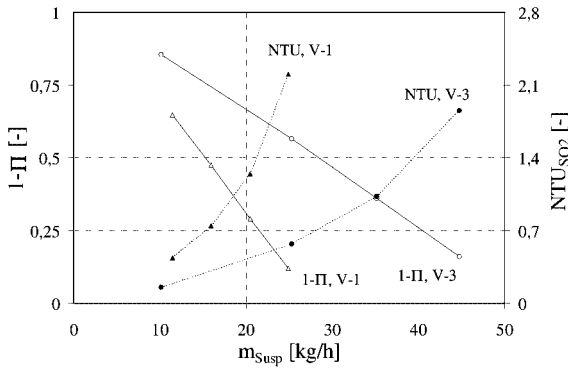


**Fig. 16.19.** Dependency of conversions on injection rate for different gas inlet temperatures, experiment V-1:  $\vartheta_{G,in} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , V-2:  $\vartheta_{G,in} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , V-3:  $\vartheta_{G,in} = 161\text{ }^{\circ}\text{C}$ , V-4:  $\vartheta_{G,in} = 192\text{ }^{\circ}\text{C}$  (symbols = experiments; lines = model).

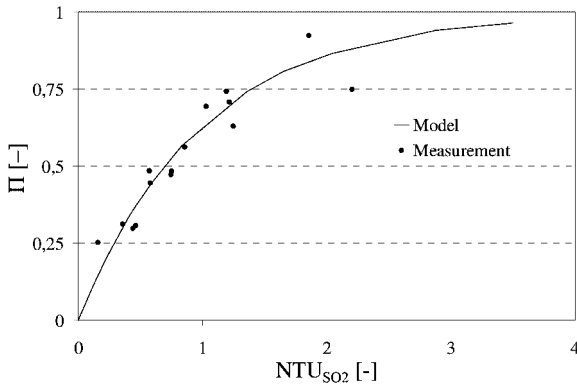
diameter of the bed particles resulted in a larger *Re*-number at constant gas mass flow

$$Re_p = \frac{w_G d_p}{\nu_G} \tag{92}$$

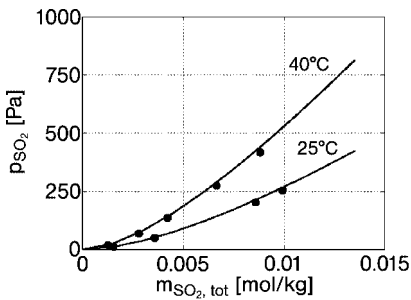
The larger *Re*-number is contained in the empirical *Sh*-approximation for the calculation of the mass transfer coefficient gas-particle. Increases in the *Re*-number, *Ar*-number and *Sh*-number do not provide a large gas mass transfer coefficient, as this will decrease due to diameter growth and thus lead to larger *Sh*-numbers. This dependency is illustrated by the equation from Rowe [78]



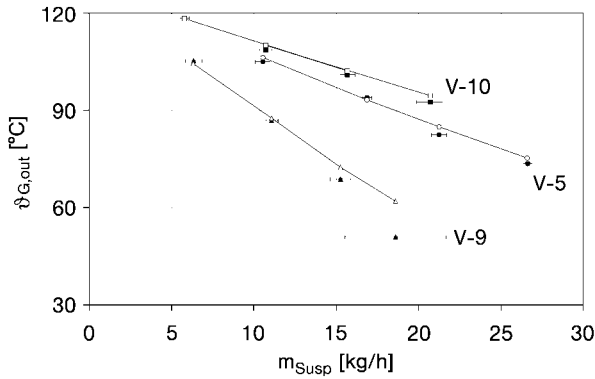
**Fig. 16.20.** Relationship between injection rate, conversion and  $NTU$ ; experiment V-1:  $\vartheta_{G,in} = 100$  °C, V-3:  $\vartheta_{G,in} = 161$  °C.



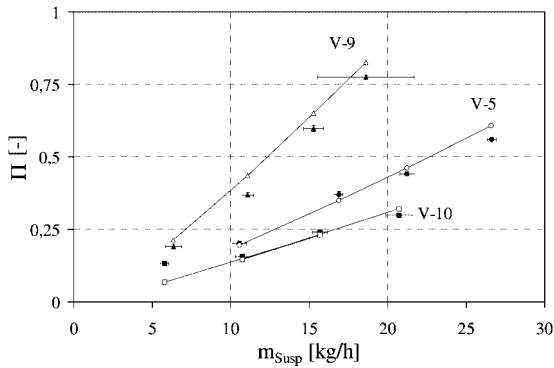
**Fig. 16.21.** Dependency of conversion on  $NTU$ , experiment V-1:  $\vartheta_{G,in} = 100$  °C, V-2:  $\vartheta_{G,in} = 130$  °C, V-3:  $\vartheta_{G,in} = 161$  °C, V-4:  $\vartheta_{G,in} = 192$  °C.



**Fig. 16.22.** Phase and reaction equilibrium of  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (symbols = experiments).



**Fig. 16.23.** Dependency of outlet temperature on injection rate for different gas mass flows, experiment V-9:  $\dot{m}_G = 0.153 \text{ kg s}^{-1}$ , V-5:  $\dot{m}_G = 0.289 \text{ kg s}^{-1}$ , V-10:  $\dot{m}_G = 0.392 \text{ kg s}^{-1}$  (symbols = experiments; lines = model).



**Fig. 16.24.** Dependency of conversions on injection rate for different gas mass flows, experiment V-9:  $\dot{m}_G = 0.153 \text{ kg s}^{-1}$ , V-5:  $\dot{m}_G = 0.289 \text{ kg s}^{-1}$ , V-10:  $\dot{m}_G = 0.392 \text{ kg s}^{-1}$  (symbols = experiments; lines = model).

$$\text{Sh} = 2 + 0.72\sqrt{\text{Re}}\sqrt[3]{\text{Sc}} \quad (93)$$

$$\beta^G = \frac{\text{Sh}_{G,P}D}{d_p} = \frac{2D}{d_p} + 0.72\sqrt{\frac{w_G}{v_G d_p}}D\sqrt[3]{\text{Sc}} \quad (94)$$

The transport of sulfur dioxide in the gas phase to the particles, as well as transport of water vapor from the particles, is a convective mass transfer. Both mass transfer coefficients can be described by  $Sh$ -approximations. Thus, progression of the  $Sh$ -numbers and the mass transfers coefficients must be qualitatively identical (Fig. 16.31).



**Table 16.9.** Parameters of experiment V-5.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.0015$ m, $\rho_P = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 30$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	130.78 ± 0.045 °C		
$\vartheta_E$	21 °C		
$\varphi$	71 %		
$\dot{m}_G$	0.289 ± 0.00113 kg s <sup>-1</sup>		
$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	920 ± 6.47 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	11.4 ± 0.5 °C		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate	1.69	0.00293 ± 1.26 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{9.1 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.69	0.00469 ± 7.78 × 10 <sup>-5</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{15.45 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.69	0.0059 ± 1.26 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{19.79 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.69	0.00739 ± 7.78 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{25.15 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

The increase in diameter during granulation or agglomeration produces, by a decrease in mass transfer coefficient and thus by a worsened drying, to a larger mass transfer surface. The opposite mechanism is the process of absorption, and a decrease in the mass transfer coefficient is the limiting condition. A reduction in the gas phase mass transfer coefficient increases the limitation. A change in particle diameter by either growth or attrition entails two effects for the absorption process. An increase in the mass transfer surface due to particle growth results in a decrease of the gas phase mass transfer coefficient. The question remains as to whether these processes have positive or negative effects on the conversion of the absorbed component, sulfur dioxide.

It is clear from Fig. 16.32 that for the quantitative evaluation of convective mass transfer, the product of the two quantities – mass transfer surface and mass transfer coefficient – is crucial. As a result, a constant product of mass transfer coefficient and mass transfer surface under the conditions of a constant fluidization mass flow has a constant number of transfer units (*NTU*).

If *NTU* is constant, then the conversion cannot change (Fig. 16.33). These theoretical considerations confirm the experimental tendency that the conversion of sulfur dioxide is not dependent upon the diameter of the particles in the examined range.

**Table 16.10.** Parameters of experiment V-9.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.0015$ m, $\rho_p = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 30$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$		$130.57 \pm 0.0626$ °C	
$\vartheta_E$		17 °C	
$\varphi$		76 %	
$\dot{m}_G$		$0.1528 \pm 0.000396$ kg s <sup>-1</sup>	
$c_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$		$1665.25 \pm 4.25$ mg Nm <sup>-3</sup>	
$\vartheta_L^{\text{in}}$		$10.2 \pm 0.3$ °C	
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate	1.46	$0.00176 \pm 1.4 \times 10^{-4}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.2 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{5.2 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.46	$0.00308 \pm 1.04 \times 10^{-4}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.2 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{9.9 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.46	$0.00424 \pm 1.75 \times 10^{-4}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.2 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{14.05 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.46	$0.00517 \pm 8.52 \times 10^{-4}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.2 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{17.4 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

### 16.3.3

#### Experiments for Reactive Absorption with Overlapped Granulation of Solid

##### 16.3.3.4 Experimental Realization

During the experiments, contrary to the pure reactive absorption, a stationary regime is pursued. The solid mass content of the suspension is much higher than is theoretically required for sulfur dioxide absorption. Thus, the process times will be reduced and the granulation effect with overlapped reactive absorption can be achieved within a few hours. In order to achieve a better granulating effect, carboxyl methyl cellulose (CMC) was added to the suspension as a binder.

After filling the apparatus with the hold-up, heating of the particles occurred until constant temperatures were achieved, whereupon injection of the suspension is commenced.

During the batch experiments (no particle discharge), which are conducted mainly at high solid concentrations, the nozzle must be cleaned manually using a cleaning pin in order to obtain a constant injection.

In the non-classifying continuous granulation experiments, a permanent discharge of particles is necessary to keep the bed mass and pressure loss constant; this in turn is dependent on the amount of solid injected, the attrition, and the

**Table 16.11.** Parameters of experiment V-10.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.0015$ m, $\rho_P = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 30$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	129.35 ± 0.0174 °C		
$\vartheta_E$	19 °C		
$\varphi$	68 %		
$\dot{m}_G$	0.3923 ± 0.000532 kg s <sup>-1</sup>		
$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	778.77 ± 5.71 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	10.7 ± 0.3 °C		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate	1.44	0.00576 ± 2.36 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.42 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{19.3 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.44	0.00161 ± 7.78 × 10 <sup>-5</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.42 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{4.4 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.44	0.00436 ± 1.3 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.42 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{14.3 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.44	0.00298 ± 1.11 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.42 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{9.3 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

continuous feeding of external seeds. Constancy of the bed mass is controlled by the pressure loss.

For the measurement of particle size distribution with time, samples were collected at set time intervals.

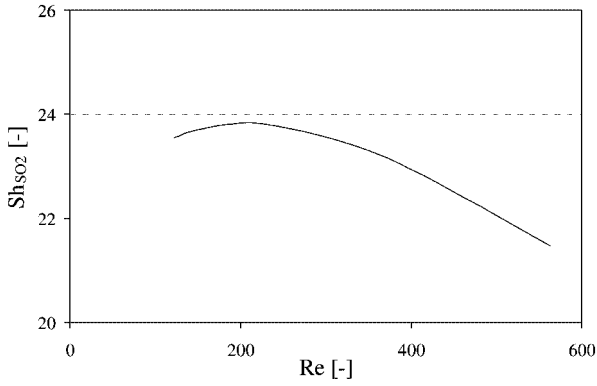
### 16.3.3.2 Batch Experiments

The bed mass loss is caused by elutriated particles (dust) generated by attrition, breakage and non-deposited spray drops (overspray). The overspray depends on the position of the nozzle.

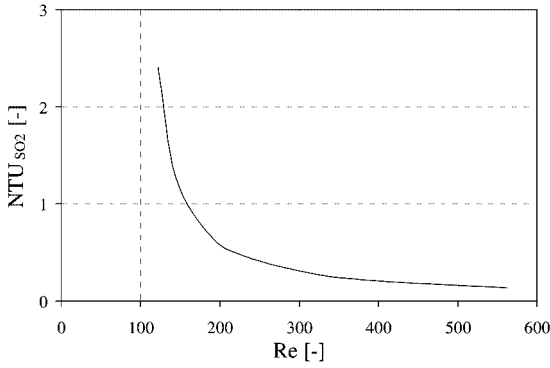
This dust separated by pneumatic filters or cyclones can be recycled and used as internal seeds (disperse phase) for the production of new particles or for the layered growth (continuous phase) of existing particles. One effect of the production of internal seeds is the formation of a wide particle size distribution, while the deposition of the re-fed dust yields to growth of particles.

### Validation of the experiment without dust recycle and external seeds

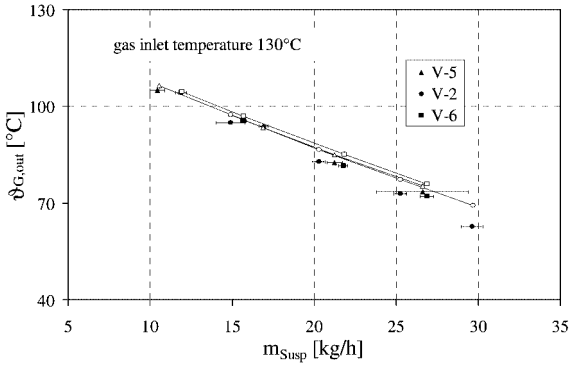
The parameters for the batch granulation experiment without dust recycle and external seeds V-13 are listed in Tab. 16.15. The measured number and mass density particle size distribution (Fig. 16.34) answer the question as to whether particle growth can be modeled as either size-dependent or size-independent in the estimated range.



**Fig. 16.25.** Dependency of the Sherwood number ( $Sh$ ) on the Reynolds number ( $Re$ ), experiment V-9.



**Fig. 16.26.** Dependency of  $NTU$  on  $Re$ , experiment V-9.



**Fig. 16.27.** Dependency of outlet temperature on injection rate for different particle diameters and at inlet temperature  $\vartheta_{G,in} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , experiment V-5:  $d_p = 1.5\text{ mm}$ , V-2:  $d_p = 2.57\text{ mm}$ , V-6:  $d_p = 3.29\text{ mm}$  (symbols = experiments; lines = model).

**Table 16.12.** Parameters of experiment V-6.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.00329$ m, $\rho_p = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 30$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	130.619 ± 0.016 °C		
$\vartheta_E$	17 °C		
$\varphi$	80 %		
$\dot{m}_C$	0.3 ± 0.0007 kg s <sup>-1</sup>		
$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	956.25 ± 9.312 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	10.2 ± 0.1 °C		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	Composition
Injection rate	1.57	0.00436 ± 4.9 × 10 <sup>-5</sup> kg s <sup>-1</sup>	<u>1.45 kg<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub></u> 13.45 kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
	1.57	0.00606 ± 7.78 × 10 <sup>-5</sup> kg s <sup>-1</sup>	<u>1.45 kg<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub></u> 23.75 kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
	1.57	0.00746 ± 1.12 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	<u>1.45 kg<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub></u> 28.25 kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
	1.57	0.00331 ± 9.81 × 10 <sup>-5</sup> kg s <sup>-1</sup>	<u>1.45 kg<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub></u> 18.85 kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub>

The batch process is characterized by a constant number of particles. The number and mass density distribution are constant in their form. This confirms the assumption of surface-proportional growth and thus the diameter-independent growth at uniform wetting of particles [30, 67, 68]. Every particle grows at the same rate, and an increase in process time would lead to a permanent reduction in growth rate due to permanent enlargement of the particle surface. In the limiting case of an infinite particle surface, the growth rate will be zero. The comparison between measurement (Fig. 16.34) and simulation (Fig. 16.35) shows a good agreement.

A total mass balance is necessary for qualitative evaluation. A solid mass loss of 1.2 % by depositions of dust on apparatus wall and by elutriation is demonstrated in Tab. 16.16.

The essential objective was investigation of the fluidized bed as a convenient semi-dry absorption reactor for the extensive reduction of dust production by coupling of the granulation. Measurements of sulfur dioxide concentrations (Fig. 16.36) and particle growth (Fig. 16.37) for experiment V-13 confirm for the first time that coupling of the thermal transfer processes of absorption and drying with the mechanical growth process of granulation can be achieved in a single processing step. It is also of interest that at different injection rates the bed mass increases (Fig. 16.37(b)), whilst the particle number remains constant. The Sauter diameter growth is seen to be declining (Fig. 16.37(a)).

**Table 16.13.** Parameters of experiment V-7.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.0015$ m, $\rho_p = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 30$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	161.579 ± 0.05 °C		
$\vartheta_E$	25 °C		
$\varphi$	61 %		
$\dot{m}_G$	0.284 ± 0.0012 kg s <sup>-1</sup>		
$c_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	940.05 ± 8.01 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	11.7 ± 0.2 °C		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate	1.69	$0.00463 \pm 9.9 \times 10^{-5}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{15.19 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.69	$0.00768 \pm 7.17 \times 10^{-5}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{26.19 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.69	$0.01 \pm 1.55 \times 10^{-4}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{34.79 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.69	$0.0115 \pm 9.84 \times 10^{-5}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{40.15 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

The different injection rates explain the possibility of process control. This process would be stable at high conversions at constant nozzle operation. The reason for temporal clogging of the nozzle is the high solid content of the suspension and the coarse suspended calcium hydroxide. A cyclic cleaning of the nozzle has been used in later experiments.

#### Validation of the experiment with dust recycle and without external seeds

Parameters for the batch granulation experiment with dust recycle and without external seeds V-14 are listed in Tab. 16.17. The objective was to investigate the deposition of the recycled dust.

Figures 16.38 and 16.39 demonstrate that the form of the particle size distributions is once again almost constant during the process time, and consequently the pneumatic recycled dust is not used for seed production. Dust is deposited on the particles because the nozzle position is close to the dust recycle tube (uniform wetted dust), and this leads to an enlarged particle growth. The measured time-dependent gas outlet temperature and the measured time-dependent conversion corresponds with simulations (Fig 16.40). The bed mass growth is linear at constant liquid injection rates (Fig. 16.41). The change in particle size distribution value and of the Sauter diameter is, again, declining.

**Table 16.14.** Parameters of experiment V-8.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.00329$ m, $\rho_p = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 30$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	161.609 ± 0.238 °C		
$\vartheta_E$	22 °C		
$\varphi$	64 %		
$\dot{m}_G$	0.305 ± 0.00079 kg s <sup>-1</sup>		
$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	961.2 ± 5.11 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	9.8 ± 0.3 °C		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate	1.53	0.00439 ± 7.78 × 10 <sup>-5</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{14.35 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.53	0.00718 ± 7.17 × 10 <sup>-5</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{24.45 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.53	0.00968 ± 7.17 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{33.45 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$
	1.53	0.0111 ± 2.58 × 10 <sup>-5</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{38.55 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

An analytical solution for the surface proportional growth is given by Eq. (95):

$$\frac{dd_{32}}{dt} = \frac{2\dot{m}_{\text{Solid}}}{\rho_{\text{Solid}}A_{\text{tot}}} = \frac{2\dot{m}_{\text{Solid}}}{\rho_{\text{Solid}}\pi Nd_{32}^2} \quad (95)$$

With integration of the differential equation

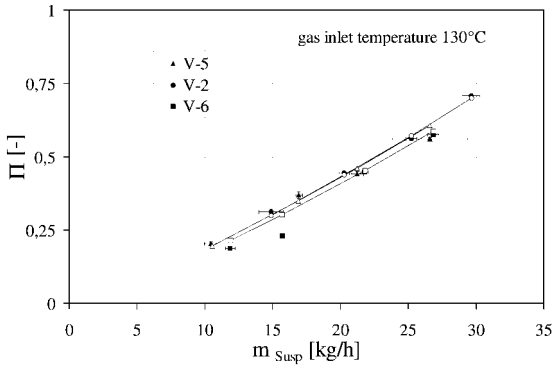
$$\int_{d_{32}^{t=0}}^{d_{32}^{t=t}} d_{32}^2 dd_{32} = \frac{2\dot{m}_{\text{Solid}}}{\rho_{\text{Solid}}\pi N} \int_{t=0}^{t=t} t dt \quad (96)$$

follows

$$\left(d_{32}^{t=t}\right)^3 = \left(d_{32}^{t=0}\right)^3 + \frac{6\dot{m}_{\text{Solid}}}{\rho_{\text{Solid}}\pi N} t \quad (97)$$

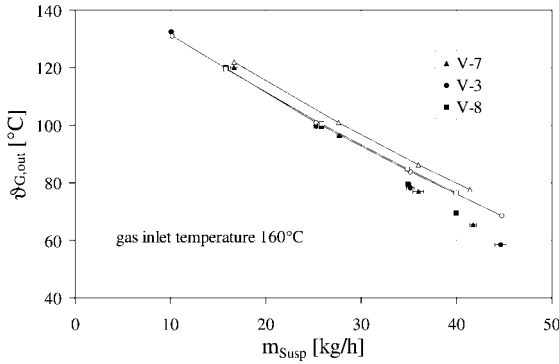
The function  $d_{32} = f(t)$  has no boundary value. The progression of the Sauter diameter of experiment V-14 shows an agreement between measurement and analytical solution (Fig. 16.42). Experiment V-14 shows the achievement of a high conversion of the absorbed gas component sulfur dioxide by simultaneous granulation of the reaction product in a fluidized-bed reactor.

The total mass balance in Tab. 16.18 illustrates that the dust recycle and deposition onto the particles reduces dust formation and assists particle growth.



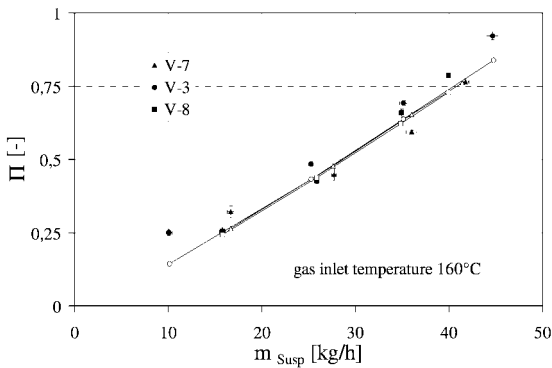
**Fig. 16.28.** Dependency of conversion on injection rate for different particle diameters and at inlet temperature  $\vartheta_{C,in} = 130$  °C,

experiment V-5:  $d_p = 1.5$  mm, V-2:  $d_p = 2.57$  mm, V-6:  $d_p = 3.29$  mm (symbols = experiments; lines = model).



**Fig. 16.29.** Dependency of outlet temperature on injection rate for different particle diameters and at inlet temperature  $\vartheta_{C,in} = 160$  °C,

experiment V-7:  $d_p = 1.5$  mm, V-3:  $d_p = 2.57$  mm, V-8:  $d_p = 3.29$  mm (symbols = experiments; lines = model).



**Fig. 16.30.** Dependency of conversion on injection rate for different particle diameters and at inlet temperature  $\vartheta_{C,in} = 160$  °C,

experiment V-7:  $d_p = 1.5$  mm, V-3:  $d_p = 2.57$  mm, V-8:  $d_p = 3.29$  mm (symbols = experiments; lines = model).



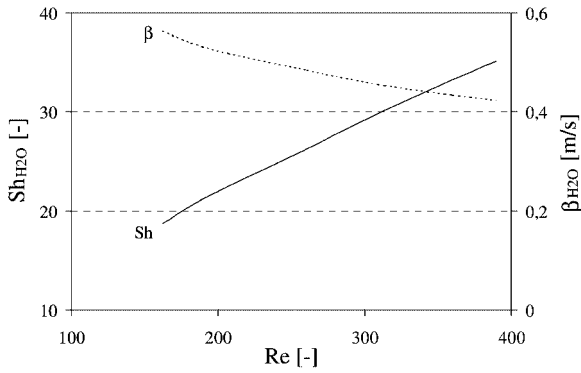


Fig. 16.31. Dependency between  $Re$ ,  $Sh$  and  $NTU$ .

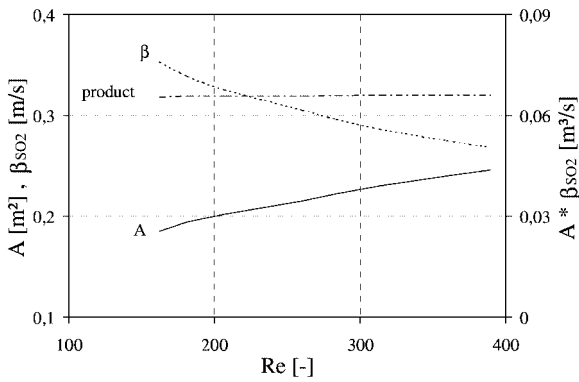


Fig. 16.32. Dependency between  $Re$ ,  $A$  and  $\beta$ .

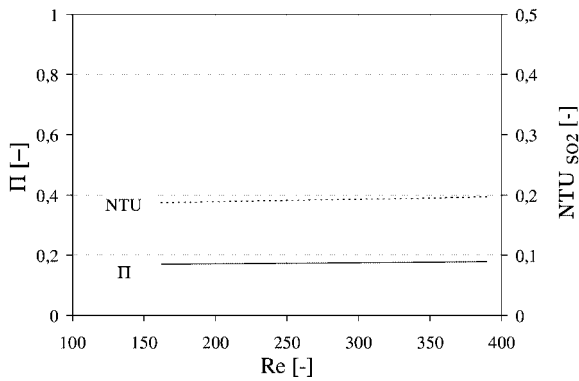


Fig. 16.33. Dependency between  $Re$ , conversion and  $NTU$ .

**Table 16.15.** Parameters of experiment V-13.

Bed material (glass spheres): $d_{32} = 0.002682$ m, $\rho_p = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 20$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{in}$	100.29 ± 0.018 °C		
$\vartheta_E$	19 °C		
$\phi$	73 %		
$\dot{m}_G$	0.5613 ± 0.00038 kg s <sup>-1</sup>		
$C_{SO_2}^{in}$	353.98 ± 6.77 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{in}$	10.1 ± 0.4 °C		
$x_{binder}$	1.5 mass-%		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{susp}$	composition
Injection rate I	4.32	0.00666 ± 9.05 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{9.1 \text{ kg}_{H_2O}}$
Injection rate II	8.09	0.01246 ± 4.38 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{9.1 \text{ kg}_{H_2O}}$
Injection rate III	6.66	0.01025 ± 1.78 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{1.45 \text{ kg}_{Ca(OH)_2}}{9.1 \text{ kg}_{H_2O}}$

### 16.3.3.3 Continuous Experiments

In practice, the power plants operates with continuous downstream desulfurization. The continuous granulation process presents, in contrast to the batch process, the advantage of operating the plant at lower costs under stationary conditions at higher product throughputs. One characteristic of the stationary operation point – in addition to constant mass flows, temperatures and humidity – is a constant granulate spectrum. In order to form this constant granulate spectrum, it is essential to start with injection of the suspension into the fluidized bed, and to have seeds of a certain quantity and size. The seeds can either be fed externally or produced by partial milling of the oversized product and the successive recycle. The steady state is obtained by complete discharge of granulates of the hold-up.

The following experiments were carried out with a non-classifying discharge of particles by an industrial vacuum cleaner.

### Validation of the experiment with dust recycle and without external seeds

The constant non-classifying discharge leads to a constant bed mass; this is the central condition of continuous operation.

The parameters listed in Tab. 16.19 represent experiment V-15. The objective was to analyze the influence of absent seeds on the stability of the semi-batch process. Without external seeds, the number of particles will decrease as particles are discharged.

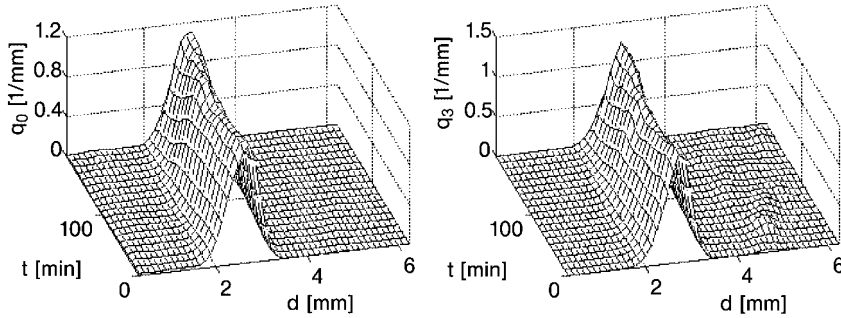


Fig. 16.34. Measured number and mass density distribution, experiment V-13.

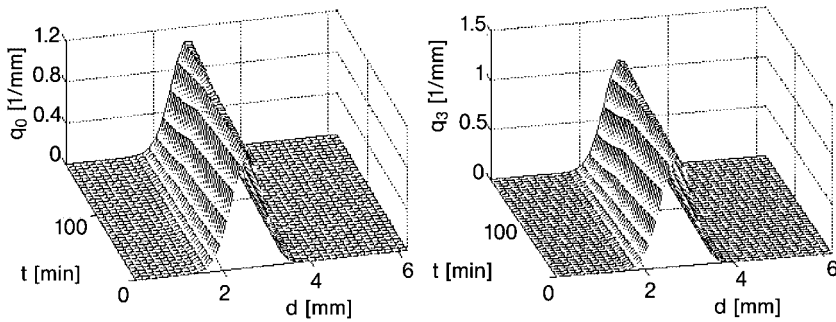


Fig. 16.35. Simulated number and mass density distribution, experiment V-13.

Table 16.16. Solid mass balance, experiment V-13.

<i>Fed solid</i>	
Hold-up:	20 kg
Injection rate I, duration: 1.85 h	5.116 kg
Injection rate II, duration: 0.5 h	2.588 kg
Injection rate III, duration: 0.633 h	2.699 kg
Sum:	30.4 kg
<i>Discharged solid</i>	
Bed mass (end) + samples:	25.56 kg
Cyclone (end):	4.48 kg
Sum:	30.04 kg

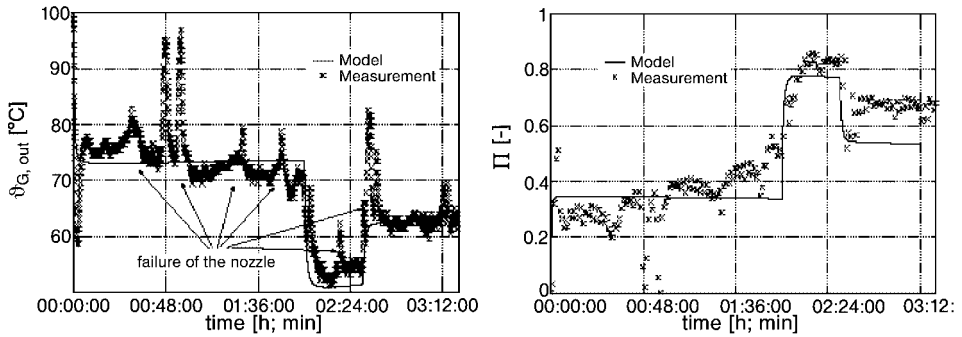


Fig. 16.36. Progression of gas outlet temperature and of conversion over time, experiment V-13.

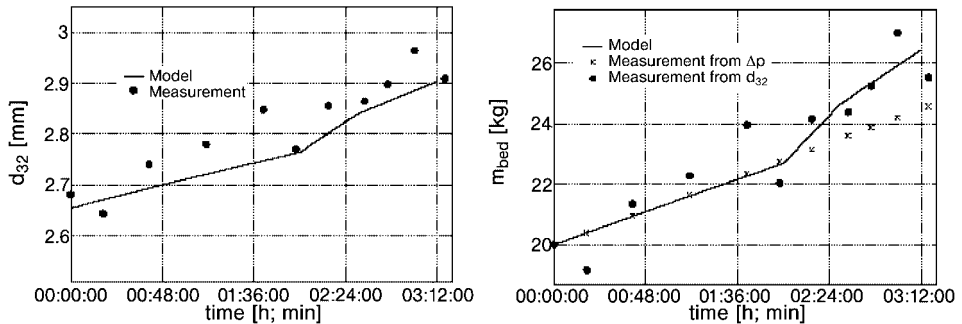


Fig. 16.37. Progression of Sauter diameter and bed mass over time, experiment V-13 (simulation:  $R_A = 0.075 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ,  $k_{OS} = 0 \%$ ,  $k_{\text{growth}} = 100 \%$ ,  $k_{\text{sep}} = 0 \%$ ).

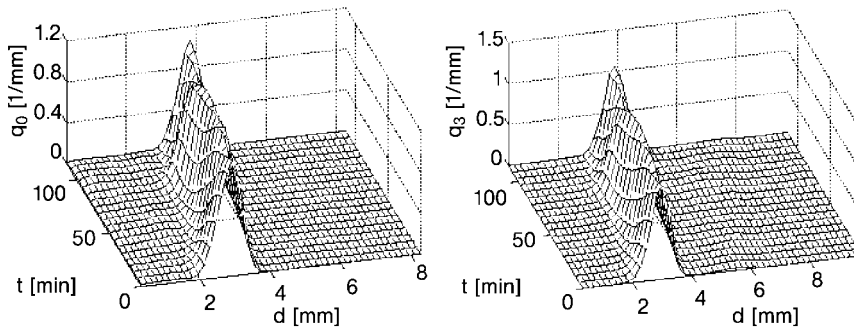
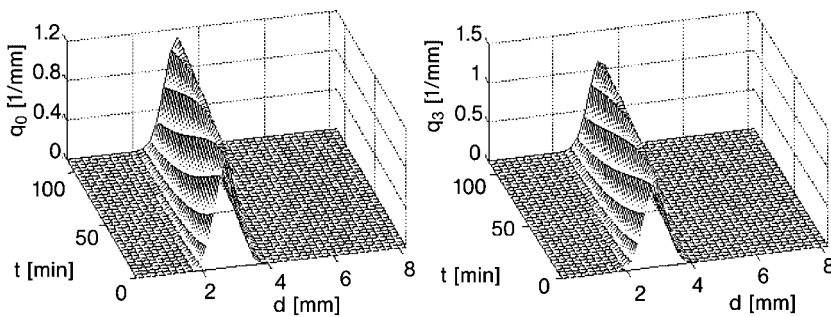
On the basis of Fig. 16.46, it is clear that the particle diameters change due to granulation, while the coupled mass and heat transfers from gas to particles does not affect the conversion. As all of these experiments show, the crucial criterion is the suspension stored in the bed. Absorption of the gas component can occur only by the mass transfer surface. As a result of the nozzle clogging, the liquid in the granulator begins immediately to dry, and the drying process entails a decrease in mass transfer surface for absorption and a reduction in the conversion. Thus, an increasing concentration and associated conversion of sulfur dioxide can be explained in the case of nozzle failure.

The solid injected with the suspension is constant, and particle growth is enlarged with process time due to the surface-proportional growth. Thus, progression of the Sauter diameter over time (Fig. 16.47) as well as the number and mass of particle size distributions, is progressive (Figs. 16.44 and 16.45). The non-classifying discharge has no influence on the form and width of the particle size distributions. Illustrations of the hold-up particles and the product are shown in Fig. 16.43.

**Table 16.17.** Parameters of experiment V-14.

Bed material (coated glass spheres):  $d_{32} = 0.002916$  m,  $\rho_P = 2470$  kg m<sup>-3</sup>,  $m_{FB} = 20$  kg

Parameter			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	$100.813 \pm 0.033$ °C		
$\vartheta_E$	20 °C		
$\varphi$	75 %		
$\dot{m}_C$	$0.549 \pm 0.0008$ kg s <sup>-1</sup>		
$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	$384.35 \pm 4.66$ mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	$18.6 \pm 0.37$ °C		
$x_{\text{binder}}$	1.5 mass-%		
Variation			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate I	12.88	$0.015 \pm 7.0 \times 10^{-4}$ kg s <sup>-1</sup>	$\frac{16 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{84 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

**Fig. 16.38.** Measured number and mass density distribution, experiment V-14.**Fig. 16.39.** Simulated number and mass density distribution, experiment V-14.

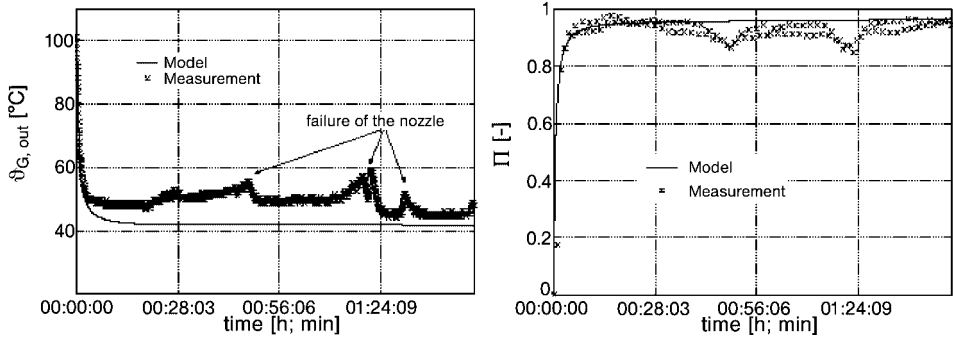


Fig. 16.40. Progression of gas outlet temperature and of conversion over time, experiment V-14.

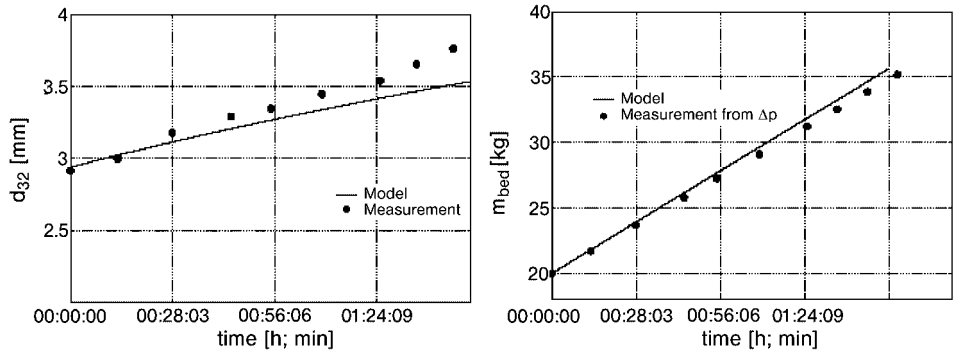


Fig. 16.41. Progression of Sauter diameter and bed mass over time, experiment V-14 (simulation:  $R_A = 0.075 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ,  $k_{OS} = 0 \%$ ,  $k_{growth} = 100 \%$ ,  $k_{sep} = 80 \%$ ).

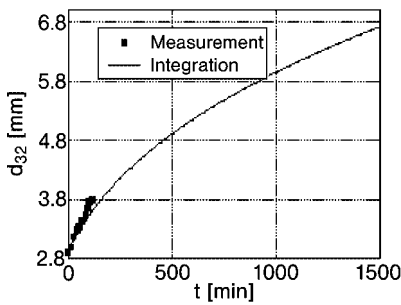


Fig. 16.42. Progression of the Sauter diameter over time – measurement versus analytical solution, experiment V-14.

**Table 16.18.** Solid mass balance, experiment V-14.

<i>Fed solid</i>	
Hold-up:	20 kg
Injection rate I, duration: 1.85 h	16.16 kg
Sum:	36.16 kg
<i>Discharged solid</i>	
Bed mass (end) + samples:	34.04 kg
Cyclone (end):	0.88 kg
Sum:	34.92 kg

**Table 16.19.** Parameters of experiment V-15.

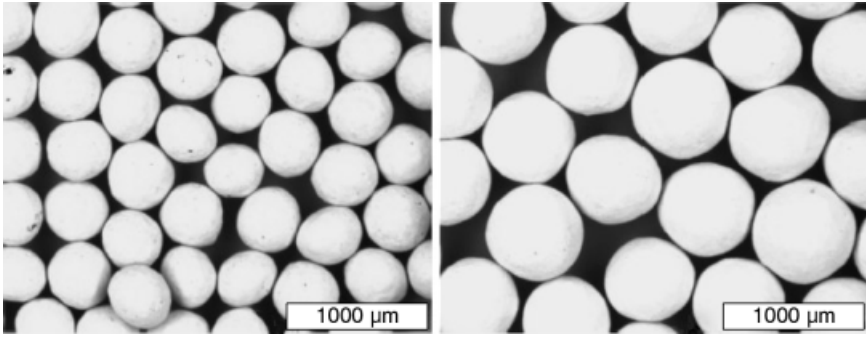
Bed material (coated glass spheres): $d_{32} = 0.003756$ m, $\rho_P = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 20$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	101.167 ± 0.036 °C		
$\vartheta_E$	22 °C		
$\phi$	68 %		
$\dot{m}_G$	0.639 ± 0.0006 kg s <sup>-1</sup>		
$c_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	316.37 ± 8.6 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	16.3 ± 0.48 °C		
$x_{\text{binder}}$	1.5 mass-%		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate I	21.25	0.0167 ± 7.1 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{24 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{80 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

The growth rate tends to infinity over a very long process time due to permanent particle discharge and a decrease in the number of particles. The boundary limitation is a decrease of the particle surface near to zero. This is the worst case where fluidization is not possible.

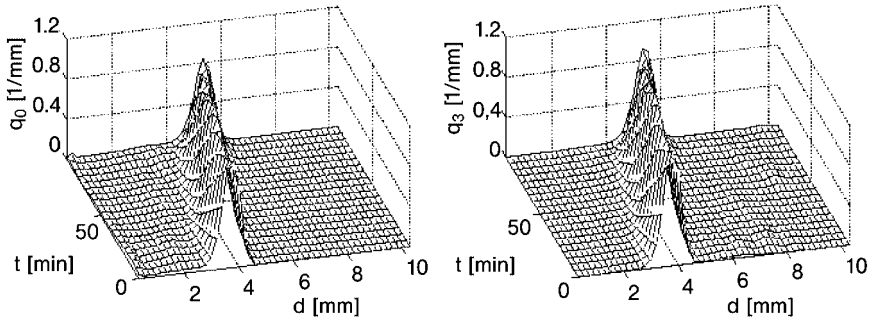
Figure 16.48 presents a comparison of the calculation of bed mass under use of pressure loss and of the Sauter diameter. Although both progressions showed the same tendency, the constant reduction of the particles justified their elutriation and the excessive amount of particles discharged by a industrial vacuum cleaner during the experiments. The total mass balance is listed in Tab. 16.20.

### Validation of the experiment with dust recycle and with external seeds

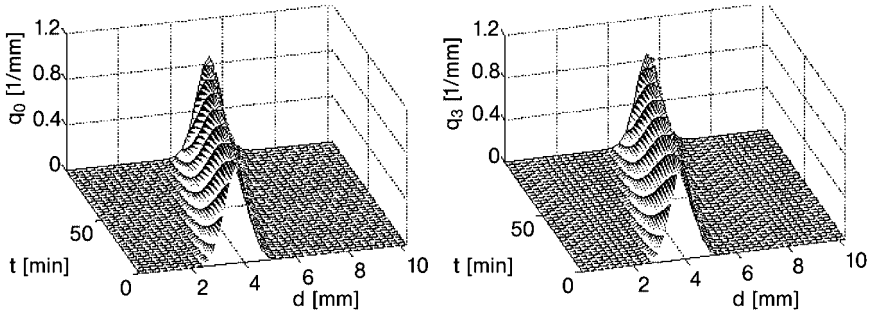
Experiment V-15 shows that seeds are necessary for a continuous process. Thus, experiment V-16 describes a continuous experiment with larger monodisperse glass spheres as hold-up, and with smaller monodisperse glass spheres as external seeds (Fig. 16.49), together with recirculation of the dust. The mass flow of the seeds influences the duration until steady state is attained, whilst the size of the seeds influences the particle size distribution of the product [30].



**Fig. 16.43.** Illustration of hold-up (left) and product (right), experiment V-15.



**Fig. 16.44.** Measured number and mass density distribution, experiment V-15.



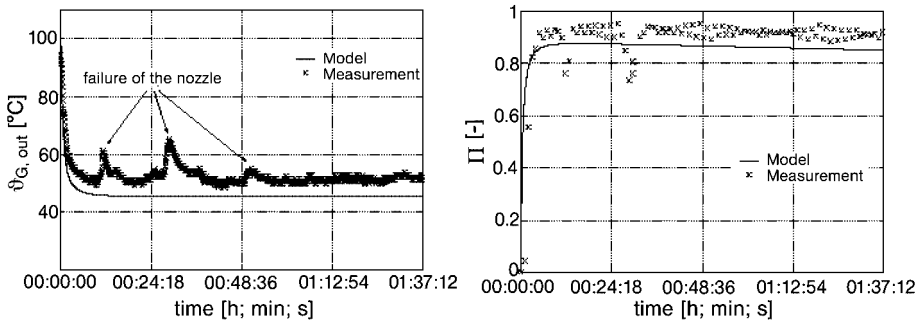
**Fig. 16.45.** Simulated number and mass density distribution, experiment V-15.



Heinrich [30] reported that a rapid achievement of steady state depends on complete substitution of the hold-up particles by external seeds when the hold-up and seed particles are of the same size, and very small. Otherwise, the unsteady start-up phase is of much longer duration and the particle size distribution of the product is wider.

A high seed mass flow of  $4 \text{ kg h}^{-1}$  in relation to a hold-up of 20 kg used to reduce the unsteady start-up phase is shown in Tab. 16.21.

The time-dependent number and mass density distribution shown in Figs. 16.51 and 16.52 is wide, and illustrates the influence of the seeds. The agreement between measurement and simulation is good. The non-classifying discharge results in a bimodal distribution, and the local maximum at larger particle diameters in the mass distribution is characterized by granules of the hold-up, while the left side of the size distribution is dominated by the added external seeds. There is a large number of seeds in the number distribution. Steady state was not reached during the



**Fig. 16.46.** Progression of gas outlet temperature and of conversion over time, experiment V-15.

**Table 16.20.** Solid mass balance, experiment V-15.

<i>Fed solid</i>	
Hold-up:	20 kg
Injection rate I, duration: 1.58 h	21.95 kg
Sum:	41.95 kg
<i>Discharged solid</i>	
Bed mass (end) + samples:	15.6 kg
Cyclone (end):	4.1 kg
Sample 1 (13 min):	3 kg
Sample 2 (30 min):	3.1 kg
Sample 3 (43 min):	3.2 kg
Sample 4 (59 min):	3.53 kg
Sample 5 (73 min):	3.4 kg
Sample 6 (84 min):	6.67 kg
Sum:	39.6 kg

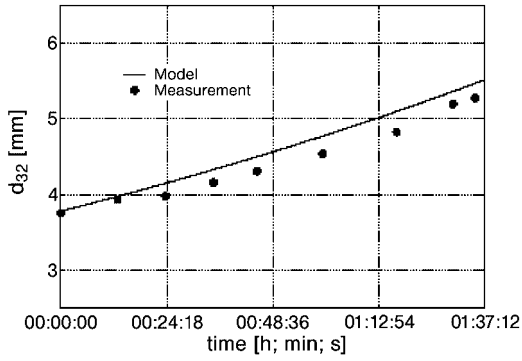


Fig. 16.47. Progression of the Sauter diameter over time, experiment V-15.

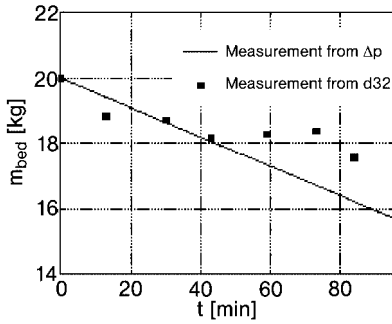


Fig. 16.48. Progression of the bed mass over time, experiment V-15.

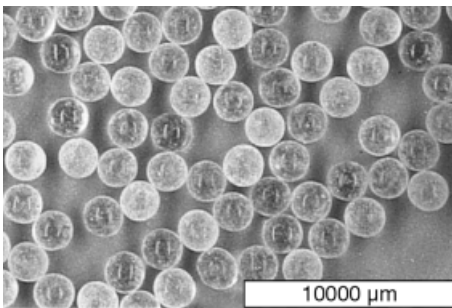


Fig. 16.49. Illustration of external seeds (inert glass spheres,  $d_{32} = 1.655$  mm), experiment V-16.

**Table 16.21.** Parameters of experiment V-16.

Bed material (coated glass spheres): $d_{32} = 0.003297$ m, $\rho_p = 2470$ kg m <sup>-3</sup> , $m_{FB} = 20$ kg			
<i>Parameter</i>			
$\vartheta_G^{\text{in}}$	101.476 ± 0.021 °C		
$\vartheta_E$	21 °C		
$\phi$	74 %		
$\dot{m}_G$	0.436 ± 0.0003 kg s <sup>-1</sup>		
$c_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$	381.03 ± 9.58 mg Nm <sup>-3</sup>		
$\vartheta_L^{\text{in}}$	13.3 ± 0.48 °C		
$x_{\text{binder}}$	1.5 mass-%		
$\dot{m}_{\text{seeds}}$	4 kg h <sup>-1</sup>		
$d_{32,\text{seeds}}$	0.001655 m		
<i>Variation</i>			
No.	Ca/S ratio	$\dot{m}_{\text{susp}}$	composition
Injection rate I	21.09	0.0136 ± 2 × 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-1</sup>	$\frac{42 \text{ kg}_{\text{Ca(OH)}_2}}{140 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}$

experiment because the hold-up was not fully discharged after 200 min. Figure 16.50 confirms that the product still consists of particles of different sizes.

The progression of measurements in Figs. 16.53 and 16.54 shows the feasibility of the continuous process at high conversion.

The total mass balance is summarized in Tab. 16.22.

#### 16.3.4

#### Comparison between Measurement and Simulation

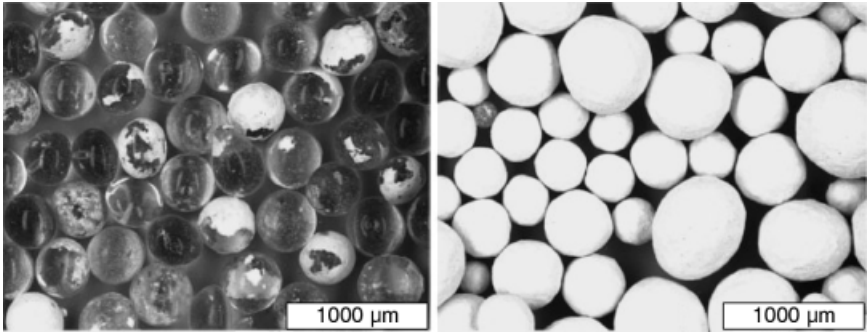
In this section, we are concerned with gas outlet temperatures and conversions of all reactive absorption measurements. Figures 16.55 and 16.56 show that both the gas outlet temperatures and conversions can be approximated by the proposed model.

It is clear from Fig. 16.57 that the conversions can be realized up to 90 % for small *NTU* of 3 in a liquid-sprayed fluidized bed. It also shows that the assumption of ideal plug flow of gas (PFTR) is more appropriate than the assumption of ideal mixing of the gas (CSTR).

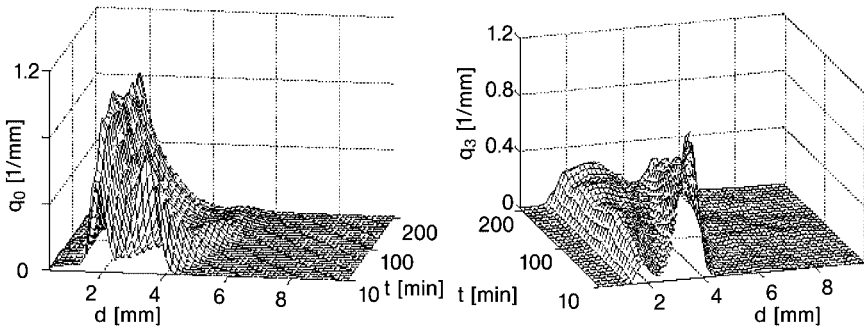
#### 16.3.5

#### Simplified Stationary Balancing

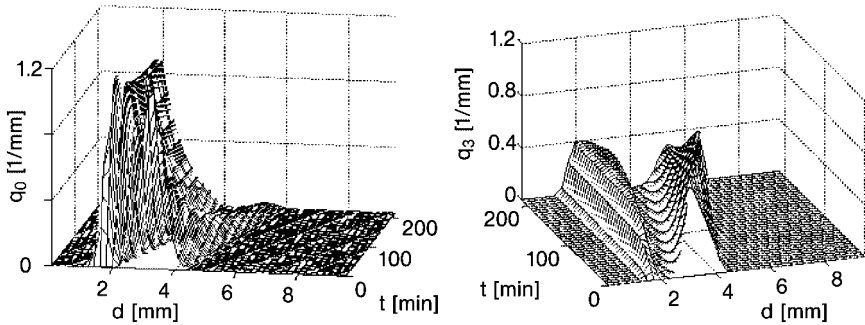
The increasing efficiency of computational technology, together with associated possibilities of solving complicated differential equations or set of equations, leads to ever-more complex models. Thus, for the practicing engineer the most up-to-date realizations often remain inaccessible. For this reason, in the following sections the



**Fig. 16.50.** Illustration of partially coated glass spheres as hold-up (left) and calcium hydroxide-coated glass spheres as product (right), experiment V-16.



**Fig. 16.51.** Measured number and mass density distribution, experiment V-16.



**Fig. 16.52.** Simulated number and mass density distribution, experiment V-16.

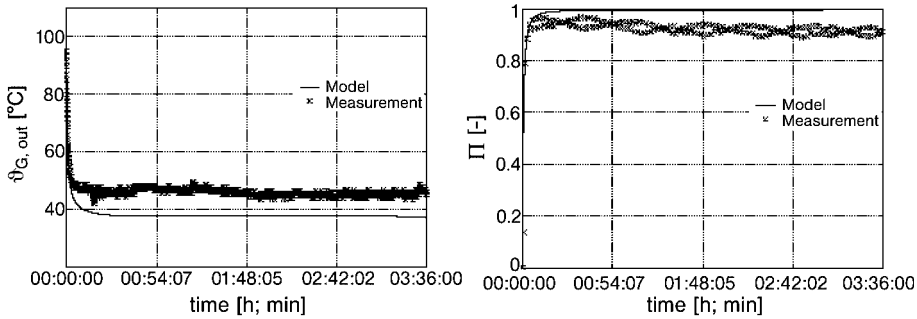


Fig. 16.53. Progression of gas outlet temperature and of conversion over time, experiment V-16.

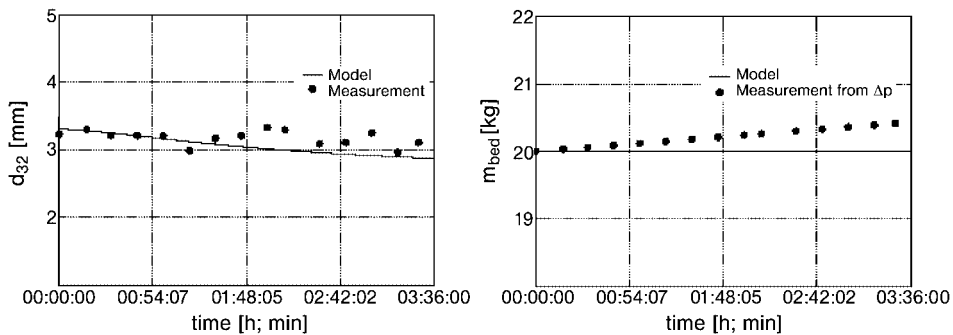


Fig. 16.54. Progression of Sauter diameter and bed mass over time, experiment V-16.

equations are arranged for computation of the stationary values for balance quantities such as outlet humidity, outlet temperature and outlet loading of absorption component, and the Sauter diameter of the product. All mass fluxes entering or leaving both the fluidized bed and the bed mass are assumed to be initial parameters. It is possible to use the inverse simulation procedure to calculate initial conditions at given product parameters. The simplified balances are based on the continuous process with non-classifying particle discharge and feeding of external seeds. The following assumptions are added to the assumptions from Section 16.2.1:

- neglect of heat loss over the apparatus wall (adiabatic condition);
- no dust recycling;
- neglect of non-deposited spray drops (overspray), attrition, agglomeration and breakage;
- consideration of a momentary reaction of the sulfur dioxide with the film, which occurs at the wetted surface;
- a limitation of the conversion of the sulfur dioxide is evoked by the gas phase mass transfer and the mass transfer surface;
- neglect of the water content of the product and of the seeds; and
- the product temperature is equal to the gas outlet temperature.

**Table 16.22.** Solid mass balance, experiment V-16.

<i>Fed solid</i>	
Hold-up:	20 kg
Injection rate I, duration: 3.7 h	41.8 kg
Seeds:	14 kg
Sum:	75.8 kg
<i>Discharged solid</i>	
Bed mass (end) + samples:	25.1 kg
Cyclone (end):	4 kg
Sample 1 (19 min):	3.5 kg
Sample 2 (33 min):	3.5 kg
Sample 3 (50 min):	3.5 kg
Sample 4 (65 min):	3.5 kg
Sample 5 (79 min):	3.5 kg
Sample 6 (94 min):	3.53 kg
Sample 7 (110 min):	3.27 kg
Sample 8 (125 min):	2.75 kg
Sample 9 (139 min):	3 kg
Sample 10 (154 min):	1.87 kg
Sample 11 (170 min):	3 kg
Sample 12 (185 min):	2.85 kg
Sample 13 (199 min):	3 kg
Sample 14 (215 min):	2.64 kg
Sum:	72.51 kg

The amount of calcium hydroxide required can be calculated at a given gas mass flow, sulfur dioxide concentration and calcium/sulfur ratio:

$$\dot{m}_{\text{Ca(OH)}_2} = \lambda^* \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{SO}_2}} c_{\text{SO}_2} \dot{m}_G \frac{\tilde{R}T^0}{P^0 M_L} \quad (98)$$

The stoichiometric ratio  $\lambda^*$  should be minimal 1 for a complete conversion. It is possible to determine the diameter growth of the seeds with the mass flow and the solid content of the suspension and with the average residence time. The residence time is the ratio of the number of bed particles to the seeds flux

$$t_{\text{res}} = \frac{N}{\dot{N}_{\text{seeds}}} \quad (99)$$

The seeds flux can be estimated by seeds mass flow, diameter of the seeds and particle density. By integration of Eq. (95)

$$\int_{d_{\text{seeds}}}^{d_{32}} d_{32}^2 dd_{32} = \frac{2\dot{m}_{\text{solid}}}{\rho_{\text{solid}} \pi N} \int_{t=0}^{t_{\text{res}}} t dt \quad (100)$$

over residence time with the assumption of a constant bed surface (stationary condition) results in the Sauter diameter of the bed

$$d_{32} = d_{\text{seeds}} + \frac{6\dot{m}_{\text{solid}}}{\rho_{\text{solid}}\pi d_{32}^2 N} t_{\text{res}} \quad (101)$$

The gas outlet humidity is described by the total water balance

$$Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} = Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} + \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{m}_{\text{dryA}}} \quad (102)$$

With  $d_{32}$  and  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}$ , the average degree of wetting is approximated by Eq. (103)

$$\phi = \frac{\dot{m}_{\text{dryA}}}{\beta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{G}}\pi d_{32}^2 N \rho_{\text{dryA}}} \ln \left( \frac{Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} - Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}}{Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} - Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}} \right) \quad (103)$$

The mass transfer coefficient  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{G}}$  is calculated accordingly to Gnielinski [25] under the assumption  $Sh_{G,P} \approx Sh_{\text{single particle}}$  [66]. The isenthalpic saturation humidity  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$  is related to the inlet condition of the gas.

The sulfur dioxide outlet loading of the dry air is given by Eq. (104)

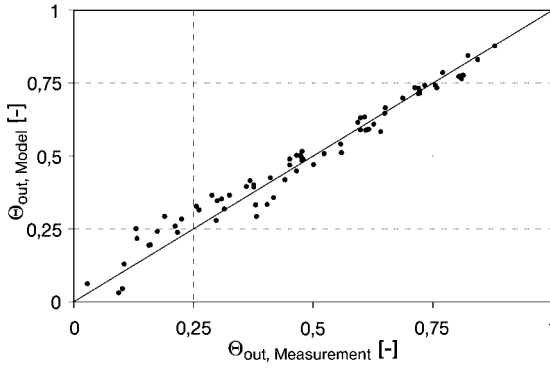
$$Y_{\text{SO}_2}^{\text{out}} = Y_{\text{SO}_2}^{\text{in}} \exp \left( - \frac{\beta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{G}}\pi d_{32}^2 N \phi \rho_{\text{dryA}}}{\dot{m}_{\text{dryA}}} \right) \quad (104)$$

The energy balance results to the gas outlet humidity

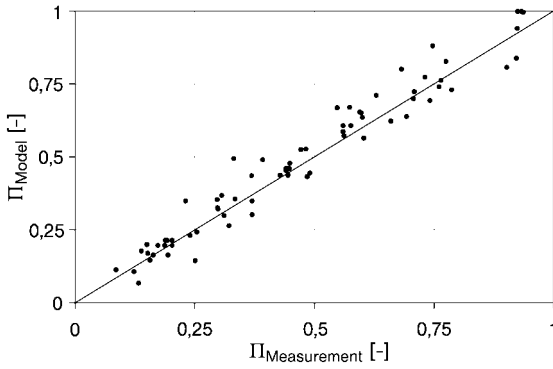
$$\vartheta_{\text{G}}^{\text{out}} = \frac{1}{\dot{m}_{\text{dryA}} \left( c_{\text{P,dryA}} + c_{\text{P,H}_2\text{O}}^{\text{vap}} Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} + c_{\text{P,SO}_2} Y_{\text{SO}_2}^{\text{out}} \right) + \dot{m}_{\text{prod}} c_{\text{P,solid}}} \times \\ \times \left\{ \dot{m}_{\text{dryA}} \left[ c_{\text{P,dryA}} \vartheta_{\text{G}}^{\text{in}} + Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} \left( c_{\text{P,H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \vartheta_{\text{G}}^{\text{in}} + r_0 \right) + Y_{\text{SO}_2}^{\text{in}} c_{\text{P,SO}_2} \vartheta_{\text{G}}^{\text{in}} \right] + \right. \\ \left. + \dot{m}_{\text{susp}} c_{\text{P,susp}} \vartheta_{\text{susp}}^{\text{in}} + \dot{m}_{\text{seeds}} c_{\text{P,solid}} \vartheta_{\text{seeds}}^{\text{in}} - \dot{m}_{\text{dryA}} Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} r_0 \right\} \quad (105)$$

## 16.4 Conclusions

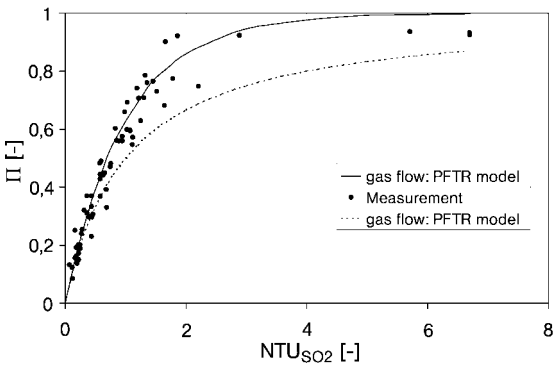
In the present studies, the possibility of realizing absorption processes with reactive conversion of the absorbed gas component in liquid-sprayed fluidized beds is investigated. The goal of this new technology is the production of a free-floating product and a simultaneous high conversion of the absorbed gas component. The main subject of these studies is the experimental investigation of reactive absorption and



**Fig. 16.55.** Comparison of the measured and simulated gas outlet temperatures.



**Fig. 16.56.** Comparison of measured and simulated sulfur dioxide conversions.



**Fig. 16.57.** Comparison of measured and simulated sulfur dioxide conversions in dependence of  $NTU$ .



granulation, as well as the development of a model to calculate conversion, gas outlet temperature and particle size distribution.

A mixture of humid air and sulfur dioxide forms the model gas for these experiments, as in today's world the removal of sulfur dioxide from exhaust gases is an important gas cleaning process. Calcium hydroxide suspension was injected as a reactant, and the experimental investigations have been subdivided into two parts.

In the first part, the influence of process parameters is investigated. Variation of the injection rate of a suspension shows a substantial influence on the obtained conversion of sulfur dioxide. This is attributed to the mass transfer surfaces produced within the fluidized bed, caused by variations in the liquid injection rate. A high mass flux of sprayed suspension leads to larger mass transfer surfaces and thus, with existing calcium hydroxide, to improved conversions of sulfur dioxide. The increase in suspension injection rate is limited by the receptiveness on solvent (water), and thus by the saturation of gas. An opposite mechanism to prevent agglomeration is a uniform liquid injection, with larger or more heavy particles resp. a higher mass transfer surface (a large number of particles).

Investigations into the relationship between calcium and sulfur have shown that the minimum calcium hydroxide supply is determined by the desired conversion. This seems to be fluidized bed-specific, because investigations with spray absorption dryers have demonstrated clear dependence on the stoichiometric ratio. The conversion increases strongly with increasing reactant in the suspension, the reason being the decreased liquid phase mass transport.

If sufficient calcium hydroxide is present in the spraying drop, then the diffusion of sulfur dioxide is small. In liquid-sprayed fluidized beds the drops or films on the particles are under permanent stresses, and particle-particle impacts lead to constant destruction of the film surface. Thus, no converted calcium hydroxide reaches the film surface to perform the reaction for disposal, and consequently a strongly over-stoichiometric process is not necessary.

The results of investigations into changes in gas inlet temperature show that the influence on sulfur dioxide conversion of the driving force for the drying process can be reduced. An increase in gas inlet temperature leads to a higher evaporation and thus to a lower liquid mass, as well as to a decreased mass transfer surface. The conversion of sulfur dioxide is then reduced. The decrease in solubility of sulfur dioxide at high film temperatures caused by high gas temperatures is not important. From an economic viewpoint, a gas at low temperature is preferred because a lesser amount of liquid is required for equal conversion in comparison to high temperatures. This lower mass flows reduce the consumption of water, of pressurized air for atomization, and of pump/fan power.

For fluidized beds, one essential operating parameter is that of gas throughput; this is necessary for fluidization of the bed material, and depends on the diameter and density of the particles and on the density and viscosity of the gas. These studies highlight the fact that sulfur dioxide conversion is decreased at increased gas flow rate, and thus with higher energy input. As a result, a more rapid drying of the liquid contained in the bed occurs with a coupled decrease in the mass transfer surface.

The average particle diameter which is growing during granulation and agglomeration has no effect on the conversion of sulfur dioxide. An increase in particle diameter leads to higher *Re*-numbers, and thus to an enhanced mass transfer of sulfur dioxide. However, the opposite phenomenon is that the increased mass transfer of the evaporation reduces the mass transfer surface. In addition, these experimental studies illustrate that the liquid-sprayed fluidized bed can be used as a reactive absorber.

The second part of these studies is concerned with the experimental feasibility of a desired high conversion with simultaneous granulation of the reaction product and non-converted raw material due to drying of the suspension and accumulation on these particles in both batch and continuous modes of operation. The dust from attrition and overspray can either be deposited onto the particles or used as internal seeds, while the granulated products are free of dust and easily dosable. Cyclic cleaning of the nozzle leads to optimal operation.

In order to validate these experiments, a simplified model was developed which incorporates the partial mechanisms of the micro-processes.

### Symbols and Abbreviations

A	–	activity
A	m	average ion diameter
A	m <sup>2</sup>	surface area
A	–	Debye–Hückel constant
A <sub>Φ</sub>	–	osmotic coefficient
B	–	Debye–Hückel constant
C	mg Nm <sup>-3</sup>	concentration
C <sub>p</sub>	J kg K <sup>-1</sup>	specific heat capacity
$\bar{c}_p$	J mol K <sup>-1</sup>	molar heat capacity
D	m	diameter
D <sub>32</sub>	m	Sauter diameter
D	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	diffusion coefficient
E	–	Euler number [= 2.71828 × 10 <sup>-19</sup> ]
F	–	fugacity
f <sub>α</sub>	–	heat transport ratio
g	m s <sup>-2</sup>	gravity
g	J mol <sup>-1</sup>	molar Gibbs energy
G	J	free enthalpy (Gibbs energy)
h	J mol <sup>-1</sup>	molar enthalpy
H	J	enthalpy
$\dot{H}$	W	enthalpy flux
H	m	height
H	Bar	Henry coefficient
H <sup>m</sup>	bar kg mol <sup>-1</sup>	Henry coefficient related to molality
I	Mol kg <sup>-1</sup>	ionic strength

K	–	equilibrium constant
$k_{\text{growth}}$	–	efficiency of growth
$k_{\text{OS}}$	–	efficiency of overspray
$k_{\text{sep}}$	–	separation efficiency
l	m	length, distance
m	kg	mass
$\bar{m}$	mol kg <sup>-1</sup>	molality
$\dot{m}$	kg s <sup>-1</sup>	mass flux
M	kg mol <sup>-1</sup>	molar mass
n	mol	mol quantity
$\dot{n}$	mol s <sup>-1</sup>	particle flux
N	–	number
$\dot{N}$	1 s <sup>-1</sup>	number flux
p	Bar	partial pressure
P	Bar	pressure
$P_{\text{oy}}$	–	poynting factor
$P_{\text{T}}$	–	impact probability
$P_{\Phi}$	–	impact probability particle-film
$P_{\text{Z}}$	–	destruction probability
$q_0$	1 mm <sup>-1</sup>	number density distribution
$q_3$	kg (kg mm) <sup>-1</sup>	mass density distribution
$\dot{Q}$	W	heat flux
r	m	radius
$\bar{r}_v$	J kmol <sup>-1</sup>	molar evaporation enthalpy
R	J (kg K) <sup>-1</sup>	specific gas constant
$\bar{R}$	J (mol K) <sup>-1</sup>	universal gas constant
$R_{\text{att}}$	kg m <sup>-2</sup> ·s	attrition coefficient
St	s	time
T	K	temperature
v	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	molar volume
V	m <sup>3</sup>	volume
w	m s <sup>-1</sup>	velocity
x	–	mass content in the liquid
$\bar{x}$	–	mole content in the liquid
X	–	conversion
y	–	mass content in the gas
$\bar{y}$	–	mole content in the gas
$\bar{Y}$	–	mole loading
$\bar{\bar{Y}}$	–	average mole loading
z	–	valence
Z	m	height dependent coordinate
$\bar{z}$	–	mole content in the solid

**Greek letters**

$\alpha$	$W (m^2 K)^{-1}$	heat transfer coefficient
$\beta$	$m s^{-1}$	mass transfer coefficient
$\gamma$	–	activity coefficient
$\Delta$	m	thickness
$\Delta \tilde{h}_r$	$J mol^{-1}$	reaction enthalpy
$\varepsilon$	–	relative porosity of the fluidized bed
$\Theta$	–	normalized temperature
$\vartheta$	$^{\circ}C$	temperature
$\kappa$	–	parameter at Debye–Hückel
$\lambda^*$	–	stoichiometric ratio Ca/S
$\mu$	$J mol^{-1}$	chemical potential
$\nu$	–	stoichiometric ratio
$\xi$	$\sqrt{kg/kmol}$	parameter in Pitzer equation (86) [= 14.9]
$\xi$	mol	extent of reaction
$\Pi$	–	absorption factor, conversion
$\rho$	$kg m^{-3}$	density
$\Phi$	–	fugacity coefficient
$\Phi$	–	degree of wetting
$\Omega$	–	normalized mass flux

**Subscripts**

A	air
App	apparatus
Aq	molecular dissolved
Bed	fluidized bed
E	environment
Film	liquid film
G	gas
Out	at outlet
P	particle
Req	reaction equilibrium
S	sulfur
Susp	suspension
Tot	total
Vap	vapor
W	wall

## Superscripts

Aq	molecular dissolved
g, G	gas
Gr	granulate
IddS	ideal diluted solution
iddS*	hypothetic ideal diluted solution
IG	ideal gas
In	at inlet
l, L	liquid
Lcomp	liquid component
M	related to molality
PG	particle-gas
S	solid
S	sink
Sat	saturation
So	source
0	standard point

## References

1. A. A. Adetayo, B. J. Ennis, Unifying approach to modeling granule coalescence mechanisms, *AIChE J.*, **1997**, 43 (4), 927–934.
2. A. A. Adetayo, J. D. Litster, S. E. Pratsinis, et al., Population balance modeling of drum granulation of materials with wide size distribution, *Powder Technol.*, **1995**, 82, 37–49.
3. M. Banks, M. E. Aulton, Fluidised-bed granulation: A chronology, *Drug Dev. Indust. Pharm.*, **1991**, 17 (11), S1437–S1463.
4. H. D. Baehr, Thermodynamik, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1994.
5. R.-D. Becher, Untersuchungen der Agglomeration von Partikeln bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 500, VDI Verlag, Düsseldorf, 1997.
6. W. A. Benesch, 850 C – Theorie und Praxis der Wirbelschichtfeuerung, VDI Berichte, Nr. 1492 (1999), S145–S152.
7. J. Beranek, K. Rose, G. Winterstein, Grundlagen der Wirbelschichttechnik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1975.
8. B. Bertsch-Frank, H. Jakob, Natriumpercarbonat-Wirbelschichtgranulat und Verfahren zu seiner Herstellung, Deutsches Patent 10048514A1, offengelegt am 11. April 2002, Patentinhaber: Degussa AG, 40474 Düsseldorf.
9. R. Blumhofer, Untersuchungen zur Absorption von Stickoxiden in wässrigen Lösungen von Natriumsulfit und Übergangsmetall-Komplexen, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1984.
10. M. Brinkmann, Wechselwirkung von Hydrodynamik, Stofftransport und Chemischer Reaktion im G-L-Strahldüsen-schlaufenreaktor. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 371, VDI Verlag, Düsseldorf, 1994.
11. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten.
12. C. S. Chang, G. T. Rochelle, SO<sub>2</sub> absorption into NaOH and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> aqueous solutions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1985**, 24 (1), 7–11.

13. C. S. Chang, G. T. Rochelle, Mass transfer enhanced by equilibrium reactions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1982**, 21 (4), 379–385.
14. C. S. Chang, G. T. Rochelle, Effect of organic acid additives on SO<sub>2</sub> absorption into CaO/CaCO<sub>3</sub> slurries, *AIChE J.* **1982**, 28 (2), 261–266.
15. C. S. Chang, G. T. Rochelle, SO<sub>2</sub>-absorption into aqueous solutions, *AIChE J.*, **1981**, 27 (2), 292–298.
16. P. V. Danckwerts, Gas absorption with instantaneous reaction, *Chem. Eng. Sci.*, **1968**, 23, 1045–1051.
17. S. R. Dantuluri, W. T. Davis, R. M. Counce, et al., Mathematical model of sulfur dioxide absorption into a calcium hydroxide slurry in a spray dryer, *Separation Sci. Technol.*, **1990**, 25, 1843–1855.
18. D. Eden, Simulation von Rauchgassprühwäschern, VDI Fortschritt-Berichte Reihe 3, Nr. 536, VDI Verlag, Düsseldorf, 1998.
19. B. J. Ennis, A micro-level based characterization of granulation phenomena, *Powder Technol.*, **1991**, 65, 257–272.
20. B. J. Ennis, J. Li, G. Tardos, et al., The influence of viscosity on the strength of an axially strained pendular liquid bridge, *Chem. Eng. Sci.*, **1990**, 45 (10), 3071–3088.
21. E. D. Ermenc, Designing a fluidized adsorber, *Chem. Eng.*, **1961**, 29, S87–S94.
22. M. Fisz, Wahrscheinlichkeitsrechnung und mathematische Statistik, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1978.
23. J. L. Getler, H. L. Shelton, D. A. Furlong, Modelling the spray absorption process for SO<sub>2</sub>-removal, *J. Air Pollution Control Assoc.*, **1979**, 29 (12), 1270–1274.
24. J. Gmehling, B. Kolbe, Thermodynamik, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim-New York-Basel-Cambridge, 1992.
25. V. Gnielinski, Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten, *Chem.-Ing.-Tech.*, **1980**, 52, 228–236.
26. W. D. Gorosko, R. B. Rozenbaum, O. M. Todes, *Neft i Gaz*, **1958**, 1, 125.
27. H. Groenewold, E. Tsotsas, Predicting apparent Sherwood numbers for fluidized beds, Proceedings of the 11th International Drying Symposium (IDS '98), Halkidiki, Greece August 19–22. Vol. A (1998), pp. 192–199.
28. S. Heinrich, J. Blumschein, M. Henneberg, et al., Study of dynamic multi-dimensional temperature and concentration distributions in liquid sprayed fluidized beds, *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, 58, 5135–5160.
29. S. Heinrich, M. Ihlow, M. Henneberg, et al., An optimization model of the operating costs of a fluidized bed-steam drying plant, *Can. J. Chem. Eng.*, **2002**, 80, 326–333.
30. S. Heinrich, Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, VDI-Fortschrittbericht Nr. 675, Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2001.
31. S. Heinrich, J. Blumschein, M. Ihlow, L. Mörl, Unsteady multi-dimensional liquid distribution in fluidized bed spray granulation: numerical solution and optimization aspects, Proceedings, 3rd European Congress of Chemical Engineering ECCE-3, Nuremberg, June 26–28, 2001, *Chem.-Ing.-Tech.*, **2001**, 73 6, S651–S652, Topic 7: Computational.
32. S. Heinrich, L. Mörl, G. Krüger, Modelling and experimental verification of the heat and mass transfer in fluidized bed spray-granulation, Proceedings, 2nd European Congress of Chemical Engineering ECCE-2, Montpellier, October 5–7, 1999, No. 67, vol. 13-1999, Heat, Mass and Momentum Transfer (II), pp. 95–104.
33. S. Heinrich, G. Krüger, L. Mörl, Modelling of the batch treatment of wet granular solids with superheated

- steam in fluidized beds, *Chem. Eng. Proc.*, **1999**, 38 (2), 131–142.
34. S. Heinrich, L. Mörl, Fluidized bed spray granulation-A new model for the description of particle wetting and of temperature and concentration distribution, *Chem. Eng. Proc.*, **1999**, 38 (4-6), 635–663.
  35. S. Heinrich, L. Mörl, Description of the temperature, humidity and concentration distribution in gas-liquid-solid fluidized beds, *Chem. Eng. Technol.*, **1999**, 22 (2), 118–122.
  36. S. Heinrich, L. Mörl, Temperatur- und Konzentrationsverteilung der Wirbelschicht-Sprühgranulation, *Chem.-Ing.-Tech.*, **1998**, 70 (8), S976–S979.
  37. S. Heinrich, L. Mörl, Heat- and mass transfer in liquid-sprayed gas/solid fluidized beds, Proceedings, 11th International Drying Symposium (IDS '98), Halkidiki, Greece, August 19–22, 1998, Vol. A, pp. 414–421.
  38. M. Henneberg, Untersuchung des Flüssigkeitseintrages auf die Temperaturverteilung in Gas/Feststoff-Wirbelschichten, Dissertation Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2004.
  39. M. Henneberg, A. Katzarov, S. Heinrich, et al., Messung und Berechnung von dreidimensionalen Temperatur- und Konzentrationsfeldern in einer großtechnischen flüssigkeitsbedüsten Wirbelschicht WSA DN 1500, Proceedings of the Energy Forum 2002, Varna, Bulgaria, June 14–17, 2002, pp. 154–172.
  40. F. F. Hill, Schwefeldioxidabscheidung aus Rauchgasen mit der Sprühabsorptionstrocknung, VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 535, VDI Verlag, Düsseldorf, 1998.
  41. M. Ihlow, Beitrag zur Absorption in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten, Dissertation Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2003.
  42. M. Ihlow, H. Will, L. Mörl, S. Heinrich, Schwefeldioxidentfernung aus Rauchgasen mittels flüssigkeitsbedüster Gas/Feststoff-Wirbelschichten, *Chemische Technik*, **1999**, 51 5, S276–S282.
  43. S. M. Iveson, J. D. Litster, B. J. Ennis, Fundamental studies of granule consolidation – part 1: Effects of binder content and binder viscosity, *Powder Technol.*, **1996**, 88, 15–20.
  44. Jde: Schwebesichter in der Spanplattenindustrie, *Holz*, **1964**, 11, 27–36.
  45. H. Jakob, W. Heßberger, J. Latisch, et al., Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat, Deutsches Patent 10140838A1, offengelegt am 06. März 2003, Patentinhaber: Degussa AG, 40474 Düsseldorf.
  46. M. Kaltschmitt, H. Hartmann, Energie aus Biomasse Grundlagen, Techniken und Verfahren, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2001.
  47. H. T. Karlsson, J. Klingspor, Tentative modelling of spray-dry scrubbing of SO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. Technol.*, **1987**, 10, 104–112.
  48. W. Kast, H. Klan, Wärmeübergang durch freie Konvektion an umströmten Körpern, VDI-Wärmeatlas, 7. Auflage, 1994, Fa1–Fa7.
  49. B. Korischem, Modellierung der Rauchgaswäsche einer Industriemüllverbrennungsanlage, VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 361, VDI Verlag, Düsseldorf, 1994.
  50. B. Korischem, U. Werner, Rauchgaswäsche bei der Industriemüllverbrennung, *VGB Kraftwerkstechnik*, **1994**, 74 (6), 537–542.
  51. R. Krishnamurthy, R. Taylor, A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes (Part I, II), *AIChE J.*, **1985**, 31 (3), 449–465.
  52. J. Krissmann, Komplexe Phasen- und Reaktionsgleichgewichte bei der nassen Rauchgasreinigung, VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 598, VDI Verlag, Düsseldorf, 1999.
  53. J. Krissmann, M. A. Siddiqi, K. Lucas, Komplexe Phasen- und Reaktionsgleichgewichte bei der nassen Rauchgasreinigung - Einsatz der UV-spektralphotometrie am Beispiel des SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Systems, *Chem. Ing. Tech.*, **1996**, 68 (12), 1598–1602.

54. J. Krissmann, M. A. Siddiqi, K. Lucas, Absorption of sulfur dioxide in dilute aqueous solutions of sulfuric and hydrochloric acid, *Fluid Phase Equilibriums*, **1997**, *141*, S221–S233.
55. J. Krissmann, M. A. Siddiqi, K. Lucas, Thermodynamics of SO<sub>2</sub> absorption in aqueous solutions, *Chem. Eng. Technol.*, **1998**, *21*, 641–644.
56. J. Krissmann, M. A. Siddiqi, K. Lucas, Thermodynamik der SO<sub>2</sub>-Absorption in wässrigen Lösungen, *Chem. Ing. Tech.*, **1997**, *69* (12), 1764–1767.
57. J. Krissmann, M. A. Siddiqi, P. Retters-Gerth, et al., A study of the thermodynamic behaviour of mercury in a wet flue gas cleaning process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*, 3288–3294.
58. W. Lehmann, Zur Auslegung von Gas-Feststoff-Wirbelschichtapparaten speziell in Rinnenform, *Wissenschaftl. Zeitschrift der TH für Chemie Leuna-Merseburg* 11 1969 Heft 4.
59. K. C. Link, E.-U. Schlünder, A new method for the characterization of the wettability of porous solids, *Chem. Eng. Technol.*, **1999**, *19* (5), 432–437.
60. K. Link, Wirbelschichtsprühgranulation: Untersuchungen der Granulatbildung an einer frei schwebenden Einzelpartikel. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 491, VDI Verlag, Düsseldorf, 1997.
61. M. Luckas, Berechnung und Modellierung komplexer Phasen- und Reaktionsgleichgewichte in wässrigen Elektrolytlösungen, *Chem. Ing. Tech.*, **1996**, *68* (4), 390–398.
62. M. Luckas, K. Lucas, Thermodynamik der nassen Rauchgaswäsche fossilbefuerter Kraftwerke, *Chem. Ing. Tech.*, **1994**, *66* (10), 1358–1361.
63. M. Luckas, K. Lucas, H. Roth, Computation of Phase and Chemical Equilibriums in Fluid-Gas/Water Systems, *AIChE J.*, **1994**, *40* (11), 1892–1900.
64. E. Machnow, M. Ihlow, M. Henneberg, et al., Fluidized bed steam drying – modelling and experimental studies, *Chem. Eng. Technol.*, **2001**, *24* (9), 884–889.
65. E. Machnow, Modellierung der diskontinuierlichen Wirbelschicht-trocknung körniger Güter mit überhitztem Wasserdampf und Heißluft. Dissertation, Universität Magdeburg, 2001.
66. H. Martin, Wärmeübergang in Wirbelschichten, VDI-Wärmeatlas, *7. Auflage* 1994, Mf1–Mf8.
67. L. Mörl, Anwendungsmöglichkeiten und Berechnung von Wirbelschichtgranulations-trocknungsanlagen, Dissertation B, TH Magdeburg, 1981.
68. L. Mörl, M. Mittelstraß, J. Sachse, Zum Kugelwachstum bei der Wirbelschicht-trocknung von Suspensionen oder Lösungen, *Chem. Techn.*, **1977**, *29* (10), 540–541.
69. L. Mörl, M. Mittelstraß, J. Sachse, Berechnung der Verteilungsspektren von Feststoffgranulateichen in Wirbelschichtapparaten mit klassierendem Abzug, *Chem. Techn.*, **1978**, *30* (5), 242–245.
70. G. H. Newton, J. Kramlich, R. Payne, Modelling the SO<sub>2</sub>-slurry droplet reaction, *AIChE J.*, **1990**, *36* (12), 1865–1872.
71. G. P. Partridge, W. T. Davis, R. M. Counce, et al., A mechanically based mathematical model of sulfur dioxide absorption into a calcium hydroxide slurry in a spray dryer, *Chem. Eng. Commun.*, **1990**, *96*, 97–112.
72. L. Raible, Untersuchung zur Abscheidung von Stickoxiden und zur Simultanabscheidung von Stickoxiden und Schwefeldioxid in verschiedenen wässrigen Absorbentien unter Einsatz eines Strahldüsenreaktors als Gas/Flüssig-Kontaktapparat. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 88, VDI Verlag, Düsseldorf, 1984.
73. B. Orlich, H.-F. Kruse, W. Rähse, et al., Tensidgranulate und Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten, Deutsches Patent 10160319A1, offengelegt am 26. June 2003, Patentinhaber: Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf.



74. P. A. Ramachandran, M. M. Sharma, Absorption with fast reaction in a slurry containing sparingly soluble fine particles, *Chem. Eng. Sci.*, **1969**, *24*, 1681–1686.
75. J. Rangelova, Abriebsverhalten von Feststoffpartikeln in Wirbelschichten, Dissertation Universität Magdeburg, 2002.
76. P. Reboux, Phenomenes de fluidisation Association de Fluidisation, Paris, 1954.
77. L. Reh, Verbrennung in der Wirbelschicht, *Chem. Ing. Techn.*, **1968**, *40* (11), 509–514.
78. P. N. Rowe, K. T. Claxton, J. B. Lewis, *Transact. Instn. Chem. Engr.*, **1965**, *43*, 14.
79. E. Sada, H. Kumazawa, M. A. Butt, Single gas absorption with reaction in a slurry containing fine particles, *Chem. Eng. Sci.*, **1977**, *32*, 1165–1170.
80. H.-F. Schneider, Untersuchungen zur Nassabscheidung von Schwefeldioxid. Dissertation, Universität Hannover, 1982.
81. M. Schultes, Absorption of sulfur dioxide with sodium hydroxide solution in packet columns, *Chem. Eng. Technol.*, **1998**, *21*, 201–209.
82. M. Schultes, Abgasreinigung, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1996.
83. M. Schultes, Einfluß der Phasengrenzfläche auf die Stoffübertragung in Füllkörperkolonnen, VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 230, VDI Verlag, Düsseldorf, 1990.
84. M. Schütz, Stand der Rauchgasentschwefelungstechnik, *VGB Kraftwerkstechnik* **1997**, *77*, 11.
85. D. Shi, Fluidodynamik und Wärmeübergang in einer zirkulierenden Wirbelschicht, VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 466, VDI Verlag, Düsseldorf, 1997.
86. P. G. Smith, A. W. Nienow, Particle growth mechanisms in fluidised bed granulation – I. the effect of process variables, *Chem. Eng. Sci.*, **1983**, *38* (8), 1223–1231.
87. K. Sundmacher, Reaktionstechnische Grundlagen der elektrochemischen Absorption mit Gasdiffusionsselektroden, VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 564, VDI Verlag, Düsseldorf, 1998.
88. M. Trojosky, L. Mörl, P. Wnukowski, et al., Lufttemperaturmessung in flüssigkeitsbedüsten Gas-Feststoff-Wirbelschichten nichthyroskopischer Partikeln, *Wiss. Z. Techn. Hochsch. Magdeburg*, **1990**, *34* (3), 36–40.
89. M. Trojosky, L. Mörl, Ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Temperatur- und Feuchteverläufe in flüssigkeitsbedüsten Gas-Feststoff-Wirbelschichten, *Chem. Techn.*, **1991**, *43* (4), 141–145.
90. M. Trojosky, Modellierung des Stoff- und Wärmetransportes in flüssigkeitsbedüsten Gas/Feststoff-Wirbelschichten, Dissertation, TU Magdeburg, 1991.
91. R. Turton, G. I. Tardos, B. J. Ennis, Fluidized bed coating and granulation, Fluidisation, Solid Handling and Processing, Chapter 7, (W.C. Yang, Ed.) Noyes Publications, Westwood, New Jersey 1999, pp. 331–434.
92. S. Uchida, C. Y. Wen, Rate of gas absorption into a slurry accompanied by instantaneous reaction, *Chem. Eng. Sci.* **1977**, *32*, 1277–1281.
93. H. Uhlemann, L. Mörl, Wirbelschicht-Sprühgranulation, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2000.
94. R. Vogel, *Silikatechnik*, **1966**, *17*, 173–178.
95. R. Vollheim, Der pneumatische Transport taubförmiger Güter in senkrechten Rohrleitungen in Verbindung mit der Einschleusung durch Wirbelschichten. *Maschinenbautechnik* **1967** Heft 5.
96. J. von Velsen, Stoffübergang mit chemischer Reaktion in einer Rührzelle am Beispiel des Abbaus von Phenol und Cyanid durch Ozon, Dissertation, Universität Dortmund, 1977.
97. Ch. von Zabeltitz, Über die Trennung von Körnern verschiedener Dichte

- in einem Fließbett, *VDI-Z.* **1966**, 108 25, S1226.
98. E. Willing, Moderne Verfahren der Mineralölverarbeitung, *Erdöl und Kohle*, **1957**, 10, S20–S23.
99. F. Winkler, Verfahren zum Herstellen von Wasserglas, Patenschrift DE 437 970 1926.
100. C. Y. Yu, Y. K. Xu, X. Z. Wang, Study of fluidized bed spray granulation, *Drying Technology*, **1999**, 17, 1893–1904.
101. J. Zank, Tropfenabscheidung und Granulatwachstum bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, Shaker Verlag, Aachen 2003.
102. J. Zank, M. Kind, E.-U. Schlünder, Particle growth and droplet deposition in fluidised bed granulation, *Powder Technol.*, **2001**, 120, 76–81.

# FLUIDIZED BED SPRAY GRANULATION: ANALYSIS OF HEAT AND MASS TRANSFERS AND DYNAMIC PARTICLE POPULATIONS

S. Heinrich<sup>\*</sup>, M. Henneberg, M. Peglow, J. Drechsler and L. Mörl

Otto-von-Guericke-University, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany,  
Institute of Process Equipment and Environmental Technology.  
E-mail: stefan.heinrich@vst.uni-magdeburg.de

(Received: October 20, 2004 ; Accepted: November 20, 2004)

**Abstract** - A model was developed taking into consideration the heat and mass transfer processes in liquid-sprayed fluidized beds. Such fluidized beds (FB) are used for granulation, coating and agglomeration. Conclusions are drawn on the relevance of particle dispersion, spraying and drying to temperature and concentrations distributions. In extension, the model was coupled with a population balance model to describe the particle size distribution and the seeds formation for continuous external FBSG (fluidized bed spray granulation) with non-classifying product discharge and a screening and milling unit in the seeds recycle. The effects of seeds formation on the stability of the process is discussed.

**Keywords:** Fluidized bed; Granulation; Population balance.

## INTRODUCTION

The FBSG is a process used for the production of granular high-quality, free-flowing, low-dust and low-attribution solids originating from liquid products, e. g. solutions, suspensions, melts and emulsions. The advantage is the coupling of the wetting, drying, particle enlarging, shaping, homogenisation and separation processes and the the production in a single processing step (Uhlemann and Mörl, 1999). Especially for large production units a continuous operation of the FBSG is desirable. The continuous granulation process presents, unlike to the batch-operation, the advantage to operate the plant under stationary condition at high throughputs. The stationary operation point is reached, provided constant granulate spectrum beside constant mass flows and constant thermal conditions, whereby initially fed granulates have to be removed at all.

Sometimes this unsteady phase lasting up to a few hours.

The aim of the following examinations is to study the stability behaviour of the FB by using of a one-dimensional population balance which is coupled with the heat and mass transfers in such liquid sprayed gas-solid fluidized beds to calculate the time dependent particle size distributions of the fluidized bed and of the product particles and the temperature and humidity progressions. Depending on the seeds formation mechanisms – overspray (non deposited dried drops), attrition, separation – a narrow or wide particle size distribution is obtained. Additionally, this work also introduces a mathematical model for the spatial temperature and humidity distributions, which are evaluated by measurements of the stationary spatial air temperatures at a semi-industrial fluidized bed pilot plant of the institute.

---

\*To whom correspondence should be addressed

## MODELLING OF THE HEAT AND MASS TRANSFER

The heat and mass transfer is modelled as continuum, using a balance of the mass and the energy of the air, of the particles and of the liquid in the fluidized bed. A set of coupled partial differential equations for the time-dependent temperatures of particles and of liquid film, for the time and height dependent air humidity and air temperature as well as for the time-dependent wetting efficiency of the particles results with the following assumptions:

### Assumptions

- Ideal plug-flow of the fluidization gas (PFTR model).
- Solid mixing is described by axial and radial dispersion coefficients (Kawase and Moo-Young, 1987).
- The fluidization of the fluidized bed is homogeneous, i.e. the porosity of the bed is constant.
- The liquid on the particles forms a coherent film of constant thickness  $\Delta f$ , which is independent of the particle diameter.
- Only the first period of drying is observed, i.e. the solid particles are non-hygroscopic and absorb no moisture.
- The *wetting efficiency*  $\phi$  characterizes the ratio of wetted particle surface to total particle surface:

$$\phi = \frac{A_{P,wetted}}{A_{P,wetted} + A_{P,unwetted}} = \frac{\rho_L}{\rho_{L,max}} \quad (1)$$

- An adiabatic saturation of air with steam in the fluidized bed may be assumed. The water mass flow  $\dot{m}_{L,Ev}$  that evaporates at the interface between humid air and water depends on the present steam pressure  $p_{St}$  and on the saturated steam pressure  $p_{St,\infty}$ :

$$\dot{m}_{L,Ev} = \beta A_p \frac{p M_{St}}{RT} \ln \frac{p - p_{St}}{p - p_{St,\infty}} \approx$$

$$\approx \beta A_p \frac{p M_A}{RT} (Y_\infty - Y_A) = \beta \rho_A A_p (Y_\infty - Y_A) \quad (2)$$

- The wetted surface, related to the volume element, is  $A_p^* (1 - \varepsilon) \phi$ , and so  $\dot{m}_{L,Ev} = \beta \rho_A A_p^* (1 - \varepsilon) \phi (Y_\infty - Y_A)$  which holds for the evaporated mass flow per volume unit (with  $\beta^* = \beta \rho_A$ ).

- The heat flows between air and dry particle and between air and liquid film as well as between particle and liquid film are analogous ( $\alpha_{AP} = \alpha_{AF} = \alpha_{PF} = \alpha$ ) and calculated after Gnielinski (1980).

### Balancing of the Components

#### (a) Mass Balance of the Air

The water loading of the air increases due to the evaporation flow of the liquid film on the particles into the air as a function of the mass transfer

$$\frac{\partial(\dot{m}_L)}{\partial t} = \dot{m}_A^* Y_A dA - \dot{m}_A^* (Y_A + dY_A) dA + \beta \rho_A A_p^* (1 - \varepsilon) \phi (Y_\infty - Y_A) dV \quad (3)$$

The water loading  $d\dot{m}_L$  in the volume element  $dV$  can be expressed using the dry air mass, the air humidity  $Y_A$  and the air density  $\rho_A$  as

$$d\dot{m}_L = Y_A d\dot{m}_A = Y_A \rho_A dV \quad (4)$$

Using Eq. (4) in Eq. (3) results to

$$\frac{\partial(\rho_A Y_A dV)}{\partial t} = -\dot{m}_A^* dY_A dA + \beta \rho_A A_p^* (1 - \varepsilon) \phi (Y_\infty - Y_A) dV \quad (5)$$

The air density  $\rho_A$  and  $dV$  are independent on time. With  $dV = dA dz$  follows the time and height-dependent air humidity

$$\frac{\partial Y_A}{\partial t} = \frac{1}{\rho_A} \left[ -\dot{m}_A^* \frac{\partial Y_A}{\partial z} + \beta \rho_A A_p^* (1 - \varepsilon) \phi (Y_\infty - Y_A) \right] \quad (6)$$

#### (b) Energy Balance of the Air

A heat flow between the unwetted part of the solid particles and the air and between the liquid film and the air occurs. Additionally, the enthalpy flow of the evaporated water from the liquid film increases the air energy. This enthalpy flow consists of the mass flow of the evaporated water, the evaporation enthalpy and the enthalpy of the steam in the air. The balancing of the enthalpy of the volume element  $dV = dA dz$  results in

$$\frac{\partial(dH_A)}{\partial t} = -\dot{m}_A^* (c_A + c_{St} Y_A) d\vartheta_A dA - \dot{m}_A^* (c_{St} \vartheta_A + \Delta h_{v,0}) dY_A dA \quad (7)$$

$$+ \dot{m}_{LV,Ev} (c_{St} \vartheta_A + \Delta h_{v,0}) dV + \alpha A_P^* (1-\varepsilon) [(1-\varphi)(\vartheta_P - \vartheta_A) + \varphi(\vartheta_\infty - \vartheta_A)] dV .$$

From the mass balance of the air results

$$\dot{m}_{LV,Ev} = \rho_A \frac{\partial Y_A}{\partial t} + \dot{m}_A^* \frac{\partial Y_A}{\partial z} \quad (8)$$

The enthalpy of the air in the volume element

$$dH_A = \rho_A [c_A \vartheta_A + Y_A (c_{St} \vartheta_A + \Delta h_{v,0})] dV \quad (9)$$

depends on the time, since air humidity and air temperature are time-dependent.

The dry air mass is constant, since a change of the density as a result of an increase or decrease of the temperature is equalized by a higher outflow or inflow of dry air. If the temporal change of the air enthalpy is broken down into the differential quotients of the time dependent quantities,

$$\frac{\partial(dH_A)}{\partial t} = \rho_A (c_A + c_{St} Y_A) \frac{\partial \vartheta_A}{\partial t} dV + \rho_A (c_{St} \vartheta_A + \Delta h_{v,0}) \frac{\partial Y_A}{\partial t} dV \quad (10)$$

the time and height-dependent air temperature results:

$$\frac{\partial \vartheta_A}{\partial t} = -\frac{\dot{m}_A^*}{\rho_A} \frac{\partial \vartheta_A}{\partial z} + \frac{\alpha A_P^* (1-\varepsilon)}{\rho_A (c_A + c_{St} Y_A)} [(1-\varphi)(\vartheta_P - \vartheta_A) + \varphi(\vartheta_\infty - \vartheta_A)] \quad (11)$$

### (c) Mass Balance of the Liquid

Assuming the particles are 100 % wetted, the maximum liquid concentration per volume element is calculable with the effective particle surface  $A_P^* (1-\varepsilon)$ , the liquid film thickness  $\Delta f$  and the density of the liquid with  $\rho_L = \rho_W$ :

$$\rho_{L,max} = \frac{m_{L,max}}{V_{bed}} = A_P^* (1-\varepsilon) \Delta f \rho_L \quad (12)$$

The actual liquid mass per volume element results by multiplication with the wetting efficiency

$$\rho_L = \varphi \rho_{L,max} \quad (13)$$

The liquid loading of a volume element depends on the spatial mixing (dispersion) of the solid, on the evaporation flow and on the injected water flow per volume element

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 \rho_L}{\partial z^2} + D_R \frac{1}{r} \frac{\partial \rho_L}{\partial r} + D_R \frac{\partial^2 \rho_L}{\partial r^2} + D_\phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \rho_L}{\partial \phi^2} + \beta A_P^* (1-\varepsilon) \varphi (Y_\infty - Y_A) + \dot{m}_{LV} \quad (14)$$

With the assumption of the horizontal and vertical particle dispersion the differential equation for the wetting efficiency is obtained:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + D_R \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + D_R \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{\beta A_P^* (1-\varepsilon)}{\rho_{L,max}} \varphi (Y_\infty - Y_A) + \frac{\dot{m}_{LV}}{\rho_{L,max}} \quad (15)$$

### (d) Energy Balance of the Liquid

Heat is transported on the interfaces air-liquid film and particle-liquid film and described by the volume-based heat flows

$$\dot{q}_{V,AL} = A_P^* (1-\varepsilon) \varphi \alpha_{AL} (\vartheta_A - \vartheta_\infty) \quad (16)$$

$$\dot{q}_{V,PL} = A_P^* (1-\varepsilon) \varphi \alpha_{PL} (\vartheta_P - \vartheta_\infty) \quad (17)$$

A correction factor is introduced, which specifies the ratio of the heat transfer coefficients between particle-liquid film and fluidized bed

$$f_\alpha = \alpha_{PL} / \alpha \quad (18)$$

The evaporated liquid flow at the interface transports the enthalpy flow  $\beta^* A_P^* (1-\varepsilon) \varphi (Y_A - Y_\infty) (c_{St} \vartheta_A + \Delta h_{v,0})$ .

The axial and radial particle dispersion, the heat flows between air and liquid film as well as between particle and liquid film, the enthalpy loss due to evaporation and the enthalpy flow of the injected liquid influence the enthalpy of the liquid film:

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_L}{\partial t} = & D_Z \frac{\partial^2 h_L}{\partial z^2} + D_R \frac{1}{r} \frac{\partial h_L}{\partial r} + D_R \frac{\partial^2 h_L}{\partial r^2} + \alpha A_P^* (1-\varepsilon) [\varphi(\vartheta_A - \vartheta_\infty) + f_\alpha \varphi(\vartheta_P - \vartheta_\infty)] \\ & + \beta^* A_P^* (1-\varepsilon) \varphi(Y_A - Y_\infty) (\Delta h_{v,0} + c_{St} \vartheta_A) + c_L \dot{m}_{LV} \vartheta_{L,in} \end{aligned} \quad (19)$$

which is with  $h_L = \varphi \rho_{L,max} c_L \vartheta_\infty$  proportional to the liquid film temperature

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_L}{\partial t} = \frac{\partial \vartheta_\infty}{\partial t} = \frac{1}{\varphi} \left\{ D_Z \frac{\partial^2 (\varphi \vartheta_\infty)}{\partial z^2} + D_R \frac{1}{r} \frac{\partial (\varphi \vartheta_\infty)}{\partial r} + D_R \frac{\partial^2 (\varphi \vartheta_\infty)}{\partial r^2} \right\} + \frac{\alpha A_P^* (1-\varepsilon)}{c_L \rho_{L,max}} [(\vartheta_A - \vartheta_\infty) + (\vartheta_P - \vartheta_\infty)] \\ + \frac{\beta^* A_P^* (1-\varepsilon)}{c_L \rho_{L,max}} (Y_A - Y_\infty) (\Delta h_{v,0} + c_{St} \vartheta_A) + \frac{\dot{m}_{LV}}{\varphi \rho_{L,max}} \vartheta_{L,in} - \vartheta_\infty \frac{\partial \varphi}{\partial t} . \end{aligned} \quad (20)$$

### (e) Energy Balance of the Solid

The temporal change of the enthalpy of the solid

$$\frac{\partial h_P}{\partial t} = \rho_S c_S \frac{\partial \vartheta_P}{\partial t} \quad (21)$$

is determined by the particle dispersion and the heat transfers particle–air and particle–film. With the assumption of the homogeneous fluidization,  $\rho_S = (1-\varepsilon)\rho_P$  is local and time-independent and can be formulated before the differentials to calculate the particle temperature

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_P}{\partial t} = & D_Z \frac{\partial^2 \vartheta_P}{\partial z^2} + D_R \frac{1}{r} \frac{\partial \vartheta_P}{\partial r} + \\ & + D_R \frac{\partial^2 \vartheta_P}{\partial r^2} + \frac{\alpha A_P^* (1-\varepsilon)}{c_S \rho_S} \\ & [(1-\varphi)(\vartheta_A - \vartheta_P) - \varphi(\vartheta_P - \vartheta_\infty)] \end{aligned} \quad (22)$$

### Modelling of the Liquid Separation

The temperature and humidity distribution in the FB is determined by the spatial distribution of the sprayed liquid and the liquid evaporation. The spraying area is limited by the spraying angle and the penetration depth of the nozzle. The spraying angle depends on the nozzle being used, while the penetration depth is determined by the intensity of the liquid drop deposition on the particles. The intensity of the drop deposition is described by a degree of net deposition (Heinrich and Mörl, 1999; Heinrich et al., 2003b).

### POPULATION BALANCE MODELLING

Fluidized bed spray granulation is a size enlargement process. For the granulation a technique called layering is used, that adds small fractions of solids at the time to the surface of a particle called seed. In fluidized bed spray granulation the solids added are in liquid state as they are sprayed into the granulation chamber. If a droplet of this liquid hits a particle of the fluidized bed material before it returns into solid state, it spreads on the surface of the particle and returns into solid state here (e.g. by evaporation of the solvent), leaving a new thin shell of solid material. Because of the stochastic nature of the particle movement, it can be assumed that, statistically speaking, every given fraction of the cumulative surface of the bed material receives the fraction of the liquid sprayed in, that correlates with it's percentage. Counteracting the granulation, the process of attrition is constantly reducing the size of the particles, by abrading small fractions of solids from the surface of the particles.

A formulation for the size enlargement model is used that is based on a combination of the work of (Mörl, 1977 and Mörl, 1981), providing a surface proportional kinetics for the pure granulation process and the work of (Rangelova et al., 2004) giving a surface proportional kinetics for the attrition process ( $K_{att}$ ). Mörl's model assumes that the solids deposition rate for a given particle in the bed material only depends on the suspension spray rate, the solids fraction of the suspension and the surface fraction of this particle, related to the cumulative particle surface of the granules in the fluidized bed (bed material surface). In this model a small particle gets less solids per unit time than a large one, but the

growth rate, i.e. the change of diameter over time, is equal for all the particles. Additional assumptions are:

### Assumptions

- Ideal plug flow of the fluidization gas (PFTR model),
- Total backmixing of the particles (CSTR model),
- the fluidization of the fluidized bed is homogeneous, i.e. the porosity of the bed is constant,
- the liquid load of the fluidizing material is independent of the location (uniform distribution),
- all particles are spheres,
- Hold-up material and the sprayed solid with the suspension have same densities,
- agglomeration and breakage processes are not considered,
- residence time of the discharged, elutriated and re-fed particle streams is negligibly small.

### Balancing

Processes changing the state are modeled in terms of a particle population balance (PB), based on the work of (Randolf and Larson, 1988), that was simplified for the purpose of pure granulation, as earlier published (Heinrich et al., 2002 and 2003a), leading to Eq. 1:

$$\frac{\partial(N_{P,tot}q_0)}{\partial t} = -\frac{\partial(N_{P,tot}q_0G)}{\partial d_P} + \dot{N}_P^{in}q_0^{in} - \dot{N}_P^{out}q_0^{out} \quad (23)$$

The original model, though, does not take into account that in real life pure granulation is quite rare. A nearly unavoidable stream of very small particles is created by processes like attrition and overspraying (the fraction of droplets of the suspension  $K_{OS}$  that dry before they hit a particle). Since they are so small, a fraction of these particles is bound to the wet surface of bed materials particles right away ( $K_{growth}$ ). Even so this is in principle a kind of agglomeration, since the size difference of the particles is so big, the effect on the seed particles is not different as for the drying of a droplet that hits, so it can be modeled as an addition to the granulation. The rest of these small particles is ejected with the leaving fluidization gas. Usually this gas is cleaned by some kind of separation device (e.g. cyclone, filter, etc.). If a fraction of the dust  $K_{sep}$  is recycled into the granulator, it again gets the chance to contribute to the granulation. The extended model implemented takes these effects into account, to formulate an expression for the rate of change in the cumulative mass of the bed material:

$$\frac{\partial m_P}{\partial t} = \frac{A_P}{A_{P,tot}} \dot{m}_e \quad (24)$$

$$\dot{m}_e = \dot{m}_{susp}(1-x_w) \left[ 1 - K_{OS}(1 - K_{growth}K_{sep}) \right] + K_{att}A_{P,tot} \left[ K_{growth}K_{sep} - 1 \right] \quad (25)$$

Fig. 1 provides a scheme for the mass balance of a granulator, used to derived Eq. (25) for  $\dot{m}_e$ .

By replacing the mass of the particles by the density and the diameter, the growth rate  $G$  can be obtained:

$$G = \frac{\partial d_P}{\partial t} = \frac{2\dot{m}_e}{\rho_P A_{P,tot}} \quad (26)$$

For coupling the particle system model and the heat and mass transfer model, a characteristic scalar value for the average size of the particles is needed. In the implementation the Sauter-diameter  $d_{32}$  is used:

$$d_{32} = d_P = \frac{6m_{P,tot}}{\rho_P A_{P,tot}} \quad (27)$$

Considering ideal particle mixing, each particle will be non-classified discharged with the same probability at external classification. With the assumption of constant bed mass the particle stream to discharge is calculable (Heinrich et al., 2002). During the subsequent screening, the discharged particle stream is divided into oversize, product and undersize. To describe the classification efficiency of the screen a cumulative curve function  $T$  analogous to a normal distribution with an average diameter  $d_{screen}$  for the mesh size and a standard deviation  $\sigma_{screen}$  is applied.  $T$  denotes the probability that a particle remains on the screen, and consequently  $(1 - T)$  specifies the probability of the particle passing through the screen. If two consecutive screens are used, having the classification probabilities  $T_1$  and  $T_2$ , three particle streams are generated. The first particle stream, passes through both screens and is returned unaltered into the fluidized bed. The product stream contains the particles that have passed the first screen, but have been held back by the second screen. The third stream, the screen oversize, consists those particles which could not pass the first screen. These particles are milled and subsequently fed into the granulator with the screen undersize stream (Heinrich et al., 2002).

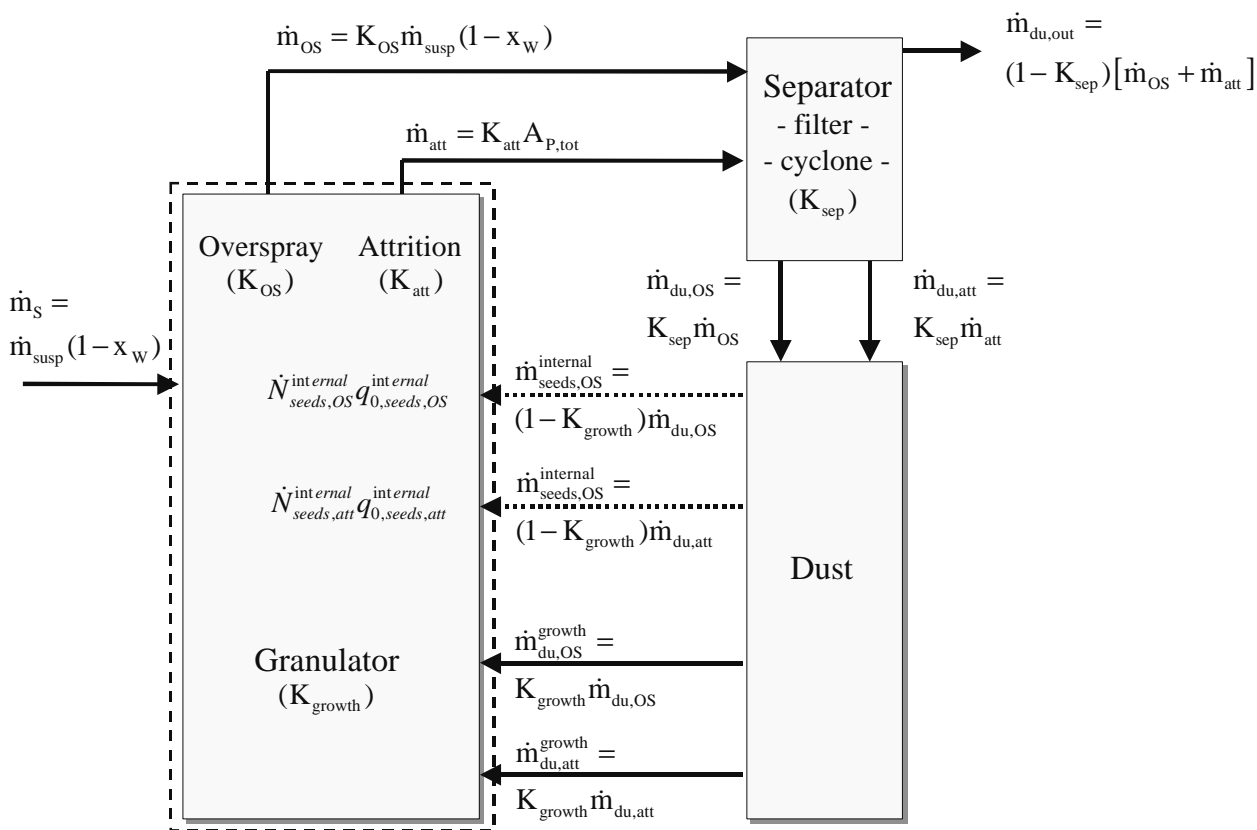


Figure 1: Balance scheme around the granulator.

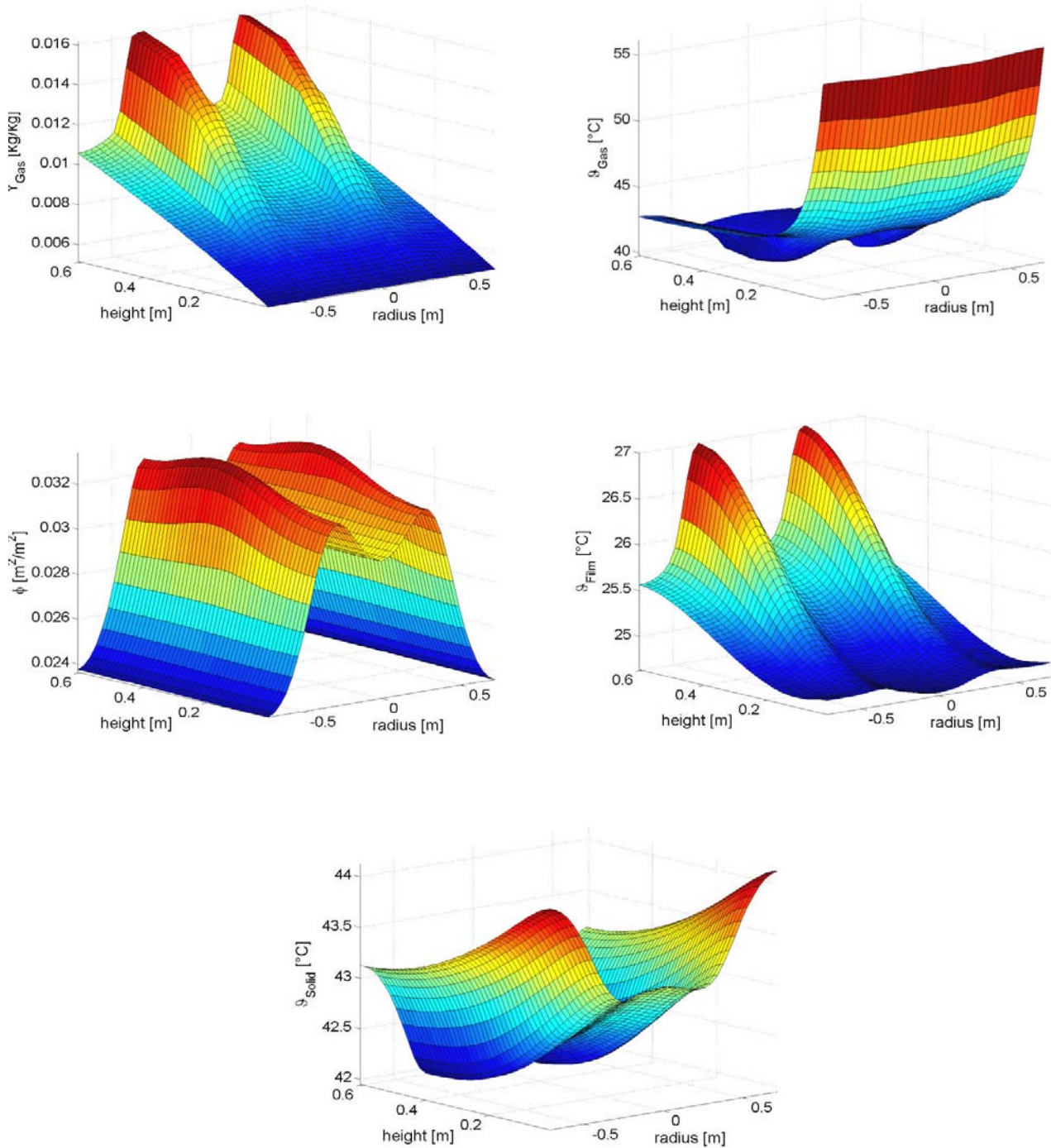
RESULTS AND DISCUSSION

Temperature and Humidity Distributions

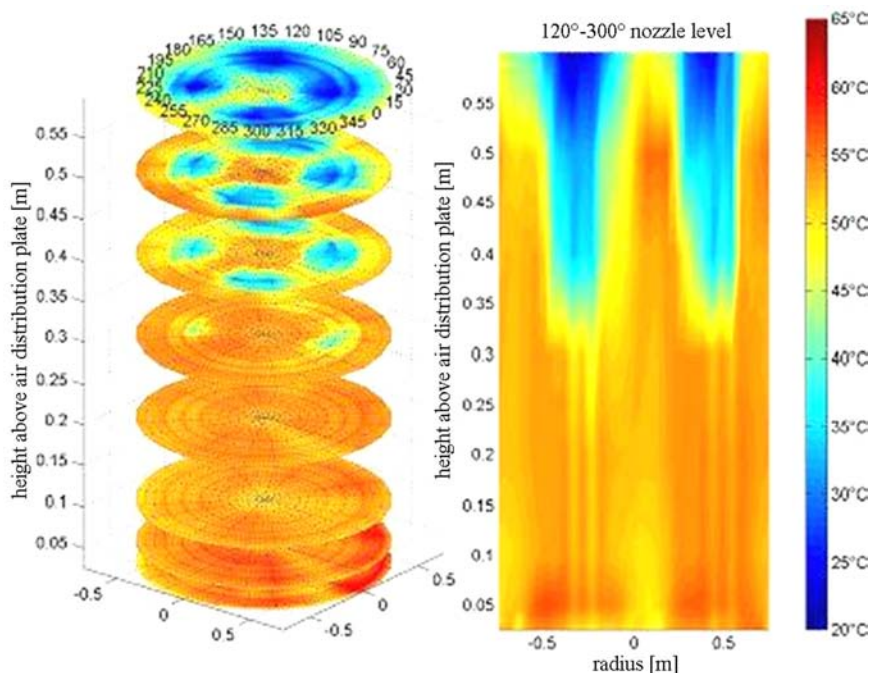
For the spatial steady-state presentation of the balance variables, a top-down water spraying process into a FB of plastic particles ( $d_{p,32} = 3.2 \text{ mm}$ ,  $m_{bed} = 370 \text{ kg}$ ) was simulated (Figure 2). Two single-fluid full cone spray nozzle (spraying angle =  $60^\circ$ ) is positioned in the in the height of the FB (diameter: 1.5 m, height: 0.6 m). The air humidity increases almost linearly in the axial direction with the distance from the distributor plate. The air temperature decreases strongly directly over the distributor plate, reaches already in the FB the outlet temperature, and remains throughout the FB area almost constant. In other words, an average constant bed temperature may be assumed. The particle temperature, which is not shown in the figure, decreases slower than the air temperature due to the particles' heat capacity, and during stationary

operation lies somewhat under the air temperature in the FB area. The particles withdraw energy from the air in the lower FB zone, while in the upper zone energy is transferred from the particles to the air. The particle temperature is locus-independent, due to the high air-particle and air-liquid film heat transfer, as well as due to the high axial particle-, and therefore also liquid mixing. The maximum and minimum values are only a hundredth degree Kelvin apart. The wetting efficiency is maximal near the nozzle, while the liquid film temperature, approximating the air saturation temperature in the middle, is at this position minimum. This is due to the fact that the water is sprayed with a temperature of  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , and so the liquid film temperature sinks where energy is absorbed from the particles, and increases where the energy is emitted. Evaporation takes place primarily near the nozzle. During stationary operation the liquid is distributed evenly in the bed, and the evaporation flow sinks with the air humidity on the axial direction.





**Figure 2:** Calculated stationary spatial temperature and humidity distributions in a water sprayed fluidized bed ( $\dot{m}_A = 7 \text{ kg/s}$ ,  $Y_{A,\text{in}} = 0.005 \text{ kg/kg}$ ,  $\dot{m}_{\text{water}} = 0.005 \text{ kg/s}$ ,  $\vartheta_A = 60 \text{ °C}$ ,  $D_Z = 0.1 \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_R = 0.1 \text{ m}^2/\text{s}$ )



**Figure 3:** Measured stationary spatial air temperature distributions of a water sprayed FB of plastic spheres ( $\dot{m}_A = 25000 \text{ kg/h}$ ,  $\vartheta_A = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

A number of stationary spatial air temperature distributions were measured with a special probe (14 PTFE isolated NiCr-Ni thermocouples for protection of heat conduction, wetting and particle contact) in a water-sprayed industrial-scale plant (total height: 10 m, diameter: 1.5 m, cross section area = 1.77 m<sup>2</sup>). The water was atomized by four single-fluid full cone spray nozzles ( $\dot{m}_L = 4 \times 45 \text{ kg/h}$ ) into a monodisperse FB of plastic spheres ( $d_{32,\text{bed}} = 3.3 \text{ mm}$ ,  $\rho_P = 1380 \text{ kg/m}^3$ ,  $m_{\text{bed}} = 370 \text{ kg}$ ). The plant was operated discontinuously. The chamber walls were isolated with mineral wool to approximate adiabatic conditions. The height was adjusted in 50 resp. 100 mm steps, starting directly 0 mm over the distribution plate up to the nozzle height at 600 mm. The radial measurement succeeded in 15° steps. Figure 3 illustrate measured spatial air temperature distributions in the FB. The left side of the diagram shows the whole bed in horizontal layers, while the right side shows a vertical cross-section through the FB at a nozzle level 120°/300°.

The air temperature gradients shows an inhomogeneous particle and liquid distribution. The nozzles' shapes can easily be recognized. Three characteristic zones form are formed: A *heat transfer* right over the distributor plate; the heated particles reach the upper zones, where they dispose their stored heat for the evaporation process; an *average constant air temperature* forms the largest part of the FB, due to the high heat and mass transfer. At the upper sprayed part of the FB a *mass transfer* zone is formed, from which cold particles are transported to the lower part of the FB and absorb heat. These

results reconfirm statements of Smith and Nienow (1982), of Maronga and Wnukowski (1997) and Trojosky (1991).

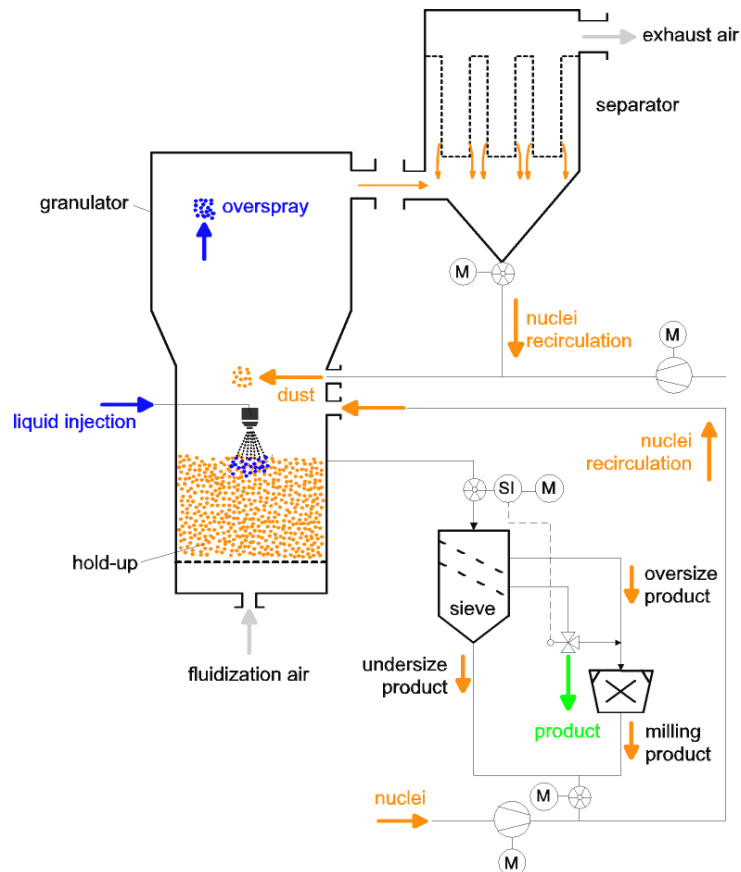
### Particle Size Distributions

In Figure 4, the scheme of the continuous granulation process with external separation and recycle is shown with the parameters of the simulations. A cylindrical fluidized bed apparatus with a diameter of 0.4 m was selected. As process parameters, the hold-up mass was set to 20 kg ( $\rho_P = 1500 \text{ kg/m}^3$ ,  $c_S = 790 \text{ J/(kg K)}$ ,  $\lambda_S = 1.1 \text{ W/(m K)}$ ) and the suspension injection rate was 50 kg/h with  $\vartheta_{L,\text{in}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $x_S = 30 \text{ mass-\%}$ . The operation velocity is set 15 times higher as the minimal fluidization velocity ( $\vartheta_{A,\text{in}} = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Y_{A,\text{in}} = 0.01 \text{ kg/kg}$ ).

The efficiency of the granulation by layering is described by  $K_{\text{growth}}$ . In the simulations a  $K_{\text{growth}}$  of 95 % is assumed, which means that 95 % of the re-fed fines by attrition and overspray are deposited on the particles as dust inclusion for layered growth while 10 % of the re-fed fines forms new internal seeds. In practice, a better dust inclusion and an enhanced growth (increase of  $K_{\text{growth}}$ ) can be achieved if the entrance of the recycled fines is near wet zones (e.g. in the nozzle region). Furthermore, we assume that 5 % of the injected solid mass forms dust from non-deposited and elutriated liquid drops ( $K_{\text{OS}} = 5 \text{ \%}$ ), while the particle stress leads to a surface related attrition coefficient of  $K_{\text{att}} = 0.005 \text{ kg/(m}^2\text{h)}$ . The efficiency of the separator is 95 %.

In simulation 1 a granulation process is investigated in which the fraction of the sieve oversize is milled into a coarse diameter range ( $d_m = 0.75$  mm). Number density distributions  $q_0$  with assumed Gaussian normal distribution, an average

diameter of  $d$  and a standard deviation of  $\sigma$ , are used to input the distribution parameters of hold-up, of overspray, of dust (seeds by attrition), of screen oversize product, of screen undersize product and of milling product. The parameters are given in Table 1.



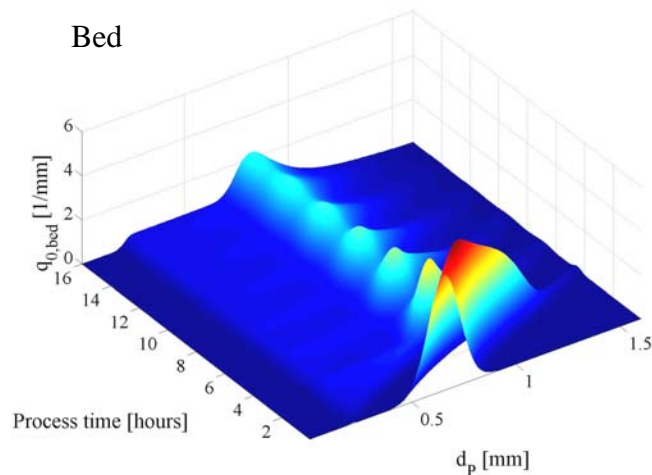
**Figure 4:** Flow sheet for the continuous process with external separation.

**Table 1:** Parameters of the particle size distributions of the simulations.

Hold-up		
$d_{bed,0}$	0.65	mm
$\sigma_{bed,0}$	0.077	mm
Overspray		
$d_{OS}$	0.21	mm
$\sigma_{OS}$	0.023	mm
Dust		
$d_{du}$	0.5	mm
$\sigma_{du}$	0.08	mm
Mill		
$d_m$	0.75 (Sim 1)	mm
	0.6 (Sim 2)	mm
$\sigma_m$	0.05	mm
Screen (oversize)		
$d_{screen,o}$	1.2	mm
$\sigma_{screen,o}$	0.06	mm
Screen (undersize)		
$d_{screen,u}$	0.8	mm
$\sigma_{screen,u}$	0.06	mm

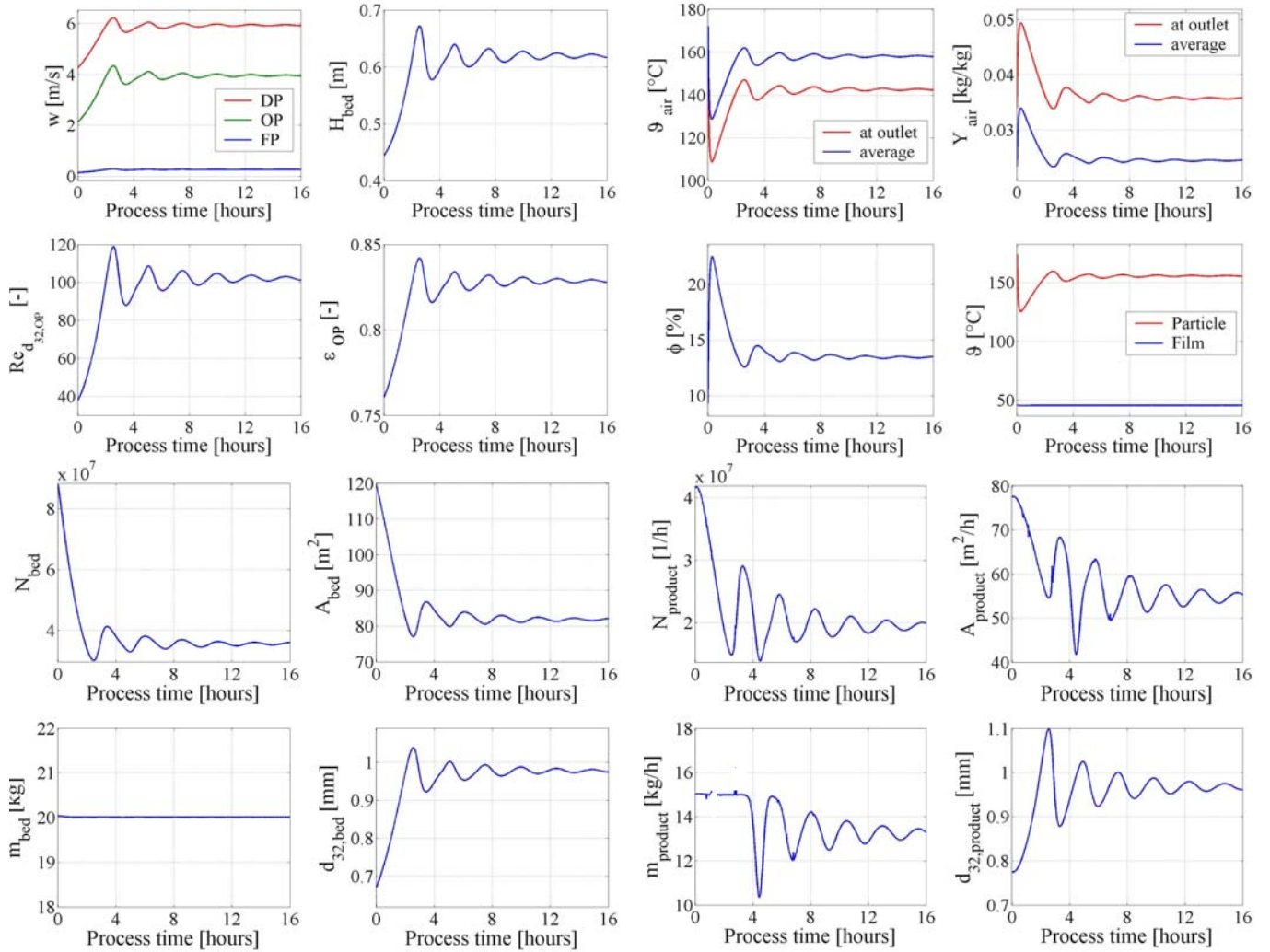
A coarser milling reduces the number of seeds particles, increases the mass-related surface and promotes the particle growth. As recognizable in Figure 5 and 6, the fluctuations decrease and the process is in a steady state after 16 hours. The central condition is the continuous screen oversize flux and the constant non-classifying discharge, which leads to a constant bed mass. The pneumatic parameters illustrate a steady-state Reynolds number around 100 and a suitable bed height of 0.62 m with high bed porosities, whereby the operation point is between the fluidization point and the discharge point. As is recognizable, the bed mass is constant during the entire start-up and the number of particles in the bed, the particle surface in the bed and the heat and mass transfer parameter are constant after 16 hours. The wetting efficiency of 13 % is ideal for layering granulation. The Sauter diameter of the particles in the bed and final product are almost the same with 0.98 mm. The particle size distribution indicates a bimodal distribution caused by the re-feeding of fine seeds in contrast to the hold-up material. The steady-state concerning population balances is obtained, when all particles originating from hold-up material are removed.

In Simulation 2 the degree of milling is increased ( $d_{\text{mill}} = 0.4 \text{ mm}$ ). The hold-up in the apparatus is sprayed with a constant solid suspension rate. With the assumption of the uniform wetting of the particles a surface proportional growth occurs for the first period of 2 hours. Then, a large number of fine-milled particles with a large specific surface is re-fed into the bed as internal seeds. As a result a slowing down of the growth process is noticeable. That means, as a result of the fine milling the screen oversize mass flow completely disappears at some time intervals. The constant production or re-fed of seeds is the central condition for a stable continuous fluidized bed. The process has no internal damping (Figure 7 and Figure 8). With increased process time the amplitudes of the oscillations increase and the process runs unstable due to the fine milling of the screen oversize particles. By the constant discharge of particles and the following external separation, all granulates which correspond to the fraction of the sieve oversize are sieved out. The entire particle spectrum of the particles in bed is below the sieve oversize fraction, which is tantamount to a standstill of the feeding-in of seeds. Avoiding this state, a constant flux of oversize granules has to be achieved by a large growth rate.

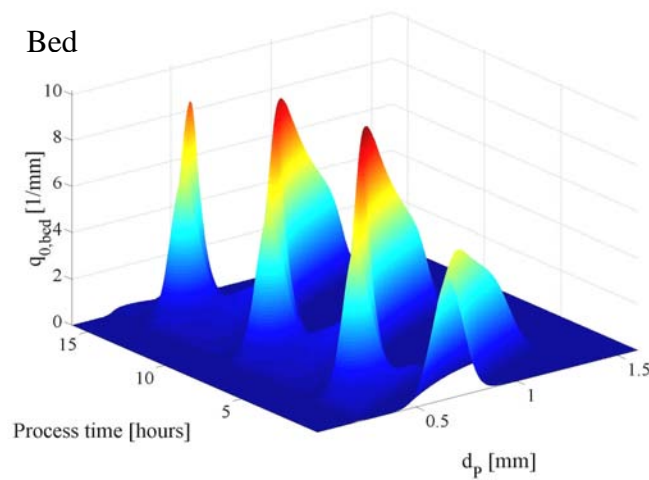


**Figure 5:** Calculated number density distribution in the fluidized bed of a continuous granulation process with stable behaviour (Sim. 1).

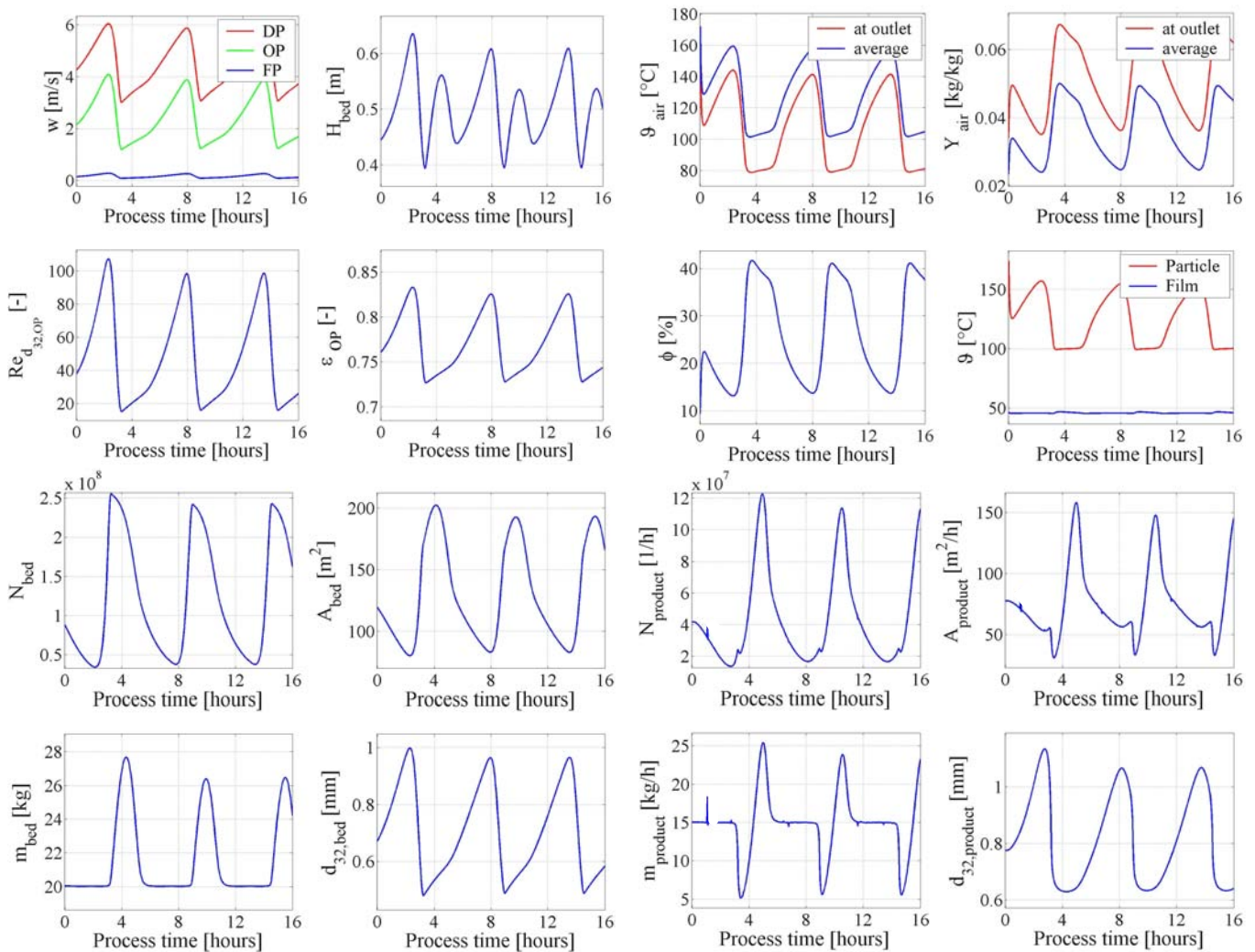




**Figure 6:** Calculated parameters of a continuous granulation process with stable behaviour (Sim. 1).



**Figure 7:** Calculated number density distribution in the fluidized bed of a continuous granulation process with unstable behaviour (Sim. 2).



**Figure 8:** Calculated parameters of a continuous granulation process with unstable behaviour (Sim. 2).

## CONCLUSIONS

The presented heat and mass transfer model for a liquid sprayed gas/solid FB allows the calculation of wetting, deposition and drying of the sprayed-in drops onto FB particles. The heat- and mass transfer model provides perceptions over spatial temperature- and concentration fields. Simulation results and experiments determined that a narrow area right above the distributor plate exists, which may be defined as the heat transfer zone. There the air temperature decreases strongly (after few particle layers) due to energy absorbed by colder particles. As a result of the dispersion, these particles reach the FB surface, where their energy is transferred back to the air at the spraying area. The liquid on the particles evaporates through its contact with the air and so the air humidity rises. The spraying zone can

therefore be defined as a mass transfer zone and is characterized by high wetting efficiency. An average constant bed temperature is between both zones. The model was coupled with a population balance model for the calculation of the time-dependent particle size distribution in the FB -or in the product mass flow during continuous operation with external separation and milling - taking into account attrition, dust formation, self-nucleation and product discharge.

## NOMENCLATURE

A	surface area, with $A^* = A/V$	$m^2$
c	specific heat capacity	$J/(kg K)$
d	diameter	m
D	dispersion coefficient	$m^2/s$

$\Delta f$	liquid film thickness	m
G	growth rate	m/s
$\Delta h_v$	specific heat of evaporation	J/kg
H	height	m
K	coefficient	(-)
m	mass	kg
$\dot{m}$	mass flow	kg/s
$\dot{m}^*$	mass flow per area	kg/(m <sup>2</sup> s)
M	molar mass	kg/mol
N	particle number	(-)
$\dot{N}$	particle flux	1/s
p	pressure	Pa
R	universal gas constant	J/(mol K)
Re	Reynolds number	(-)
t	time	s
T	temperature	K
V	volume	m <sup>3</sup>
w	velocity	m/s
Y	gas moisture content (dry basis)	kg/kg
z	length coordinate	m

### Subscripts

A	air	(-)
att	attrition	(-)
bed	fluidized bed	(-)
e	effective	(-)
Ev	evaporation	(-)
F	fluidization	(-)
in	at inlet	(-)
inuc	internal seeds	(-)
L	liquid	(-)
OP	operation point	(-)
OS	overspray	(-)
out	at outlet	(-)
P	particle	(-)
S	solid	(-)
St	steam	(-)
tot	total	(-)
W	water	(-)
0	initial	(-)
$\infty$	saturation point	(-)

### Greek Symbols

$\alpha$	heat transfer coefficient	W/(m <sup>2</sup> K)
$\beta$	mass transfer coefficient	m/s

$\varepsilon$	porosity of the fluidized bed	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$\vartheta$	temperature	°C
$\rho$	density	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	standard deviation	mm
$\varphi$	wetting efficiency	(-)

### REFERENCES

- Gnielinski, V. (1980), Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten, Chem.-Ing.-Tech. 52, 228-236.
- Heinrich, S. and Mörl, L. (1999), Fluidized bed spray granulation - A new model for the description of particle wetting and of temperature and concentration distribution, Chem. Eng. Proc. 38, 635-663.
- Heinrich, S., Peglow, M., Ihlow, M., Henneberg, M. and Mörl, L. (2002), Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modelling, Chem. Eng. Sci. 57, no. 20, 4369-4390.
- Heinrich, S., Peglow, M., Ihlow, M. and Mörl, L. (2003a). Particle population modeling in fluidized bed spray granulation - analysis of the steady-state and unsteady behavior, Powder Technol. 130 (1-3), 154-161.
- Heinrich, S., Blumschein, J., Henneberg, M., Ihlow, M., Peglow, M. and Mörl, L. (2003b), Study of multi-dimensional temperature and concentration distributions in liquid sprayed fluidized beds, Chem. Eng. Sci. 55 (2003) 23-24, 5135-5160.
- Kawase, Y. and Moo-Young, M. (1987), Gas-bubble hold-up and axial dispersion coefficient of emulsion phases in fluidized beds, Can. J. Chem. Eng. 65, no. 3, 505-507.
- Maronga, S.J. and Wnukowski, P. (1997), Establishing temperature and humidity profiles in fluidized bed particulate coating, Powder Technol. 94, 181-185.
- Mörl, L., Mittelstraß, M. and Sachse, J. (1977). Zum Kugelwachstum bei der Wirbelschichttrocknung von Suspensionen oder Lösungen, Chem. Techn. 29 (10), 540-541.
- Mörl, L. (1981). Anwendungsmöglichkeiten und Berechnung von Wirbelschichtgranulations-trocknungsanlagen, PhD-B, Technische Hochschule Magdeburg.

- Randolf, A. and Larson, M. (1988). Theory of Particulate rocesses, 2<sup>nd</sup>. ed. New York: Academic Press, 1988.
- Rangelova, J., Mörl, L., Heinrich, S. and Dalichau, J. (2004). Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten – Anwendung eines konstanten oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten, Chem. Ing. Techn. 76 (8), 1078-1086.
- Smith, P.G. and Nienow, A.W. (1982), On atomising a liquid into a gas fluidised bed. Chem. Eng. Sci. 37, no. 6, 950-954.
- Trojosky, M. (1991), Modellierung des Stoff- und Wärmetransportes in flüssigkeitsbedüsten Gas/Feststoff-Wirbelschichten, Dissertation (PhD), TU Magdeburg.
- Uhlemann, H. and Mörl, L. (2000). Wirbelschicht-Sprühgranulation, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.



# A new technique to determine rate constants for growth and agglomeration with size- and time-dependent nuclei formation

Mirko Peglow<sup>a,\*</sup>, Jitendra Kumar<sup>b,c</sup>, Gerald Warnecke<sup>c</sup>, Stefan Heinrich<sup>b</sup>, Lothar Mörl<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Otto-von-Guericke-University, Institute of Process Engineering, Germany*

<sup>b</sup>*Otto-von-Guericke-University, Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Germany*

<sup>c</sup>*Otto-von-Guericke-University, Institute for Analysis and Numerics, Germany*

Received 1 June 2004; accepted 1 November 2004

Available online 28 June 2005

## Abstract

Fluidized bed spray agglomeration is a particle size enlargement process where particles stick together with the help of spraying binder. High impact forces between particles lead to attrition. Attrition may be modeled as poly-disperse nucleation. Furthermore, particulate event like over-spray leads to the formation of particles in a wide range of volume. A new technique for the determination of agglomeration, growth and nucleation parameters is presented in this work. The model is based on a previous approach which takes mono disperse nuclei formation in the smallest class into account. Frequently in crystallization processes, nucleation is assumed to be mono-disperse. The technique presented here incorporates nuclei formation in a certain range of volume. It is quite general and applicable to consider size- and time-dependent nuclei formation. For two particular cases of growth and agglomeration including size-dependent nuclei formation, simulation data was generated by continuous feeding of nuclei in a certain range to demonstrate the capability of parameter extraction of the model. Further, the new technique is applied to extract rate constants from experimental data measured during fluidized bed spray agglomeration. This technique is also useful for the prediction of bimodal behavior of particle size distributions (PSD).

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Population balance; Agglomeration; Growth; Kinetics

## 1. Introduction

Aggregation and growth processes, changing the particle size distributions (PSD), can be found in a large number of applications. To understand and control the behavior of such systems, it is necessary to gain knowledge of the underlying process kinetics. Since kinetics are only known for a few applications, some rate constants are usually extracted from the experiment. Bramley et al. (1996) have proposed a method, based on discrete population balances (DPB), to derive agglomeration, growth and nucleation kinetics. Their approach was motivated by investigation of crystallization processes, where mono disperse nuclei formation is assumed. In

literature, nucleation is often considered as appearance of particles in the smallest size interval. This consideration is reasoned by problems in particle size measurement. Especially in crystallization, it is not possible to distinguish between nuclei of different sizes due to insufficient resolutions of measuring devices in this range of small particle sizes. A further problem is the formation of nuclei in a range that is smaller than the smallest measurable range. By growth and agglomeration these particles become visible. This process is also often called as nucleation. In fluidized bed agglomeration where particles are formed in a range from 50  $\mu\text{m}$  up to 2000  $\mu\text{m}$ , nucleation is reported in a wide range of particle sizes. In this paper nucleation is modeled for an adjustable range according to Fig. 1.

The basic idea of this concept is that the nucleation is expected in a certain range  $[0, v_{\text{nuc}}]$ , while the whole range  $[0, \infty]$  is characterized by agglomeration and growth. The

\* Corresponding author. Tel.: +49 391 6712509; fax: +49 391 6711160.  
E-mail address: mirko.peglow@vst.uni-magdeburg.de (M. Peglow).

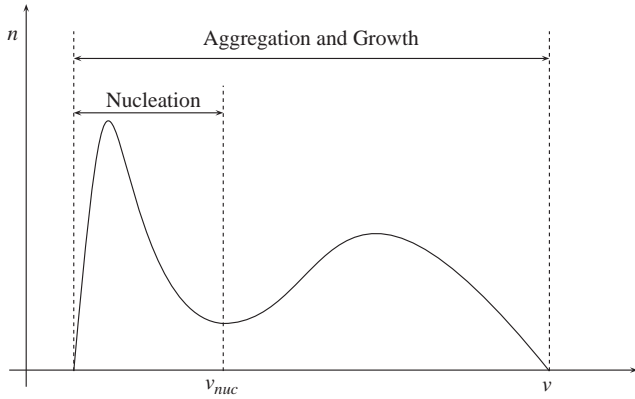


Fig. 1. Number density distribution with size-dependent nuclei formation.

objective of this paper is therefore to develop a method which allows to derive kinetic parameters for growth or agglomeration processes, where a size- and/or time-dependent nuclei formation is observed.

Basically, there are two approaches, integral and differential, for the extraction of parameters from experimental data. In integral approach, the minimum sum of square errors (SSE) between experimental data and simulated results is calculated in the following way:

$$\text{SSE} = \sum_t \left( \sum_i [N_{t,i} - \hat{N}_{t,i}]^2 \right), \quad (1)$$

where  $N_{t,i}$  and  $\hat{N}_{t,i}$  are the number of particles in the experimental and the simulated data in size class  $i$  at time  $t$ . This technique requires more computational efforts. Moreover, in this technique we force simulated results to be close to experimental data by choosing some constants without any reasonable justification. However, the differential approach is more a mathematical approach to get constants from experimental data. A simple differential approach to extract rate constant for size-independent aggregation and growth in a batch system using DPB is given by Hounslow et al. (1988)

$$\beta_0(t) = -\frac{2}{\hat{m}_0^2} \frac{d\hat{m}_0}{dt}, \quad (2)$$

$$G_0(t) = \frac{1}{3\hat{m}_2} \frac{d\hat{m}_3}{dt}. \quad (3)$$

So, the rate constants  $\beta_0(t)$  and  $G_0(t)$  can be calculated using information of rates of change of moments from the experiment. But, in practice, it is difficult to get an estimate of rates of change of moments due to the low number of data samples. Clearly, an accurate estimate of rates of change, and thus a better estimate of the extracted constants requires more samples from the experiment. Bramley et al. (1996) have generalized this approach to size-dependent aggregation and growth as well as nucleation of mono-sized nuclei appearing in the first interval of the size range covered by

the particle size analyzer. They used discrete model for the growth and aggregation along with the information of rates of change of moments from experiment. Finally, they obtained three equations with three unknown rate constants. The problem in this model is that it is limited to mono-sized nucleation in the first interval. Our interest here is to extend this technique to poly-dispersed nucleation.

## 2. New approach

### 2.1. Continuous model for rate constant extraction

In principle, the continuous model for rate extraction has no significance, because the objective is to extract rate constants from the experimental data which is always available in discrete form. For the better understanding of the kinetics of the model, we are first presenting a continuous model and then its discrete analogue. Let us proceed with the general population balance equation for simultaneous growth, aggregation and nucleation in a batch system

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(t, v)}{\partial t} + \frac{\partial(G'(t, v)n(t, v))}{\partial L} \\ = \frac{1}{2} \int_0^v \beta'(t, u, v-u)n(t, u)n(t, v-u) du \\ - n(v, t) \int_0^\infty \beta'(t, u, v)n(t, u) du + B_0(t, v). \end{aligned} \quad (4)$$

Here,  $n(t, v)$  is the number density function,  $G'(v, t)$  is the growth rate of particles,  $\beta'(t, v, u)$  is the aggregation frequency and  $B_0(t, v)$  is the nucleation rate. It is common in literature to express the aggregation frequency and the growth rate in the following way (Sastry, 1975; Hounslow et al., 2001; Iveson, 2002; Ding et al., 2004; Tan et al., 2004):

$$\beta'(t, u, v) = \beta_0(t)\beta(u, v) \quad (5)$$

and

$$G'(t, v) = G_0(t)G(v), \quad (6)$$

where  $\beta_0$  and  $G_0$  are the aggregation and the growth rate constants which depend on various system parameters (e.g. binder viscosity, spraying rate, apparatus temperature, etc.). Parameters  $\beta(v, u)$  and  $G(v)$  express dependency of aggregation and growth on granule size. One can define new parameters which are independent of  $\beta_0$  and  $G_0$

$$\begin{aligned} \xi_0 &= \frac{1}{\beta_0} \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{agg}} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^v \beta(u, v-u)n(t, u)n(t, v-u) du \\ &\quad - n(v, t) \int_0^\infty \beta(u, v)n(t, u) du \end{aligned} \quad (7)$$

and

$$\xi_1 = \frac{1}{G_0} \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{growth}} = - \frac{\partial(G(v)n(t, v))}{\partial L}. \quad (8)$$

Now Eq. (4) can be written in terms of  $\xi_0$  and  $\xi_1$ , thus

$$\frac{\partial n(t, v)}{\partial t} + G_0 \xi_1 = \beta_0 \xi_0 + B_0(t, v). \quad (9)$$

We can describe the change of total number and total mass in terms of  $\xi_0$  and  $\xi_1$ . Clearly, the total number of particles in the process will be changed only due to agglomeration and nucleation. Growth of particles has no effect on the total number of particles. As a result, we get the following formulation:

$$\dot{m}_0 = \beta_0 \int_0^\infty \xi_0 \, dv + \int_0^\infty B_0 \, dv. \quad (10)$$

The change of total mass in the system will be caused by growth of particles and appearance of new particles in the system. The agglomeration mechanism has no influence on total mass. These considerations result

$$\dot{m}_1 = G_0 \int_0^\infty v \xi_1 \, dv + \int_0^\infty v B_0 \, dv. \quad (11)$$

If we consider the changes of number and mass in the expected range of nucleation, all three mechanisms will be taken in to account. Actually, particles will disappear due to growth as well as due to agglomeration from this range. So the rate of change of total number of particles in this range is given by

$$\dot{m}_0^{v_{\text{nuc}}} = \beta_0 \int_0^{v_{\text{nuc}}} \xi_0 \, dv + G_0 \int_0^{v_{\text{nuc}}} \xi_1 \, dv + \int_0^{v_{\text{nuc}}} B_0 \, dv \quad (12)$$

and the rate of change of mass in this range follows

$$\begin{aligned} \dot{m}_1^{v_{\text{nuc}}} &= \beta_0 \int_0^{v_{\text{nuc}}} v \xi_0 \, dv + G_0 \int_0^{v_{\text{nuc}}} v \xi_1 \, dv \\ &+ \int_0^{v_{\text{nuc}}} v B_0 \, dv \end{aligned} \quad (13)$$

with

$$\dot{m}_j^{v_{\text{nuc}}} = \int_0^{v_{\text{nuc}}} v^j \frac{\partial n(t, v)}{\partial t} \, dv. \quad (14)$$

For simplicity, in this study, extraction of rate constants is demonstrated for two particular cases: (1) aggregation and nucleation, and (2) growth and nucleation.

## 2.2. Agglomeration and nucleation

In this case, by substituting  $G_0 = 0$  in Eq. (12), agglomeration rate can be obtained from Eqs. (10) and (12)

$$\beta_0(t) = \frac{\dot{m}_0 - \dot{m}_0^{v_{\text{nuc}}}}{\int_0^\infty \xi_0 \, dv - \int_0^{v_{\text{nuc}}} \xi_0 \, dv}, \quad (15)$$

now, nucleation rate can be obtained by the substitution  $G_0 = 0$  in Eq. (9)

$$B_0(t, v) = \frac{\partial n}{\partial t} - \beta_0(t) \xi_0. \quad (16)$$

## 2.3. Growth and nucleation

In the similar way, Eqs. (11) and (13) result into growth and nucleation rate by the substitution of  $\beta_0 = 0$  in Eq. (13),

$$G_0(t) = \frac{\dot{m}_1 - \dot{m}_1^{v_{\text{nuc}}}}{\int_0^\infty v \xi_1 \, dv - \int_0^{v_{\text{nuc}}} v \xi_1 \, dv} \quad (17)$$

and Eq. (9) gives

$$B_0(t, v) = \frac{\partial n}{\partial t} - G_0(t) \xi_1. \quad (18)$$

Now, it is possible to extract rate constants with these equations if we have continuous information from the experiment. But in practice continuous information is rare. So we require a discrete formulation for the entire model. In the next section we are concerned with a discrete formulation of this continuous model.

## 2.4. Discretized formulation of the model

In this paper, the DPB for agglomeration of Litster et al. (1995), corrected by Wynn (1996), has been used. In this formulation an adjustable geometric grid of type

$$v_{i+1} = 2^{1/q} v_i \quad (19)$$

was applied. The final equations of the model are

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\beta_0} \left( \frac{dN_i}{dt} \right)_{\text{agg}} \\ &= \sum_{j=1}^{i-S_1} \frac{2^{(j-i+1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-1, j} N_{i-1} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-q, i-q} N_{i-q}^2 \\ &+ \sum_{p=1}^{q-1} \sum_{j=i+1-S_p}^{i+1-S_{p+1}} \\ &\times \frac{2^{1/q} - 2^{(j-i)/q} - 2^{-p/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-p, j} N_{i-p} N_j \\ &+ \sum_{p=2}^q \sum_{j=i-S_{p-1}}^{i-S_p} \\ &\times \frac{2^{(j-i+1)/q} - 1 + 2^{-(p-1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-p, j} N_{i-p} N_j \\ &- \sum_{j=1}^{i-S_1+1} \frac{2^{(j-i)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i, j} N_i N_j \\ &- \sum_{j=i-S_1+2}^I \beta_{i, j} N_i N_j \end{aligned} \quad (20)$$

with

$$S_p = \text{INT} \left[ 1 - \frac{q \ln(1 - 2^{-p/q})}{\ln 2} \right]. \quad (21)$$

For growth, Hounslow et al. (1988) proposed a method conserving first three moments

$$\frac{1}{G_0} \left( \frac{dN_i}{dt} \right)_{\text{growth}} = \begin{cases} \frac{2}{(1+r)L_1} \left[ \left( 1 - \frac{r^2}{r^2-1} \right) G_1 N_1 - \frac{r^2}{r^2-1} G_2 N_2 \right], & i = 1, \\ \frac{2}{(1+r)L_i} \left[ \frac{r^2}{r^2-1} G_{i-1} N_{i-1} + G_i N_i - \frac{r^2}{r^2-1} G_{i+1} N_{i+1} \right], & i \neq 1 \end{cases} \quad (22)$$

with  $r$  as ratio between two lower boundaries. In case of geometric grid,  $r$  becomes

$$r = 2^{1/(3q)}. \quad (23)$$

### 2.5. Agglomeration and nucleation

Usually in experiments, we measure PSD at different times. So we can easily get the rate of change of total number and also the rate of change of total number in nucleation range. Experimental data is given as particle number in several size classes. Let us define the last nucleation class by  $I_{\text{nuc}}$ . Therefore  $I_{\text{nuc}}$  in discrete formulation corresponds to  $v_{\text{nuc}}$  in continuous form. Also, from the experiment one can get

$$\beta_0 = \frac{\dot{m}_0 - \dot{m}_0^{I_{\text{nuc}}}}{\sum_{i=1}^I \xi_{0,i} - \sum_{i=1}^{I_{\text{nuc}}} \xi_{0,i}} \quad (24)$$

and

$$B_{0,i} = \dot{N}_i - \beta_0 \xi_{0,i}. \quad (25)$$

Hereby the discrete formulation of  $\xi_{0,i}$  is given by

$$\xi_{0,i} = \frac{1}{\beta_0} \left( \frac{dN_i}{dt} \right)_{\text{agg}}, \quad (26)$$

$$\dot{m}_0 = \frac{d}{dt} \left[ \sum_{i=1}^I N_i \right] \quad (27)$$

and

$$\dot{m}_0^{v_{\text{nuc}}} = \frac{d}{dt} \left[ \sum_{i=1}^{I_{\text{nuc}}} N_i \right]. \quad (28)$$

### 2.6. Growth and nucleation

Similar to previous case, information of rate of change of total mass  $\dot{m}_1$  and rate of change of mass within nucleation

range  $\dot{m}_1^{v_{\text{nuc}}}$  can be obtained from the known experiment values  $N_i$ 's. Likewise, parameter  $\xi_{0,i}$  in discrete form can be obtained

$$\xi_{1,i} = \frac{1}{G_0} \left( \frac{dN_i}{dt} \right)_{\text{growth}} \quad (29)$$

and then similar to continuous case

$$G_0 = \frac{\dot{m}_1 - \dot{m}_1^{I_{\text{nuc}}}}{\sum_{i=1}^I \xi_{1,i} \tilde{L}_i^3 - \sum_{i=1}^{I_{\text{nuc}}} \xi_{1,i} \tilde{L}_i^3} \quad (30)$$

and

$$B_{0,i} = \dot{N}_i - G_0 \xi_{1,i}. \quad (31)$$

Total number  $N_i$ 's in different classes are known from the experiment. Different numerical techniques to calculate derivatives (e.g. forward difference quotient, interpolation) can be used, but may effect the quality of determined data. Here the central difference quotient is applied for all PSD except for first (forward difference) and last (backward difference) sample. The parameters  $\xi_{0,i}$ 's and  $\xi_{1,i}$ 's are calculated using Eqs. (20) and (22), respectively, by assuming any desired size-dependent part of aggregation and growth rates.

## 3. Simulation results

To demonstrate the capability of the derived model, kinetic constants are being extracted for different scenarios. In a first step, only generated data was utilized to avoid errors caused by sampling. An exponential distribution

$$n(v) = \frac{N_0}{v_0} \exp\left(-\frac{v}{v_0}\right) \quad (32)$$

is used as initial and nuclei distribution. From Eqs. (24) and (30) it follows that  $I < I_{\text{nuc}}$  for constant extraction. In all simulations we set the mean value of the last interval of the nucleation range,  $v_{\text{nuc}}$ , to 2. All equations are solved with the MATLAB 6.1 package. The ode45 solver based on an explicit Runge–Kutta (4,5) formula, the Dormand–Prince pair, is used with standard options except for the accuracy settings of the absolute tolerance ( $1e-8$ ) and the relative tolerance ( $1e-8$ ).

### 3.1. Testing the model for agglomeration

For the verification of the model in case of agglomeration, data is generated using size-dependent kernel  $\beta(t, u, v) = \beta_0(u + v)$  with  $\beta_0 = 1$ ,  $N_0 = v_0 = 1$  as initial condition of PSD and a rate of aggregation  $I_{\text{agg}} = 1 - \exp(-1)$ . For the nuclei distribution same parameters ( $N_0 = v_0 = 1$ ) as for seed distribution are chosen. To achieve higher quality of constant determination, the PSDs are generated at logarithmic time scale. Thereby the numeric accuracy of needed derivatives at

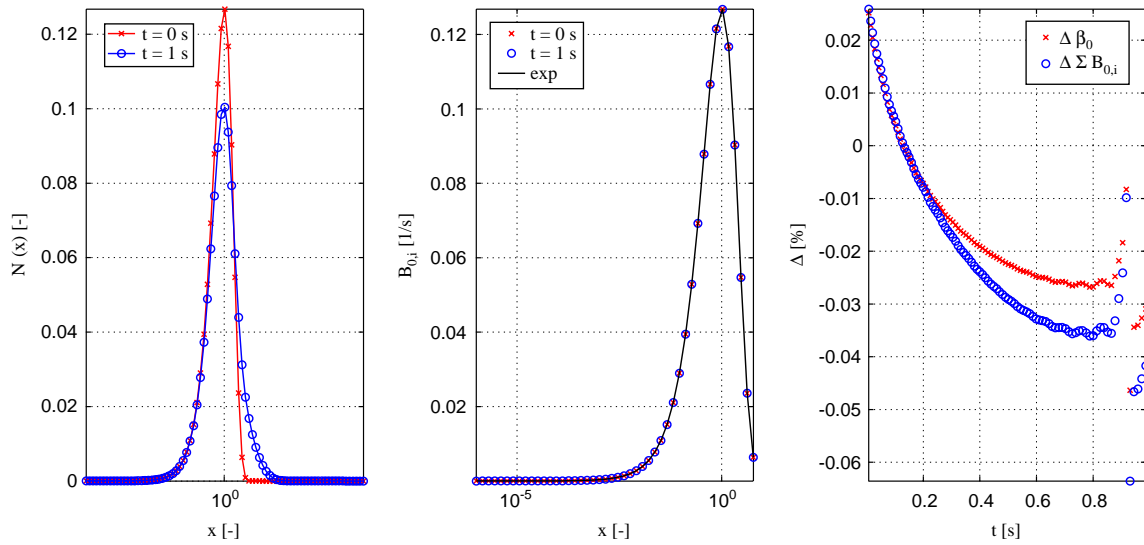


Fig. 2. Results of agglomeration and nucleation rate determination with same kernel size dependency as used for data generation (left: number distribution for  $t = 0$  and 1 s, middle: comparison of expected (exp) and determined nuclei distribution for  $t = 0$  and 1 s, right: relative error of agglomeration rate constant and cumulative nucleation rate).

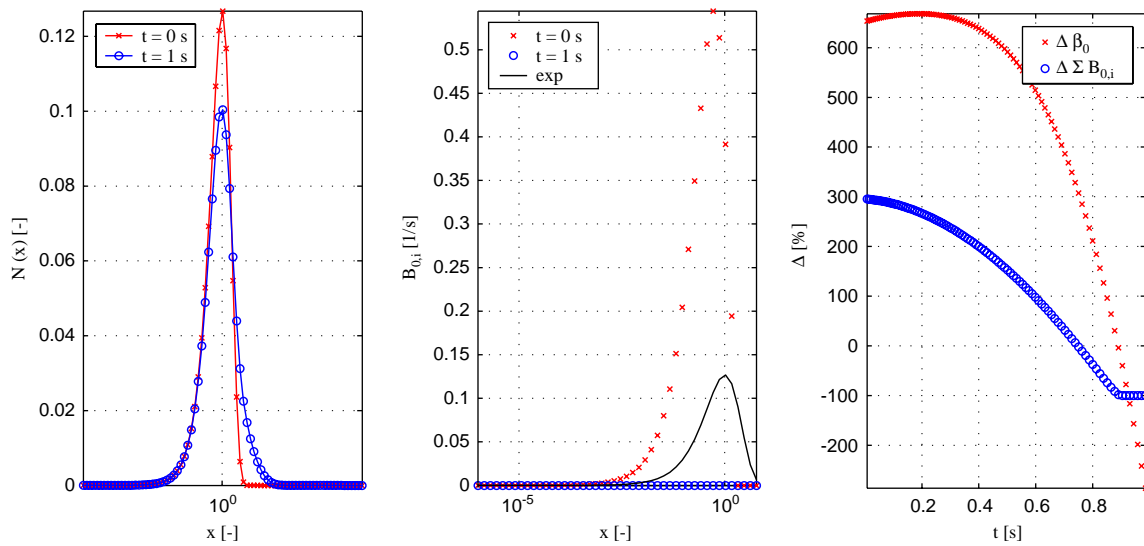


Fig. 3. Results of agglomeration and nucleation rate determination with different kernel size dependency as used for data generation (left: number distribution for  $t = 0$  and 1 s, middle: comparison of expected (exp) and determined nuclei distribution for  $t = 0$  and 1 s, right: relative error of agglomeration rate constant and cumulative nucleation rate).

low values of  $t$  is increased, as here the number of particles in intervals changes rapidly.

In order to show the effectiveness of the model, two different cases are considered. In first case, same size dependency of kernel as used for data generation is assumed while in the second case a different kernel (size-independent) as used for data generation is chosen. In Figs. 2 and 3 the results of data generation and rate constant extraction are illustrated. In the left diagram initial and final PSDs are shown. The medial plot represents the comparison of determined and analytic nuclei distribution. The right plot illustrates the deviation of extracted and expected values for  $\beta_0$ , which is defined by

following expression:

$$\Delta\beta = 100 \left( \frac{\beta_0^{\text{ext}}}{\beta_0^{\text{exp}}} - 1 \right) \quad (33)$$

and for values of  $B_0$ , given by

$$\Delta B_0 = 100 \left( \frac{\sum_{i=1}^{I_{\text{nuc}}} B_0^{\text{ext}}}{\sum_{i=1}^{I_{\text{nuc}}} B_0^{\text{exp}}} - 1 \right). \quad (34)$$

For the first simulation where the size dependency of kernel is chosen exactly to be the same as it is in generated data, the deviation is less than 1 percent. Fig. 3 illustrates the second



case where the size dependency is chosen to be different than generated data. It is evident from the figure that one cannot predict the results if we choose wrong size dependency of kernel. It confirms the choice of right size dependency in case of experimental results which are presented in next section. This ascertains that the presented model is capable to predict size-dependent nuclei formation correctly. The magnitude of deviation is variegating over time, because the model is very sensitive to derivatives contained in Eqs. (24) and (30). Increasing of number of samples would lead to a higher accuracy of the results as a matter of course. In the right plot the obtained size-dependent nuclei distributions are compared to the expected values. It is clearly shown that the prediction of our model is extremely accurate.

One problem of the presented model should be pointed out. Corresponding to the discrete formulation in Eq. (24), the agglomeration rate is obtained from a quotient. The numerator and denominator contain differences of derivatives. If there are only a few intervals outside of the nucleation range, containing only a few number of particles in comparison to total number, those differences are close to zero. Such a singularity appears in the first simulation at a time of  $t = 0.9$  s in Fig. 2. Nevertheless, this will not cause a problem in general. Increasing the number of samples in ranges where differences become zero, would produce positive or negative infinite values for  $\beta_0$ .

#### 4. Experimental results

The fluidized bed spray agglomeration has prevailed as a continuous thermal treatment method for granular solid material due to its high mass and heat transfer ratios, as well as due to the coupling of the wetting, drying, particle enlarging, shaping, homogenization and separation processes. Products which are initially liquids, such as solid material solutions, suspensions, emulsions or melts, are transformed into high-quality, free-flowing, low-dust granular solid materials. This is achieved (a) by converting the solids suspended in liquids into granules, (b) by transforming the powder-like accumulating solids into granulates or (c) by coating the solid granulates.

As mentioned above a wide nuclei formation can be expected during fluidized bed agglomeration. This particle formation is mainly caused by over-spray or/and abrasion. Over-spray occurs, when suspension droplets will not be deposited on particles, but will be dried due to the hot fluidization gas. It has been reported, that according to the position of nozzle (top-spray, bottom-spray, dipped into the bed, outside of the bed) the amount of over-spray changes noticeable. Moreover the droplets itself have an distribution, as Henneberg (2004) remarked, consequently a distribution of nuclei is obvious. Furthermore, attrition caused by mechanical stress of particles may be treated as nucleation. Beside particle–particle collisions and particle–wall collisions the distributor plate has a big impact on the amount of attrition.

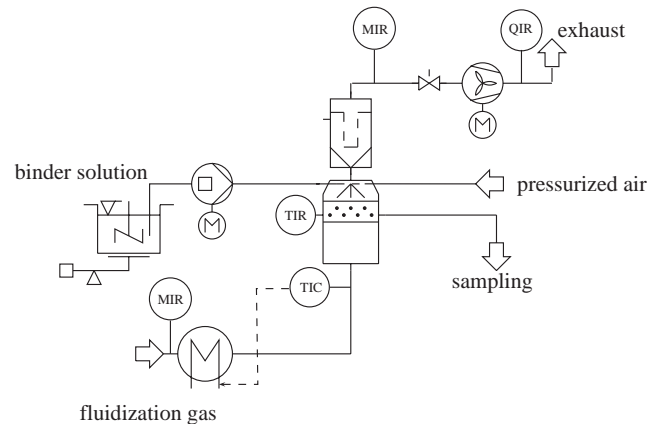


Fig. 4. Schema of pilot plant.

Contrary to breakage, where a primary particle is reduced to a number of small secondary particles of same size, in abrasion the primary particle remains in the system and the gradual break-down of the solid particle surface leads to the generation of fine dust. It is obvious that these new particles are also distributed over volume and are poly-disperse.

The objective of the experiments is to investigate the agglomeration behavior in a fluidized bed with variation of certain process parameters. During batch agglomeration the particle size changes incessantly. The size distribution is measured by taking samples of the bed material at constant time intervals. These results are used to estimate the agglomeration kinetics.

For experiments, microcrystalline cellulose (MCC) which is widely used in pharmaceutical industry as a carrier material for active agents is chosen. An example of MCC agglomerates is shown in Figs. 8 and 9. *Pharmacoat 606* is used as a binder. Fig. 4 shows a view of the pilot plant and Fig. 5 represents the scheme of the pilot plant. The commercial fluidized bed (Type GPCF 1.1) of *Glatt* company is a laboratory plant used for batch agglomeration and granulation. Main component of this plant is the conical fluidization chamber with a diameter of 138 mm at the bottom and 304 mm at the top. The height of this chamber is 565 mm. The process can be viewed through two glass slits. A blower sucks the fluidization gas into an electroheater of 3.96 kW. The electroheater controls the inlet temperature of the fluidization gas. The actual value is measured by a thermocouple which is fixed below the air distribution plate. An electrical adjustable flap placed in front of the blower controls the air flow rate. Outlet air is cleaned by the two tube filters which are situated at the top of the apparatus. The filters are cleaned asynchronous in fixed time intervals. For sampling during the agglomeration process a small discharge tube, shown in Fig. 6, is provided. A glass valve is connected in a gas-tight junction with the tube. By spring mechanism the removal is opened and the valve is filled with granules from the bed. The binder solution is sprayed onto the fluidized bed by the two component nozzle (Type 970/0-S04) of *SCHLICK*



Fig. 5. GPCG 1.1 Glatt Company.



Fig. 6. Sample pipe of pilot plant.

company, displayed in Fig. 7, is used. The throughput and the spray pattern is controlled by the air pressure and air flap. During the experiments the nozzle is used in top spray configuration. A gradual adjustable flexible-tube pump controls the flow rate of binder to the nozzle. A weighing machine is used to measure the actual throughput. Each experiment is done twice. In order to ensure a high comparability between



Fig. 7. Two component nozzle (Type 970/0-S04) of SCHLICK company.

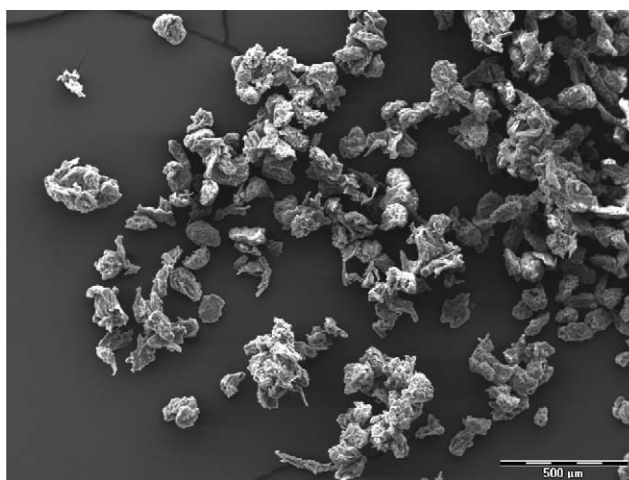


Fig. 8. REM of MCC agglomerate, spraying time 120 s, total process time 360 s, experiment 220404D, 50 times magnification.

different trails, the following fixed sequence is elaborated:

- *Heating the apparatus up to steady-state temperature:* At the beginning of each experiment the apparatus is heated up to a constant temperature. In this heating period the apparatus is operated under test conditions (volume flow, temperature) without bed material. The indicator for a steady state is a constant outlet gas temperature.
- *Preparation of bed material:* The holdup of MCC is obtained by sieving. The mesh sizes of the sieves are chosen between 63 and 125  $\mu\text{m}$ .
- *Preparation of nozzle:* To avoid plugging of the nozzle during pre-drying process, the nozzle is cleaned and dried before the experiment. Therefore sticking of particles at the nozzle head and drying of binder in the nozzle head due to high gas temperatures could be avoided.

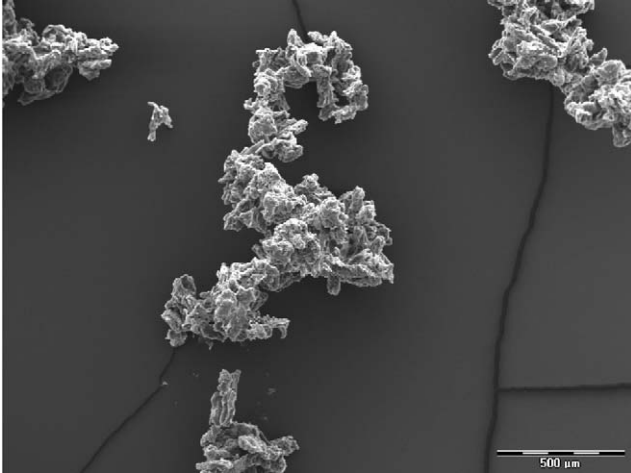


Fig. 9. REM of MCC agglomerate, spraying time 1080 s, total process time 1320 s, experiment 220404D, 50 times magnification.

Table 1  
Process parameters of fluidized bed agglomeration

Parameter	Symbol	Value	Unit
Bed mass	$m_{bed}$	0.2	(kg)
Solid density particles	$\rho_p$	800	(kg/m <sup>3</sup> )
Specific heat capacity particles	$c_p$	1460	(J/(kg K))
Diameter of apparatus	$d_{bed}$	0.13	(m)
Mass flow rate gas	$\dot{M}_g$	0.02 <sup>a,b</sup> ; 0.014 <sup>c</sup>	(kg/s)
Inlet moisture content gas	$Y_{i,n}$	0.008	—
Inlet temperature gas	$\vartheta_{g,in}$	50 <sup>a</sup> ; 60 <sup>b,c</sup>	(°C)
Binder mass content in solution	$M_{binder}$	12.5 <sup>a,c</sup> ; 10 <sup>b</sup>	(Ma%)
Temperature binder solution	$\vartheta_{binder}$	20	(°C)

Experiment:

<sup>a</sup>220404D.

<sup>b</sup>060504A, 060504B.

<sup>c</sup>180504A, 180504B.

- **Agglomeration process:** At the beginning of each experiment, the apparatus is shut down to fill the fluidization chamber with holdup material. The bed material is dried and heated up for 4 min. After the pre-drying process the binder is sprayed onto the bed material. The spraying time is chosen in such a way that a fixed fraction of 10 Ma% binder of holdup is achieved. The samples are collected during spraying at constant time intervals of 2 min. Beside particle moisture content (Halogen Moisture Content Analyzer), PSD of these samples are measured. The CAMSIZER system (RETSCH TECHNOLOGIES) based on digital picture processing is used for particle size and shape characterization. The material is dried for 4 min after the end of spraying.

The motivation is to apply the presented technique for rate constant extraction in an application. To use the technique, a certain size dependency for agglomeration rate has to be assumed. In the framework of this paper an empirical size-dependent kernel of Kapur (1972) with three parameters

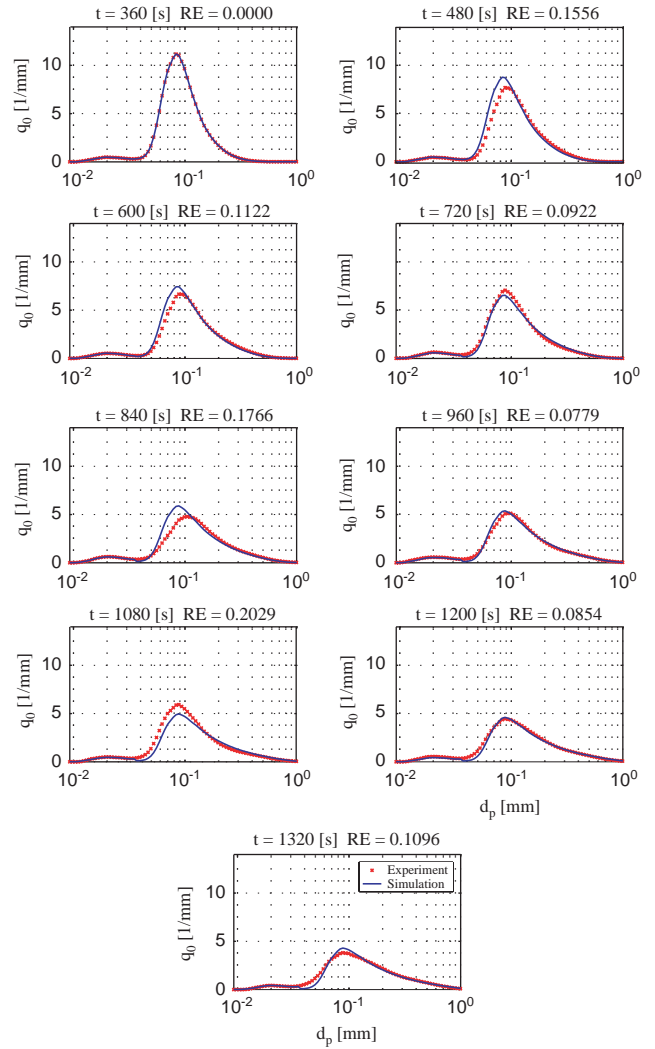


Fig. 10. Comparison of measured and predicted particle number density distribution—experiment 220404D.

$$\beta(u, v) = \beta_0 \frac{(u + v)^a}{(uv)^b} \quad (35)$$

is used to describe to observed agglomeration behavior. The empirical parameters  $a$  and  $b$  have to be chosen in such a way that the temporal change of shape of PSD can be predicted. For all experiments those parameters should be constant, while  $\beta_0$  may change with the variation of process parameters as inlet gas temperature or spraying rate. The parameters  $a$  and  $b$  are determined in the following way:

- (1) Out of all experiments one experiment is selected.
- (2) A matrix of  $a = [0.5 \dots 1.5]$  and  $b = [0.01 \dots 1]$  is fixed for the optimization routine.
- (3) For each pair of  $(a, b)$  the aggregation rate constant  $\beta_0$  and the nucleation rate  $B_0$  are calculated.



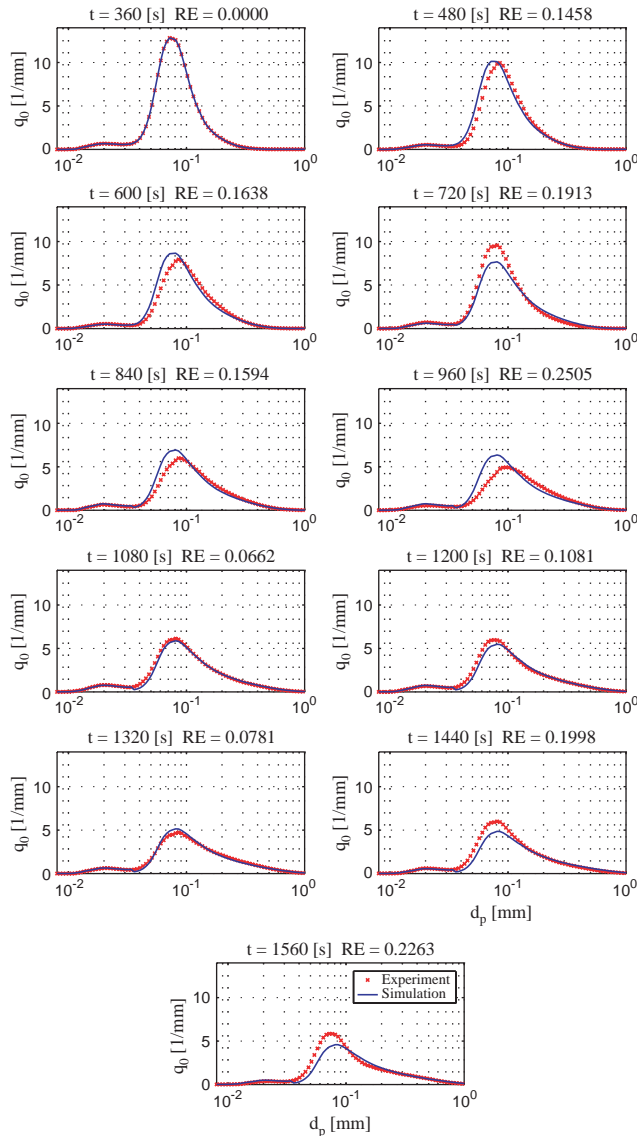


Fig. 11. Comparison of measured and predicted particle number density distribution—experiment 060504A.

- (4) Utilizing the first measured PSDs as initial condition, PSDs are simulated with agglomeration kinetics according to selected ( $a$ ,  $b$ ) and calculated value of  $\beta_0$ .
- (5) The cumulative relative error (RE) between measured and simulated PSDs is determined.
- (6) The best pair ( $a$ ,  $b$ ) with the smallest RE is chosen for size-dependent agglomeration kernel.
- (7) The obtained set of parameters ( $a$ ,  $b$ ) is tested for other experiments.

In all experiments, a bimodal shape of PSDs is observed. The peak on the left edge of the PSD is caused by attrition and is treated as poly-disperse nucleation. The nuclei formation due to attrition causes a loss of particle mass, which can be described by a negative growth rate (Tan et al., 2004) to conserve the mass balance. In this study the reduction of

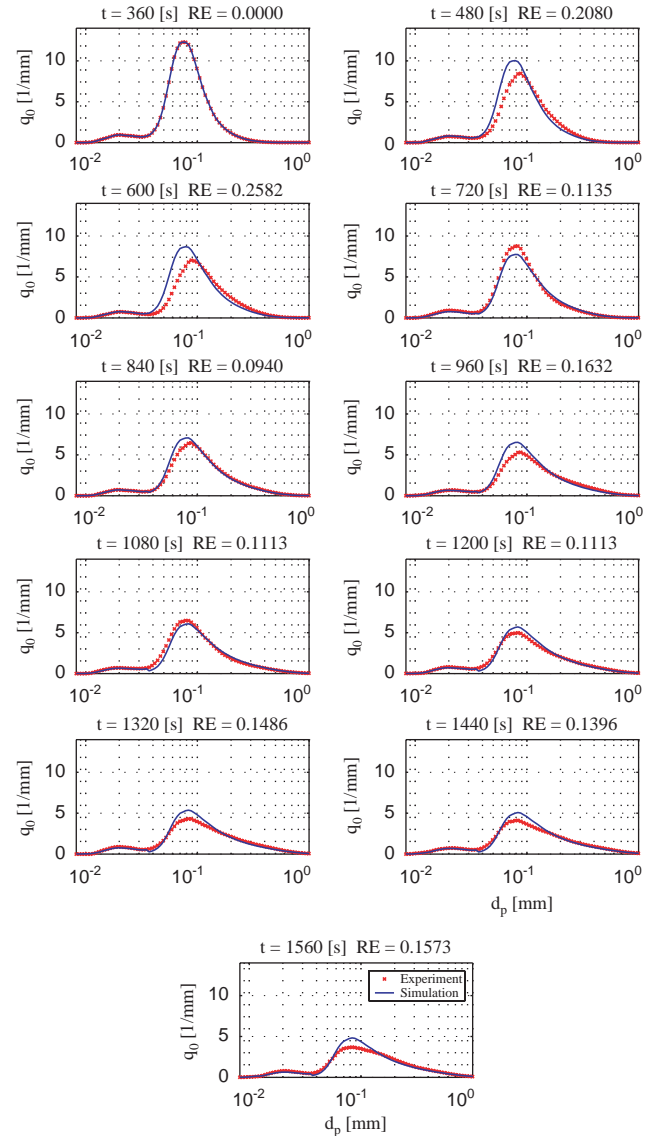


Fig. 12. Comparison of measured and predicted particle number density distribution—experiment 060504B.

particle mass is neglected due to the small amount of nuclei.

In this paper 5 experiments (220404D, 060504A, 060504B, 180504A, 180504B) are presented. Selected process parameters are shown in Table 1. Using the optimization method described above, following size dependency is obtained from experiment 220404A

$$\beta(u, v) = \beta_0 \frac{(u + v)^{0.7105}}{(uv)^{0.062}}, \quad (36)$$

whereby the nucleation range is fixed to 35  $\mu\text{m}$ . The trails 060504A–180504B are simulated using this kernel. The comparisons of measurement and simulation normalized density distribution of all experiments are shown in Figs. 10–14. The figures show that the chosen relationship of kernel with fitted parameters  $a$  and  $b$  predicts the satisfac-

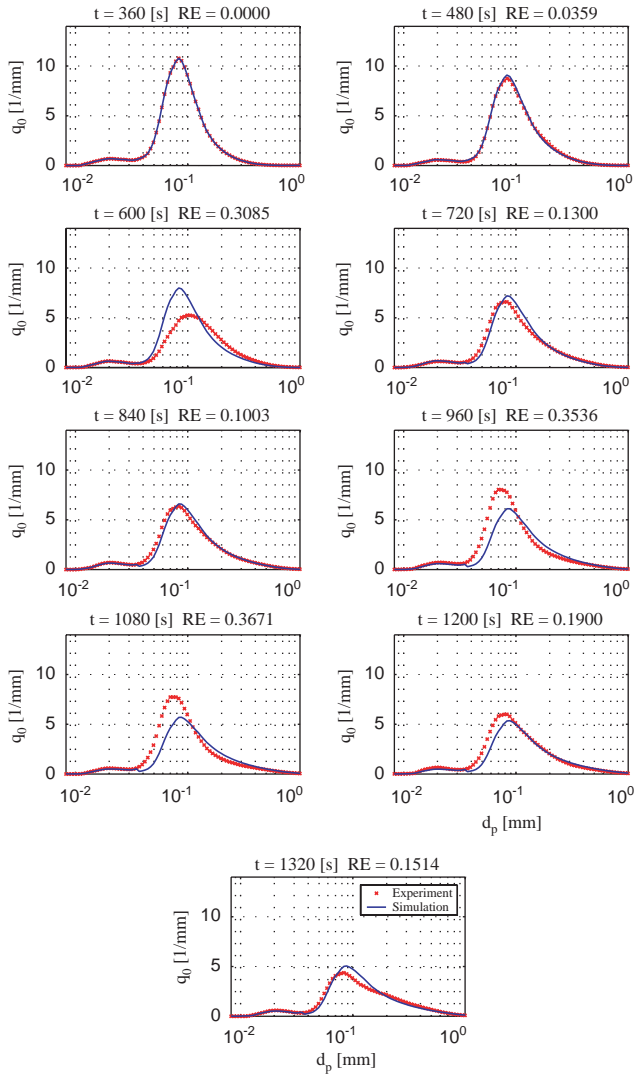


Fig. 13. Comparison of measured and predicted particle number density distribution—experiment 180504A.

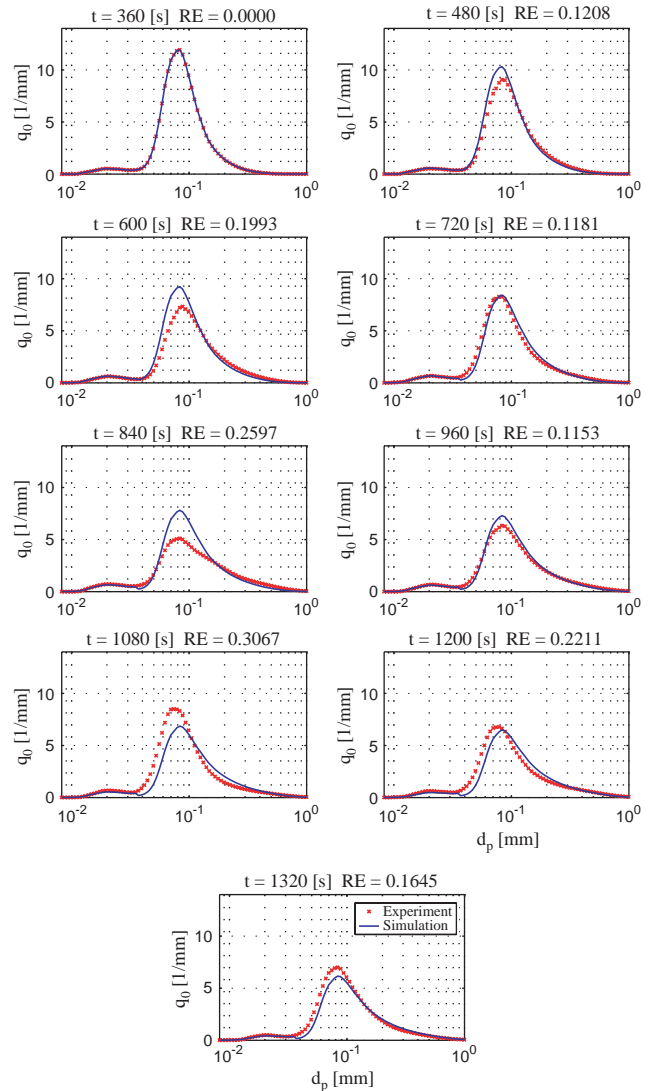


Fig. 14. Comparison of measured and predicted particle number density distribution—experiment 180504B.

tory evolution of PSD. The values of  $\beta_0$  for each trail are shown in Table 2. For the presented trails no dependency of agglomeration rate constant is observed. Therefore the conclusion can be drawn, that the process parameters in the investigated range have a very low influence on agglomeration result. Furthermore errors in sampling may cause an error in determination of PSD evolution. If the sampling error is too big, a dependency of agglomeration rate constants on different process parameters is difficult to observe.

### 5. Conclusions

A new technique to extract rate constants for agglomeration and growth processes has been presented. The proposed technique has the advantage over existing technique that it deals with nuclei formation in a certain range of volume. Appearance of nuclei of different sizes may depend on time.

Table 2  
Determined agglomeration rate constant for experiments

Experiment	$\beta_0$	$\sum RE(t)$
220404D	6.31E – 04	1.012
060504A	5.17E – 04	1.589
060504B	4.97E – 04	1.504
180504A	5.86E – 04	1.639
180504B	4.33E – 04	1.505

The technique has been tested for pure agglomeration with nucleation. In order to validate this model, data is generated for different parameters. A comparison of extracted parameters with expected values show a good agreement in all cases. Finally, the technique is applied to extract constants in experiments of agglomeration. In experiments, attrition is treated as poly-disperse nucleation. More excitingly, it has

been shown that this technique can be used to predict bimodal distribution behavior in experiments. The simulation results matched with the experimental results very closely.

## Notation

$a$	coefficient in kernel defined by Eq. (35), dimensionless
$b$	coefficient in kernel defined by Eq. (35), dimensionless
$B_0$	nucleation rate, 1/s
$d_p$	diameter of particle, m
$G'$	growth rate, m/s
$G_0$	size-independent part of growth rate, m/s
$I$	total number of intervals, dimensionless
$I_{\text{agg}}$	aggregation rate, dimensionless
$I_{\text{nuc}}$	last interval, where nucleation occurs, dimensionless
$L_i$	lower bound of an interval, dimensionless
$m_j$	$j$ th moment with respect to volume, $\text{m}^3$
$\hat{m}_j$	$j$ th moment with respect to length, $\text{m}^j$
$n$	particle number density, $1/\text{m}^3$
$N$	number of particles, dimensionless
$N_0$	initial total number of particles, dimensionless
RE	relative error, dimensionless
$t$	time, s
$u$	volume coordinate (of integration), $\text{m}^3$
$v$	volume coordinate (of integration), $\text{m}^3$
$v_0$	mean volume of initial distribution, $\text{m}^3$

## Greek letters

$\beta'$	agglomeration rate, 1/s
$\beta_0$	size-independent part of agglomeration rate, 1/s
$\Delta$	difference, dimensionless
$\xi_0$	parameter defined by Eq. (7), dimensionless
$\xi_1$	parameter defined by Eq. (8), dimensionless

## Subscripts

agg	aggregation
growth	growth
$i$	index
nuc	nucleation
$t$	time

## Superscripts

exp	expected
ext	extracted

## Acknowledgements

This research was funded by the German Research Association (DFG) of the Federal Republic of Germany within the graduates college program (no. 828) *Micro-macro interactions in structured media and particle systems*.

## References

- Bramley, A.S., Hounslow, M.J., Ryall, R.L., 1996. Aggregation during precipitation from solution: a method for extracting rates from experimental data. *Journal of Colloid and Interface Science* 183, 155–165.
- Ding, A., Biggs, C.A., Hounslow, M.J., 2004. Population balance model selection for activated sludge flocculation modelling. *Proceedings of the Second International Conference on Population Balance Modelling*.
- Henneberg, M., 2004. Untersuchung des Flüssigkeitseintrages auf die Temperaturverteilung in Gas/Feststoff-Wirbelschichten. Ph.D. Thesis, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Deutschland.
- Hounslow, M.J., Ryall, R.L., Marshall, V.R., 1988. A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation. *A.I.Ch.E. Journal* 38 (11), 1821–1832.
- Hounslow, M.J., Pearson, J.M.K., Instone, T., 2001. Tracer studies of high shear granulation: II. Population balance modeling. *A.I.Ch.E. Journal* 47 (9), 1984–1999.
- Iveson, S.M., 2002. Limitations of one-dimensional population balance model of wet granulation processes. *Powder Technology* 124, 219–229.
- Kapur, P.C., 1972. Kinetics of granulation by non-random coalescence mechanism. *Chemical Engineering Science* 27, 1863–1869.
- Litster, J.D., Smit, D.J., Hounslow, M.J., 1995. Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. *A.I.Ch.E. Journal* 41 (3), 591–603.
- Sastry, K.V.S., 1975. Similarity size distribution of agglomerates during their growth by coalescence in granulation or green pelletization. *International Journal of Mineral Processing* 2, 187–203.
- Tan, H.S., Salman, A.D., Hounslow, M.J., 2004. Kinetics of fluidised bed melt granulation IV. Selecting the breakage model. *Powder Technology* 144, 65–83.
- Wynn, E., 1996. Improved accuracy and convergence of discretized population balance of Lister et al. *A.I.Ch.E. Journal* 42 (7), 2084–2086.

# A numerical bifurcation analysis of continuous fluidized bed spray granulation with external product classification

R. Radichkov<sup>b</sup>, T. Müller<sup>b</sup>, A. Kienle<sup>a,b,\*</sup>, S. Heinrich<sup>c</sup>, M. Peglow<sup>d</sup>, L. Mörl<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Chair for Automation/Modeling, Otto-von-Guericke-University, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

<sup>b</sup> Max-Planck-Institut für Dynamics of Complex Technical Systems, Sandtorstrasse 1, D-39106 Magdeburg, Germany

<sup>c</sup> Chair for Chemical Apparatus Design, Otto-von-Guericke-University, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

<sup>d</sup> Chair for Thermal Process Engineering, Otto-von-Guericke-University, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

Received 20 September 2005; received in revised form 8 February 2006; accepted 8 February 2006

Available online 6 March 2006

## Abstract

Nonlinear oscillations in continuous fluidized bed spray granulation with external product classification are analyzed. Using methods from numerical bifurcation analysis the size and location of the instability regions in the space of the design parameters and the adjustable operating parameters are predicted and discussed. The analysis is based on a new relatively simple population balance model, which is formulated on a mass basis, and provides first qualitative insights into the nonlinear dynamic behavior of continuous fluidized bed spray granulation processes.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Fluidized bed; Granulation; Population balance; Stability; Bifurcation

## 1. Introduction

Continuous fluidized bed spray granulation (CFBSG) plays an important role in many special chemistry and food industry applications. It is used for the production of granular, high-quality, free-flowing, low-dust and low-attribution solids with applications as particle catalysts or absorbents, waste water granules, organic or inorganic salt minerals, pharmaceuticals, etc.

A typical process flowsheet is shown in Fig. 1. Besides the granulator it comprises screens to remove under and oversized granules from the desired product. The undersized granules are directly returned to the granulator. The oversized particles are ground with a mill to a given particle size and re-fed into the granulator. Inside the granulator, larger granules are formed by layering and simultaneous drying of a liquid feed suspension on the surface of the smaller granules and seed particles [1], which can be supplied externally. The process involves different kinetics, such as formation of seeds, growth, breakage and agglomeration. The equations of these kinetics are usually nonlinear, and this property in combination with external product classification and recycling of particle fractions can

lead to self-sustained oscillations. A typical example from industry is shown in Fig. 2. For industrial process units the cycle time is in the order of hours as shown in Fig. 2. During the cycle the size distribution of the granules changes periodically. This leads to permanent fluctuations in the product quality, which is usually not desired for single product plants. Alternatively, self-sustained oscillations can be used for alternating production of different products with different size distributions as suggested in [2]. In both cases, it is crucial to know how the various process parameters affect these patterns of behavior, so that oscillations can either be systematically avoided or obtained depending on which of the two operational strategies is applied.

First simulation results on self-sustained oscillations in a single-stage CFBSG with external product classification were reported in [3]. Due to reduced residence time in a single-stage CFBSG compared to the multi-stage CFBSG in Fig. 2 the period time of the oscillations is reduced by factor 6. The theoretical investigations were based on a rather simple population balance model, which consists of a population balance comprising positive particle growth due to layering. Attrition was modeled as negative particle growth. In addition, various recycle rates as indicated in Fig. 1 were taken into account.

In this paper, the theoretical study of stability and self-sustained oscillations of CFBSG is further extended by means

\* Corresponding author. Fax: +49 391 6110 515.

E-mail address: [kienle@mpi-magdeburg.mpg.de](mailto:kienle@mpi-magdeburg.mpg.de) (A. Kienle).

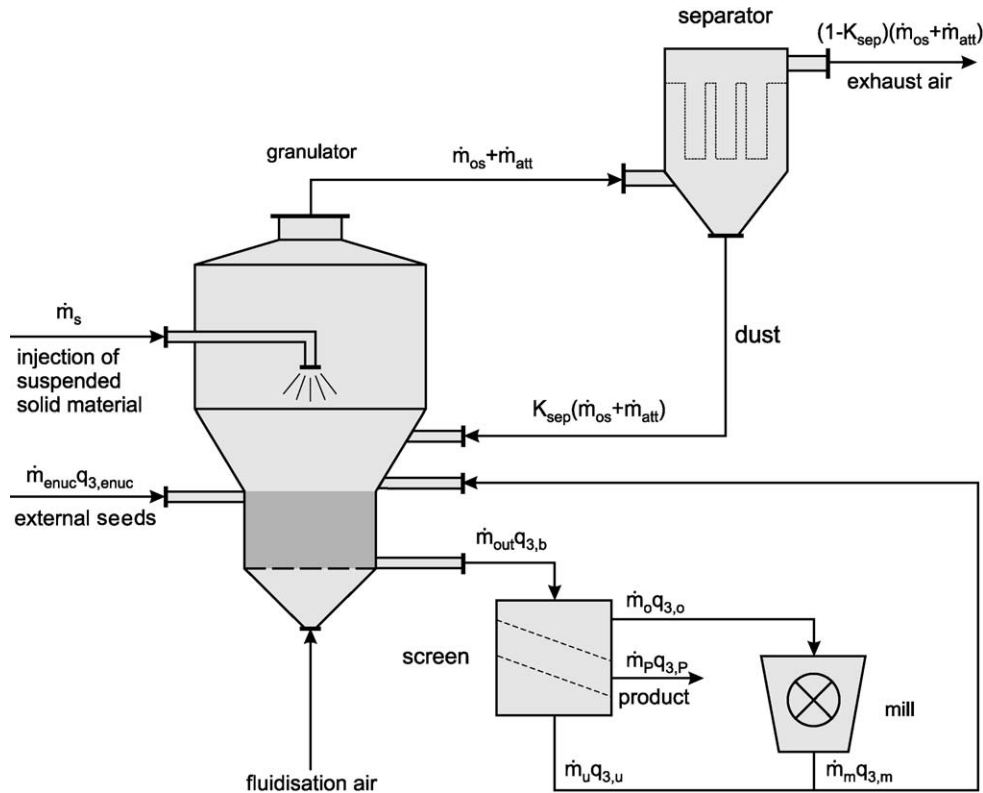


Fig. 1. A continuous fluidized bed spray granulator with external product classification.

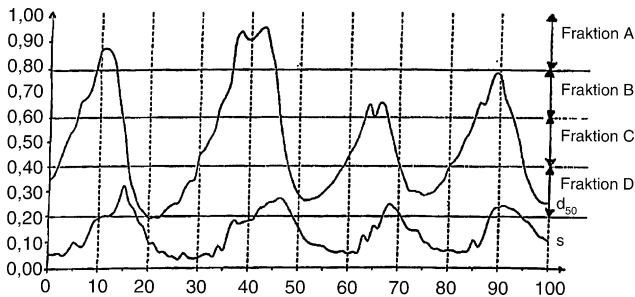


Fig. 2. Oscillating behavior of an industrial fluidized bed granulator [2].

of numerical bifurcation methods [4,5]. For that purpose, in a first step a new and improved formulation of the simple model from [3] is proposed on a mass basis. This model formulation is more compact and thus easier to solve numerically. Hence, it provides a good basis for an extensive study on the influence of the various operational parameters. Due to the simplicity of the underlying model, these are first qualitative results, which will be complemented by theoretical investigations of more detailed models and experiments in the future.

## 2. Mathematical modeling

The CFBSG with external classification shown in Fig. 1 is modeled under the following assumptions:

- ideal mixing of the particles;
- all particles are spheres and nonporous;

- constant bed mass;
- solid material sprayed with the suspension and the hold-up material have same densities;
- no particle agglomeration or breakage;
- continuous phase is not considered;
- residence time of the discharged, elutriated and recycled particle fluxes is negligibly small;
- non-classified discharge of the particles from the fluidized bed.

### 2.1. Population balance

In contrast to previous work [3], the population balance is formulated on a mass basis. This allows a simpler model formulation for constant bed mass as assumed above.

Starting point is the population balance of the dispersed phase for the number density distribution as given in [3]

$$\frac{\partial n_{\text{tot}} q_{0,b}}{\partial t} = - \frac{\partial G_e n_{\text{tot}} q_{0,b}}{\partial d_p} + \dot{n}_{\text{in}} q_{0,\text{in}} - \dot{n}_{\text{out}} q_{0,b}, \quad (1)$$

where  $q_{0,b}$  is the number density distribution of the bed, which is defined as the ratio of the number of particles per size per total number of particles of the bed. The total number of particles of the bed is denoted as  $n_{\text{tot}}$  in Eq. (1).

The different terms in this equation have the following meaning:

- $\frac{\partial n_{\text{tot}} q_{0,b}}{\partial t}$  describes the change of the number distribution over time.



- $\frac{\partial G_e n_{\text{tot}q_{0,b}}}{\partial d_p}$  describes the change in particle size due to growth and attrition.
- $\dot{n}_{\text{in}q_{0,\text{in}}}$  includes all particle fluxes entering the granulator as illustrated in Fig. 1. These comprise fluxes of internal seeds formed by overspray and attrition, a flux of external seeds, a flux of undersized product particles which are recycled from the product screen to the granulator, and a flux of oversized product particles, which are ground to a given size in the mill and returned afterwards into the granulator.
- $\dot{n}_{\text{out}q_{0,b}}$  is the discharged particle flux from the granulator. Due to ideal mixing inside the granulator and due to the non-classifying discharge the size distribution of discharged particles is the same as that inside the granulator. The amount of discharged particles has to be chosen in such a way that the assumption of constant bed mass is met and thereby follows from a total mass balance of the granulator.

Next, Eq. (1) is converted to the mass density distribution  $q_{3,b}$ , which is the mass of particles per size per total mass of the bed. The total mass of the bed is denoted by  $m_b$  in the remainder. It is worth noting that a direct formulation of the population balance for mass densities is difficult, because  $G_e$  is the given growth rate of the number density distribution. For the conversion, the absolute number of particles per length is multiplied with the particle density  $\rho_p$  and the particle volume, which is equal to  $\pi d_p^3/6$  for spheres

$$m_b q_{3,b} = \frac{n_{\text{tot}q_{0,b}} \rho_p \pi d_p^3}{6}. \quad (2)$$

Upon substituting this relation into Eq. (1) the population balance equation for the mass density distribution is finally obtained as

$$\frac{\partial m_b q_{3,b}}{\partial t} = -d_p^3 \frac{\partial}{\partial d_p} \left( \frac{G_e m_b q_{3,b}}{d_p^3} \right) + \dot{m}_{\text{in}q_{3,\text{in}}} - \dot{m}_{\text{out}q_{3,b}}, \quad (3)$$

where  $\dot{m}_{\text{in}q_{3,\text{in}}}$  and  $\dot{m}_{\text{out}q_{3,b}}$  now include all mass fluxes of the particles entering and leaving the granulator. For their calculation a more detailed look into the granulator is required.

## 2.2. Growth, attrition and overspray

Inside the granulator, the granules grow due to layering and simultaneous drying of the feed suspension on the surface of the particles as described above [1]. It is assumed that a constant mass fraction of the injected feed suspension  $K_{\text{os}} \dot{m}_s$  is dried before it hits the particles. This will give rise to the formation of very fine, so-called overspray particles, which are removed from the granulator with the exhaust air. It is assumed that a constant fraction of these particles  $K_{\text{sep}} K_{\text{os}} \dot{m}_s$  is removed from the exhaust air in the separator, a cyclone or filter, for example, and recycled into the granulator. A constant fraction of the recycled overspray particles are bound to the surface of the larger particles and therefore contribute to their growth ( $K_{\text{growth}} K_{\text{sep}} K_{\text{os}} \dot{m}_s$ ). The other fraction represents internal seeds due to overspray. The corresponding particle flux is

given by

$$\dot{m}_{\text{inuc,os}q_{3,\text{inuc,os}}} = (1 - K_{\text{growth}}) K_{\text{sep}} K_{\text{os}} \dot{m}_s q_{3,\text{inuc,os}}. \quad (4)$$

Besides particle growth due to layering, particle size reduction due to attrition is also taken into account. In particular, it is assumed that attrition leads to a fraction of very fine particles  $K_{\text{att}} A_{p,\text{tot}}$ , which is proportional to the total particle surface in the granulator  $A_{p,\text{tot}}$  and which is also removed with the exhaust air from the granulator. Again, a constant fraction of these particles  $K_{\text{sep}} K_{\text{att}} A_{p,\text{tot}}$  is removed by the separator and recycled into the granulator. There, a constant fraction of the latter particles contributes directly to particle growth ( $K_{\text{growth}} K_{\text{sep}} K_{\text{att}} A_{p,\text{tot}}$ ), whereas the other fraction represents internal seeds due to attrition. The corresponding particle flux is given by

$$\dot{m}_{\text{inuc,att}q_{3,\text{inuc,att}}} = (1 - K_{\text{growth}}) K_{\text{sep}} K_{\text{att}} A_{p,\text{tot}} q_{3,\text{inuc,att}}. \quad (5)$$

The mass density distributions of the internal seeds formed by overspray  $q_{3,\text{inuc,os}}$  and attrition  $q_{3,\text{inuc,att}}$  are given by the normal Gaussian distribution in Appendix A with parameters in Table 1.

For the growth rate a simple model has been applied. According to [6] the rate of change of the mass of one particle is

Table 1  
Simulation parameters

Hold-up	
$m_b$ (kg)	100
$\rho_b$ (kg/m <sup>3</sup> )	1600
$d_{b,0}$ (mm)	1
$\sigma_{b,0}$ (mm)	0.1
External fluxes	
$\dot{m}_s$ (kg/h)	100
$\dot{m}_{\text{enuc}}$ (kg/h)	18
$\rho_{\text{enuc}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	1600
$d_{\text{enuc}}$ (mm)	1
$\sigma_{\text{enuc}}$ (mm)	0.15
Overspray	
$K_{\text{os}}$	0
$d_{\text{os}}$ (mm)	0.3
$\sigma_{\text{os}}$ (mm)	0.05
Attrition	
$K_{\text{att}}$ (kg/(m <sup>2</sup> h))	0
$d_{\text{att}}$ (mm)	0.15
$\sigma_{\text{att}}$ (mm)	0.02
Mill	
$d_m$ (mm)	0.9(0.5)
$\sigma_m$ (mm)	0.1
Screen	
$d_{\text{sc},1}$ (mm)	1.4
$\sigma_{\text{sc},1}$ (mm)	0.055
$d_{\text{sc},2}$ (mm)	1.0
$\sigma_{\text{sc},2}$ (mm)	0.065
Growth	
$K_{\text{growth}}$	1
Separator	
$K_{\text{sep}}$	1

proportional to its surface

$$\frac{dm_p}{dt} = \frac{A_p}{A_{p,\text{tot}}} \dot{m}_e. \quad (6)$$

With particle diameter  $d_p$  and density  $\rho_p$ , the effective growth rate  $G_e$  is obtained as

$$G_e = \frac{dd_p}{dt} = \frac{2\dot{m}_e}{\rho_p A_{p,\text{tot}}}. \quad (7)$$

Therein,  $\dot{m}_e$  is the effective mass flux contributing to particle growth. According to the above, this flux consists of the solid material from the feed suspension, the overspray and attrition according to

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s [1 - K_{\text{os}}(1 - K_{\text{growth}}K_{\text{sep}})] - K_{\text{att}}A_{p,\text{tot}}(1 - K_{\text{growth}}K_{\text{sep}}). \quad (8)$$

Finally, it is worth noting that the effective growth rate  $G_e$  is size independent.

### 2.3. External separation

The discharged mass flux is divided by the screen into an oversize mass flux, an undersize mass flux and a product mass flux. The effect of the classification is described by a cumulative normal distribution function  $T$ , which is the probability with which a particle remains lying on the screen. Thus  $(1 - T)$  defines the probability, with which a particle passes through the screen. The classification function  $T$  used in this study is given in Appendix A, with parameters in Table 1.

The particle oversize flux which remains on the first screen is given by

$$\dot{m}_{\text{os}}q_{3,\text{o}} = T_1 \dot{m}_{\text{out}}q_{3,\text{b}}. \quad (9)$$

Under the assumption that there is no accumulation of particles in the mill, they are immediately broken down and returned in the fluidized bed with a new mass density distribution  $q_{3,\text{m}}$  together with the undersize mass flux. Further, the total mass of oversized product particles is not affected by the mill, i.e.

$$\int_0^\infty \dot{m}_{\text{os}}q_{3,\text{o}} dd_p = \int_0^\infty \dot{m}_{\text{os}}q_{3,\text{m}} dd_p. \quad (10)$$

The discharged product flux which passes the first screen, but remains on the second is defined by

$$\dot{m}_{\text{p}}q_{3,\text{p}} = (1 - T_1)T_2 \dot{m}_{\text{out}}q_{3,\text{b}}. \quad (11)$$

The undersize mass flux, which passes through both screens and is re-fed together with the milled oversize mass flux into the granulator is described by

$$\dot{m}_{\text{u}}q_{3,\text{u}} = (1 - T_1)(1 - T_2) \dot{m}_{\text{out}}q_{3,\text{b}}. \quad (12)$$

### 2.4. Mass balance

For the calculation of discharged mass flux from the granulator  $\dot{m}_{\text{out}}$  an overall mass balance of the granulator was derived.

The overall mass balance is given by

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{\partial m_b q_{3,\text{b}}}{\partial t} dd_p = & \dot{m}_s - (1 - K_{\text{sep}})\dot{m}_{\text{os}} - (1 - K_{\text{sep}})\dot{m}_{\text{att}} \\ & + \int_0^\infty \dot{m}_{\text{enuc}}q_{3,\text{enuc}} dd_p + \int_0^\infty \dot{m}_{\text{o}}q_{3,\text{o}} dd_p \\ & + \int_0^\infty \dot{m}_{\text{u}}q_{3,\text{u}} dd_p - \int_0^\infty \dot{m}_{\text{out}}q_{3,\text{b}} dd_p, \end{aligned} \quad (13)$$

where the left hand side describes the change of the total bed mass over time. Under the assumption of constant bed mass this term is equal to zero.

By substituting Eqs. (9), (12) into Eq. (13) the discharged mass flux from the fluidized bed is finally obtained as

$$\dot{m}_{\text{out}} = \frac{\dot{m}_s + \dot{m}_{\text{enuc}} - (1 - K_{\text{sep}})(\dot{m}_{\text{os}} + \dot{m}_{\text{att}})}{\int_0^\infty (T_2 - T_1 T_2) q_{3,\text{b}} dd_p}. \quad (14)$$

**Remark.** Alternatively, the total mass balance of the bed can be obtained from an integration of the population balance (3) over all particle sizes. If in this relation the total change of mass due to growth and attrition is substituted from Eq. (8) according to

$$\dot{m}_e = - \int_0^\infty d_p^3 \frac{\partial}{\partial d_p} \left( \frac{G_e m_b q_{3,\text{b}}}{d_p^3} \right) dd_p \quad (15)$$

the same overall mass balance is obtained.

## 3. Numerical methods

The simulation tool DIVA (see [5] and references therein) was applied for the numerical bifurcations analysis of the model. DIVA offers methods for one-parameter continuation of steady states and periodic solutions, as well as algorithms for the two-parameter continuation of saddle-node and Hopf bifurcations. For one-parameter continuation analysis DIVA computes steady state solutions as a function of some distinguished model parameter. An eigenvalue monitor is used to determine the stability of the computed steady states and to locate bifurcation points, where the qualitative behavior of the system changes. The continuation can be restarted from Hopf bifurcation and limit points to trace out the curves in a two dimensional parameter plane. These curves are boundaries between regions of qualitatively different behavior. The tools are based on standard numerical techniques. They are especially tailored for large sparse systems of differential-algebraic equations with a differential index of one [5,7].

In order to transform partial differential equation (PDE) and integro-partial differential equation (IPDE) models into the required differential-algebraic equation (DAE) system the method of lines can be applied. In particular, a finite volume scheme was used for the discretization of the population balance (3). For that purpose the spatial domain is divided into a finite number of discrete contiguous control volumes to which the equations are applied. This leads to the integral form of the equations on which the finite-volume method is based (see e.g. [8]). In particular, a first order upwind scheme and an equidistant grid with 160

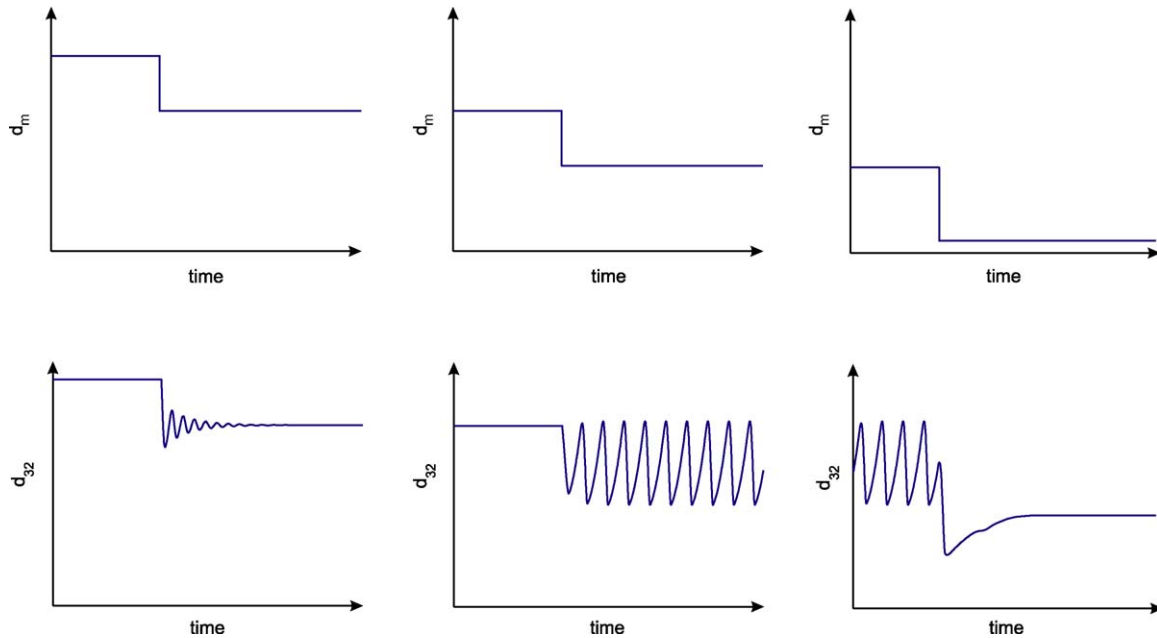


Fig. 3. Qualitative transient behavior after a step by step decrease of  $d_m$ , the mean size of the milled particles.

control volumes was used. Clearly, the discretization scheme used here is fairly simple and will not produce high accuracy results. This, however, is not the objective of the present paper, whose focus is rather on qualitative than on quantitative behavior due to the simplicity of the underlying model. For more advanced numerical methods for population balance systems the reader is referred to [8,9]. A quantitative discussion about numerical errors is given below.

#### 4. Results

Dynamic simulation shows, that the milling of the oversize product flux has a decisive influence on the stability of the process and is the most important process parameter. Fig. 3 shows the qualitative dynamic transient behavior after a step by step decrease of  $d_m$ , the mean diameter of the milled particles, which is a measure of the mill grade. For large values of  $d_m$  the process reaches a stable steady state represented by Sauter diameter  $d_{32}$ . In contrast to this, for lower values of  $d_m$  the process becomes unstable and shows oscillatory behavior. At very small values of  $d_m$  the process is stable again.

The dynamic transient behavior during startup is shown in Fig. 4 for a large value of  $d_m$  of 0.9 mm. A Gaussian normal distribution of particles with an average diameter  $d_{b,0}$  and standard deviation  $\sigma_{b,0}$  according to Table 1 was used as an initial condition. The same distribution function was applied to describe the mass density distribution of the external seeds, the overspray, the attrition and the milling. All other parameters were taken from Table 1.

The behavior in Fig. 4 shows a damped oscillation. After some transient oscillations at the beginning the process reaches a stable steady state after about 6 h. This can be rationalized in the following way. The coarse milling leads to a reduced

number of internal seed particles with greater diameter inside the granulator. This in turn decreases the total surface area of the particles and thereby promotes the particle growth. Consequently, a continuous flux of oversized particles is obtained, which is re-fed into the granulator, and an equilibrium between growth and milling is established leading to a stable steady state. Analogous patterns of behavior are shown in Fig. 5 for the mass density distribution and the sum distribution.

In contrast to this, for fine milling, e.g.  $d_m = 0.5$  mm in Fig. 6 a large number of fine-milled particles with a large specific surface area are re-fed into the bed as internal seeds. As a result a fast slowdown of the growth rate occurs and the oversize mass flux rapidly drops to zero. As a consequence the number of internal seeds reduces again giving rise to a larger growth rate, which finally leads to a larger flux of oversized particles and thereby increases the number of internal seed particles again and a new cycle of the periodic behavior begins. From this considerations it is clearly seen that a positive feedback of particle size on ‘nucleation’ due to milling of oversized product is the main source for instability of granulation processes with external product classification. Again, analogous patterns of behavior can be observed for the mass density distribution and the sum distribution in Fig. 7.

It should be noted that  $\dot{m}_p$  in Figs. 4 and 6 should be constant according to the assumption of constant bed mass. The oscillations shown in both diagrams are caused by the integral numerical error introduced by the finite volume approximation. This error can be reduced by increasing the number of grid points as illustrated in Fig. 8. However the qualitative behavior of the other variables (e.g.  $d_{32}$  in Fig. 8) is hardly affected. Moreover, the location of the Hopf bifurcation points discussed below, will be slightly shifted for an increased number of grid points but will not vanish.



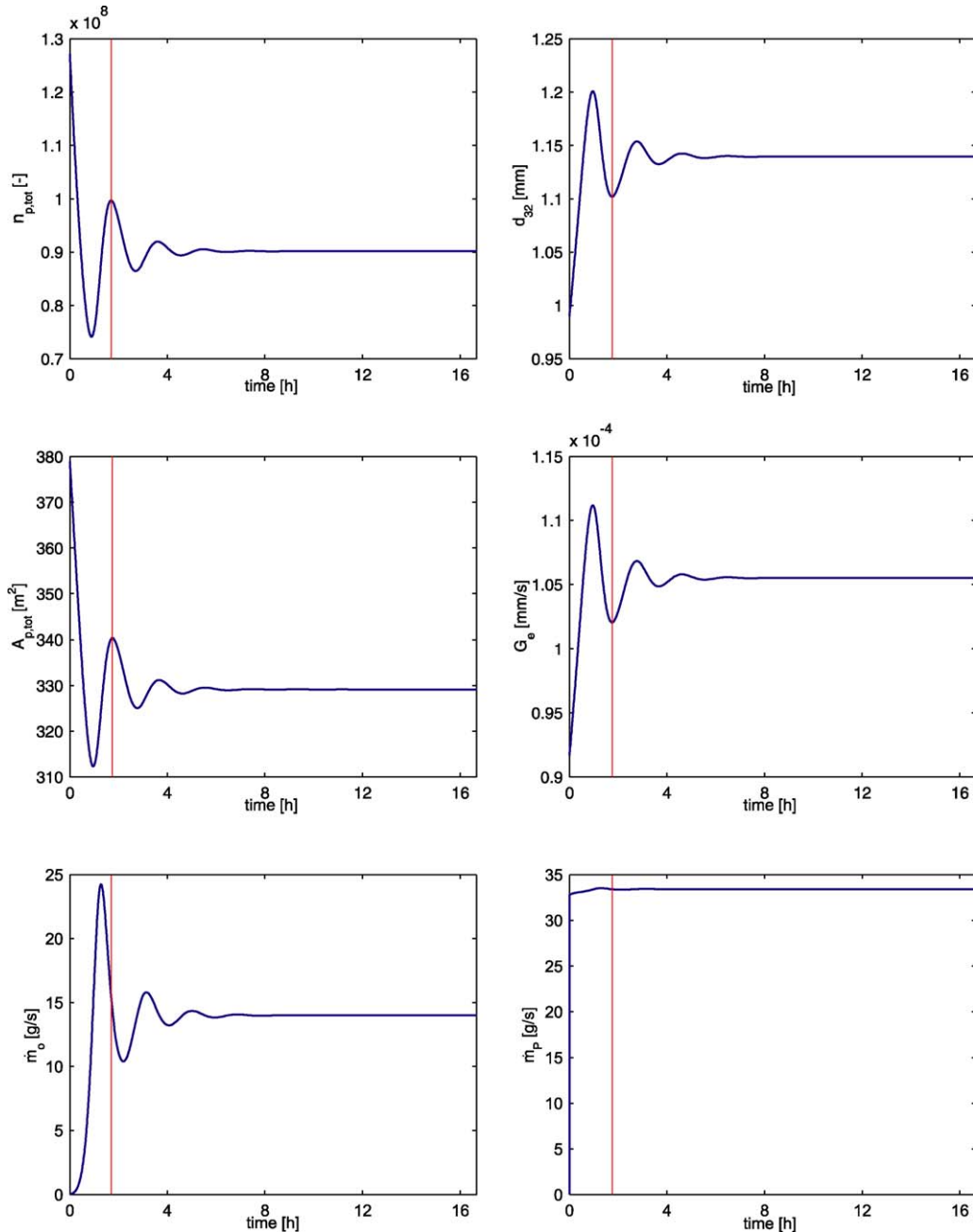


Fig. 4. Startup behavior for coarse milling ( $d_m = 0.9$  mm).

It is worth nothing that similar self-sustained oscillations of behavior can be observed in continuous crystallization [10–12] although the physics are different. In crystallization instability is also a consequence of a positive feedback of particle size on nucleation. As particle size increases, nucleation will also increase either due to an increase of supersaturation when the larger crystals are finally washed out (homogeneous nucleation) or due to attrition (heterogeneous nucleation), which is caused by crystal stirrer collisions and thereby also increases as crystal size increases.

Further insight into the behavior of the granulator with external product classification can be obtained from the bifurcation

diagrams in Fig. 9, which were obtained by one-parameter continuation. The mean diameter of the milled particles  $d_m$  was used as a bifurcation parameter. For low and very high mill grades steady state solutions are stable, which is indicated by the solid lines in Fig. 9. Between the vertical lines, steady state solutions are unstable indicated by the dashed lines. Stability changes at two supercritical Hopf bifurcation points, where a pair of conjugate complex eigenvalues crosses from the left to the right half plane (lower Hopf bifurcation) and back (upper Hopf bifurcation). The Hopf bifurcation points are connected by a branch of stable periodic solutions. The bullets in Fig. 9 represent the amplitude, with which the state variables oscillate around the

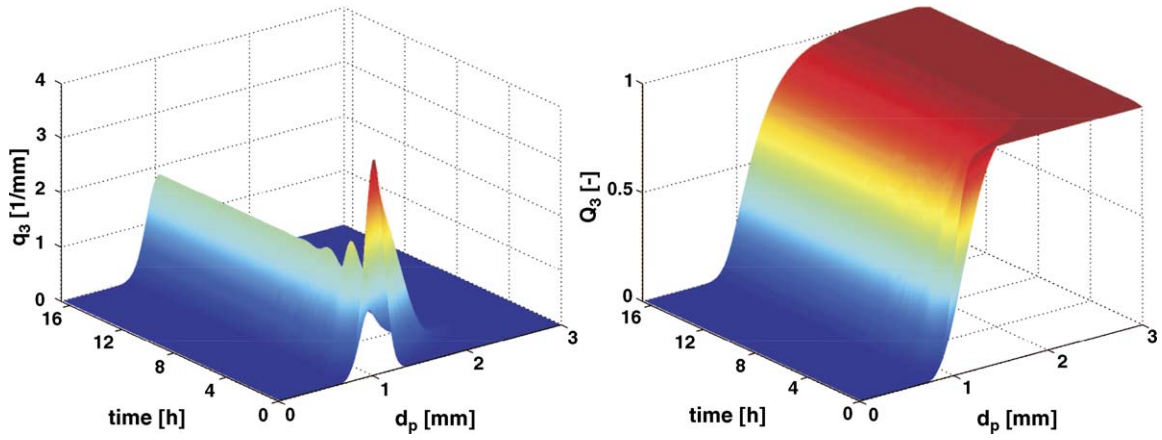


Fig. 5. Startup behavior of the mass density and the mass sum distribution for coarse milling ( $d_m = 0.9$  mm).

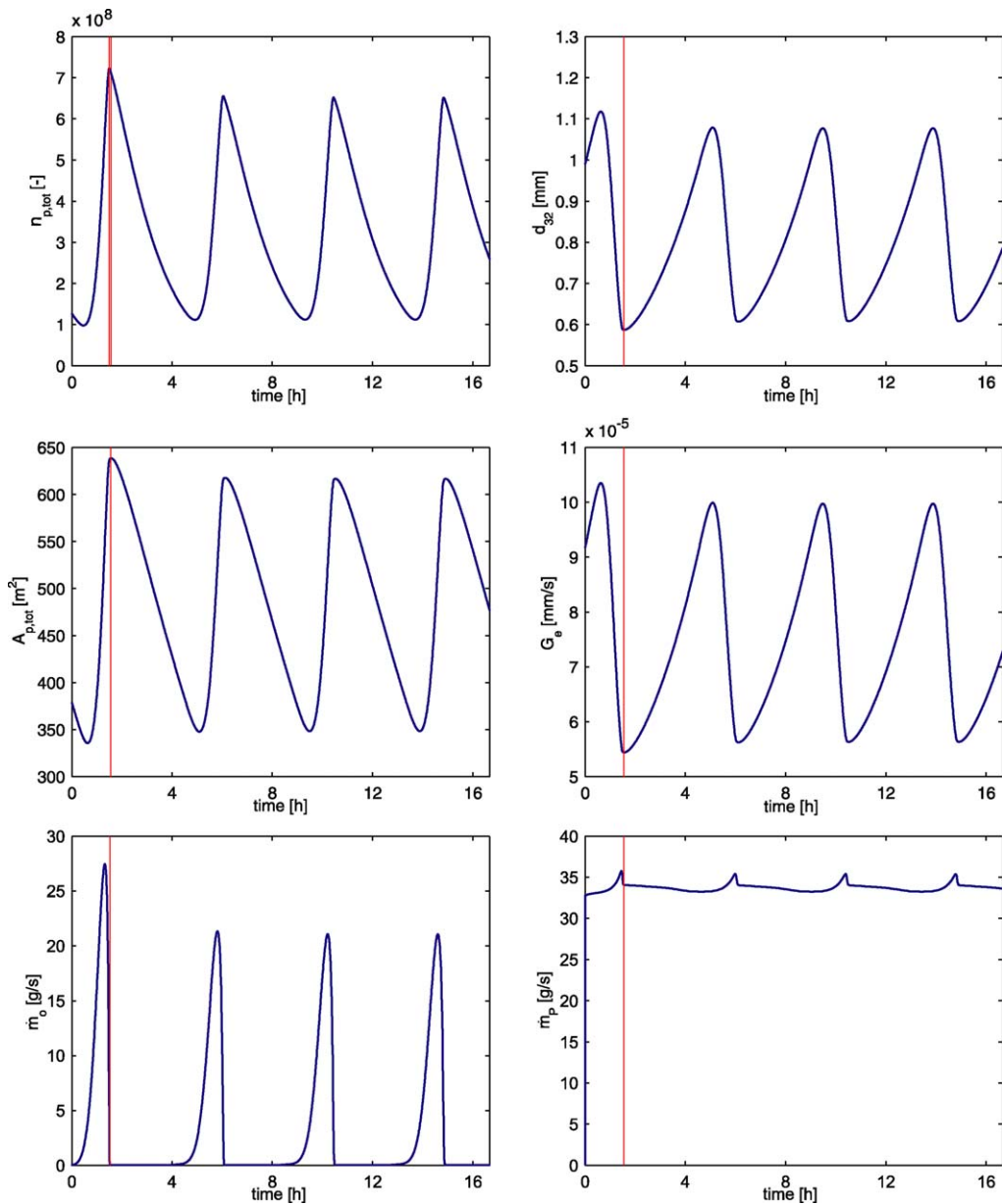


Fig. 6. Startup behavior for fine milling ( $d_m = 0.5$  mm).

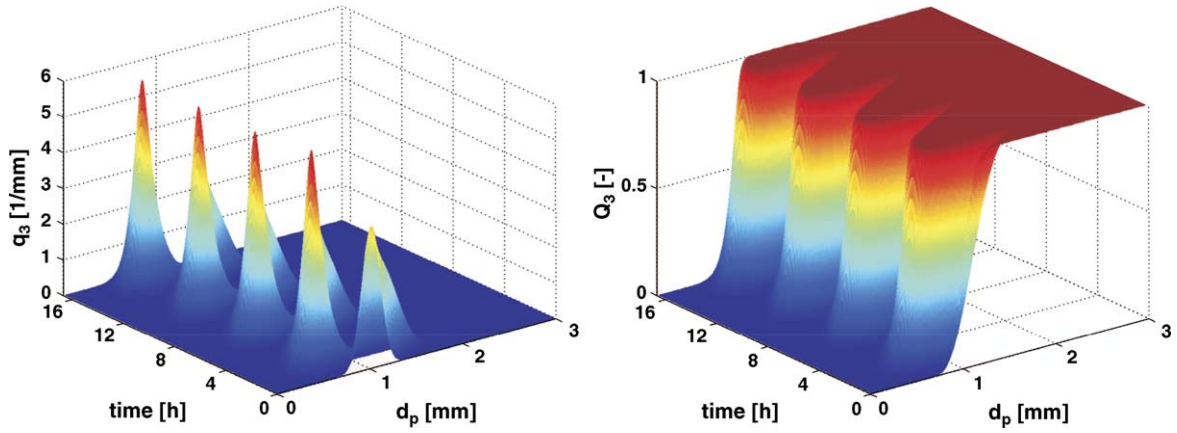


Fig. 7. Startup behavior of the mass density and the mass sum distribution for coarse milling ( $d_m = 0.5$  mm).

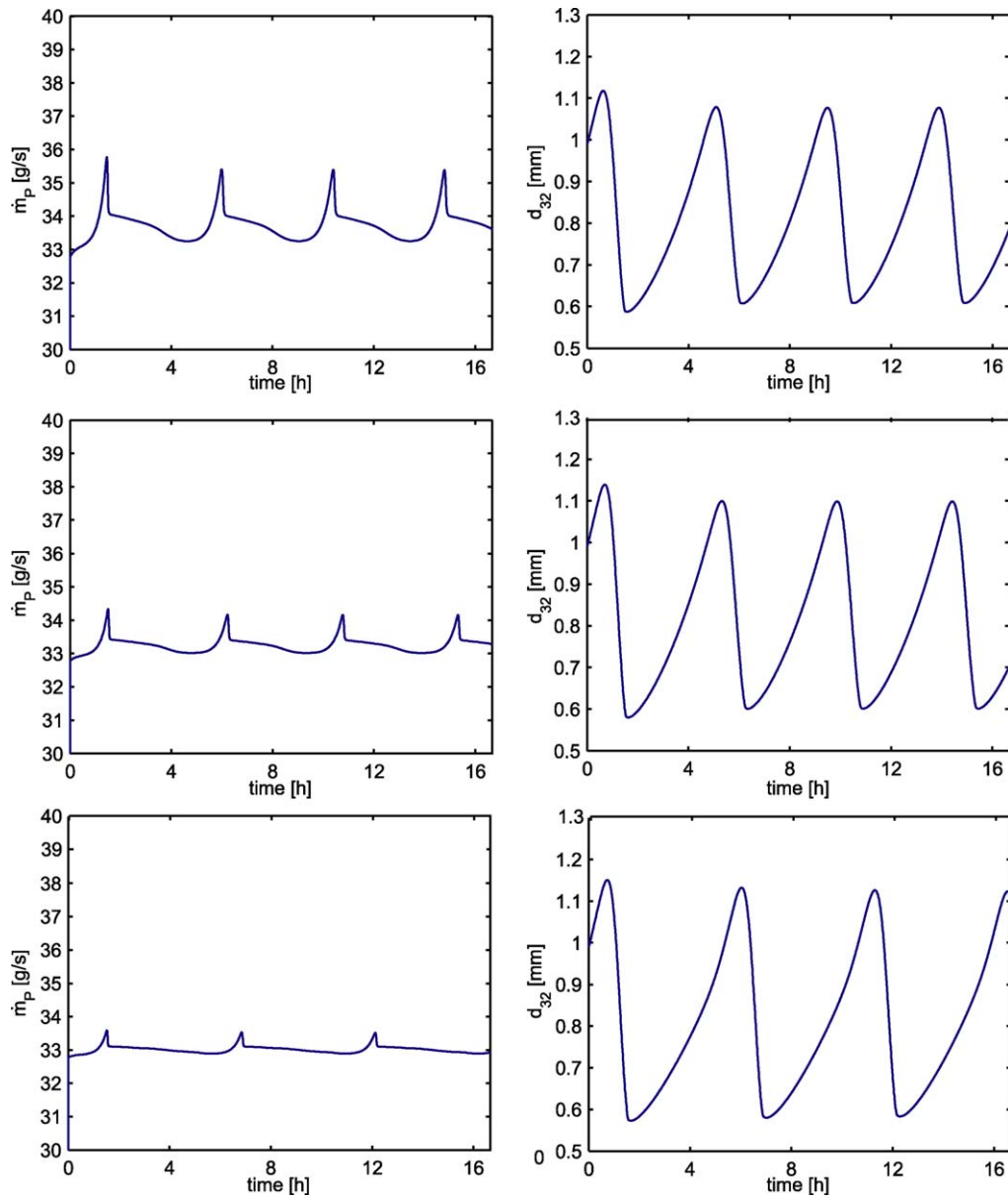


Fig. 8. Startup behavior for 160 grid points, 320 grid points and 640 grid points.

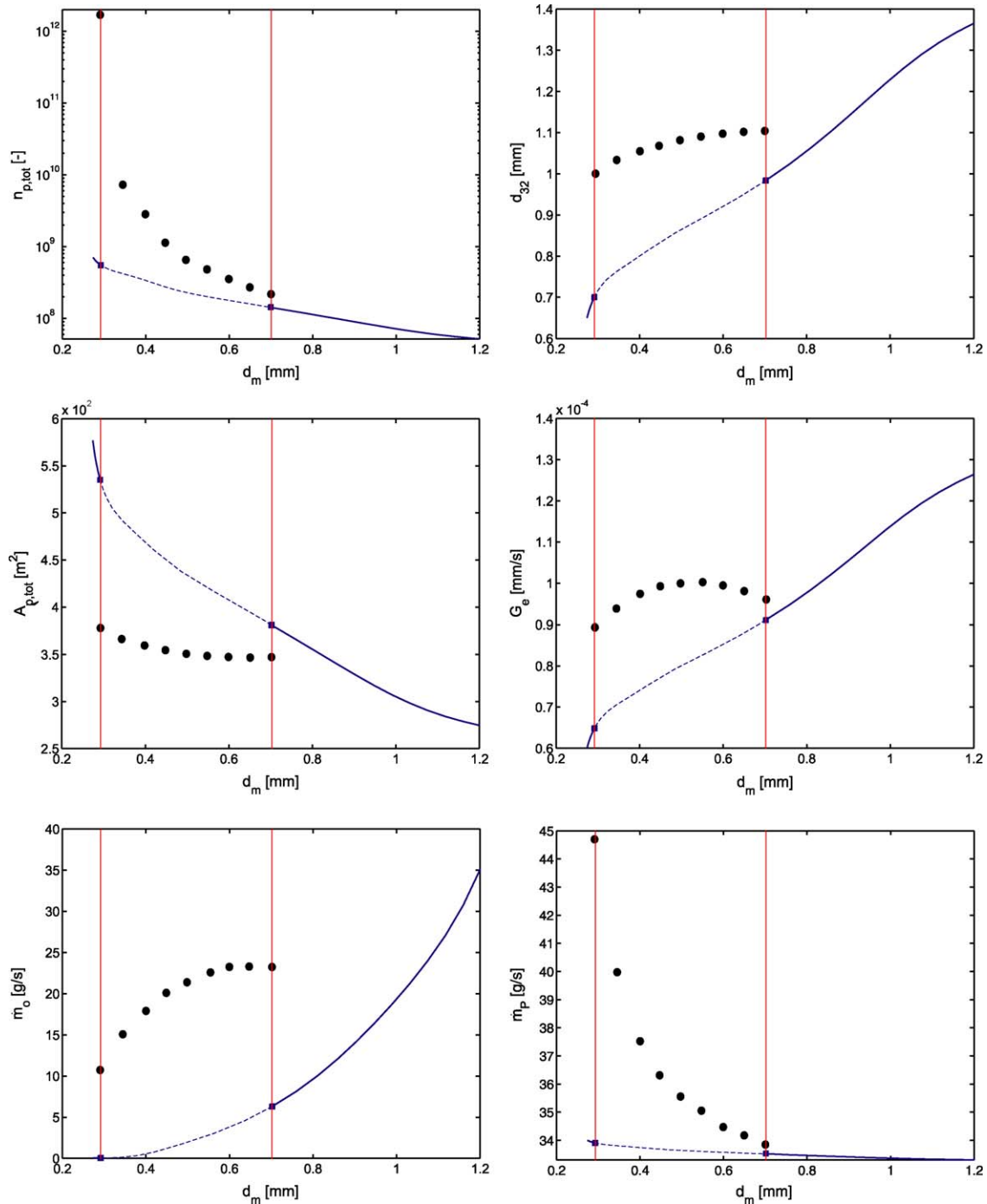


Fig. 9. One-parameter bifurcation diagrams depending on  $d_m$ .

unstable steady state. It is worth noting that the branch of periodic solutions is almost vertical close to the Hopf bifurcation points. This leads to a fast increase of the amplitude as the parameter is slowly varied across the critical value. A hysteresis of periodic solutions close to the Hopf bifurcation point corresponding to a subcritical Hopf bifurcation point followed by a cyclic fold was not observed.

For very fine milling a large number of particles are re-fed into the granulator. Consequently, the growth slows down due to the very large specific area. So, all the particles pass through the

oversized sieve and the oversize mass flux drops to zero as can be seen in the lower left diagram of Fig. 9. Hence, the process has a stable steady state again.

In order to study the influence of the other parameters on granulator stability a two-parameter continuation of the Hopf bifurcation points was applied. First, the influence of the external seeds mass flux  $\dot{m}_{\text{enuc}}$  on the location of the Hopf bifurcation points in Fig. 9 was studied. The representation of the Hopf loci in the  $\dot{m}_{\text{enuc}}/d_m$  parameter plane is shown in Fig. 10 as the boundary of the shaded region. Inside the shaded

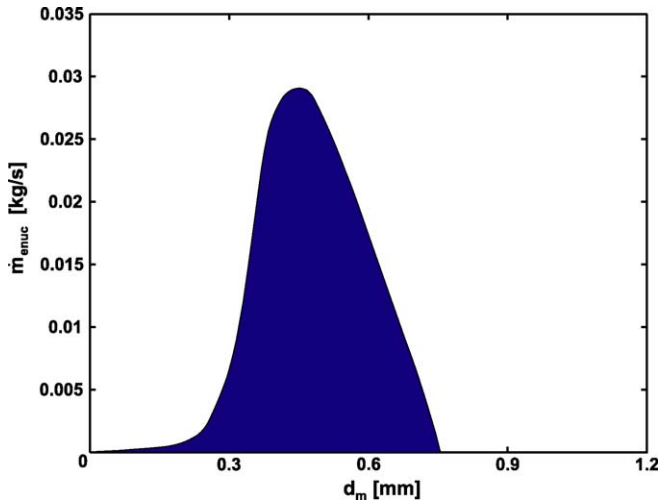


Fig. 10. Instability region in the  $\dot{m}_{enuc}/d_m$ -plane.

region instability occurs. Fig. 9 corresponds to a constant value of 0.005 kg/s or 18 kg/h, respectively, in Fig. 10. From Fig. 10 it is readily seen that the width of the instability region decreases with an increasing flux of external seeds and finally vanishes at a critical value of about 0.03 kg/s. So, external seeds have a *stabilizing* influence on granulator stability, since they compensate any lack of seeds from the oversize mass flux, when the equilibrium between growth and milling does not occur and the oversize mass flux is zero at some time intervals.

The influence of the suspension feed rate is shown in Fig. 11. The figure gives a comparison between the instability regions in the  $\dot{m}_{enuc}/d_m$ -plane for  $\dot{m}_s = 100$  kg/h (nominal case corresponding to Fig. 10) and a reduced value of 60 kg/h. The latter is represented by the lighter shaded region in Fig. 11. As can be seen from Fig. 11 a reduction of solid material entering with the feed reduces the instability region. This is due to a reduction in growth rate, which in turn reduces the oversize mass flux. Hence, a smaller flux of external seeds will suffice to compensate any lack of seeds from the oversize mass flux, when the

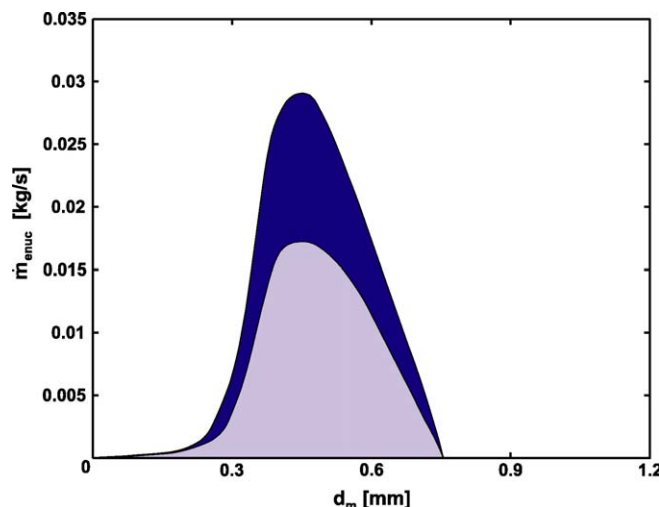


Fig. 11. Instability region in the  $\dot{m}_{enuc}/d_m$ -plane for  $\dot{m}_s = 60$  kg/h (light shading).

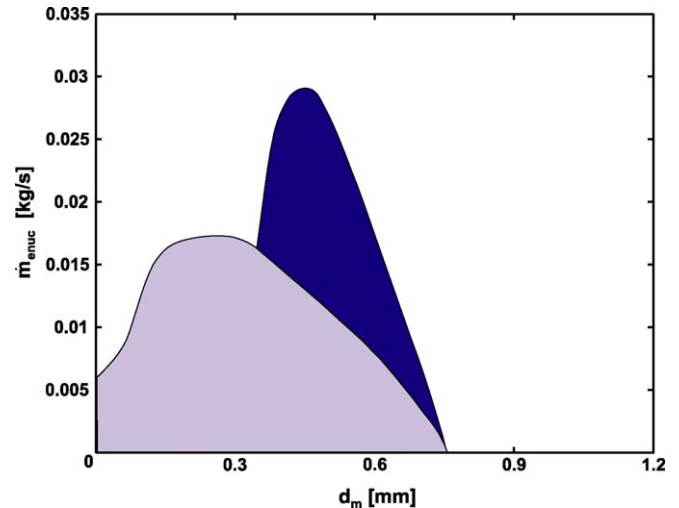


Fig. 12. Instability region in the  $\dot{m}_{enuc}/d_m$ -plane for  $d_{enuc} = 0.8$  mm (light shading).

equilibrium between growth and milling does not occur and the oversize mass flux is zero at some time intervals.

Similar to Figs. 11, 12 illustrates the influence of  $d_{enuc}$ , the size of the external seeds, on the instability region. The nominal value is 1 mm corresponding to the darker shaded region, whereas the lighter shaded region corresponds to a reduced value of 0.8 mm. Smaller external seeds reduce the number of particles that remain on the oversieve and the instability region is reduced in height but gets much broader.

Next, the influence of the formation of small internal seeds by phenomena like attrition and overspray on stability is studied in Figs. 13–15. In the nominal case in Table 1 and Fig. 10 formation of internal seeds due to attrition and overspray corresponding to the dark shaded regions in Figs. 13–15 was neglected. In Fig. 13 the influence of overspray is illustrated by the lighter shaded region. It is assumed that a constant fraction of the 5% of the solid material in the feed is removed as overspray from the granulator, completely separated from the exhaust air ( $K_{sep} = 1$ ), and recycled to the granulator, where 90% of the

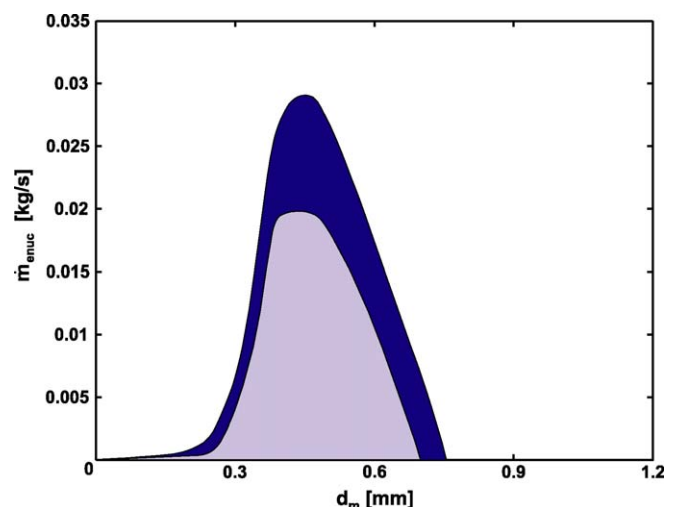


Fig. 13. Instability region in the  $\dot{m}_{enuc}/d_m$ -plane for  $K_{os} = 0.05$ ,  $K_{growth} = 0.9$  (light shading).



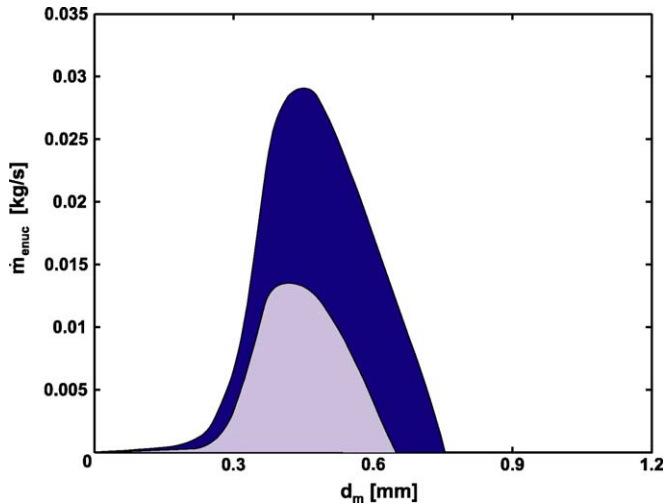


Fig. 14. Instability region in the  $\dot{m}_{\text{enuc}}/d_m$ -plane for  $K_{\text{os}}=0.05$ ,  $K_{\text{att}} = 0.005 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ ,  $K_{\text{growth}} = 0.9$  (light shading).

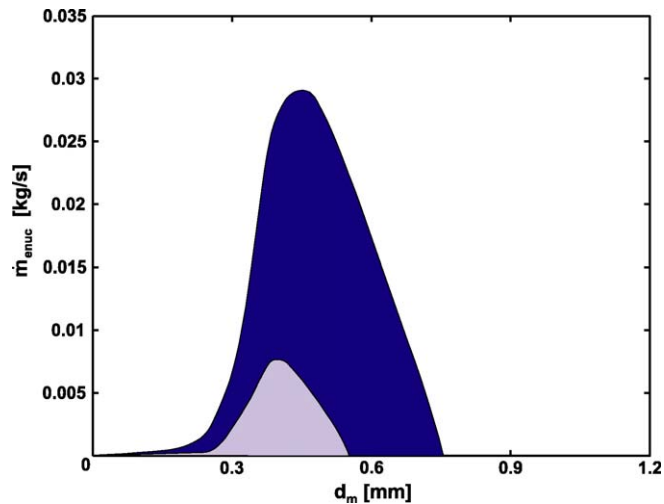


Fig. 15. Instability region in the  $\dot{m}_{\text{enuc}}/d_m$ -plane for  $K_{\text{os}} = 0.05$ ,  $K_{\text{att}} = 0.005 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ ,  $K_{\text{growth}} = 0.85$  (light shading).

particles contribute to growth and 10% act as internal seeds and thereby increase the number of internal seeds. This has a stabilizing effect similar to an increase of external seeds. In particular, this will reduce the amount of external seeds which are required to compensate any lack of internal seeds from the mill when the process is unstable. This tendency is further increased if in addition attrition is taken into account as illustrated in Fig. 14 or a larger fraction of overspray and attrition contributes to internal seed formation as illustrated in Fig. 15.

## 5. Conclusion

Using methods from nonlinear systems analysis such as a numerical bifurcation and stability analysis first results of a numerical bifurcation analysis of continuous granulation processes were presented. Granulometric stability boundaries in the parameter space were predicted. They give valuable information

for which choices of design and operation parameters a stable operation is possible. Further, new insight into the origin of oscillatory behavior of granulation processes with external classification was obtained. It was shown that a positive feedback between particle size and formation of internal nuclei due to separation and grinding of oversized product particles is responsible for instability like in continuous crystallization.

For the analysis a new mass based population balance model for fluidized bed spray granulation has been developed. In addition, only mass based interaction fluxes between the process units have been defined, so that the efficiency of the model was increased significantly. As a rule of thumb, the simulation time could be reduced by factor 2 compared to earlier model implementations based on the number density distribution [3]. The reason for the reduction lies in the assumption of a constant bed mass which is easily incorporated into the new mass based model formulation and in the mass based growth kinetics of the granulation process.

Because of the simplicity of the model, the emphasis of this work is rather on qualitative than on quantitative behavior. Future work will concentrate more on a true quantitative prediction of the nonlinear process behavior with more detailed models and their experimental validation.

## Appendix A. Functions

A Gaussian normal distribution with an average diameter  $d_i$  and standard deviation  $\sigma_i$  has been applied for the initialization of the mass density distributions of the bed ( $i = b, 0$ ), the external seeds ( $i = \text{enuc}$ ), the overspray ( $i = \text{os}$ ), the attrition ( $i = \text{att}$ ) and the milling ( $i = m$ ).

$$q_{3,i} = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d_p - d_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (\text{A.1})$$

Cumulative normal distribution functions  $T_{1/2}$  with an average diameters  $d_{\text{sc},1/2}$  and standard deviations  $\sigma_{\text{sc},1/2}$  has been used for the describing of the discharge probabilities of the mass fluxes from the screens.

$$T_{1/2} = \frac{\int_0^{d_p} \exp(-((d_p - d_{\text{sc},1/2})^2 / 2\sigma_{\text{sc},1/2}^2)) dd_p}{\int_0^{\infty} \exp(-((d_p - d_{\text{sc},1/2})^2 / 2\sigma_{\text{sc},1/2}^2)) dd_p} \quad (\text{A.2})$$

## Appendix B. Nomenclature

$A$	surface area [ $\text{m}^2$ ]
$d$	diameter [m]
$d_{32}$	Sauter diameter [m]
$G$	growth rate [m/s]
$K_{\text{att}}$	attrition coefficient [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ ]
$K_{\text{growth}}$	growth coefficient [–]
$K_{\text{os}}$	overspray coefficient [–]
$K_{\text{sep}}$	separation coefficient [–]
$m$	mass [kg]
$\dot{m}$	mass flux [ $\text{kg}/\text{s}$ ]
$n$	particle number [–]

$\dot{n}$	particle number flux [1/s]
$q_0$	number density distribution [1/mm]
$q_3$	mass density distribution [kg/(kg mm)]
$Q_3$	mass sum distribution [–]
$t$	time [s]
$T_1, T_2$	discharge probabilities [–]

*Greek letters*

$\rho$	particle density [kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	standard deviation [mm]

*Subscript and superscripts*

0	initial condition
att	attrition
b	bed
e	effective
enuc	external seeds
in	input
inuc	internal seeds
m	mill
os	overspray
o	oversize
out	output
p	particle
P	product
s	solid
sc	screen
tot	total
u	undersize

**References**

- [1] H. Uhlemann, L. Mörl, Wirbelschicht-Sprühgranulation, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000.
- [2] R. Schütte, A. Ruhs, I. Pelgrims, C.-J. Klasen, L. Kaiser, Verfahren zur Herstellung von Granulat mit periodisch oszillierender Korngrößenverteilung und Vorrichtung zu seiner Durchführung. German Patent DE 196 39 579 C1, 1998.
- [3] S. Heinrich, M. Peglow, M. Ihlow, M. Henneberg, L. Mörl, Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modelling, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 4369–4390.
- [4] M. Kubicek, M. Marek, Computational Methods in Bifurcation Theory and Dissipative Structures, Springer, New York, 1983.
- [5] M. Mangold, A. Kienle, K.D. Mohl, E.D. Gilles, Nonlinear computation using DIVA—methods and applications, Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 441–454.
- [6] L. Mörl, M. Mittelstraß, J. Sachse, Zum Kugelwachstum bei der Wirbelschichttrocknung von Suspensionen oder Lösungen, Chem. Technol. 29 (1977) 540–541.
- [7] A. Kienle, G. Lauschke, V. Gehrke, E.D. Gilles, On the dynamics of the circulation loop reactor—numerical methods and analysis, Chem. Eng. Sci. 50 (1995) 2361–2375.
- [8] S. Motz, A. Mitrovic, E.D. Gilles, Comparison of numerical methods for the simulation of dispersed-phase systems, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 4329–4344.
- [9] D. Ramkrishna, Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering, Academic Press, New York, 2000.
- [10] A.D. Randolph, CSD dynamics, stability and control, AIChE Symp. Ser. 76 (193) (1980) 1–5.
- [11] P.K. Pathath, A. Kienle, A numerical bifurcation analysis of nonlinear oscillations in crystallization processes, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 4391–4399.
- [12] P. Pathath, A. Kienle, Nonlinear oscillations in ammonium sulfate crystallization—a comparison of different model predictions, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 6949–6955.

# Towards a complete population balance model for fluidized bed spray granulation: Simultaneous drying and particle formation

M. Peglow, S. Heinrich, E. Tsotsas

Faculty of Process and Systems Engineering, Otto-von-Guericke-University Magdeburg

**Abstract:** This paper concerns the simultaneous processes of agglomeration and drying. In order to predict temperatures and moisture content in gas and particle phase, heat and mass transfer mechanism and particle size enlargement has been considered simultaneously. The presented model takes heat and mass transfer phenomena between particle phase, suspension gas and bypass gas into account. The disperse phase is modeled by a three-dimensional population balance (PBE), which can be reduced to a set of three one-dimensional PBE. The latter are coupled with heat and mass transfer balances of the gas phase. Furthermore some simulation and experimental results are presented.

## INTRODUCTION

The process of particle size enlargement can change properties of granular materials significantly. By agglomeration fine sized primary particles are transformed into free-flowing and dustless consumer products. The fluidized bed technology offers a possibility to combine the process of agglomeration and drying in a single apparatus. The product to be dried is fluidized by passing hot air through it. A rapid drying rate is known to be the advantage of fluidized beds, since the mixing of solids and gas is very efficient. In the literature, many attempts have been made to describe the process of particle formation in a fluidized bed in terms of population balances. The population balance approach describes the temporal change of particle property distributions (PPD). As a result, one obtains the temporal change of the particle number distribution with respect to selected particle properties. The latter are named as the internal coordinates. Frequently, the particle size or volume have been considered as the only significant internal coordinate of the disperse phase. Thus, a one-dimensional population balance equation (PBE) for growth, agglomeration and breakage of particles has been applied to numerous processes in chemical engineering such as crystallization, granulation and agglomeration. see (Bramley et al., 1996; Ding et al., 2006). The concept of one-dimensional PBE faces several problems and limitations, see (Iveson, 2002). Therefore, the number of significant internal coordinates has to be increased. As soon as the number of internal coordinates is extended, the mathematical and numerical effort increases rapidly. In the framework of Adetayo et al. (1995), and Hounslow et al. (2001), a high shear granulation in rotating drums in terms of population balances is investigated. Hounslow et al. (2001) extended the internal coordinates by the particle tracer mass. The resulting two-dimensional PBE was reduced to a set of two one-dimensional PBE assuming that particles of the same size contain the same amount of tracer mass. Tan et al. (2004) applied this model to fluidized bed melt agglomeration.

For the more general case of liquid spray granulation, one-dimensional population balance models can be found, see e.g. Saleh et al. (2003), but studies on the simultaneous description of agglomeration and drying in a population balance model are missing. The impact of operating conditions on the PPD has been investigated by various authors, see (Adetayo et al., 1995; Watano et al., 1996; Schaafsma, 2000). Watano et al. (1996) observed that the moisture content in solids is one of the most important particle properties to control the agglomeration process. This leads to the conclusion that properties such as particle size and moisture content have to be considered simultaneously in a population balance model. Our study presents a novel model that is capable to eliminate the missing link between the processes of agglomeration and drying.

## THEORY AND NUMERICAL METHODS

A two-dimensional particle property distribution is defined as  $f(t, v, c)$ , where  $v$  and  $c$  are two distinct properties, usually the granule volume (size) and any extensive property of the particles such as moisture of particles or enthalpy. In a first step, we want to follow the idea of Hounslow et al. (2001). Beside the granule volume  $v$  they considered the tracer mass  $c$  as the second internal coordinate, see (Hounslow et al., 2001). The total number of particles  $N$  in a domain  $D$  is given by

$$N = \int_D f(t, v, c) dv dc. \quad (1)$$

It should be noted that the granule volume  $v$  contains volume of tracer mass and volume of particles, that is  $c \leq v$ . The two-dimensional population balance equation can be obtained by extending the classical one-dimensional PBE to two-dimensional space as in (Hounslow et al., 2001),

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(t, v, c)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \int_{\max(0, c-v+\epsilon)}^{\min(c, \epsilon)} \beta \cdot f(t, v-\epsilon, c-\gamma) f(t, \epsilon, \gamma) d\gamma d\epsilon \\ & - \int_0^\infty \int_0^\epsilon \beta \cdot f(t, v, c) f(t, \epsilon, \gamma) d\gamma d\epsilon. \end{aligned} \quad (2)$$

Hounslow et al. (2001) reduced the two-dimensional population balance model to a set of one-dimensional population balances using the marginal distribution approach. The reduced



population balance for the particle number distribution  $n(t,v)$  can be deduced as

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(t,v)}{\partial t} &= \int_0^\infty \frac{\partial f(t,v,c)}{\partial t} dc = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t,v-\varepsilon,\varepsilon) n(t,v-\varepsilon) n(t,\varepsilon) d\varepsilon \\ &\quad - n(t,v) \int_0^\infty \beta(t,v,\varepsilon) n(t,\varepsilon) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (3)$$

The temporal change of tracer distribution  $m(t,v)$  is given by

$$\begin{aligned} \frac{\partial m(t,v)}{\partial t} &= \int_0^\infty c \cdot \frac{\partial f(t,v,c)}{\partial t} dc = \\ &= \int_0^v \beta(t,v-\varepsilon,\varepsilon) m(t,v-\varepsilon) n(t,\varepsilon) d\varepsilon \\ &\quad - m(t,v) \int_0^\infty \beta(t,v,\varepsilon) n(t,\varepsilon) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (4)$$

Thus, the above continuous system of equations may be applied for the computation of temporal change of particle number and tracer mass distribution. It is difficult to solve this system analytically, so numerical methods have to be applied for the solution. One way to solve such systems numerically is to discretize the size domain into small sections and to reduce the system into a system of ordinary differential equations.

Hounslow et al. (1988) developed a discretized method for population balance equation as given in equation (3). A discretization scheme of reduced PBE (4) is suggested by Hounslow et al. (2001). In both approaches the particle volume domain is divided into small sections and the density is assumed to be constant within each section. The final set of equations preserves particle numbers and mass. However, for certain application the discretization given in Hounslow et al. (2001) is inconsistent with intensive properties of solid phase. Therefore, Peglow et al. (2006) suggested a modified discretization of Hounslow et al. (2001). The modified method which preserves the mass and the number of the system as before and predicts the intensive properties such as temperature of solids or concentrations within a granule as well. The final set of discretized equations for a grid of type

$$v_{i+1} = 2 \cdot v_i \quad (5)$$

is given by

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} &= N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_j \\ &\quad + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 \\ &\quad - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j \\ &\quad - N_i \sum_{j=1}^1 \beta_{i,j} N_j \end{aligned} \quad (6)$$

for the evolution of number distribution and

$$\begin{aligned} \frac{dM_i}{dt} &= \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} (M_{i-1} N_j + N_{i-1} M_j) K_1 \\ &\quad + N_i \sum_{j=1}^{i-1} (1 - 2^{j-i}) \beta_{i,j} M_j K_2 \\ &\quad + \beta_{i-1,i-1} N_{i-1} M_{i-1} \\ &\quad - M_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j K_3 - M_i \sum_{j=1}^M \beta_{i,j} N_j \end{aligned} \quad (7)$$

for evolution of tracer distribution. The correction factors are given by

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{2}{2^{j-i+1} + 1} \\ K_2 &= \frac{1}{2^{j-i} + 1} \\ K_3 &= \frac{2}{2^{j-i} + 1}. \end{aligned} \quad (8)$$

An extended formulation of equation (7) for an adjustable geometric grid of type

$$v_{i+1} = 2^{1/q} \cdot v_i \quad (9)$$

is presented in Peglow et al. (2006). Now in the next section we want to derive a population balance model for simultaneous drying and aggregation. For this purpose we are going to apply the reduced set of population balances as given in equations (3) and (4). Furthermore a selected simulation result will be presented.

## MODELLING OF GAS AND SOLID PHASE

To describe the simultaneous agglomeration and drying process, we use a heterogeneous fluidized bed model which incorporates the active bypass. This model is based on the assumption, that a certain fraction of fluidization gas passes the solid phase as a bypass. Burgschweiger (2000) applied this model for drying of porous materials using adsorption isotherms. To model the heat and mass transfer processes, the following assumptions are made

- The bypass fraction is free of solids and it is in plug flow.
- All solids are in the suspension phase. The suspension is in plug flow. No back mixing occurs.
- The particles are ideal mixed.
- Vapor and heat transfer take place between suspension and bypass phase.
- Vapor and heat transfer take place between surface of particles and gas in suspension phase. Water sprayed in is deposited on particles.
- The wall may exchange heat with environment, particles, suspension gas and bypass gas.

In Figure 1 the balance scheme is shown. All heat, mass and enthalpy fluxes between solid and gas phase considered in the model are depicted in Figure 1.

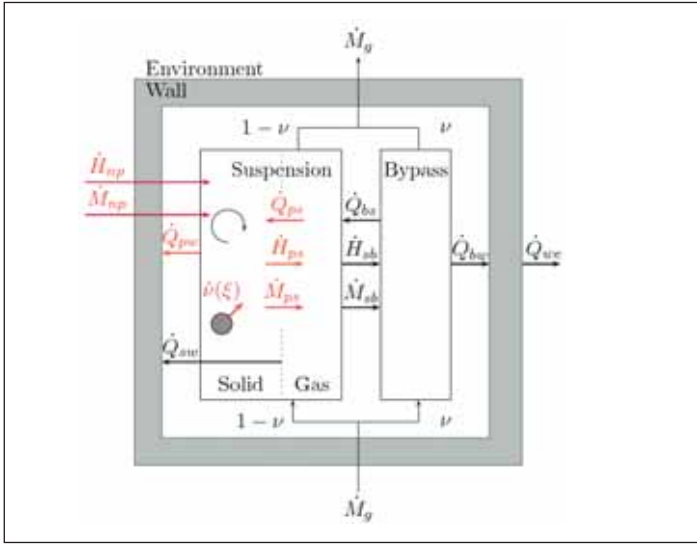


Figure 1: Balance scheme of the fluid bed model

### Modeling of solid phase

The agglomeration process for batch vessels is described by means of the one-dimensional PBE

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = & \\ & \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, u, v-u) n(u, t) n(v-u, t) du \\ & - n(v, t) \int_0^\infty \beta(t, u, v) n(u, t) du . \end{aligned} \quad (10)$$

The parameter influencing the shape of PPD is the agglomeration rate  $\beta$  defined by

$$\beta(t, u, v-u) = \beta_0(t) \beta(u, v-u) . \quad (11)$$

Since the model describes heat and mass transfer processes, we need the corresponding kinetic expressions. According to Groenewold and Tsotsas (1997) the mass transfer between the solids and the suspension gas is determined by

$$\dot{M}_{ps} = \rho_g \beta_{pg} A_p (Y_{eq} [X, \vartheta_p] - Y_s) \dot{v} , \quad (12)$$

where  $Y_{eq}$  denotes the equilibrium moisture content. This property depends on the sorption equilibrium of the solids and can be expressed in terms of the sorption isotherm. The heat transfer between the granules and the gas phase is given by

$$\dot{Q}_{ps} = \alpha_{pg} A_p (\vartheta_p - \vartheta_s) . \quad (13)$$

The kinetic expressions in equations (12) and (13) contain two more properties of solid phase, the temperature of particles  $\vartheta_p$  and the moisture content  $X$ . It is clear that these properties have to be considered in the model as the combined description of agglomeration and drying is the objective of this study. Since the population balance for agglomeration is not capable to predict intensive properties of solid phase (temperature and moisture content) directly, we need to express those properties in terms of the corresponding extensive properties. In our case the temperature and moisture content will be represented by the enthalpy and the mass of liquid respectively. According to previous section, see equation (4), balances for the enthalpy of

particles

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_p(v, t)}{\partial t} = & \\ & \int_0^v \beta(t, u, v-u) n(u, t) h_p(v-u, t) du \\ & - h_p(v, t) \int_0^\infty \beta(t, u, v) n(u, t) du \\ & + \frac{\partial}{\partial v} (-\dot{H}_{ps} + \dot{H}_{np} - \dot{Q}_{pw} + \dot{Q}_{sp}) \end{aligned} \quad (14)$$

and the mass of liquid

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_{w,l}(v, t)}{\partial t} = & \\ & \int_0^v \beta(t, u, v-u) n(u, t) m_{w,l}(v-u, t) du \\ & - m_{w,l}(v, t) \int_0^\infty \beta(t, u, v) n(u, t) du \\ & + \frac{\partial}{\partial v} (-\dot{M}_{ps} + \dot{M}_{np}) \end{aligned} \quad (15)$$

can be formulated. To incorporate the solid and gas phase in one model, additional terms have to be included in equations (14) and (15), which take the heat, mass and enthalpy flux between these two phases into account (see Figure 1). Thus the coupling of the solid and gas phase is established.

### The Gas Phase

According to Figure 1, the following mass and heat balances for suspension and bypass gas phases can be derived. The moisture and enthalpy in suspension gas phase are given by

$$\begin{aligned} (1-\nu) \frac{dM_g}{d\xi} \frac{\partial Y_s}{\partial t} = & \\ & -(1-\nu) \dot{M}_g \frac{\partial Y_s}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \xi} (\dot{M}_{ps} - \dot{M}_{sb}) \\ (1-\nu) \frac{dM_g}{d\xi} \frac{\partial h_s}{\partial t} = & -(1-\nu) \dot{M}_g \frac{\partial h_s}{\partial \xi} \\ & + \frac{\partial}{\partial \xi} (\dot{H}_{ps} - \dot{H}_{sb} - \dot{Q}_{ps} + \dot{Q}_{bs} - \dot{Q}_{sw}) . \end{aligned} \quad (16)$$

Analog to that, that balances for the bypass gas phase can be deduced

$$\begin{aligned} \nu \frac{dM_g}{d\xi} \frac{\partial Y_b}{\partial t} = & -\nu \dot{M}_g \frac{\partial Y_b}{\partial \xi} + \frac{d\dot{M}_{sb}}{d\xi} \\ \nu \frac{dM_g}{d\xi} \frac{\partial h_b}{\partial t} = & -\nu \dot{M}_g \frac{\partial h_b}{\partial \xi} \\ & + \frac{\partial}{\partial \xi} (\dot{H}_{sb} - \dot{Q}_{bs} - \dot{Q}_{bw}) . \end{aligned} \quad (18)$$

The parameter  $\nu$  is the ratio of gas flowing through the bypass to total gas flow rate. This parameter depends on Geldart classification of particles and bed height. A briefer discussion of this model is given in Peglow (2005).

## SIMULATION RESULTS

In this section a simulation example of an agglomeration process is provided. Such a process is usually characterized by three stages. Firstly the primary particles are dried and heated. In a second stage the particles are wetted by spraying in a liquid binder. At this stage the formation of agglomerates occurs. Finally the wet agglomerates will be dried up to a moisture content defined by product specifications. In our simulation it will be assumed, that the particle size distribution will change only during spraying and remains constant in the first and last stage. The main process parameters are summarized in Table 1. The model has been implemented in the MATLAB suite. For the numerical integration we used the integration routine ode15s. The ode15s is an implicit procedure based on numerical differentiation equipped with an automatic step size control. It is suited for stiff systems. Figures 2, 3 and 4 reflect the transient behavior of properties of solid phase for all three stages. Additionally Figure 5 depicts the progression of mean and outlet moisture of gas phase. As mentioned above the first stage provides drying and heating of particles. During this process the outlet humidity of the gas phase decreases to the value of gas inlet moisture. At the end of this stage the moisture content of solids is equal to equilibrium moisture content determined by sorption isotherm of the granules. In the second stage, the agglomeration stage, a certain amount of liquid is sprayed onto the solids. Thus the moisture content of solids increases rapidly. The temperature of granules decreases due to evaporation. Figure 4 shows that small particles are drier than larger particles. This effect is caused by the size dependency of heat and mass transfer coefficients. Since a size independent kernel has been assumed for this agglomeration stage, a change of particle size distribution can be observed. Any type of agglomeration kernel can be chosen, but for simplicity size-independent kernel has been assumed. The actual value of  $\beta_0$  can be calculated by defining the degree of aggregation  $l_{agg}$ . Here we set this value to  $l_{agg} = 0.8$ . Finally, the particles are dried in the last stage. Since no liquid is sprayed onto the granules, the moisture content decreases and the particle temperature increases again. No change on particle size occurs, since the agglomeration rate is set to zero. Summarizing we can conclude, that the model is capable to predict the transient behavior of solid phase and gas phase properties as well. In the next section we want to turn to the experimental validation of this model.

Table 1: Main simulation parameters

Bed mass	1	kg
Density of particles	800	kg/m <sup>3</sup>
Heat capacity of particles	1000	J/(kg K)
Diameter of apparatus	0.15	m
Mass flow rate of dry gas	0.06	kg/s
Gas inlet moisture	0.01	-
Gas inlet temperature	60	°C
Liquid flow rate (2 <sup>nd</sup> stage)	2.1	kg/h
Liquid temperature	20	°C
Drying time (1 <sup>st</sup> stage)	600	s
Agglomeration time (2 <sup>nd</sup> stage)	1000	s
Drying time (3 <sup>rd</sup> stage)	600	s
Agglomeration rate	$3.418 \cdot 10^{-9}$	1/s

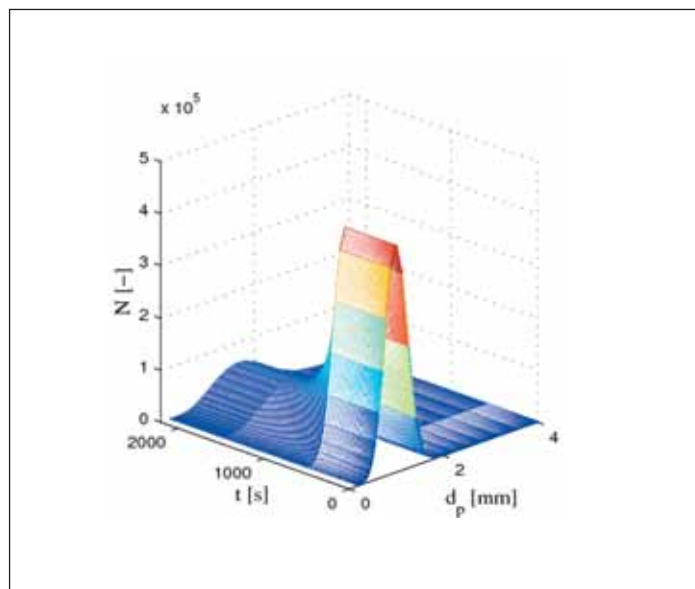


Figure 2: Evolution of Particle Size Distribution

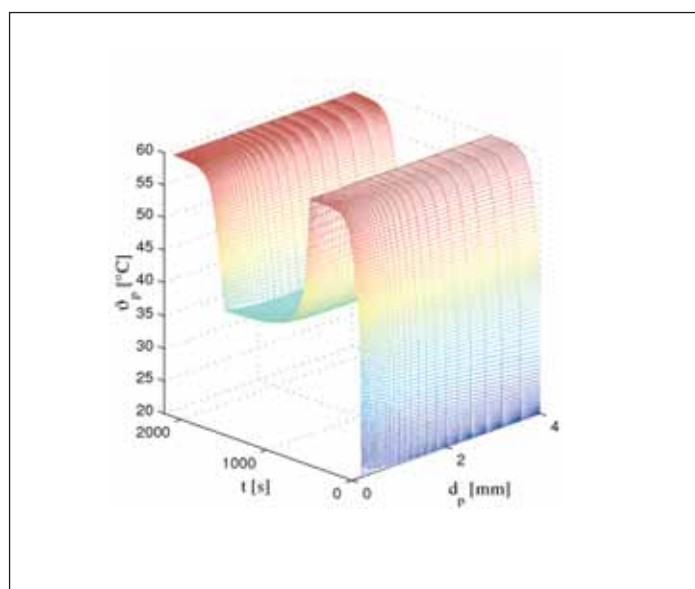


Figure 3: Progression of particle enthalpy temperature

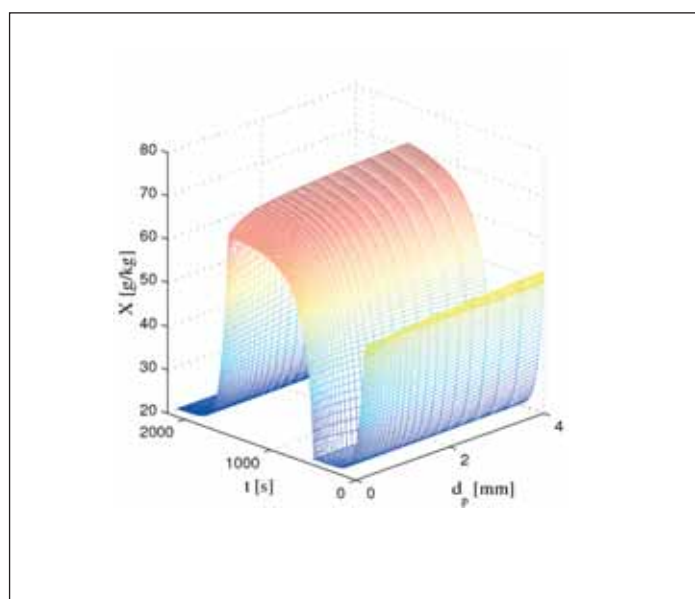


Figure 4: Progression of amount of particle moisture content

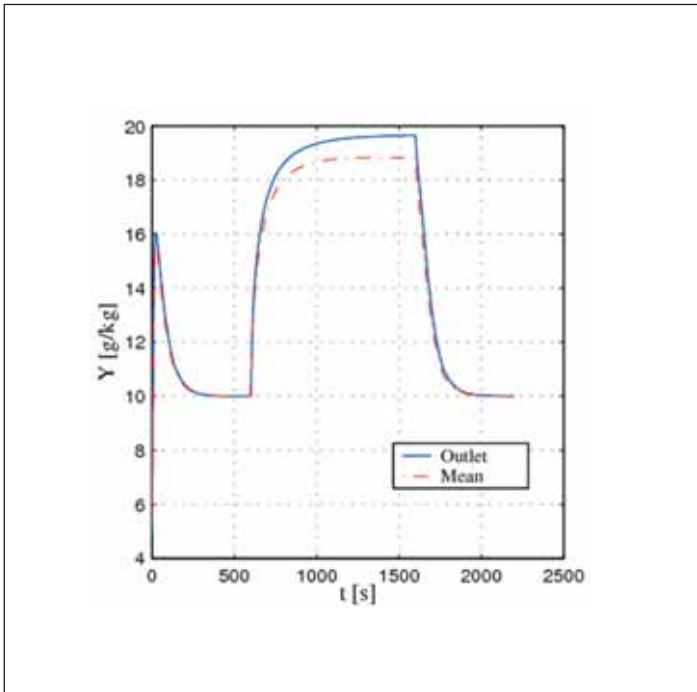


Figure 5: Progression of outlet and mean gas moisture content

## EXPERIMENTAL VALIDATION

The objective of the experiments was to investigate the simultaneous agglomeration and drying. For the experiments we used microcrystalline cellulose, also known as MCC. It is widely used in pharmaceutical industry as a carrier material for active agents. Pharmacoat 606 was used as a binder. Experiments have been conducted in a commercial fluidized bed (Type GPCF 1.1) of Glatt company. The main component of this plant is the conical fluidization chamber with a diameter of 138 mm at the bottom and 304 mm at the top. The height of the chamber is 565 mm. The process can be observed through two glass slits. A blower sucks the fluidization gas into an electro heater of 3.96 kW. The electro heater controls the inlet temperature of the fluidization gas. The actual value is measured by a thermo couple which is fixed below the air distribution plate. An electrical adjustable flap placed in front of the blower controls the air flow rate. Outlet air is cleaned by the two tube filters which are at the top of the apparatus. The filters are cleaned asynchronously in fixed time intervals. For sampling during the agglomeration process a small discharge pipe is provided. A glass valve is connected in a gas-tight junction with the pipe. By spring mechanism the removal is opened and the valve is filled with granules from the bed. The binder solution is sprayed onto the fluidized bed by the two-component nozzle (Type 970/0-S04) of Schlick company. The throughput and the spray pattern is controlled by the air pressure and an air flap. During the experiments the nozzle was used in a top spray configuration. A gradual adjustable flexible-tube pump controlled the flow rate of binder to the nozzle. A balance was used to measure the actual throughput.

Main process parameters are summarized in Table 2. At the beginning of each experiment, the apparatus was shut down to fill the fluidization chamber with hold-up material. The bed material was dried and heated up for 4 minutes. After the pre-drying process the binder was sprayed onto the bed material. The spraying time was chosen in such a way that a fixed fraction of 10 % binder of hold-up was achieved. The samples were collected during spraying at constant time intervals of 2 minutes. In addition to particle moisture content, measured with

Halogen Moisture Content Analyzer, the particle size distribution of these samples was analyzed. The CamSizer system of company Retsch Technologies, based on digital picture processing, was used for particle size and particle shape characterization. Finally the material was dried for 4 minutes after the end of spaying.

Table 2: Main experimental parameters

Bed mass	0.2	kg
Mass flow rate of dry gas	0.014	kg/s
Gas inlet moisture	0.0085	g/kg
Gas inlet temperature	60	°C
Liquid flow rate (2 <sup>nd</sup> stage)	0.48	kg/h
Liquid temperature	20	°C
Drying time (1 <sup>st</sup> stage)	360	s
Agglomeration time (2 <sup>nd</sup> stage)	1200	s
Drying time (3 <sup>rd</sup> stage)	120	s
Agglomeration rate	$5.174 \cdot 10^{-4}$	1/s

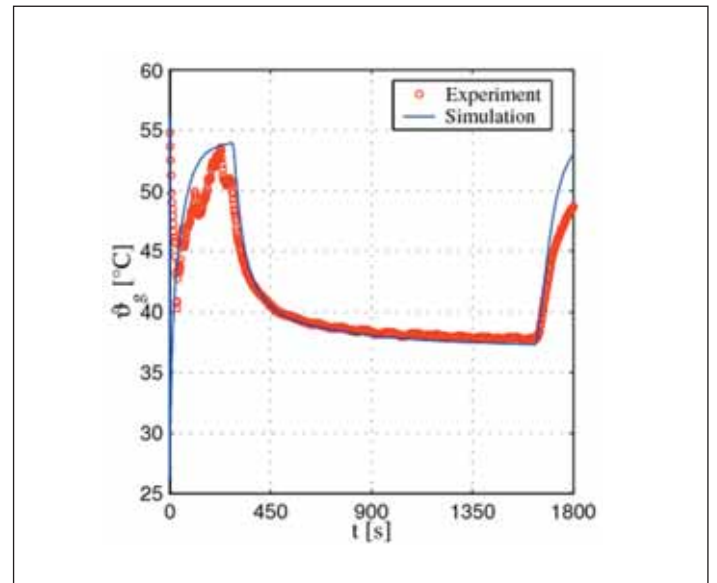


Figure 6: Time progression of gas outlet temperature

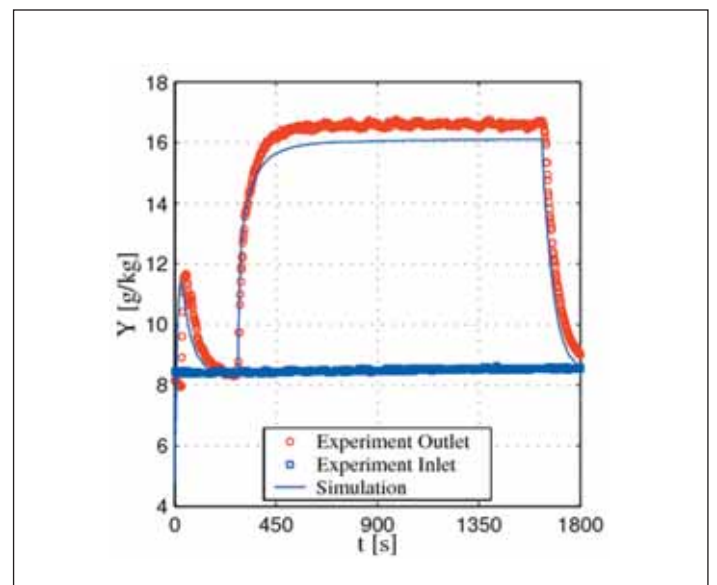


Figure 7: Time progression of gas moisture at the inlet and outlet



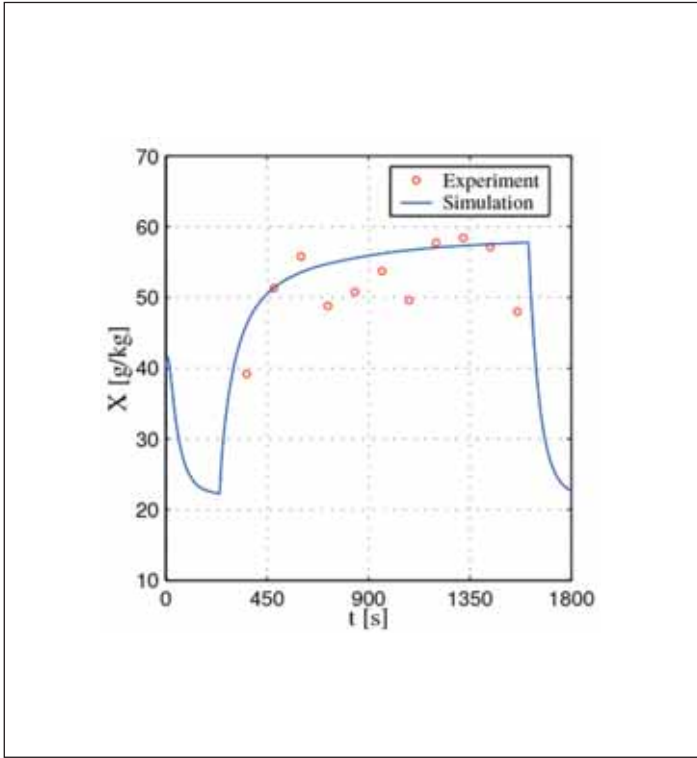


Figure 8: Time progression of mean particle moisture content

The experimental result and comparison with simulation are exemplified in Figure 6 to Figure 9. The progress of gas outlet temperature in Figure 6 shows three characteristic stages. First of all the outlet temperature increases up to  $t = 240$  s. This increase characterizes the pre-drying period (1<sup>st</sup> stage). During this period the hold-up is been dried and heated-up. This drying process can also be identified by time progression of the outlet gas humidity content in Figure 8. Shortly after starting the experiment, the outlet gas humidity increases rapidly. After this, the humidity decreases up to the value of gas inlet humidity. This point indicates the end of drying. The particle moisture content remains constant. The spraying of binder starts at  $t = 240$  s. Here a rapid decrease of gas outlet temperature can be observed. Simultaneously the gas outlet humidity increases and remains constant after a short time. At this point the total liquid hold-up of the bed material remains nearly constant. The amount of sprayed and dried liquid is the same. The constant value of particle moisture content, shown in Figure 8, confirms this observation. The gas outlet temperature decreases during the entire spraying time. This progression is caused by the slow decrease of wall temperature, which is in heat transfer with particles, gas and environment. The spraying ends at  $t = 1560$  s. The last stage indicates the drying of agglomerates. Again, a decrease of gas outlet humidity and an increase of gas outlet temperature can be observed. To predict the evolution of particle size distribution a size dependent kernel

$$\beta = \beta_0 \cdot \frac{(u+v)^a}{(u \cdot v)^b} \quad (20)$$

has been applied. The fitting parameters  $a$ ,  $b$  and  $\beta_0$  have been determined from the measurement results using an inverse technique. A brief introduction to this approach is given in Peglow et al. (2006). In our case we obtained  $a = 0.71053$ ,  $b = 0.06211$  and  $\beta_0 = 5.174 \cdot 10^{-4}$ . A comparison of experiment and simulation PSD is presented in Figure 9.

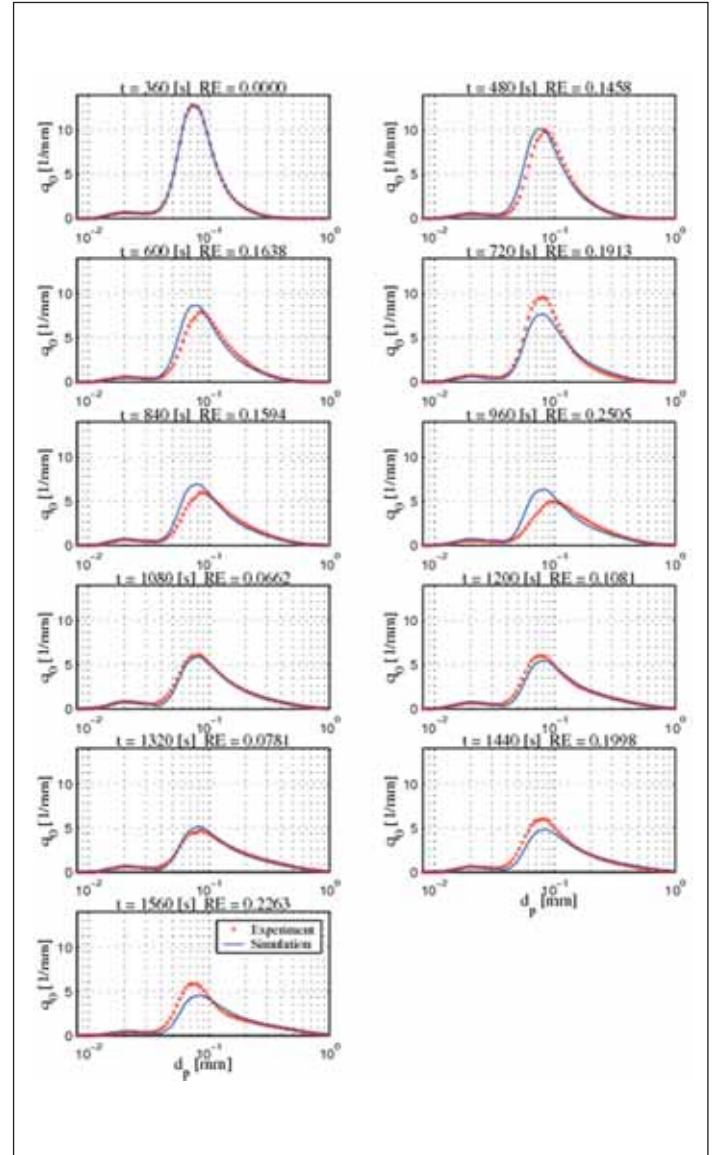


Figure 9: Evolution of particle size distribution (RE – relative error)

## CONCLUSION

This paper presents a new modeling approach for simultaneous agglomeration and drying in fluidized bed. Using a heterogeneous fluidized bed model with active bypass, all relevant heat and mass balances have been derived. The solid phase has been described in terms of population balances. Here three one-dimensional PBE, for particle size, for enthalpy and for liquid mass distribution have been applied. Since an analytical solution of the model is not possible, a numerical simulation has been provided. Therefore a new discrete formulation of PBE which is capable to predict extensive and intensive properties of the solid phase has been utilized. For the validation of presented model, agglomeration and drying experiments with MCC have been carried out. Preliminary investigations have been conducted to characterize the drying and adsorption behavior of MCC at different temperatures. The experimental results of this investigations have been used for a validation of the model. For batch-wise agglomeration of MCC it has been demonstrated, that the evolution of PSD and mean moisture content of solid phase are reproduced by the model. The agglomeration kinetic has been determined directly from measured evolution of PSD. Properties of gas phase such as gas outlet humidity gas outlet temperature can be predicted without any fitting.

## NOTATION

a	empirical parameter	-
A	surface area	m <sup>2</sup>
b	empirical parameter	-
c	particle property	m <sup>3</sup>
d	diameter	m
l	total number of intervals	-
K	correction factor	-
f	2-D population density function	1/m <sup>6</sup>
H	enthalpy	J
h	enthalpy density function	J/m <sup>3</sup>
M	mass	kg
m	mass density function	kg/m <sup>3</sup>
m	tracer mass density function	kg/m <sup>3</sup>
n	number density function	1/m <sup>3</sup>
N	number of particles	-
Q	heat	J
q	parameter for grid adaptation	-
t	time	s
u	volume	m <sup>3</sup>
v	volume	m <sup>3</sup>
X	moisture content in solid phase	kg <sub>w,l</sub> /kg <sub>s</sub>
Y	moisture content in gas phase	kg <sub>w,l</sub> /kg <sub>g</sub>

### Greek Symbols

α	heat transfer coefficient	W/(m <sup>2</sup> s)
β	agglomeration rate	1/s
β	mass transfer coefficient	m/s
γ	integration constant	-
ε	integration constant	-
ν̇	normalized drying curve	-
v	bypass fraction	-
ξ	bed height	m
ρ	density	kg/m <sup>3</sup>
ϑ	temperature	°C

### Subscripts

b	bypass phase
e	environment
eq	equilibrium
g	gas phase
i	interval, Index
j	interval, Index
l	liquid
n	nozzle
p	particle
s	suspension phase
w	water

## REFERENCES

- Adetayo, A. A., J. D. Litster, et al. (1995). Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distribution, *Powder Technol.*, 82, 37-50.
- Bramley, A. S., M. J. Hounslow, et al. (1996). Aggregation during precipitation from solution: A method for extracting rates from experimental data, *J. Colloid Interface Sci.*, 183, 155-165.
- Burgschweiger, J. (2000). Modellierung des statischen und dynamischen Verhaltens von kontinuierlich betriebenen Wirbelschichttrocknern, Dissertation, Universität Magdeburg.
- Ding, A., C. A. Biggs, et al. (2006). Population balance model selection for activated sludge flocculation modelling, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 63-74.
- Groenewold, H. and E. Tsotsas (1997). A new model for fluid bed drying, *Drying Technol.*, 15, 1687-1698.
- Hounslow, M. J., J. M. K. Pearson, et al. (2001). Tracer studies of high shear granulation: II. Population balance modeling, *AIChE J.*, 47, 1984-1999.
- Hounslow, M. J., R. L. Ryall, et al. (1988). A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation, *AIChE J.*, 38, 1821-1832.
- Iveson, S. M. (2002). Limitations of one-dimensional population balance model of wet granulation processes, *Powder Technol.*, 124, 219-229.
- Peglow, M. (2005). Beitrag zur Modellbildung eigenschaftsverteilter Feststoffsysteme am Beispiel der Wirbelschicht-Sprühagglomeration, Dissertation, Universität Magdeburg.
- Peglow, M., J. Kumar, et al. (2006). A new technique to determine rate constants for growth and agglomeration with size and time dependent nuclei formation, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 282-292.
- Peglow, M., J. Kumar, et al. (2006). Improved discretized tracer mass distribution of Hounslow et al., *AIChE J.*, 52, 1326-1332.
- Saleh, M., M. Steinmetz, et al. (2003). Experimental study and modeling of fluidized bed coating and agglomeration, *Powder Technol.*, 130, 116-123.
- Schaafsma, S. (2000). Down-scaling of a fluidised bed agglomeration process, Dissertation, University of Groningen.
- Tan, H. S., A. D. Salman, et al. (2004). Kinetics of fluidised bed melt granulation, Part III: Tracer studies, *Chem. Eng. Sci.*, 144, 65-83.
- Watano, S., T. Fukushima, et al. (1996). Heat transfer and rate of granule growth in fluidized bed granulation, *Chem. Pharm. Bull.*, 44, 572-576.

**Prof. Dr. Stefan Heinrich** did study process technology at the University of Magdeburg from 1991-96, where he did also obtain his Ph.D. in 2000, a junior professorship in 2002 and where he still works as a scientific group leader. In 2004 he was rewarded with the VDI ring of honour.  
Contact:  
stefan.heinrich@vst.uni.magdeburg.de



# A generic population balance model for simultaneous agglomeration and drying in fluidized beds

Mirko Peglow<sup>a,\*</sup>, Jitendra Kumar<sup>b,c</sup>, Stefan Heinrich<sup>c</sup>, Gerald Warnecke<sup>b</sup>, Evangelos Tsotsas<sup>a</sup>,  
Lothar Mörl<sup>c</sup>, Bertram Wolf<sup>d</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Process Engineering, Otto-von-Guericke-University, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany*

<sup>b</sup>*Institute of Analysis and Numerics, Otto-von-Guericke-University, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany*

<sup>c</sup>*Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany*

<sup>d</sup>*Department of Chemistry and Pharmaceutical Technology, University of Applied Sciences, Breitscheidstraße 2, 39114 Magdeburg, Germany*

Available online 24 September 2006

## Abstract

Fluidized bed spray agglomeration is a common process of particle size enlargement in process engineering. The objective of this study is to derive a general fluidized bed model, which takes the particle size enlargement by agglomeration and the simultaneous drying of particles into account. Therefore, a population balance approach is used to predict the size distribution, the moisture content and the temperature of the particles. The interaction of solid and gas phases is described by means of a heterogeneous fluidization model with active bypass. Selected simulation results are presented and discussed. The model is validated by various comparisons of simulations and batch agglomeration experiments.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Population balance; Agglomeration; Drying; Modelling

## 1. Introduction

The process of particle size enlargement can change the properties of granular materials significantly. By agglomeration fine sized primary particles are transformed into free-flowing and dustless consumer products. The fluidized bed technology offers a possibility to combine the process of agglomeration and drying in a single apparatus. The product to be dried is fluidized by passing hot air through it. A rapid drying rate is known to be the advantage of fluidized beds, since the mixing of solids and gas is very efficient. In the literature, many attempts have been made to describe the process of particle formation in a fluidized bed in terms of population balances. The population balance approach describes the temporal change of particle property distributions (PPD). As a result, one obtains

the temporal change of the particle number distribution with respect to selected particle properties. The latter are named as the internal coordinates. Frequently, the particle size or volume have been considered as the only significant internal coordinate of the disperse phase. Thus, a one-dimensional population balance equation (PBE) for growth, agglomeration and breakage of particles has been applied to numerous processes in chemical engineering such as crystallization, granulation and agglomeration, see [Bramley et al. \(1996\)](#), [Ding \(2004\)](#). The concept of one-dimensional PBE faces several problems and limitations, see [Iveson \(2002\)](#). Therefore, the number of significant internal coordinates has to be increased. As soon as the number of internal coordinates is extended, the mathematical and numerical effort increases rapidly. In the framework of [Adetayo et al. \(1995\)](#), and [Hounslow et al. \(2001\)](#), a high shear granulation in rotating drums in terms of population balances is investigated. [Hounslow et al. \(2001\)](#) extended the internal coordinates by the particle tracer mass. The resulting two-dimensional PBE was reduced to a set of two one-dimensional PBE assuming that particles of the same size contain the same amount of tracer

\* Corresponding author. Tel.: +49 391 6712509; fax: +49 391 6711190.  
E-mail address: [mirko.peglow@vst.uni-magdeburg.de](mailto:mirko.peglow@vst.uni-magdeburg.de) (M. Peglow).

mass. Tan et al. (2004, 2005a,b) applied this model to fluidized bed melt agglomeration.

For the more general case of liquid spray granulation, one-dimensional population balance models can be found, see e.g., Saleh et al. (2003), but studies on the simultaneous description of agglomeration and drying in a population balance model are missing. The impact of operating conditions on the PPD has been investigated by various authors (Adetayo et al., 1995; Watano et al., 1996; Schaafsma, 2000). Watano et al. (1996) observed that the moisture content in solids is one of the most important particle properties to control the agglomeration process. This leads to the conclusion that properties such as particle size and moisture content have to be considered simultaneously in a population balance model. Our study presents a novel model that is capable of eliminating the missing link between the processes of agglomeration and drying.

## 2. Modelling section

### 2.1. Theory and numerical methods

A two-dimensional PPD is defined as  $f(t, v, c)$ , where  $v$  and  $c$  are two distinct properties, usually the granule volume (size) and any extensive property of the particles such as moisture of particles or enthalpy. In the first step, we want to follow the idea of Hounslow et al. (2001). Beside the granule volume  $v$  they considered the tracer mass  $c$  as the second internal coordinate. The total number of particles  $N$  in a domain  $D$  is given by

$$N = \int_D f(t, v, c) dv dc. \quad (1)$$

It should be noted that the granule volume  $v$  contains volume of tracer mass and volume of particles, that is  $c \leq v$ . The two-dimensional PBE can be obtained by extending the classical one-dimensional PBE to two-dimensional space as in Hounslow et al. (2001),

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(t, v, c)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \int_{\max(0, c-v+\varepsilon)}^{\min(c, \varepsilon)} \beta \cdot f(t, v - \varepsilon, c - \gamma) \\ & \times f(t, \varepsilon, \gamma) d\gamma d\varepsilon \\ & - \int_0^\infty \int_0^\varepsilon \beta \cdot f(t, v, c) f(t, \varepsilon, \gamma) d\gamma d\varepsilon. \end{aligned} \quad (2)$$

Hounslow et al. (2001) reduced the two-dimensional PBE (2) to a set of one-dimensional PBE using the marginal distribution approach. The reduced PBE for the particle number distribution  $n(t, v)$  can be deduced as

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(t, v)}{\partial t} = & \int_0^\infty \frac{\partial f(t, v, c)}{\partial t} dc \\ = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, v - \varepsilon, \varepsilon) n(t, v - \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon \\ & - n(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (3)$$

The temporal change of tracer distribution  $m(t, v)$  is given by

$$\begin{aligned} \frac{\partial m(t, v)}{\partial t} = & \int_0^\infty c \cdot \frac{\partial f(t, v, c)}{\partial t} dc \\ = & \int_0^v \beta(t, v - \varepsilon, \varepsilon) m(t, v - \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon \\ & - m(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (4)$$

Thus, the above continuous system of equations may be applied for the computation of temporal change of particle number and tracer mass distribution. The latter can also be applied to any other additional extensive property distribution. It is difficult to solve this system analytically, so numerical methods have to be applied. One possible approach is to discretize the size domain into small sections and to reduce the system into a system of ordinary differential equations.

Hounslow et al. (1988) developed a discretized method for PBE (3) for simple geometric grids of type  $v_{i+1} = 2v_i$ . This discretization scheme has been generalized by Litster et al. (1995) to geometric grids of type  $v_{i+1} = 2^{1/q} v_i$  and later it was modified by Wynn (1996). Wynn (1996) demonstrated that the formulation of Litster et al. (1995) is valid only for values of  $q < 3$ . By changing the limits of summation, the prediction of particle size distribution and higher moments for any value of  $q$  is more accurate than in previous formulation. The final discretized equation for particle number is

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-S_1} \frac{2^{(j-i+1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-1, j} N_{i-1} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-q, i-q} N_{i-q}^2 \\ & + \sum_{p=1}^{q-1} \sum_{j=i+1-S_p}^{i+1-S_{p+1}} \frac{2^{1/q} - 2^{(j-i)/q} - 2^{-p/q}}{2^{1/q} - 1} \\ & \times \beta_{i-p, j} N_{i-p} N_j \\ & + \sum_{p=2}^q \sum_{j=i-S_{p-1}}^{i-S_p} \frac{2^{(j-i+1)/q} - 1 + 2^{-(p-1)/q}}{2^{1/q} - 1} \\ & \times \beta_{i-p, j} N_{i-p} N_j \\ & - \sum_{j=1}^{i-S_1+1} \frac{2^{(j-i)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i, j} N_i N_j - \sum_{j=i-S_1+2}^I \beta_{i, j} N_i N_j. \end{aligned} \quad (5)$$

The expression  $S_p$  is defined as

$$S_p = \text{INT} \left[ 1 - \frac{q \ln(1 - 2^{-p/q})}{\ln 2} \right]. \quad (6)$$

The term INT represents the next integer obtained by rounding the bracket term towards  $-\infty$ . This formulation converges faster than the formulation of Litster et al. (1995).

A discretization scheme of reduced PBE (4) was proposed by Hounslow et al. (2001) for grid of type  $v_{i+1} = 2v_i$ . Again



it has been assumed, that the particle volume domain can be divided into small sections, where the tracer mass density is constant within each section. However, for certain applications the discretization given in Hounslow et al. (2001) is inconsistent with intensive properties of the solid phase, such as temperature or moisture content. Therefore, Peglow et al. (2006b) suggested a modified discretization of Hounslow et al. (2001). The modified method preserves the tracer mass of the system as before and predicts correct intensive properties such as temperature of solids or concentrations within a granule. Additionally, Peglow et al. (2006b) extended the formulation of Hounslow et al. (2001) to an adjustable geometric grid of type  $v_{i+1} = 2^{1/q} v_i$ . The final form of corrected and extended discretized equation is given as

$$\begin{aligned} \frac{dM_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-S_1} \frac{2^{(j-i+1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-1,j} (M_{i-1} N_j + N_{i-1} M_j) K_1 \\ & + \beta_{i-q,i-q} N_{i-q} M_{i-q} \\ & + \sum_{p=1}^{q-1} \sum_{j=i+1-S_p}^{i+1-S_{p+1}} \frac{2^{1/q} - 2^{(j-i)/q} - 2^{-p/q}}{2^{1/q} - 1} \\ & \times \beta_{i-p,j} (M_{i-p} N_j + N_{i-p} M_j) K_2 \\ & + \sum_{p=2}^q \sum_{j=i-S_{p-1}}^{i-S_p} \frac{2^{(j-i+1)/q} - 1 + 2^{-(p-1)/q}}{2^{1/q} - 1} \\ & \times \beta_{i-p,j} (M_{i-p} N_j + N_{i-p} M_j) K_3 \\ & + \sum_{j=1}^{i-S_1+1} \left( 1 - \frac{2^{(j-i)/q}}{2^{1/q} - 1} \right) \beta_{i,j} N_i M_j K_4 \\ & - \sum_{j=1}^{i-S_1+1} \frac{2^{(j-i)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i,j} M_i N_j K_5 \\ & - \sum_{j=i-S_1+2}^I \beta_{i,j} M_i N_j \end{aligned} \quad (7)$$

with correction factors

$$K_1 = \frac{2^{(i-j)/q}}{1 + 2^{(i-j-1)/q}}, \quad (8)$$

$$K_2 = K_3 = \frac{2^{(i-j)/q}}{1 + 2^{(i-j-p)/q}}, \quad (9)$$

$$K_4 = \frac{1}{1 + 2^{(j-i)/q}}, \quad (10)$$

$$K_5 = \frac{2^{1/q} - 1}{2^{(j-i)/q}} - \frac{-2^{i/q} + 2^{(2i-j)/q} (2^{1/q} - 1)}{2^{i/q} + 2^{j/q}}. \quad (11)$$

The original formulation of Hounslow et al. (2001) can easily be obtained by setting  $q$  and all correction factors to unity. Now, since our population PBE system is capable of describing the

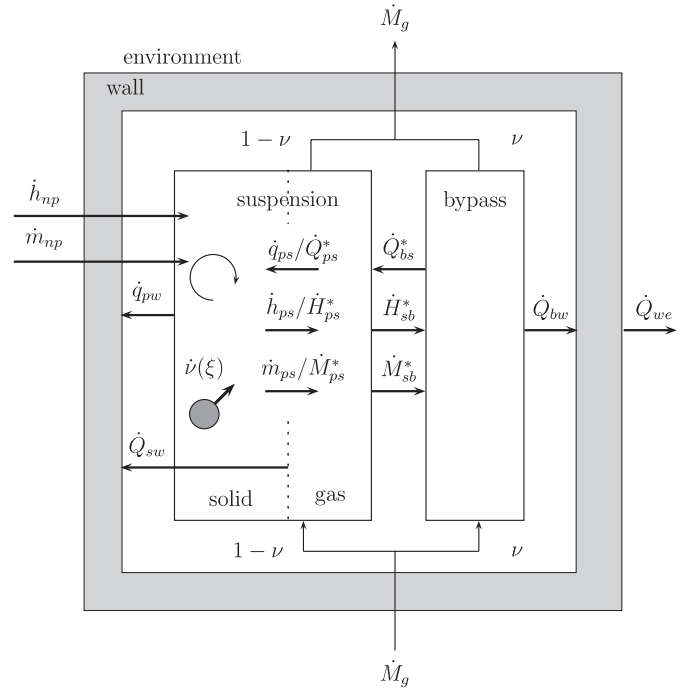


Fig. 1. Modified two-phase-fluidized bed model after Burgschweiger (2000).

evolution of particle size distribution and any other additional extensive property distribution we want to derive a population balance model for simultaneous drying and aggregation. For this purpose we are going to apply the reduced set of population balances, as given in Eqs. (3) and (4), to describe the balances for the relevant properties of solid phase in the next section.

## 2.2. The fluid bed model

The heat and mass transfer between solid and gas phase will be described using a heterogeneous model with active bypass. This model has been first suggested by May (1959). In this model it is assumed that a certain fraction of the fluidization gas passes the suspension phase as a bypass. This model has been extended by various authors for a large number of applications. Since we are interested in coupled heat and mass transfer during convective drying, we would like to focus on the approach of Burgschweiger (2000). He used the heterogeneous fluidized bed model to predict the drying behaviour of porous materials. Therefore, a modified drying curve and sorption isotherms of the porous material have been applied to describe the mass transfer kinetics between solid and gas phase. The scheme of the model with all mass, enthalpy and heat flows is shown in Fig. 1. According to Burgschweiger (2000) the following assumptions have to be postulated in such a model:

- The suspension and the bypass gas are in ideal plug flow.
- The solid phase can be described by an ideal mixed vessel.
- The bypass phase is free of particles.
- Suspension and bypass phase interact by heat and mass transfer.

- The solid phase and suspension gas interact by heat and mass transfer.
- The apparatus wall exchanges energy with environment, solid phase and gas phase.
- The wall temperature is not spatially distributed.
- The solid phase is poly-disperse and all particles are of spherical shape.

First we derive the balances of the solid phase. The one-dimensional PBE can be applied to describe the simple agglomeration in a batch vessel

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, u, v-u) n(u) n(v-u) du - n(v) \int_0^\infty \beta(t, u, v) n(u) du. \quad (12)$$

The parameter influencing the shape of the PPD is the agglomeration rate  $\beta$ , that can be split up into a time-dependent and a size-dependent part

$$\beta(t, u, v-u) = \beta_0(t) \beta^*(u, v-u). \quad (13)$$

To describe the heat and mass transfer between solid and gas phases, we need the appropriate kinetic expressions. According to Groenewold and Tsotsas (1997) the mass flow of evaporation is

$$\dot{M}_{ps} = \rho_g \beta_{pg} A_p (Y_{eq}[X, \vartheta_p] - Y_s) \dot{v}, \quad (14)$$

where  $Y_{eq}$  denotes the equilibrium moisture content and  $\dot{v}$  a modified normalized drying curve. The equilibrium moisture content can be calculated from

$$Y_{eq} = \frac{\tilde{M}_w}{\tilde{M}_g} \frac{p_{eq}(X, \vartheta_p)}{P - p_{eq}(X, \vartheta_p)} \quad (15)$$

with

$$p_{eq}(X, \vartheta_p) = p_{sat}(\vartheta_p) \phi_{eq}(X, \vartheta_p). \quad (16)$$

Here, the parameters  $\tilde{M}_w$  and  $\tilde{M}_g$  indicate the molar masses of gas and water. The expression  $p_{sat}$  is the saturation vapour pressure and can be obtained from the Antoine equation. The dependency of relative humidity  $\phi_{eq}$  on particle moisture  $X$  and temperature  $\vartheta_p$  is determined as the sorption equilibrium of the solids and can be expressed in terms of the sorption isotherm. The modified normalized drying rate  $\dot{v}$  is defined as the ratio of actual drying rate  $\dot{M}_{ps}$  and the drying rate in the first drying period  $\dot{M}_{ps,I}$  for hygroscopic materials

$$\dot{v}(\eta) = \frac{\dot{M}_{ps}(\eta)}{\dot{M}_{ps,I}(\eta)}, \quad (17)$$

whereby the normalized particle moisture content  $\eta$  is

$$\eta = \frac{X - X_{hyg}}{X_c - X_{hyg}}. \quad (18)$$

Since the particles are in direct contact with the hot fluidization gas, we need to express the heat transfer between the two phases

$$\dot{Q}_{ps} = \alpha_{pg} A_p (\vartheta_p - \vartheta_s). \quad (19)$$

Summarizing, the kinetic expressions in Eqs. (14) and (19) contain two more properties of the solid phase, the temperature of particles  $\vartheta_p$  and the moisture content  $X$ . It is clear that these properties have to be considered in our model as additional properties of the solid phase since the simultaneous description of agglomeration and drying is the objective of this study. The reduced population balance as shown in Eq. (4) cannot be applied directly to any intensive property of solid phase such as temperature or moisture content. For this purpose we need to express the intensive attributes in terms of the corresponding extensive properties. In our case the temperature and moisture content will be represented by the enthalpy density  $h_p$  and the liquid mass density  $m_{w,l}$ , respectively. According to the reduced one-dimensional PBE presented in the previous section, see Eq. (4), balances for the enthalpy of particles

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_p}{\partial t} = & \int_0^v \beta(t, u, v-u) n(u) h_p(v-u) du \\ & - h_p(v) \int_0^\infty \beta(t, u, v) n(u) du \\ & - \dot{h}_{ps}(v) + \dot{h}_{np}(v) - \dot{q}_{pw}(v) + \dot{q}_{sp}(v) \end{aligned} \quad (20)$$

and the mass of liquid

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_{w,l}}{\partial t} = & \int_0^v \beta(t, u, v-u) n(u) m_{w,l}(v-u) du \\ & - m_{w,l}(v) \int_0^\infty \beta(t, u, v) n(u) du \\ & - \dot{m}_{ps}(v) + \dot{m}_{np}(v) \end{aligned} \quad (21)$$

can be formulated. The extensive properties of the solid phase  $h_p$  and  $m_{w,l}$  can be transformed into the corresponding intensive attributes. The moisture content  $X$  and the temperature  $\vartheta_p$  of particles can be obtained from

$$m_{w,l} = X \cdot m_p \quad (22)$$

and

$$h_p = m_p [(c_p + X c_{w,l}) \vartheta_p], \quad (23)$$

respectively, with the particle mass density

$$m_p = \rho_p n v. \quad (24)$$

To incorporate the heat and mass transfer between solid and gas phases additional heat, mass and enthalpy flows have been included in the Eqs. (20) and (21). These terms can be derived directly from the balance scheme, see Fig. 1. A brief discussion of these quantities will be given in the next section. Thus, three one-dimensional PBE for particle number, for enthalpy and for moisture distribution have been derived. All particle properties, needed for the description of the drying of particles, are present. Finally, we have to establish the mass and energy balances of

the gas phase. These equations are very commonly known and have been briefly introduced by Burgschweiger (2000). The time dependent mass balances of vapour in a control volume in suspension and the bypass gas phase can be derived as follows:

$$(1 - v) \frac{dM_g}{dz} \frac{\partial Y_s}{\partial t} = -(1 - v) \dot{M}_g \frac{\partial Y_s}{\partial z} + \dot{M}_{ps}^* - \dot{M}_{sb}^*, \quad (25)$$

$$v \frac{dM_g}{dz} \frac{\partial Y_b}{\partial t} = -v \dot{M}_g \frac{\partial Y_b}{\partial z} + \dot{M}_{sb}^*. \quad (26)$$

Here the terms on the left hand side describe the accumulation of moisture in a control volume, the first expression on the right side represents the convection of gas. The variables  $\dot{M}^*$  indicates the flux per unit  $z$  and take the interaction of gas phase with solid, bypass and suspension phase into account. Analogously the enthalpy balances of the gas phase arise

$$(1 - v) \frac{dM_g}{dz} \frac{\partial h_s}{\partial t} = -(1 - v) \dot{M}_g \frac{\partial h_s}{\partial z} + \dot{H}_{ps}^* - \dot{H}_{sb}^* - \dot{Q}_{ps}^* + \dot{Q}_{bs}^* - \dot{Q}_{sw}^*, \quad (27)$$

$$v \frac{dM_g}{dz} \frac{\partial h_b}{\partial t} = -v \dot{M}_g \frac{\partial h_b}{\partial z} + \dot{H}_{sb}^* - \dot{Q}_{bs}^* - \dot{Q}_{bw}^*. \quad (28)$$

Again, the accumulation of enthalpy, the convection and the interaction with other phases are present. The specific enthalpy of humid gas in suspension and bypass is defined by

$$h_s = c_g \vartheta_s + Y_s (c_{w,l} \vartheta_s + \Delta h_V), \quad (29)$$

$$h_b = c_g \vartheta_b + Y_b (c_{w,l} \vartheta_b + \Delta h_V). \quad (30)$$

Since the energy loss through the wall to the environment will be considered, the appropriate energy balance has to be formulated

$$M_w \frac{\partial h_w}{\partial t} = \dot{Q}_{pw} + \dot{Q}_{sw} + \dot{Q}_{bw} - \dot{Q}_{we}, \quad (31)$$

whereby the enthalpy of wall  $h_w$  is defined as

$$h_w = c_w T_w. \quad (32)$$

Thus, the balances for all phase have been established. Summarizing, the presented model is capable of predicting the following state variables and their dependencies:

- particle size and time dependent distribution of particle number,
- particle size and time dependent distribution of particle temperature,
- particle size and time dependent distribution of particle moisture content,
- height and time dependent temperature distribution in the gas phase,
- height and time dependent moisture content distribution in the gas phase and
- time dependent wall temperature.

### 2.3. The kinetics

In this section, the kinetics of heat and mass transfer will be introduced. In the previous section the balances of solid phase, namely three one-dimensional PBE, and gas phase have been derived. Since the population of particles is ideally mixed and the gas phase is in plug flow, the correct formulation of the kinetics is not trivial. At first we want to consider the solid phase. The mass flow density of evaporation  $\dot{m}_{ps}(v)$  between suspension gas phase and particles of size  $v$  can be obtained by integration over the bed height. After simplification one gets

$$\dot{m}_{ps}(v) = \rho_g \beta_{ps} a_p \left[ Y_{\text{eq}}(X, \vartheta_p) - \frac{1}{H_{\text{bed}}} \int_0^{H_{\text{bed}}} Y_s(z) dz \right] \dot{v}(\eta). \quad (33)$$

In the same manner the heat flow density can be calculated:

$$\dot{q}_{sp}(v) = \alpha_{ps} a_p \left[ \frac{1}{H_{\text{bed}}} \int_0^{H_{\text{bed}}} \vartheta_s(z) dz - \vartheta_p \right]. \quad (34)$$

In both equations the variable  $a_p$  denotes the particle surface density

$$a_p = n \pi d_p^2. \quad (35)$$

The mass and heat transfer coefficients in Eqs. (14) and (19) can be determined with a model of Gnielinski (1980), which is presented in Appendix A.1. Burgschweiger (2000) suggests to calculate these coefficients for the point of minimal fluidization. He claims that the pressure drop of the fluidized bed within the range of minimal fluidization and elutriation is constant. Therefore Nusselt and Sherwood numbers will not depend on superficial velocity but on particle size, since the Reynolds number varies linearly with particle diameter.

The enthalpy flow density between particles and suspension gas can be easily determined:

$$\dot{h}_{ps}(v) = \dot{m}_{ps} [c_{w,g} \vartheta_p + \Delta h_{v0}]. \quad (36)$$

Furthermore, we need to express the heat exchange of particles with the apparatus wall. The heat transfer coefficient between particles and the wall can be determined using a correlation of Martin (1994), which can be found in Appendix A.2. After Martin (1994) the area of heat transfer is defined as the surface of the wall. Since we need to express the heat flow density between the apparatus wall and particles of size  $v$ , the heat exchange area is weighted with the volumetric fraction of particles as follows:

$$\dot{q}_{pw}(v) = \alpha_{pw} \frac{m_p}{M_{\text{bed}}} A_w [\vartheta_w - \vartheta_p]. \quad (37)$$

Finally, we have to set up the mass transfer between nozzle and particles. This flow expresses the amount of liquid binder which is sprayed onto the particles. First of all it has been assumed, that the entire amount of liquid is deposited on the particles. The deposition is modelled analogously to the particle growth model of Mörl et al. (1977). Here the fraction of deposited

liquid is proportional to the ratio of surface of particles of size  $v$  and total particle surface. Thus, one obtains for the mass flow density between nozzle and solid

$$\dot{m}_{np}(v) = \frac{a_p}{A_{\text{bed}}} \dot{M}_n. \quad (38)$$

It should be pointed out that all the properties of the solid phase, namely  $n$ ,  $X$  and  $\vartheta_p$  as well as the heat and mass transfer coefficients, are a function of the particle volume  $v$ . For simplification these dependencies have not been denoted explicitly. The bed mass  $m_{\text{bed}}$  and total particle surface  $A_{\text{bed}}$  can be determined by integration over the entire population  $n(v)$ .

To obtain the heat and mass flow rates, which enter or leave the gas phase, we need to integrate over the entire population. The mass flux per unit  $z$  of evaporation is determined by

$$\dot{M}_{ps}^*(z) = \frac{1}{H_{\text{bed}}} \int_0^\infty \varrho_g \beta_{ps} a_p [Y_{\text{eq}}(X, \vartheta_p) - Y_s(z)] \dot{v}(\eta) dv. \quad (39)$$

According to this, the heat flow per unit  $z$  between solid and suspension is given as

$$\dot{Q}_{sp}^*(z) = \int_0^\infty \alpha_{pw} a_p [\vartheta_s - \vartheta_p] dv. \quad (40)$$

A similar formula holds for the heat exchange between solids and wall:

$$\dot{Q}_{pw} = \int_0^\infty \alpha_{pw} \frac{m_p}{M_{\text{bed}}} A_w [\vartheta_w - \vartheta_p] dv. \quad (41)$$

The heat and mass fluxes between suspension and bypass gas are rather simple to derive:

$$\dot{M}_{sb}^* = \varrho_g \beta_{sb} \frac{A_{sb}}{H_{\text{bed}}} [Y_s(z) - Y_b(z)], \quad (42)$$

$$\dot{Q}_{bs}^* = \alpha_{bs} \frac{A_{sb}}{H_{\text{bed}}} [\vartheta_b(z) - \vartheta_s(z)]. \quad (43)$$

For the enthalpy flux between suspension and bypass gas an analogous equation (36) holds. The kinetic coefficients  $\beta_{sb} A_{sb}$  and  $\alpha_{sb} A_{sb}$  can be calculated using a correlation of Groenewold and Tsotsas (1997, 1998):

$$\text{NTU}_{sb} = \frac{H_{\text{bed}}}{0.05m} \quad (44)$$

whereby

$$\text{NTU}_{sb} = \frac{\varrho_g \beta_{sb} A_{sb}}{\dot{M}_g} = {}^{1-m} \sqrt{\frac{\alpha_{sb} A_{sb}}{c_g \dot{M}_g}}, \quad (45)$$

with  $m = \frac{1}{3}$ .

To calculate the heat fluxes between the gas phase and the wall the following equations can be applied:

$$\dot{Q}_{sw}^* = \alpha_{gw} (1 - v) \frac{A_w}{H_{\text{bed}}} [\vartheta_s(z) - \vartheta_w], \quad (46)$$

$$\dot{Q}_{bw}^* = \alpha_{gw} v \frac{A_w}{H_{\text{bed}}} [\vartheta_b(z) - \vartheta_w]. \quad (47)$$

The heat transfer between gas and wall can be calculated from Baskakov et al. (1973) and is presented in Appendix A.4. The heat flow from the wall to the environment can be estimated as follows:

$$\dot{Q}_{we}^* = k_{we} \frac{A_w}{H_{\text{bed}}} [\vartheta_w - \vartheta_e]. \quad (48)$$

The thermal transfer coefficient  $k_{we}$  results from the single resistances of heat conductivity and thickness of wall and insulation, respectively, and the convective fraction at the wall surface:

$$\frac{1}{k_{we}} = \frac{s_w}{\lambda_w} + \frac{s_{\text{iso}}}{\lambda_{\text{iso}}} + \frac{1}{\alpha_{we}}. \quad (49)$$

The coefficient  $\alpha_{we}$  is calculated using a model of Churchill and Chu (1975), which is cited in Appendix A.3.

#### 2.4. Fluid dynamics of fluidized bed

The porosity of the fluidized bed can be expressed as a function of superficial and elutriation gas velocity as in Richardson and Zaki (1954):

$$\psi^n = \frac{Re_0}{Re_{\text{elu}}}. \quad (50)$$

The superficial Reynolds number is

$$Re_0 = \frac{u_0 d_p}{\nu_g}, \quad (51)$$

where  $u_0$  denotes the superficial velocity

$$u_0 = \frac{\dot{M}_g}{\varrho_g F_{\text{bed}}}. \quad (52)$$

To calculate the exponent  $n$  in Eq. (50), Martin (1994) suggests the following correlation:

$$n = \frac{\ln(Re_{mf}/Re_{\text{elu}})}{\ln \psi_{mf}}, \quad (53)$$

where  $\psi_{mf}$  is the porosity of the packed bed and  $Re_{mf}$  is the Reynolds number at minimal fluidization velocity. The upper limit of stable fluidization is defined by the Reynolds number of the elutriation point for in-homogenous fluidized beds according to Reh (1977):

$$: Re_{\text{elu}} = \sqrt{\frac{4}{3} Ar}. \quad (54)$$

The lower limit of minimal fluidization can be obtained from Martin (1994):

$$Re_{mf} = 42.9(1 - \psi_{mf}) \left\{ \sqrt{\left[ 1 + \frac{\psi_{mf}^3 Ar}{(1 - \psi_{mf})^2 3214} \right]} - 1 \right\}, \quad (55)$$

with the Archimedes number

$$Ar = \frac{g d_p^3 \varrho_p - \varrho_g}{\nu_g^2 \varrho_g}. \quad (56)$$

Table 1  
Correlations for  $v_r$  using the Geldart classification according to Hilligardt and Werther (1986)

Geldart class A	Geldart class B	Geldart class D
0.8 for $H_{\text{bed}}/d_{\text{bed}} < 1$	0.67 for $H_{\text{bed}}/d_{\text{bed}} < 1.7$	0.26 for $H_{\text{bed}}/d_{\text{bed}} < 0.55$
	$0.51(H_{\text{bed}}/d_{\text{bed}})^{\frac{1}{2}}$ for $1.7 < H_{\text{bed}}/d_{\text{bed}} < 4$	$0.35(H_{\text{bed}}/d_{\text{bed}})^{\frac{1}{2}}$ for $0.55 < H_{\text{bed}}/d_{\text{bed}} < 8$
	1 for $H_{\text{bed}}/d_{\text{bed}} > 4$	1 for $H_{\text{bed}}/d_{\text{bed}} > 8$

The equations have been derived for mono-sized particle systems. In our case the solid phase has a wide particle size distribution, thus these equations cannot be applied directly. For simplification, we assume that the porosity can be calculated by a representative Sauter diameter

$$d_{32} = \frac{6V_{\text{bed}}}{A_{\text{bed}}}. \quad (57)$$

The local bypass fraction of the total volume of the bed is defined by Hilligardt and Werther (1986) as

$$v = \frac{\dot{V}_b}{u_b}. \quad (58)$$

The local bypass fraction of the total volume of the bed is defined according to Hilligardt and Werther (1986), where  $\dot{V}_b$  denotes the visible bypass based on the cross sectional area of the bed, and  $u_b$  represents the rising velocity of bubbles. The bypass fraction can be calculated from

$$\dot{V}_b = v_r(u_0 - u_{mf}). \quad (59)$$

The coefficient  $v_r$  characterizes the visible dimensionless bypass fraction and has to be determined for the Geldart classification of the material as shown in Table 1.

### 3. Simulation results

In this section, two selected simulation examples will be presented. Since an analytic solution of the derived differential equation is not possible, we have to apply numerical schemes. The numerical implementation has been conducted in Matlab. This commercial software tool provides several numerical integration routines. We used the implicit procedure ode15s. It is based on numerical differentiation, equipped with an automatic step size control and it is suited for stiff systems. Further remarks on this algorithm can be found in Shampine and Reichelt (1997). For the numerical integration it is necessary to transform the integro differential equations of the solid phase and the partial differential equations of the gas phase into a set of first order ODEs. The balances of solid phase have been discretized using the formulations of PBE that have been provided in the first section. The partial differential equations of gas phase have been discretized into a set of ODEs by the

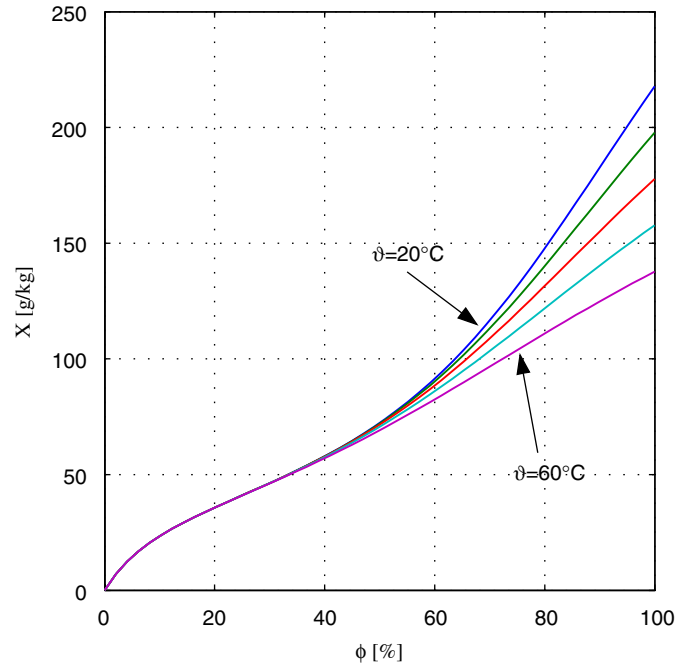


Fig. 2. BET-isotherms for simulation.

simple backward differences

$$\frac{\partial x}{\partial z} \approx \frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta z}. \quad (60)$$

Furthermore, we replaced the integrals in the kinetic equations (33), (34) and (39)–(41) by summations, since all state variables have been transformed into discrete variables. Thus, these kinetic correlations can be treated as algebraic constraints.

#### 3.1. Simulation parameters

As mentioned in the modelling section, we need to identify certain material properties that effect the drying behaviour of the particles. Since we are using the mass transfer kinetics for drying of hygroscopic particles, we have to express the equilibrium by means of a sorption isotherm. Here we assume a set of temperature dependent adsorption isotherms that can be described with the BET-model of Brunauer et al. (1938):

$$X = X_1 \frac{\phi c}{1 - \phi} \cdot \frac{1 - (N + 1)\phi^N + N\phi^{N+1}}{1 + (c - 1)\phi - c\phi^{N+1}}. \quad (61)$$

In Eq. (61) the coefficient  $X_1$  represents the moisture content of the particle assuming a mono-molecular layer of water molecules,  $c$  is a constant and  $N$  represents the number of layers. For the temperature within the range 20–60 °C the value of  $N$  varies linearly from 10 to 6 as it is shown in Fig. 2. The values for  $c = 10$  and  $X_1 = 0.04$  have been fixed arbitrarily. Furthermore, a simple linear decreasing normalized drying curve,  $\dot{v} = \eta$  has been assumed for the second drying period.



Table 2  
Simulation parameters

Parameter	Symbol	Value	Unit
Bed mass	$M_p$	1/0.1	kg
Density of particles	$\rho_p$	800	kg/m <sup>3</sup>
Specific heat capacity of particles	$c_p$	1000	J/kg K
Critical moisture content of particles	$X_c$	0.1	kg/kg
Hygroscopic moisture content of particles	$X_{\text{hyg}}$	0	kg/kg
Diameter of apparatus	$d_{\text{bed}}$	0.15	m
Mass of apparatus wall	$M_w$	5	kg
Specific heat capacity of wall	$c_w$	500	J/kg K
Mass flow rate of dry gas	$\dot{M}_g$	0.06	kg/s
Inlet moisture content of gas	$Y_{\text{in}}$	0.01	kg/kg
Inlet temperature of gas	$\vartheta_{\text{in}}$	60	°C
Mass flow rate of water (nozzle)	$\dot{M}_n$	2.1	kg/h
Temperature of water	$\vartheta_n$	20	°C
Temperature of environment	$\vartheta_e$	20	°C
Parameter of initial particle size distribution	$a$	2	dimensionless
According to Eq. (62)	$\zeta$	1	dimensionless
	$v_0$	$\pi/6 \cdot 10^{-6}$	m <sup>3</sup>
Parameter of discretization	$q$	2	dimensionless
			$v_{i+1} = 2^{1/q} v_i$

As initial particle size distribution a Gaussian like distribution of type

$$n(v) = \frac{N_0 a^{\zeta+1}}{v_2 \Gamma(\zeta+1)} \left(\frac{v}{v_2}\right)^{\zeta} \exp\left(-\frac{av}{v_2}\right) \quad (62)$$

has been applied. The parameter  $\zeta$  is a positive number, which is not necessarily an integer. Coefficients  $a$  and  $v_2$  are constants. The symbol  $\Gamma$  represents the Gamma function. The initial total number of particles is given by  $N_0$ . The mean volume of this distribution is given by

$$v_0 = v_2 \frac{\zeta+1}{a}. \quad (63)$$

All simulation parameters have been summarized in Table 2.

### 3.2. Simulation

To simulate the batchwise agglomeration we considered three stages, namely

- pre-drying and heating up of particles,
- spraying of liquid, thus agglomeration and drying, and
- drying of particles.

Such a stepwise agglomeration is very common in the pharmaceutical industry. The first stage ensures that a defined initial moisture and temperature of the primary particles is achieved before the agglomeration of particles is started. The second stage provides the particle size enlargement, since here the liquid binder is sprayed on the particles. It will be assumed that

Table 3  
Initial conditions for simulation of simultaneous agglomeration and drying

Parameter	Symbol	Value	Unit
Temperature of particles	$\vartheta_p _{t=0\text{ s}}$	20	°C
Moisture content of particles	$X _{t=0\text{ s}}$	0.2	kg/kg
Temperature of gas	$\vartheta_g _{t=0\text{ s}}$	60	°C
Moisture content of gas	$Y _{t=0\text{ s}}$	10	g/kg
Temperature of wall	$\vartheta_w _{t=0\text{ s}}$	60	°C
Start of spraying	$t$	600	s
End of spraying	$t$	1600	s
Process time	$t$	2200	s

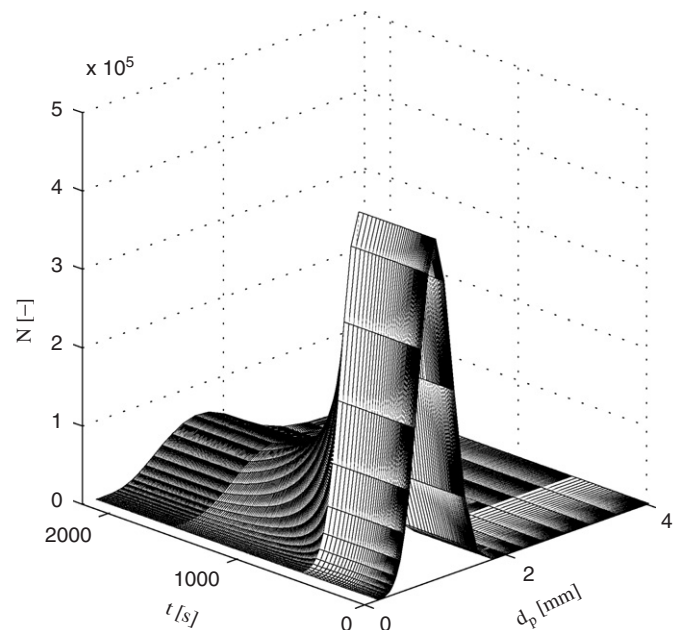


Fig. 3. Particle size distribution (simulation of simultaneous agglomeration and drying—example 1).

the particle size distribution will change only during spraying and remains constant in the first and last stage. Finally, one needs to dry the particles to obtain the final moisture content.

The process parameters and initial conditions that have been applied for the simulation are summarized in Tables 2 and 3.

Figs. 3–5 depict the transient behaviour of properties of solid phase for all three stages. Additionally, Figs. 6 and 7 show the progression of mean and outlet temperature and moisture of gas phase, respectively. As mentioned above, the first stage provides drying and heating of the particles. During this process the outlet humidity of the gas phase decreases to the value of gas inlet moisture. At the end of this stage the moisture content of solids is equal to equilibrium moisture content determined by sorption isotherm of the granules. In the second stage, the agglomeration stage, a certain amount of liquid is sprayed onto the solids. For this stage we assumed arbitrarily that a degree of aggregation  $I_{\text{agg}}$  of 0.8 will be achieved. For simplicity we used a size-independent kernel, but it should be pointed out that

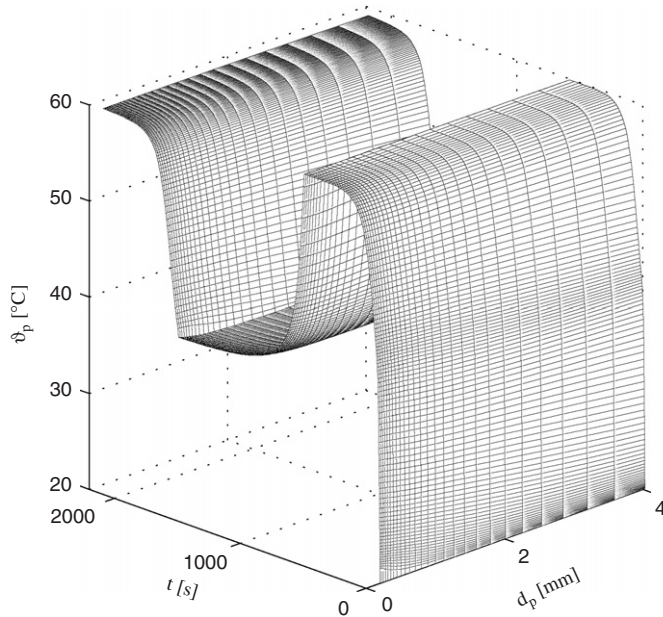


Fig. 4. Temperature distribution of particles (simulation of simultaneous agglomeration and drying—example 1).

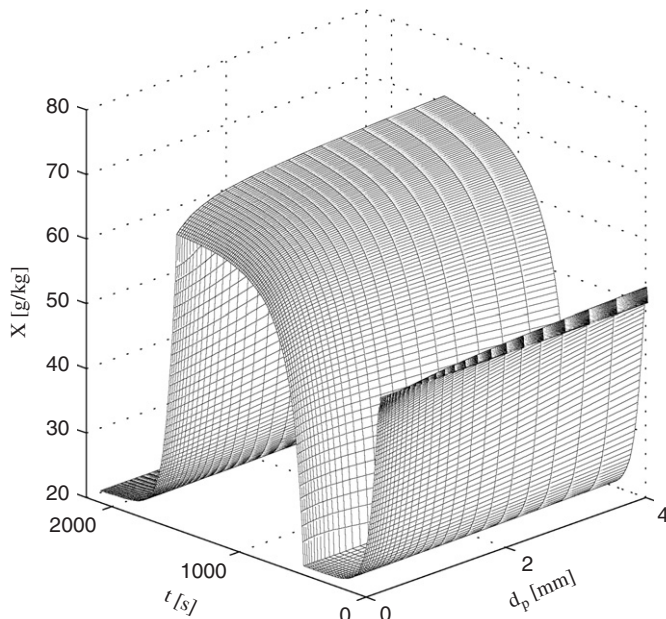


Fig. 5. Moisture content distribution of particles (simulation of simultaneous agglomeration and drying—example 1).

any type of agglomeration kernel can be chosen. Thus, the particle size distribution changes in the second stage. In addition to that the decay of particle and moisture content distribution looks reasonable. Since liquid is sprayed onto the solids, the moisture content increases rapidly. The temperature of solids decreases due to evaporation. Fig. 4 reflects that small particles are drier than larger particles. This effect can be explained with the size dependency of the heat and mass transfer coefficients. Finally, the particles are dried in the last stage. Since no liquid

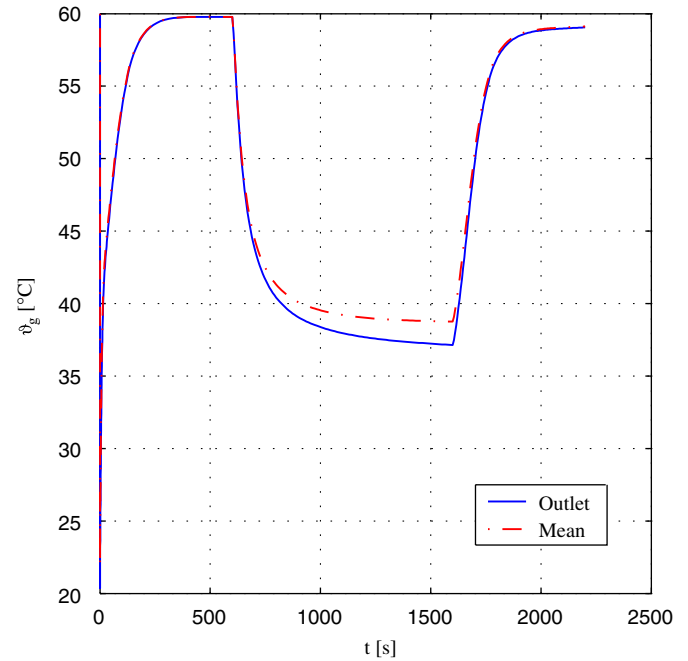


Fig. 6. Time progression of gas temperature (simulation of simultaneous agglomeration and drying—example 1).

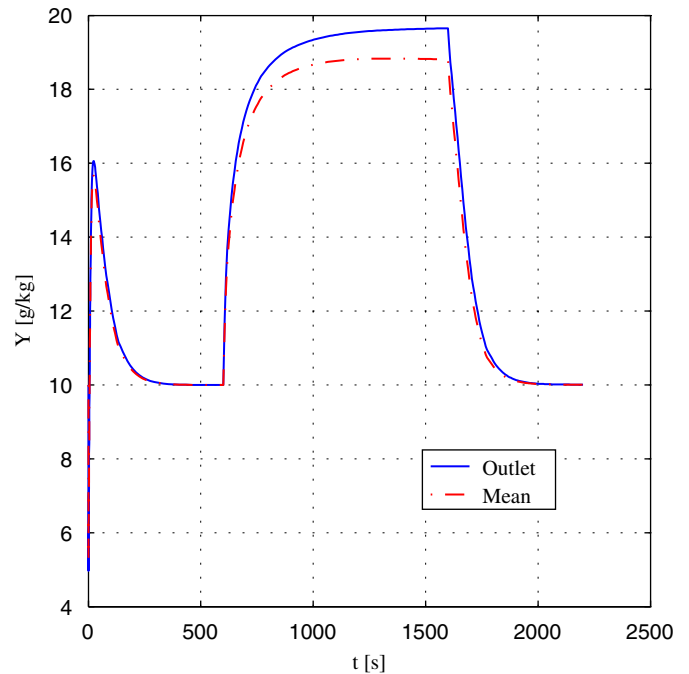


Fig. 7. Time progression of gas moisture content (simulation of simultaneous agglomeration and drying—example 1).

is sprayed onto the granules, the moisture content decreases and the particle temperature increases again. No change of particle size occurs, since the agglomeration rate is set to zero. From this first simulation result one can conclude that the derived model is capable of describing the simultaneous agglomeration and drying. All mass and energy balances are fulfilled. For the

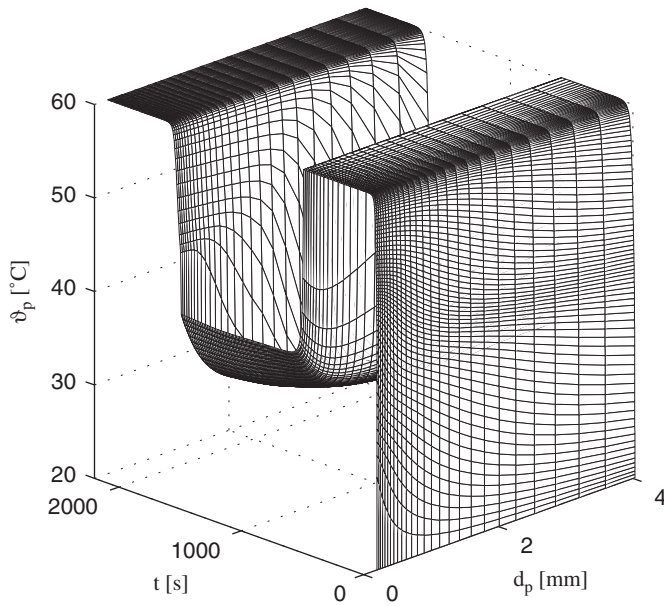


Fig. 8. Temperature distribution of particles (simulation of simultaneous agglomeration and drying—example 2).

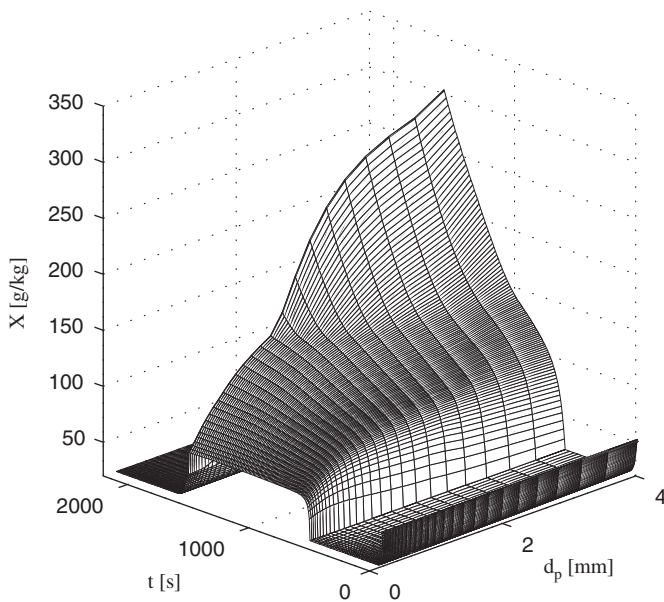


Fig. 9. Moisture content distribution of particles (simulation of simultaneous agglomeration and drying—example 2).

agglomeration stage a slight dependency of particle moisture content and temperature on the particle size has been predicted. Since the dependency of moisture content and particle temperature is mainly affected by the drying conditions, a further simulation has been conducted. The objective of the second simulation was to clarify the effect of distributed properties of the solid phase. Therefore, the mass of bed material has been reduced from 1 to 0.1 kg. The simulation results are presented in Figs. 8–11. Due to the decreased bed mass the particles dry much faster in the first stage. Thus, the decrease of outlet gas

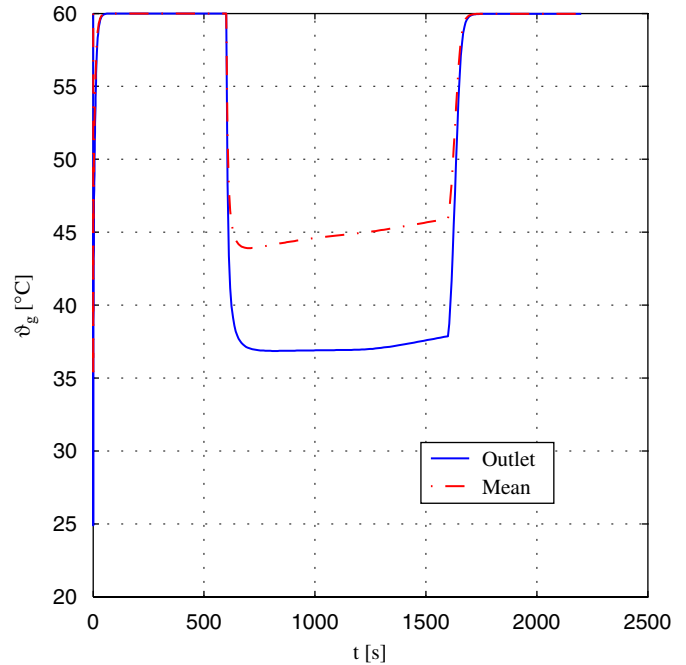


Fig. 10. Time progression of gas temperature (simulation of simultaneous agglomeration and drying—example 2).

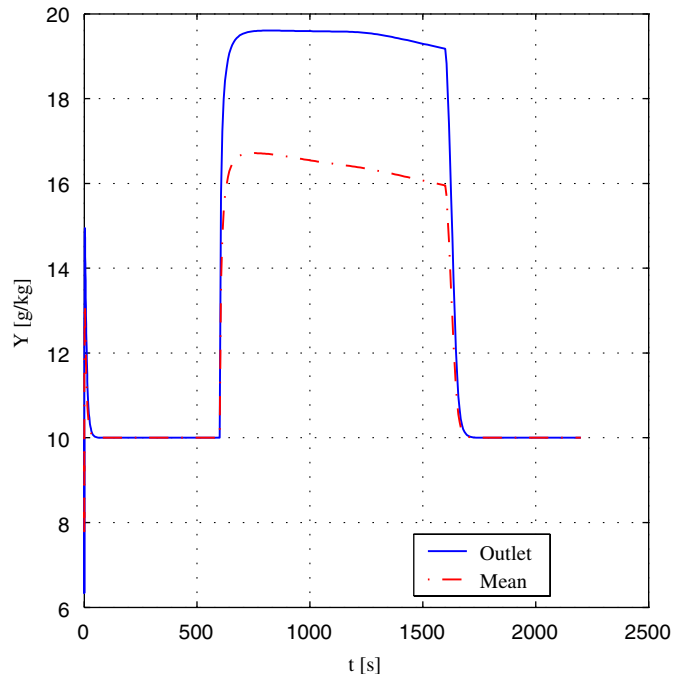


Fig. 11. Time progression of gas moisture content (simulation of simultaneous agglomeration and drying—example 2).

moisture in the second simulation, Fig. 11, is much faster than in the first simulation, Fig. 7. Accordingly the particle moisture content decreases more rapidly in the second simulation. During the agglomeration stage a strong dependency of particle moisture content and temperature on particle size arises. While small particles are much dryer and have a high temperature, big



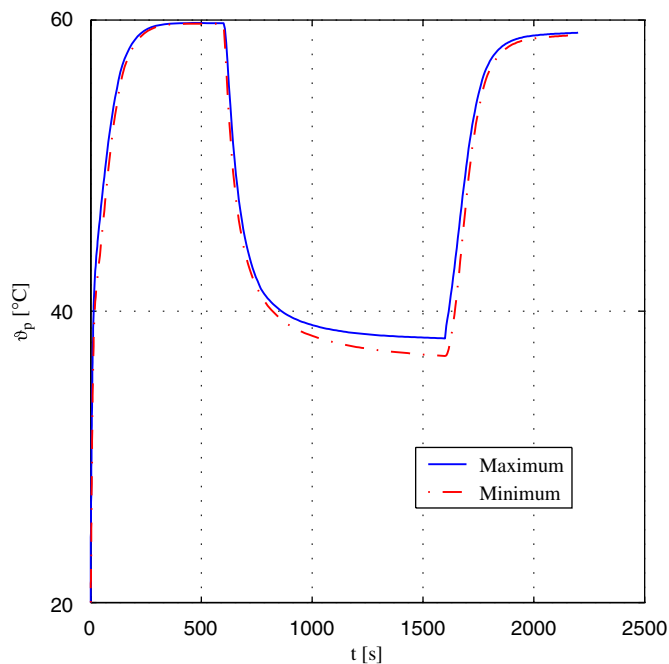


Fig. 12. Time dependent progression of minimal and maximal particle temperature (simulation of simultaneous agglomeration and drying—example 1).

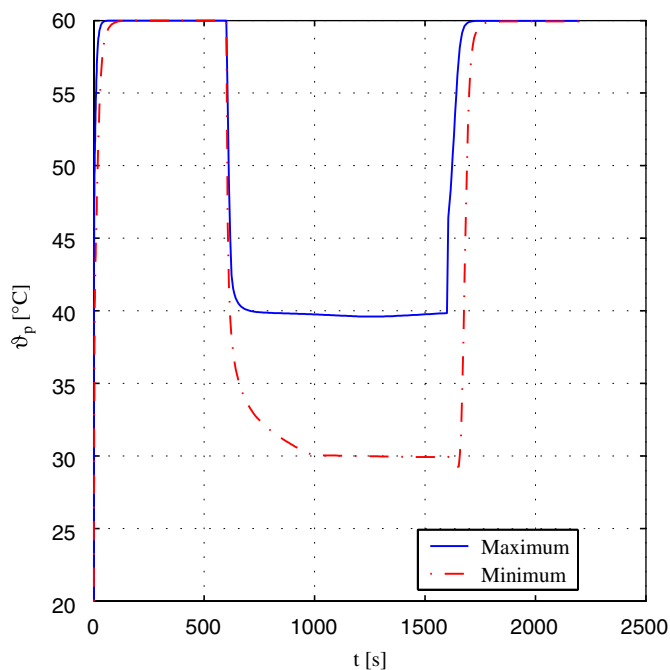


Fig. 13. Time dependent progression of minimal and maximal particle temperature (simulation of simultaneous agglomeration and drying—example 2).

particles tend to high moisture contents and low temperatures. A direct comparison of maximal and minimal temperatures of solid for both simulations is provided in Figs. 12 and 13. As mentioned above, only a slight temperature dependency for the first simulation has been predicted. The difference between the highest and lowest temperature is less than 2 K. For the second

simulation the temperature differences are much larger. Here we obtained approximately 10 K difference during the agglomeration stage. From this results one can conclude that significant distributions of moisture content and particle temperature can be obtained for certain drying conditions. The model is capable of predicting such distributions reasonably.

#### 4. Experimental validation

In this section, selected experiments and comparisons with simulation data will be presented. The experiments have been conducted batchwise as described in the previous section. As bed material, primary particles of microcrystalline cellulose (MCC) have been used. MCC is widely used in the pharmaceutical industry as excipient for active agents. To attain the agglomeration of primary particles we used a hydroxypropyl-methylcellulose (HPMC) as binder, namely Pharmacoat 606.

##### 4.1. Material characterization

As mentioned in the previous section, the solid material needs to be characterized with respect to drying properties. Thus, the adsorption isotherms and drying curves have been determined using a micro-balance of type DVS1/1085 of Porotec company. The adsorption of water steam within a temperature range 20–50 °C can be measured with this device. The measuring principle is based on the amount of increase or decrease of mass of the sample. The micro-balance is equipped with a periphery capable of establishing different atmospheres of conditioned air. This feature is essential for the determination of sorption equilibrium. The mass flow rate of air is adjusted by mass flow controllers. A very low gas velocity, about 0.01 m/s, in the measuring chamber has been used in all experiments in order to increase accuracy and reproducibility of weighing. The entire balance is completely encased in a box. The temperature of this box is controlled.

The adsorption isotherms of MCC have been determined for three different temperatures, 30, 40 and 50 °C. Each measurement has been conducted three times to estimate measurement errors. The results are shown in Figs. 14 and 15. The range of confidence has been chosen to be 95%. The experimental results show that the adsorption behaviour clearly depends on temperature for high values of relative gas humidity. The value of maximal moisture content at 30 °C and  $\phi = 98\%$  increases by 50% in comparison to 50 °C. The BET model has been applied to describe the sorption behaviour of the solid material. The parameters  $N$ ,  $X_1$  and  $c$  have been determined using the method of minimal least square fitting. The determined parameters of BET model are summarized in Table 4. In addition, the fitting results are also plotted and compared with experiments in Figs. 14 and 15. It is clear, that the BET model is capable to predict the sorption isotherms for MCC.

In addition to sorption isotherms, the drying curve needs to be determined. The drying curves have also been measured with the micro-balance at the same temperatures as the sorption isotherm. For this purpose, a sample of fully wetted primary particles of MCC was placed in the sample basket of

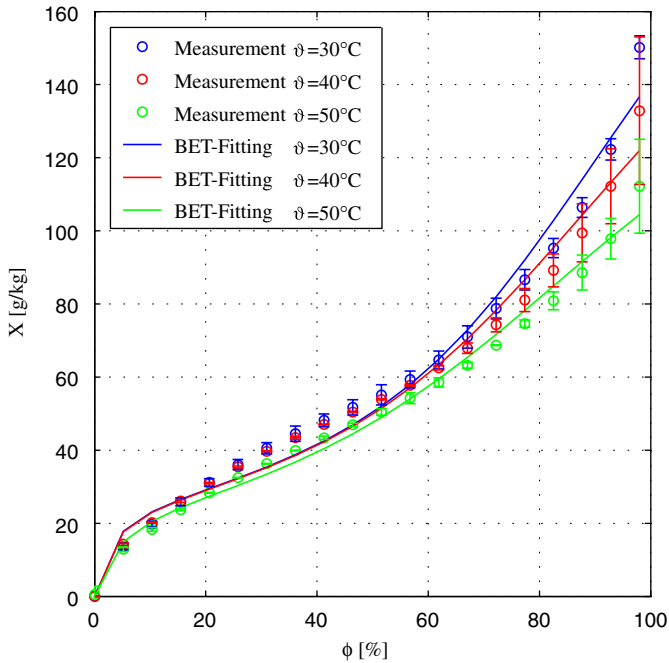


Fig. 14. Comparison of measured adsorption isotherms (confidential range 95%) with BET fitting via Eq. (61) and parameters according to Table 4.

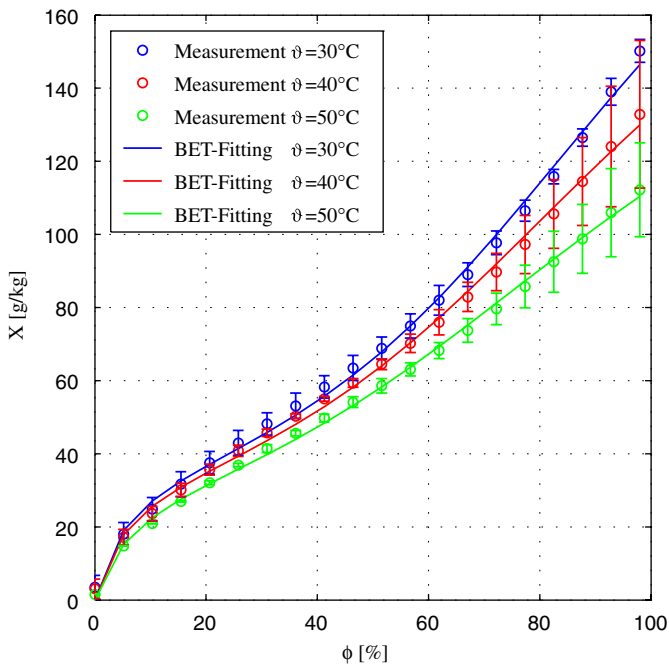


Fig. 15. Comparison of measured desorption isotherms (confidential range 95%) with BET fitting via Eq. (61) and parameters according to Table 4.

the micro-balance. Since the gas humidity at the inlet of the measuring system was set to zero, the sample of MCC became dried in the micro-balance. During the drying process the loss of weight has been permanently recorded. Thus, the drying curves for different temperatures have been measured, as de-

Table 4

Coefficients of BET isotherms according to Eq. (61)

$\vartheta_g$	Adsorption			Desorption		
	$X_1$	$c$	$N$	$X_1$	$c$	$N$
30	0.0260	33.8119	9.8589	0.0354	19.1401	7.5281
40	0.0259	33.6859	8.6907	0.0337	18.6577	6.9282
50	0.0253	23.3283	7.4881	0.0315	15.5128	6.2070

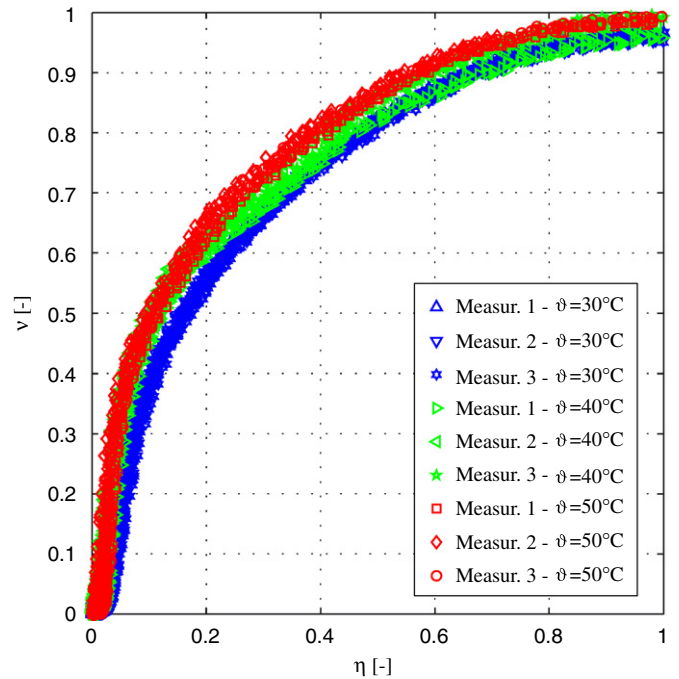


Fig. 16. Normalized drying curve with critical moisture content  $X_c = 600$  g/kg.

picted in Fig. 16. From these results one can conclude that the gas temperature does not affect the decay of the drying curve. The critical moisture content of the particles was determined to be  $X_c = 600$  g/kg. The particle moisture content has been replaced by the normalized particle moisture content  $\eta$ , see also Eq. (18), with a hygroscopic moisture content of  $X_{\text{hyg}} = 0$ .

#### 4.2. Experimental setup

Fig. 17 shows a view and Fig. 18 represents the scheme of the experimental setup. The commercial fluidized bed (Type GPCF 1.1) of Glatt company is a laboratory plant used for batch agglomeration and granulation. The main component of this plant is the conical fluidization chamber with a diameter of 138 mm at the bottom and 304 mm at the top. The height of this chamber is 565 mm. The process can be viewed through two glass slits. A blower sucks the fluidization gas into an electro heater of 3.96 kW. The electro heater controls the inlet temperature of the fluidization gas. The actual value is measured by a thermo couple which is fixed below the air distribution plate. An electrical adjustable flap placed in front of the blower

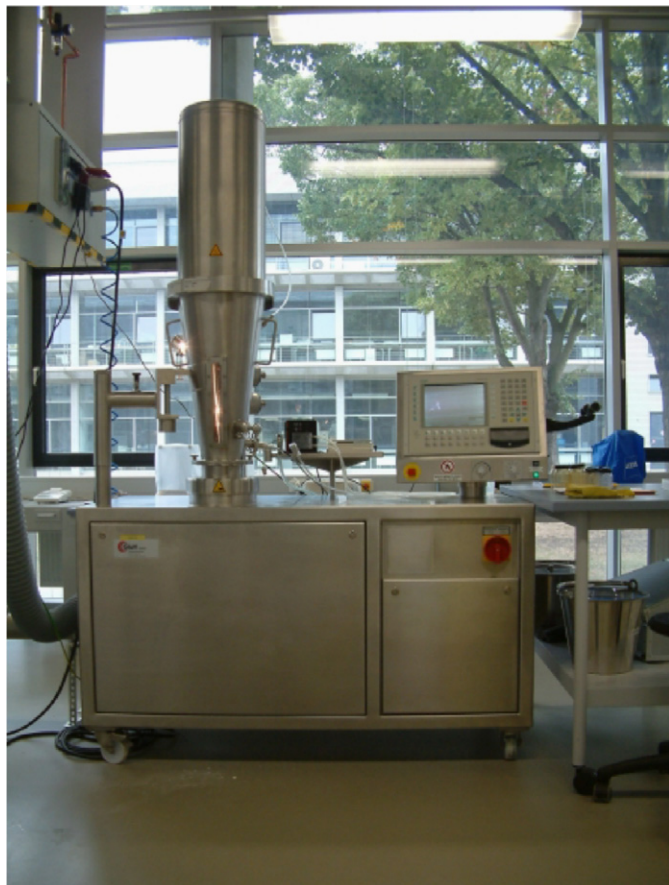


Fig. 17. Fluidized bed GPCG 1.1 of Glatt company.

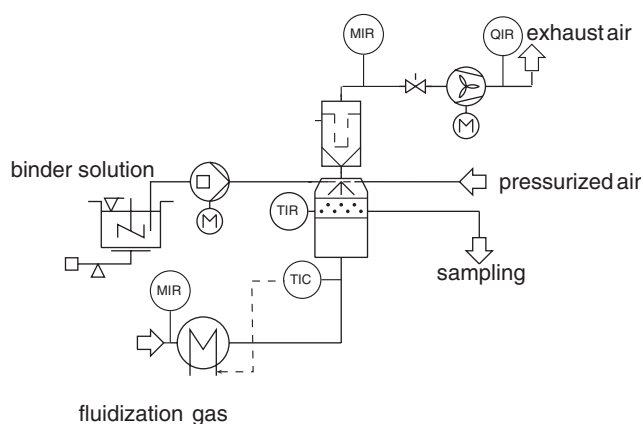


Fig. 18. Schematic of pilot plant.

controls the air flow rate. Outlet air is cleaned by the two tube filters which are at the top of the apparatus. The filters are cleaned asynchronously in fixed time intervals. For sampling during the agglomeration process a small discharge pipe is provided. The binder solution is sprayed onto the fluidized bed by the two-component nozzle (Type 970/0-S04) of Schlick company. The throughput and the spray pattern can be adjusted by the air pressure and an air flap. During experiments the nozzle

Table 5  
Variation of process parameters

Experiment	$\dot{M}_g$ (kg/s)	Conc. of binder (Ma-%)	Number of samples	$\vartheta_{g,in}$ (°C)
220404D	0.02	12.5	9	50
260504A	0.014	10.0	11	60

has been applied in a top spray configuration. A gradual adjustable flexible-tube pump controlled the flow rate of binder to the nozzle. A balance was used to measure the actual throughput. In order to ensure a high comparability between different trials, the following fixed sequence of steps was taken. At the beginning of each experiment the apparatus was heated-up until a constant gas outlet temperature has been achieved. In this heating period the apparatus was operated under process conditions (volume flow, temperature) but without bed material. For each trail a defined fraction of primary particles had been produced by sieving. The mesh sizes of the sieves were 63 and 125  $\mu\text{m}$ . To avoid plugging of the nozzle during the pre-drying stage, the nozzle was cleaned and dried before the experiment has been started. Therefore, sticking of particles at the nozzle head and drying of binder in the nozzle head due to high gas temperatures could be avoided. To fill in the sieved fraction of primary particles the apparatus was shut down at the beginning of each experiment. At first the bed material was dried and heated up for 4 min. After the pre-drying stage the binder was sprayed onto the particles. The duration of spraying time was chosen in such a way, that a fixed binder content of 10% on the solids was achieved. Thus, a total amount of binder of 20 g has been sprayed on the particles, since the total bed mass was 200 g. The agglomerates were sampled during spraying at constant time intervals of 2 min. For each sample the particle moisture content has been measured with Halogen Moisture Content Analyzer. It has to be pointed out, that only the mean moisture of the sample was determined. Since the mass of the sample was very low, less than 10 g, a measurement of size dependent moisture content was not feasible. Furthermore, the particle size distribution of these samples was analysed. The CamSizer system of Retsch Technologies, based on digital picture processing, was used for particle size characterization. Finally the material was dried for 4 min after the end of spraying.

#### 4.3. Experimental results

In the framework of this study two selected experimental results (220404D and 260504A) are presented. The process parameters of these experiments are summarized in Table 5. One can conclude that the chosen drying conditions are very different. For the first trail (220404D) a low inlet temperature and a high mass flow of gas have been chosen. For the second experiment the temperature has been increased, while the mass flow of gas was decreased. In addition, the binder concentration has been reduced to 10Ma-%. The experimental results and comparisons with simulation are depicted in Figs. 19–26. First we discuss the evolution of particle size distribution for both

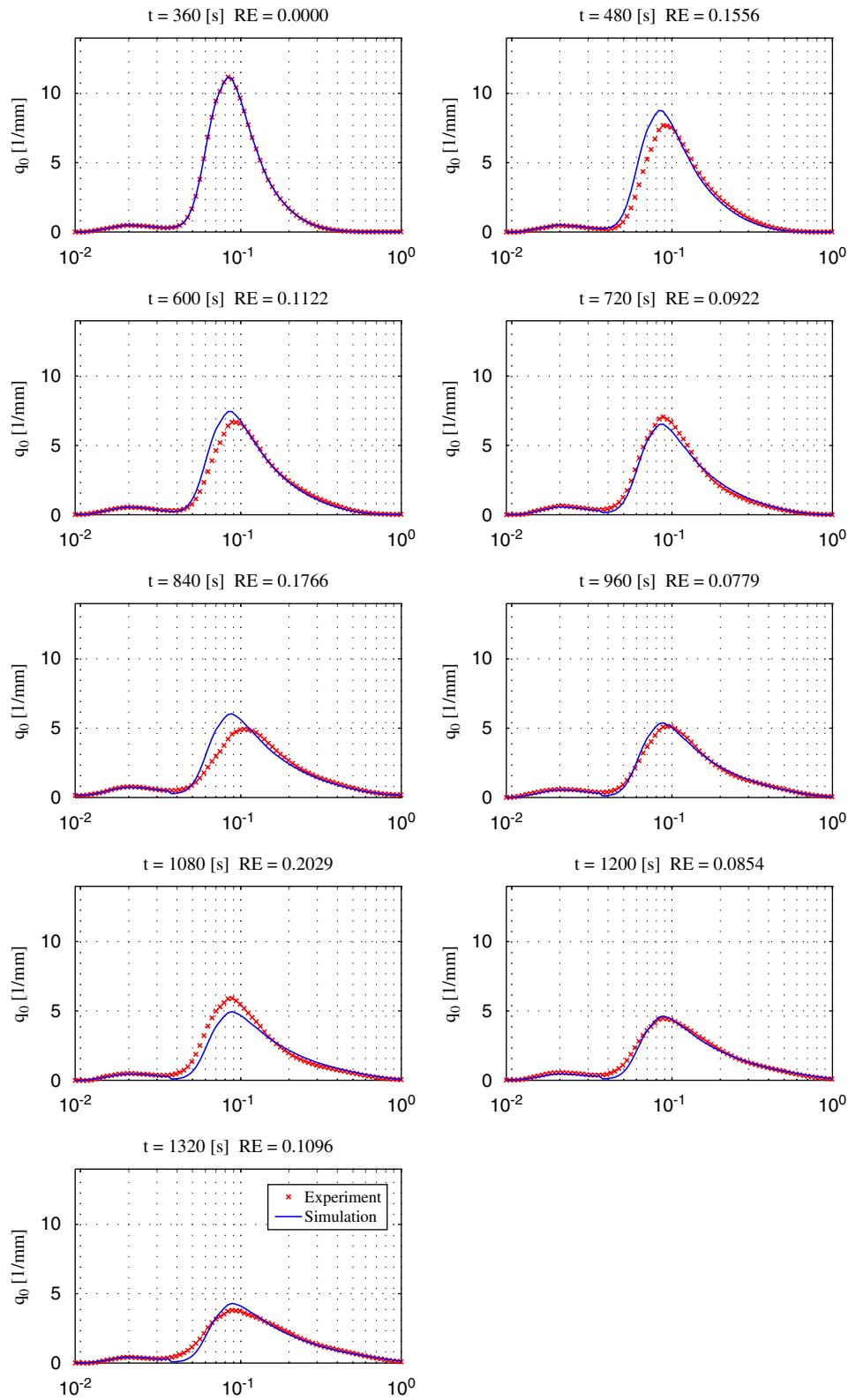


Fig. 19. Comparison of measured and simulated number distribution  $q_0$ —experiment—220404D.

the experiments. As mentioned above, a fixed amount of binder has been sprayed on the particles. Therefore, the duration of spraying needed to be extended in the second trail, since the

binder concentration in the liquid has been reduced to 10% in the second trail. Thus, two more samples of agglomerates have been taken. In the framework of this study a size dependent

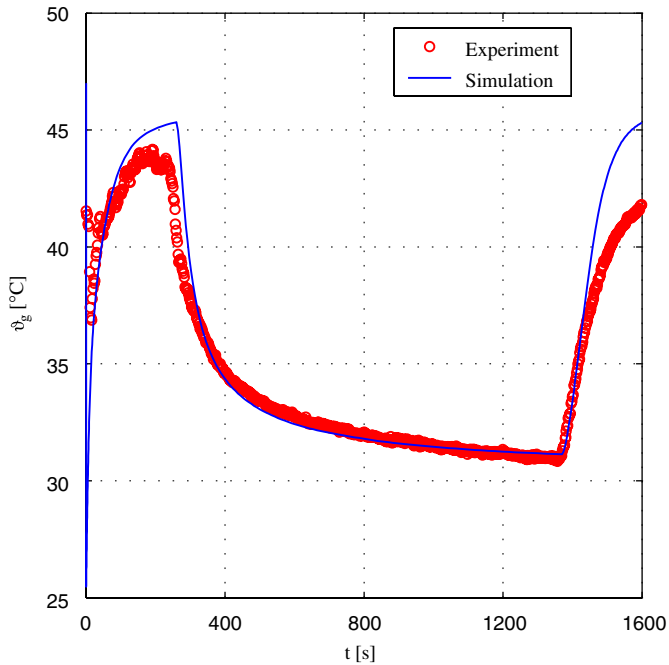


Fig. 20. Comparison of measured and simulated gas temperature—experiment: 220404D.

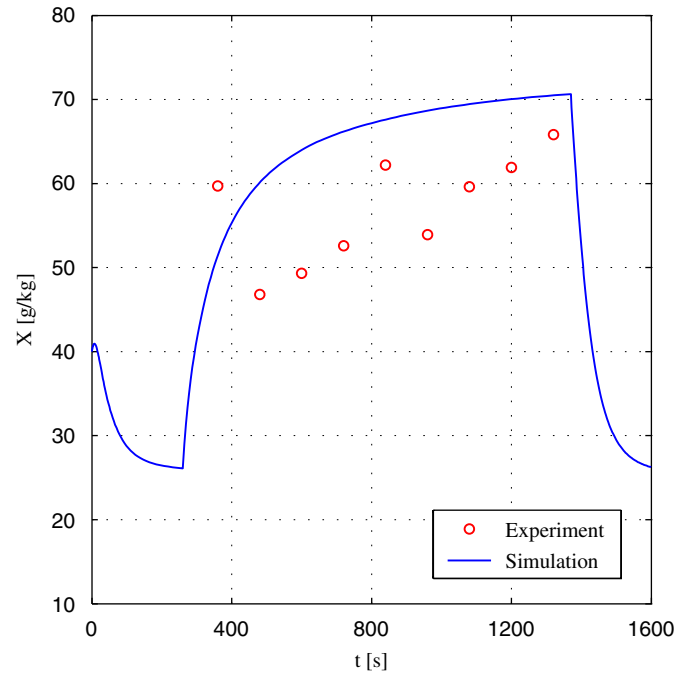


Fig. 22. Comparison of measured and simulated mean particle moisture content—experiment: 220404D.

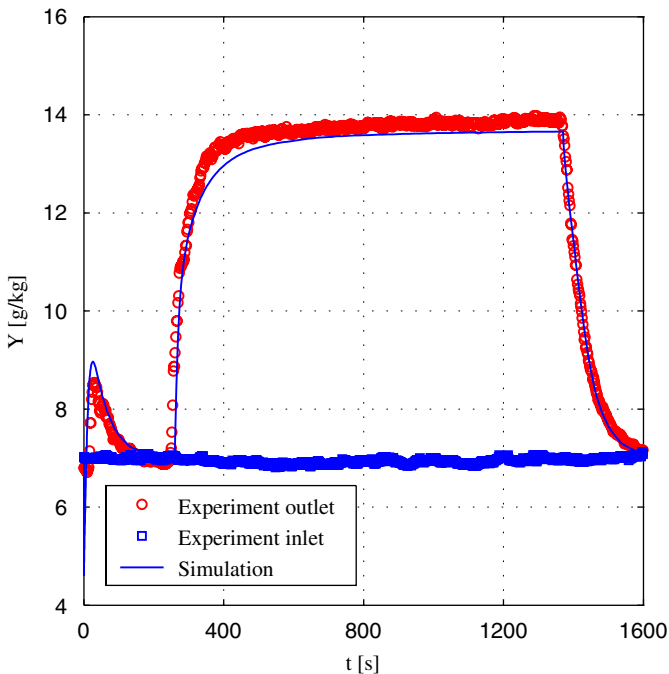


Fig. 21. Comparison of measured and simulated gas humidity—experiment: 220404D.

empirical kernel of Kapur (1972) with three parameters has been applied to describe the kinetics of particle size enlargement:

$$\beta(u, v) = \beta_0 \frac{(u + v)^a}{(u \cdot v)^b} \quad (64)$$

The empirical parameters  $a$  and  $b$  have to be chosen in such a way, that the experimentally observed evolution of the particle size distribution can be reproduced. For both experiments these parameters  $a$  and  $b$  are constant, while  $\beta_0$  may change with the variation of process parameters as the inlet gas temperature or the spraying rate. The determination of these fitting parameters is briefly described in Peglow et al. (2006a). They suggested to set the coefficients  $a = 0.71053$  and  $b = 0.06211$  for the used fluidized bed plant and the chosen test material. Using the inverse technique of Peglow et al. (2006a), the factor  $\beta_0$  has been determined to be  $6.3 \times 10^{-4}$  for trail 220404D and  $4.7 \times 10^{-4}$  for trail 220404D. Thus, the agglomeration rate has been decreased due to changed drying conditions. It should be pointed out, that the value of  $\beta_0$  does not depend on the process time. In Figs. 19 and 23 the measured and simulated evolution of particle size distribution is reflected. The parameter  $RE$  represents the relative error, that has been calculated for each sample. As one can see, the deviation between simulation and experiment is always less than 30%. (Table 6)

The progress of gas outlet temperature of experiment 220404D in Fig. 20 shows the three characteristic stages of pre-drying, spraying and drying that have been discussed in the simulation section. First of all the outlet temperature increases up to  $t = 240$  s. This increase characterizes the pre-drying stage. This drying process can also be identified by time progression of the outlet gas humidity content in Fig. 21. In the first stages the outlet gas humidity increases rapidly, since the wet primary particles are filled in the apparatus. After this, the humidity decreases until the value of gas inlet humidity is reached. This point indicates the end of drying. The spraying of binder starts at  $t = 240$  s. Here a rapid decrease of gas outlet



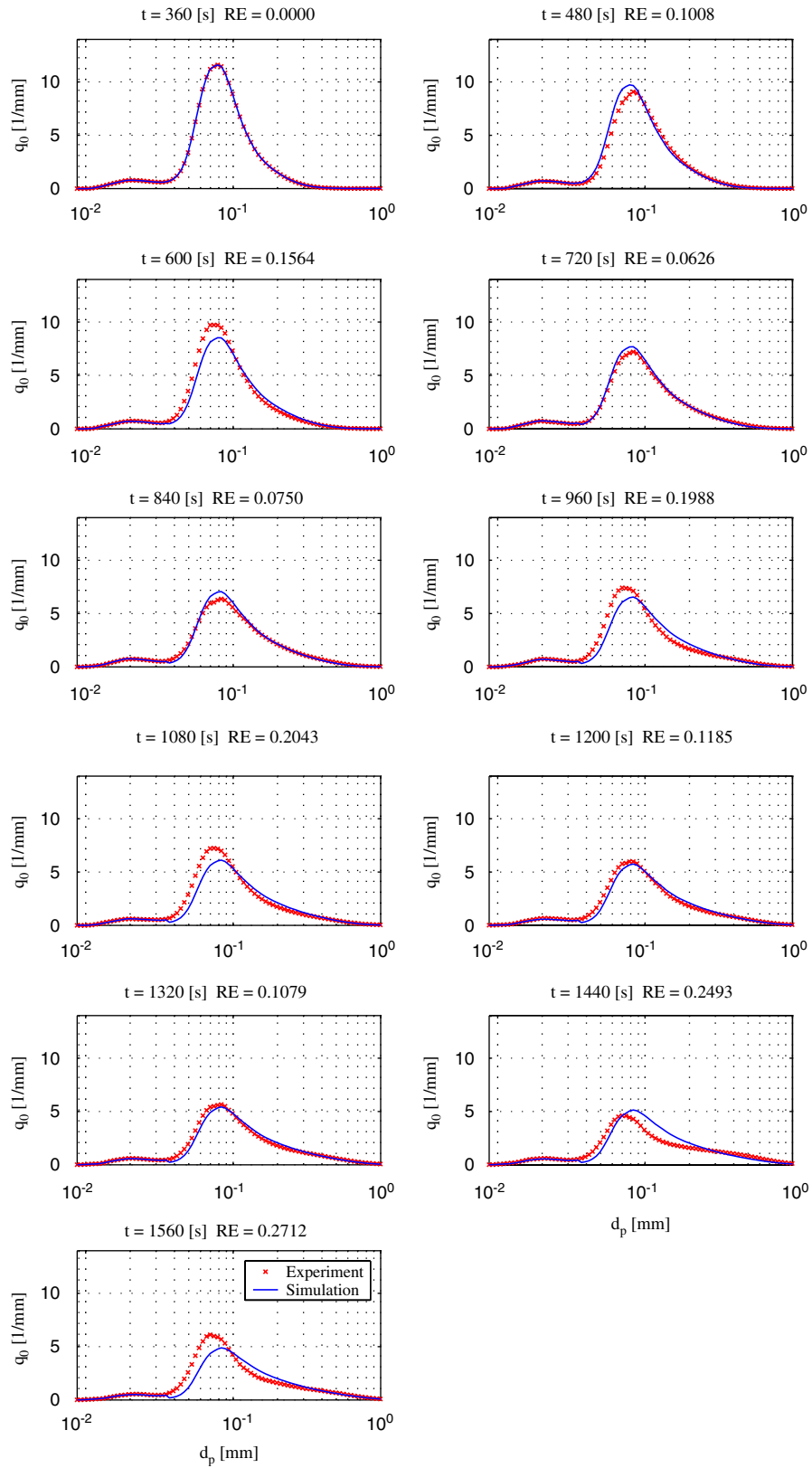


Fig. 23. Comparison of measured and simulated number density distribution  $q_0$ —experiment 260504A.

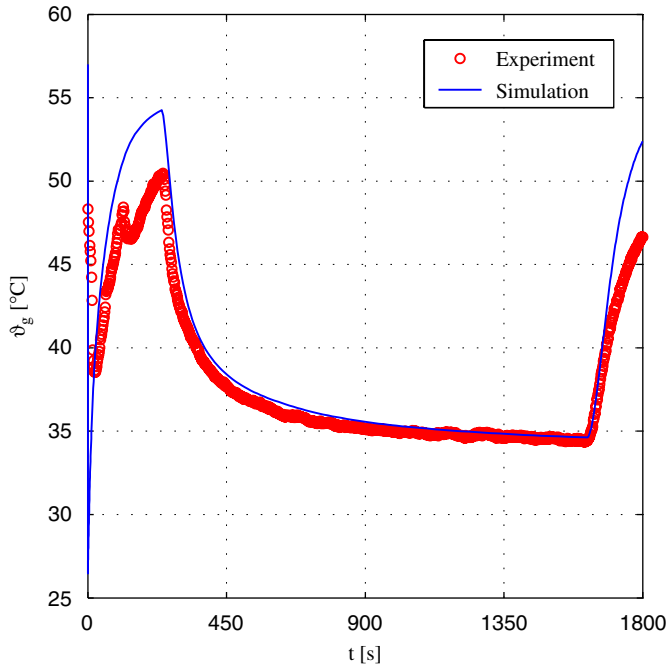


Fig. 24. Comparison of measured and simulated gas temperature—experiment: 260504A.

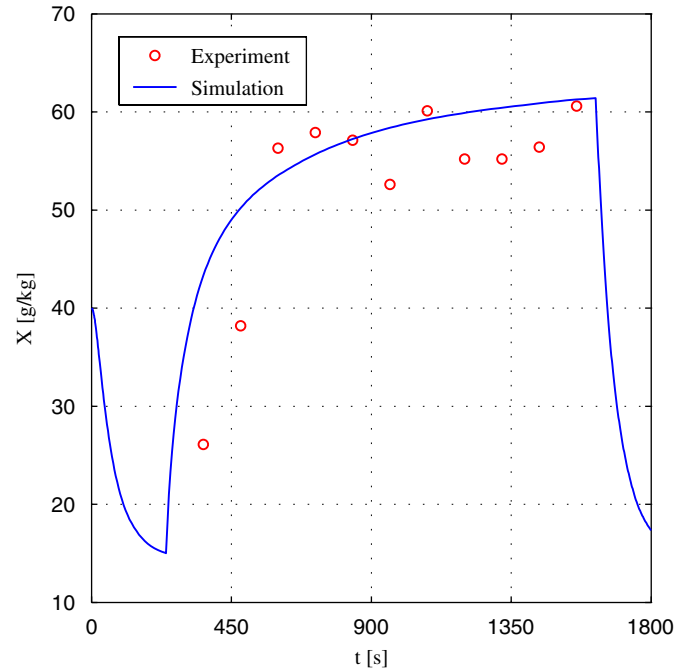


Fig. 26. Comparison of measured and simulated mean particle moisture content—experiment: 260504A.

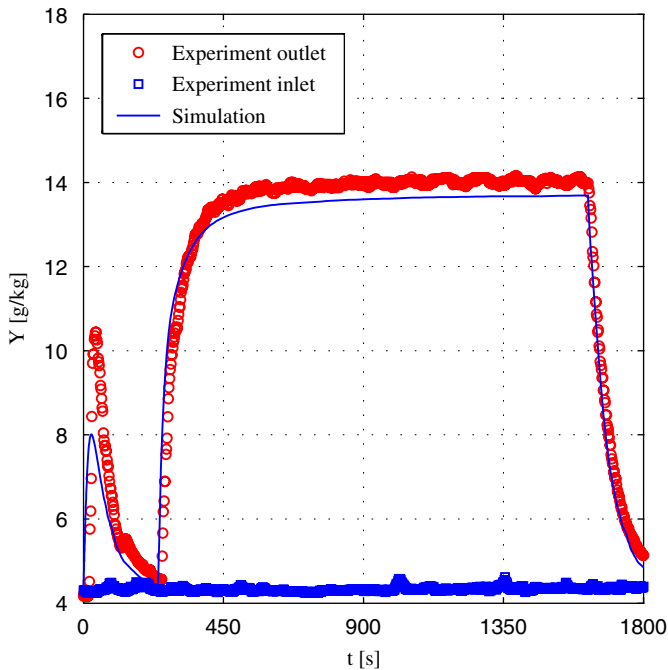


Fig. 25. Comparison of measured and simulated gas humidity—experiment: 260504A.

temperature can be observed. Simultaneously, the gas outlet humidity increases and remains constant after a short time. At this point the total liquid hold-up of the bed material remains nearly constant, since the amount of sprayed and evaporated liquid are the same. The value of particle moisture content is nearly constant, as shown in Fig. 22. The gas outlet tempera-

Table 6

Experimental parameters

Parameter	Symbol	Value	Unit
Bed mass	$M_p$	0.2	kg
Solid density	$\rho_s$	800	kg/m <sup>3</sup>
Specific heat capacity	$c_p$	1460	J/kg K
Critical moisture content	$X_c$	0.6	kg/kg
Hygroscopic moisture content	$X_{\text{hyg}}$	0	kg/kg
Diameter of apparatus	$d_{\text{bed}}$	0.13	m
Mass of apparatus wall	$M_w$	5	kg
Specific heat capacity of wall	$c_w$	500	J/kg K
Inlet gas humidity	$Y_{\text{in}}$	variables	kg/kg
Binder solution temperature	$\vartheta_n$	23	°C
Temperature of environment	$\vartheta_e$	23	°C

ture decreases during the entire spraying time. This progression is caused by a slight decrease of wall temperature, since heat losses to the environment occurs. The spraying ends at  $t = 1340$  s. Again, a decrease of gas outlet humidity and an increase of gas outlet temperature can be observed. In principle, the temporal progression of gas temperature, moisture content of particles and gas phase is very similar for the second experiment 260504A. Only the actual values differ, since the drying conditions have been changed. In particular, the moisture content of particles has been increased in the spraying stage. This effect is mainly caused by the decreased mass flow of gas. Furthermore, we can observe, that the decrease of mass flow of gas and increase of temperature are contrary, since the raise of inlet temperature of 10 K results an increase of approximately 5 K. Summarizing, we can conclude that the time progression

of the simulated data shows a good qualitative and quantitative conformity with the experimental results.

## 5. Conclusion

This paper presents a novel modeling approach for simultaneous agglomeration and drying in fluidized beds. Using a heterogeneous fluidized bed model with active bypass, all energy and mass balances for the solid and gas phase have been derived. Hereby the solid phase has been described in terms of a set of one-dimensional PBE. It has been demonstrated, that the traditional population balance approach, where the particle size is considered as the only significant internal coordinate is not able to combine the agglomeration and drying in a model. Since the kinetics for heat and mass transfer require the temperature and moisture content of particles, one needs to extend the vector of internal coordinates. The concept of population balance cannot be applied to any intensive property of the solid phase. Thus, the intensive properties of solid phase have been expressed in terms of adequate extensive properties, here the enthalpy of particles and the liquid mass of particles.

Since an analytical solution of the model is not possible, a numerical simulation has been provided. Therefore, a new discrete formulation of PBE which is capable of predicting extensive and intensive properties of the solid phase has been applied. Selected simulation results for a stepwise agglomeration process have been given and discussed. For the validation of the presented model, agglomeration and drying experiments with primary particles of MCC have been conducted. In preliminary investigations the test material has been characterized regarding the drying and adsorption behaviour. The experimental results of these investigations have been used for the validation of the model. For batch-wise agglomeration of MCC it has been demonstrated that the evolution of PSD and mean moisture content of solid phase are reproduced by the model. The agglomeration kinetics has been determined directly from measured evolution of PSD. Properties of the gas phase such as gas outlet humidity and outlet temperature can be predicted without any fitting.

## Notation

$a$	coefficient in agglomeration kernel, dimensionless
$a$	coefficient of Gaussian like distribution, dimensionless
$a$	surface density, $\text{m}^2/\text{m}^3$
$A$	surface, $\text{m}^2$
$b$	coefficient in agglomeration kernel, dimensionless
$B_0$	nucleation rate, $1/\text{s}$
$c$	coefficient in BET equation, dimensionless
$c$	specific heat capacity, $\text{J}/\text{kg K}$
$d$	diameter, $\text{m}$
$F$	cross sectional area, $\text{m}^2$
$g$	gravity, $\text{m}/\text{s}^2$
$h$	enthalpy density, $\text{J}/\text{m}^3$
$h$	specific enthalpy, $\text{J}/\text{kg}$
$\Delta h_s$	specific sorption enthalpy, $\text{J}/\text{kg}$
$\Delta h_v$	specific evaporation enthalpy, $\text{J}/\text{kg}$

$\Delta h_{v0}$	specific evaporation enthalpy at $0^\circ\text{C}$ , $\text{J}/\text{kg}$
$H$	enthalpy, $\text{J}$
$H$	height, $\text{m}$
$i$	index, dimensionless
$I$	number of particle classes, dimensionless
$j$	index, dimensionless
$k$	thermal transfer coefficient, $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$
$K$	correction factor in DTMD, dimensionless
$L$	length, $\text{m}$
$m$	mass density, $\text{kg}/\text{m}^3$
$M$	mass, $\text{kg}$
$n$	exponent in expansion equation, dimensionless
$n$	number density, $1/\text{m}^3$
$N$	number, dimensionless
$N$	coefficient in BET equation, dimensionless
$N_0$	total number of particles of initial distribution, dimensionless
$p$	pressure, $\text{Pa}$
$q$	heat density, $\text{J}/\text{m}^3$
$q$	scaling factor for geometric grid, dimensionless
$Q$	heat, $\text{J}$
$R$	specific gas constant, $\text{J}/\text{mol kg}$
$\tilde{R}$	general gas constant, $\text{J}/\text{mol K}$
$t$	time, $\text{s}$
$T$	temperature, $\text{K}$
$u$	velocity, $\text{m}/\text{s}$
$u$	integration constant, particle volume, $\text{m}^3$
$v$	particle volume, $\text{m}^3$
$v_0$	mean particle volume of initial distribution, $\text{m}^3$
$v_2$	coefficient of Gaussian like distribution, dimensionless
$v_r$	dimensionless visible bypass, dimensionless
$v$	volume, $\text{m}^3$
$X$	particle moisture content, dimensionless
$X_1$	coefficient in BET equation, dimensionless
$Y$	gas moisture content, dimensionless
$z$	height coordinate, $\text{m}$

## Greek letters

$\alpha$	heat transfer coefficient, $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$
$\beta$	mass transfer coefficient, $\text{m}/\text{s}$
$\beta$	agglomeration rate, $\text{s}^{-1}$
$\beta_0$	size independent part of agglomeration rate, $\text{s}^{-1}$
$\Gamma$	gamma function, dimensionless
$\delta$	diffusion coefficient, $\text{m}^2/\text{s}$
$\Delta$	difference, dimensionless
$\zeta$	exponent in Gaussian like distribution, dimensionless
$\eta$	dynamic viscosity, $\text{kg}/\text{m s}$
$\eta$	normalized particle moisture content, dimensionless
$\vartheta$	temperature, $^\circ\text{C}$
$\lambda$	heat conductivity, $\text{W}/\text{m K}$
$\nu$	kinematic viscosity, dimensionless
$\dot{\nu}$	normalized drying rate, dimensionless
$\rho$	density, $\text{kg}/\text{m}^3$
$\phi$	relative humidity, dimensionless
$\psi$	porosity, dimensionless



**Subscripts**

0	superficial
ad	adsorption
agg	aggregation
b	bypass
c	critical
ch	characteristic
e	environment
elu	elutriation
eq	equilibrium
g	gas
hyg	hygroscopic
in	inlet
iso	insulation
I	first drying rate
l	liquid
mf	minimal fluidization
n	nozzle
out	outlet
p	particle
s	suspension gas
sat	saturation
v	viscous
w	wall
w, g	vapour steam
w, l	liquid water

**Superscripts**

*	per unit z
---	------------

**Acknowledgement**

This research was founded by the German Research Association (DFG) of the Federal Republic of Germany within the graduates college program (No. 828) *Micro macro interactions in structured media and particle systems*.

**Appendix A****A.1. Heat and mass transfer particle–gas**

According to Gnielinski (1980)

$$Re = \frac{Re_{mf}}{\psi_{mf}}, \quad (65)$$

$$Sc = \frac{\nu_g}{\delta_{w,g}}, \quad (66)$$

$$Sh_{lam} = 0.664 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}}, \quad (67)$$

$$Sh_{tur} = \frac{0.037 Re^{0.8} Sc}{1 + 2.443 Re^{-0.1} (Sc^{2/3} - 1)}, \quad (68)$$

$$Sh_{Single\ Particle} = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{tur}^2}, \quad (69)$$

$$Sh_{ps} = [1 + 1.5(1 - \psi_{mf})] Sh_{Single\ Particle}. \quad (70)$$

From the analogy of heat and mass transfer the values of Nusselt can be determined

$$Nu = Sh Le^{-\left(\frac{1}{3}\right)}, \quad (71)$$

$$Le = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g \delta_g}. \quad (72)$$

**A.2. Heat transfer particle–wall**

According to Martin (1994)

$$Nu_{pw} = \frac{\alpha_{pw} d_p}{\lambda_g} = (1 - \psi) Z (1 - e^{-N}), \quad (73)$$

$$N = \frac{Nu_{pw, \max}}{C_K Z}, \quad (74)$$

$$Z = \frac{1}{6} \frac{\rho_p c_p}{\lambda_g} \sqrt{\frac{g d_p^3 (\psi - \psi_{mf})}{5(1 - \psi_{mf})(1 - \psi)}}, \quad (75)$$

$$C_K = 2.6, \quad (76)$$

$$Nu_{pw, \max} = 4 \left[ \left(1 + \frac{2l}{d_p}\right) \ln \left(1 + \frac{d_p}{2l}\right) - 1 \right], \quad (77)$$

$$l = 2 \left( \frac{2}{\gamma} - 1 \right) A, \quad (78)$$

$$A = \sqrt{\frac{2\pi \tilde{R} T}{\tilde{M}_g}} \frac{\lambda_g}{P(2c_g - \tilde{R}/\tilde{M}_g)}, \quad (79)$$

$$\lg \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right) = 0.6 - \left( \frac{1000K}{T_g} + 1 \right) / C_A, \quad (80)$$

$$C_A = 2.8. \quad (81)$$

**A.3. Heat transfer wall–environment**

According to Churchill and Chu (1975) (perpendicular plate)

$$Nu_{we} = \frac{\alpha_{we} L_{bed}}{\lambda_g} = (0.825 + 0.387 [Ra f_1(Pr)]^{\frac{1}{8}})^2, \quad (82)$$

$$Ra = Gr Pr = \frac{\beta_g g L_{\max}^3 (T_w - T_e)}{\nu_g}, \quad (83)$$

$$\beta_g = \frac{2}{T_w + T_e}, \quad (84)$$

$$f_1(Pr) = \left[ 1 + \left( \frac{0.492 \frac{9}{16}}{Pr} \right) \right]^{-\frac{16}{9}}. \quad (85)$$

#### A.4. Heat transfer gas–wall

According to Baskakov et al. (1973)

$$Nu_{gw} = \frac{\alpha_g w d_p}{\lambda_g}$$

$$= \begin{cases} 0.009 Pr^{\frac{1}{3}} Ar^{\frac{1}{2}} \left( \frac{u}{u_{opt}} \right)^{0.3} & \text{for } u_{mf} < u_0 < u_{opt}, \\ 0.009 Pr^{\frac{1}{3}} Ar^{\frac{1}{2}} & \text{for } u_{opt} < u_0 < u_{elu}, \end{cases} \quad (86)$$

$$Re_{opt} = \frac{u_{opt} d_p}{v_g} = 7.5 \left( \frac{g d_p^3}{v_g^2} \right)^{0.45}. \quad (87)$$

#### References

- Adetayo, A.A., Litster, J.D., Pratsinis, S.E., Ennis, B.J., 1995. Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distribution. *Powder Technology* 82, 37–49.
- Baskakov, H.A., Berg, B.V., Vitt, O.K., Filippovsky, N.F., Kirakosyan, V.A., Goldobin, J.M., Maskaev, V.K., 1973. Heat transfer to objects immersed in fluidized beds. *Powder Technology* 8, 273–282.
- Bramley, A.S., Hounslow, M.J., Ryall, R.L., 1996. Aggregation during precipitation from solution: a method for extracting rates from experimental data. *Journal of Colloid and Interface Science* 183, 155–165.
- Brunauer, S., Emmit, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 20, 309–319.
- Burgschweiger, J., 2000. Modellierung des statischen und dynamischen Verhaltens von kontinuierlich betriebenen Wirbelschichttrocknern. VDI-Fortschrittsbericht, Reihe 3 665, VDI-Verlag, Düsseldorf. ISBN 3-18-366503-4.
- Churchill, S.W., Chu, H.H.S., 1975. Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a horizontal cylinder. *International Journal of Heat Mass and Transfer* 18, 1049–1053.
- Ding, A., Biggs, C.A., Hounslow, M.J., 2004. Population balance model selection for activated sludge flocculation modelling. *Proceedings of the Second International Conference on Population Balance Modelling*.
- Gnielinski, V., 1980. Chapter: Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten. VDI-Wärmeatlas, Düsseldorf. ISBN 3-540-41201-8.
- Groenewold, H., Tsotsas, E., 1997. A new model for fluidized bed drying. *Drying Technology* 15 (1), 1687–1698.
- Groenewold, H., Tsotsas, E., 1998. Predicting apparent Sherwood numbers for fluidized beds. *Drying '98—Proceedings of 11th International Drying Symposium A*, 192–199.
- Hillgardt, K., Werther, J., 1986. Local bubble gas hold-up and expansion of gas/solid fluidized beds. *German Chemical Engineering* 9, 215–221.
- Hounslow, M.J., Ryall, R.L., Marshall, V.R., November 1988. A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation. *A.I.Ch.E. Journal* 38 (11), 1821–1832.
- Hounslow, M.J., Pearson, J.M.K., Instone, T., September 2001. Tracer studies of high shear granulation: II. Population balance modeling. *A.I.Ch.E. Journal* 47 (9), 1984–1999.
- Iveson, S.M., 2002. Limitations of one-dimensional population balance model of wet granulation processes. *Powder Technology* 124, 219–229.
- Kapur, P.C., 1972. Kinetics of granulation by non-random coalescence mechanism. *Chemical Engineering Science* 27, 1863–1869.
- Litster, J.D., Smit, D.J., Hounslow, M.J., 1995. Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. *A.I.Ch.E. Journal* 41 (3), 591–603.
- Martin H., 1994. Chapter: Wärmeübergang in Wirbelschichten. VDI-Wärmeatlas, Düsseldorf. ISBN 3-540-41201-8.
- May, W.G., 1959. Fluidized bed reactor studies. *Chemical Engineering Programm* 55, 40–56.
- Mörl, L., Mittelstraß, M., Sachse, J., 1977. Zum Kugelwachstum bei der Wirbelschichttrocknung von Suspensionen und Lösungen. *Chemische Technik* 29 (10), 540–541.
- Peglow, M., Kumar, J., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L., 2006a. A new technique to determine rate constants for growth and agglomeration with size and time dependent nuclei formation. *Chemical Engineering Science* 61, 282–292.
- Peglow, M., Kumar, J., Warnecke, G., Heinrich, S., Tsotsas, E., Mörl, L., Hounslow, M.J., 2006b. Improved discretized tracer mass distribution of Hounslow et al. *A.I.Ch.E. Journal* 52, 1326–1332.
- Reh, L., 1977. Trends in research and industrial application of fluidization. *Verfahrenstechnik* 11, 381–384.
- Richardson, J.F., Zaki, W.F., 1954. Sedimentation and fluidization: Part I. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 32, 35–53.
- Saleh, M., Steinmetz, M., Hemati, M., 2003. Experimental study and modeling of fluidized bed coating and agglomeration. *Powder Technology* 130, 116–123.
- Schaafsma S., September 2000. Down-scaling of a fluidized bed agglomeration process. Ph.D. Thesis, Rijksuniversiteit Groningen.
- Shampine, L.F., Reichelt, M.W., 1997. The MATLAB ODE Suite. *SIAM-Journal on Scientific Computing* 18, 1–22.
- Tan, H.S., Salman, A.D., Hounslow, M.J., 2004. Kinetics of fluidized bed melt granulation, part III: Tracer studies. *Chemical Engineering Science* 144, 65–83.
- Tan, H.S., Salman, A.D., Hounslow, M.J., 2005a. Kinetics of fluidized bed melt granulation, part IV Selecting the breakage model. *Powder Technology* 143, 65–83.
- Tan, H.S., Salman, A.D., Hounslow, M.J., 2005b. Kinetics of fluidized bed melt granulation, part V: Simultaneous modelling of aggregation and breakage. *Chemical Engineering Science* 60, 3847–3866.
- Watano, S., Fukushima, T., Miyayami, K., 1996. Heat transfer and rate of granule growth in fluidized bed granulation. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 44, 572–576.
- Wynn, E., 1996. Improved accuracy and convergence of discretized population balance of Lister et al. *A.I.Ch.E. Journal* 42 (7), 2084–2086.

CHAPTER 2

# Fluidized Bed Spray Granulation

Lothar Mörl,<sup>a</sup> Stefan Heinrich<sup>a,\*</sup> and Mirko Peglow<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany*

<sup>b</sup>*Institute of Process Engineering, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany*

## Contents

1. Introduction	23
2. Pneumatic behaviour of fluidized beds	24
2.1. Introduction	24
2.2. Geldart classification	25
2.3. Operation area of the fluidized bed	26
2.3.1. Minimal fluidization velocity	26
2.3.2. Elutriation velocity	29
2.3.3. Porosity of the fluidized bed	33
2.3.4. Operation area of the fluidized bed	34
2.4. Height and pressure drop of the fluidized bed	36
2.5. Air distributor of the fluidized bed	40
2.5.1. Equilateral triangle partition	44
2.5.2. Square partition	45
2.5.3. Pressure drop of segmented perforated plates with different opening ratios	45
2.6. Fluidized bed channel apparatuses	46
2.6.1. Setting of a constant bed height by a weir	47
2.6.2. Setting of a constant bed pressure drop by regulation of the discharge equipment	49
2.6.3. Setting of a constant bed pressure drop by regulation of the gas throughput for fluidization	50
2.6.4. Setting of a constant bed pressure drop by regulation of a secondary gas throughput	51
2.6.5. Setting of a constant bed pressure drop by regulation of a height-adjustable weir	51
3. Solid surface area and granule growth	53
3.1. Continuous fluidized bed granulation with ideal classifying particle discharge	53
3.2. Continuous fluidized bed granulation with ideal classifying particle discharge and monodisperse nucleation	59
3.2.1. Granule growth	59
3.2.2. Total surface area of all particles	59

---

\*Corresponding author. E-mail: Stefan.Heinrich@VST.Uni-Magdeburg.DE

3.2.3. Size distribution in the fluidized bed	63
3.2.4. Residence time of the solid particles in the fluidized bed	64
3.3. Continuous fluidized bed granulation taking into account design parameters	67
3.4. Continuous fluidized bed granulation with non-classifying particle discharge	77
3.5. Simplified modelling of the unsteady fluidized bed granulation	79
3.5.1. Batch process with increased bed mass	81
3.5.2. Semi-batch process with constant bed mass	89
3.6. Operation area of the fluidized bed granulation during unsteady process	99
3.6.1. Operation area of the batch process with increased bed mass	101
3.6.2. Operation area of the semi-batch process with constant bed mass	104
4. Degree of wetting and heat and mass transfer	108
4.1. Modelling of the degree of wetting and of the transfer phenomena	108
4.1.1. Degree of wetting in the fluidized bed	116
4.1.2. Solid temperature in the fluidized bed	118
4.1.3. Heat and mass transfer between particles and gas fluidized beds	119
4.1.4. Example calculation	120
4.2. Influence of the mixing behaviour on the degree of wetting	121
4.2.1. Steady-state operation	125
4.2.2. Unsteady operation	128
5. Fluidized bed granulation with superheated steam	133
6. Fluidized bed spray granulation in closed or semi-closed systems	143
6.1. Closed systems with superheated solvent steam circulation	143
6.2. Closed systems with inert gas circulation	146
6.3. Semi closed and self-inerting systems with gas recycle	149
6.4. Closed systems with heat pump	150
6.5. Closed systems with water vapour compression	152
6.6. Closed systems with rejected heat utilization for an upstream evaporator	153
6.7. Concatenation of several closed systems	155
7. Product examples of the university of magdeburg	156
7.1. Granulation of sticky products	157
7.1.1. Maize swell water	157
7.1.2. Raw flavour	157
7.1.3. Cytosap	158
7.2. Granulation of paste-like products	158
7.2.1. Calcium lactate	158
7.3. Granulation of microbiological products	158
7.3.1. Fodder yeast	158
7.3.2. Rye starch	162
7.3.3. Lysine	162
7.3.4. Biosludge	163
7.4. Granulation of hard metals and magnets	164
7.4.1. Titanium carbides	164
7.4.2. Ferrite	168
7.5. Granulation of milk products	168
7.6. Granulation examples of chemical products	169

7.6.1. Potash	169
7.6.2. Activated carbon	169
7.6.3. Lead sulphate	173
7.7. Granulation of animal food	173
7.7.1. Sunflower protein	173
7.7.2. Swines blood	174
7.8. Granulation of fertilizers	174
7.8.1. Urea	174
7.8.2. Ammonium sulphate	178
7.9. Granulation of Glue sewage	178
8. Conclusions	178
References	184

## 1. INTRODUCTION

Fluidized bed technology was founded in 1922 by Winkler [1] for coal gasification, since that time the technology has been extended into many areas of applications that require different constructions of fluidized bed apparatus. Fluidized beds are used for physical processes like mixing, classifying, drying, coating, granulation, agglomeration, adsorption, pneumatic transport and heating and cooling of bulk solids. The plants for combustion, pyrolysis, gasification, gas cleaning, water purification, catalytic or gas–solid reactions belong to chemical fluidized bed processes. During the last years fluidized beds have been applied more commonly for the processes of environmental technology, for example adsorptive or absorptive gas cleaning or for the fluidization of immobilized micro-organisms in the liquid phase for the production of active substances in the cleaning of sewages.

Fluidized-bed granulation in particular is very common, where atomizable liquids (e.g., suspensions, solutions, emulsions or melts) can be converted into free-flowing granular solids by integration of a number of processes like wetting, drying, size enlargement, shaping and homogenization or separation into a single step of the process chain by using high heat and mass transfer. This tailor-made particle design is used in a wide range of industries, including pharmaceuticals, foodstuffs, fertilizers, detergents, mineral processing and specialty chemicals. Reviews on fluidized bed granulation are available in Refs. [2–6].

In the literature, many attempts can be found to describe the particle formation in fluidized bed granulation in terms of population balances. Usually population balances describe the temporal change of particle property distribution. The influence of operating conditions on particle-size enlargement has been investigated by various authors [7,8]. For example, Watano [8] observed that the moisture content in solids is one of the most important particle properties to control the granulation process. For the authors interested in this research [9–20] and especially for continuous granulation with high product throughputs and possible self-sustained oscillations with external product

classification, much work is required for a complete understanding of the mechanisms involved. Alongside the granulometry and the pneumatics, the particle growth process is also strongly influenced by the thermal conditions in the fluidized bed. Our knowledge on the microprocesses of liquid injection, spreading, deposition and evaporation, as well as the interactions with the gas–particle flow, is still limited. Nevertheless, some work was done to calculate the temperature and humidity distributions in such liquid sprayed fluidized beds [15,21–24].

However, this article concerns the pneumatic behaviour, the particle growth, the heat and mass transfer as well as different apparatus configurations regarding the fluidized bed spray granulation by using simple analytical models. Granulation should be understood as layered growth of particles. Typical product examples explain the applicability of this technology for a broad range of particle processes. Using derived approximations, plant engineers are able to do rough calculations for a scale-up of the process.

## **2. PNEUMATIC BEHAVIOUR OF FLUIDIZED BEDS**

### **2.1. Introduction**

Fluidization of granular solids (particles) occurs when the drag force exerted by the fluid (gas) on the particles exceeds the total weight of the particles. Above the minimal fluidization velocity the particles behave like a liquid, and the single solid particles start to move on stochastic streamlines. This state is characterized as fluidized bed. In particular the high heat, mass and impulse transfer in fluidized beds is often used in a series of technical processes. It is well known, that the heat transfer coefficient to a heating surface increases in a fluidized bed compared with an empty tube by approximately an order of magnitude. Thus, a reduction of the dimensions of the fluidized bed apparatus is possible.

Apart from the variety of fluidized beds for application in novel processes, a large number of fluidized bed apparatus designs are possible. From suitable literature searches it arises that the number of publications and patents for the area of the fluidized bed technology is already in 5-digit order of magnitude. It is no longer possible for a single expert to know all developments in this area. However, not all possibilities of the application of the fluidized bed technology are exhausted, and new applications are still arising. Moreover, there is special interest in the area of fluidized bed spray granulation on which many quick developments have taken place during the last few years. Thus, from many application possibilities of the fluidized bed, this well-chosen area is a subject of the present considerations. Therefore, the following executions refer primarily to this special application.

### 2.2. Geldart classification

In the literature, a huge number of works are available about the behaviour of disperse systems in the fluidization state, nevertheless, even today it can not be said for many complicated processes which appear with the fluidization of solid systems that they are fully understood. In particular the gas bubbles appearing in gas–solid systems provide a good mixing of the fluidized bed, but lead to undesired bypass currents of the fluidization gases, are still not accessible for an exact calculation. However, there is a huge experience with the application of the fluidized bed in the different areas that has resulted in a large number of physically reasonable, semi-empirical or empirical calculation methods. Such arrangements allow the interpretation with sufficient exactness for technical purposes. Geldart [25] determined the fluidization properties of various particles through numerous experiments and classified them according to their density and diameter. He determined four groups of particles, which are described from smallest to largest particle as follows (Fig. 1):

- *Group C (cohesive powders)*

These particles are typically less than 50 μm and are very difficult to fluidize because the interparticle adhesive forces are stronger than those, which the fluid can exert on the particle (drag force). These particles will tend to rise as a plug of solids in small-diameter beds and will not fluidize in larger diameter beds. To support the fluidization one can use mechanical stirrers, or vibration of the apparatus and pulsation of the gas, respectively.

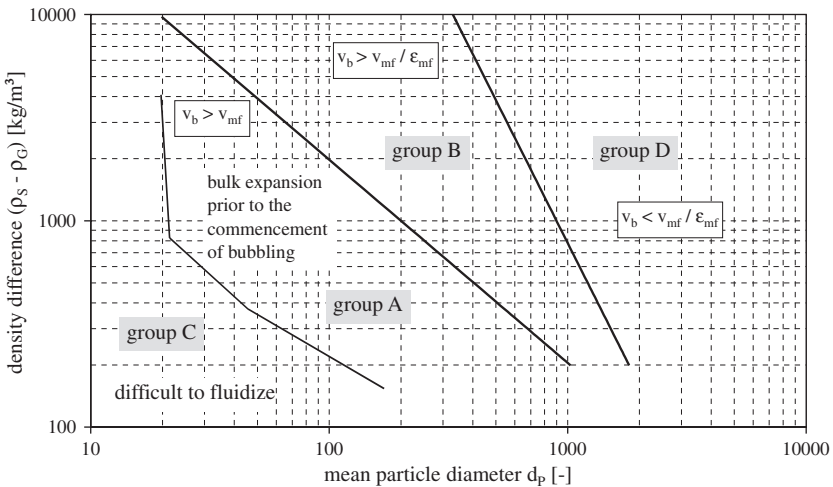


Fig. 1. Geldart-classification [25] for air fluidization of powders.



- *Group A (aeratable powders)*

The size of these particles is typically between 50 and 200  $\mu\text{m}$  and their density ranges between 700 and 1400  $\text{kg}/\text{m}^3$ . One of the most important attributes of these particles is that can fluidize homogeneously at sufficiently low-gas flow rates. When the minimum fluidization state is attained in the bed, these particle beds expand considerably from their initial state. This dense phase expansion continues at a lower rate until the minimum bubbling velocity,  $v_b$ , is reached. In the bubbling state, the bubbles rise more rapidly than the rest of the gas and appear to split and coalesce. The bubbles can reach a diameter of 10 cm.

- *Group B (sandlike powders)*

The size of these particles is typically between 40 and 500  $\mu\text{m}$  and their density ranges between 1400 and 4000  $\text{kg}/\text{m}^3$ . These particles do not undergo homogeneous fluidization. Bubbles begin to form at minimum fluidization. At higher velocities, small bubbles form at the distributor and will grow and coalesce as they propagate through the bed. Most gas bubbles rise faster than the gas in the emulsion phase. The bubble size increases with the bed height and can reach the size of an apparatus diameter in fluidized-bed apparatuses with a large height to diameter radius (slugging fluidized bed). The size of the bubbles is proportional to the relative gas velocity,  $v_G - v_{mf}$ , and is independent of the particle size.

- *Group D (spoutable powders)*

These are spoutable particles that fluidize poorly in deep beds. If the gas distribution is uneven, these particles will agitate and produce large bubbles or spout. Certainly all but the largest bubbles rise more slowly than the interstitial fluidizing gas, so that gas flows into the base of the bubble and out of the top, providing a mode of gas exchange and by-passing, causing a heat and mass transfer between bubble and suspension phase. The bubbles coalesce rapidly and become large. They rise more slowly than the rest of the gas. Particles belonging to this group require a much greater gas supply than is required for the particular application. This is usually solved by implementing a spouting bed.

## 2.3. Operation area of the fluidized bed

### 2.3.1. Minimal fluidization velocity

If a packed bed (or fixed bed) is flowed upwards from below, at a certain gas velocity the minimal fluidization point occurs, where the fluidization starts. At this



point a force balance is achieved between the particle drag force as a result of the gas flow and the weight of the solids as a result of the gravity. With an increase of the gas velocity above this critical velocity, the relative porosity bed (void fraction) increases. Then, the pressure drop in a fluidized bed can be given as

$$\Delta P_{\text{bed}} = H_{\text{bed}}(\rho_S - \rho_G)(1 - \varepsilon)g \quad (1)$$

The bed pressure drop of a fixed bed is calculable with a simplified flow model, which is based on the modelling of vertical gaps [26] based on the Ergun equation [27]

$$\Delta P_{\text{bed}} = H_{\text{bed}} \frac{\rho_G}{2} v_G^2 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{1}{d_P} \left[ \frac{216 (1 - \varepsilon)}{\text{Re} \cos^2 \alpha_{\text{st}}} + 3.5 \right] \quad (2)$$

where  $\alpha = 45^\circ$  is a correction factor which takes into consideration the change of the direction of the flow [26]. Equating both equations results in following:

$$\frac{gd_P^3(\rho_S - \rho_G)}{v_G^2 \rho_G} = \frac{v_{\text{mf}}^2 d_P^2}{v_G^2} \frac{1}{\varepsilon^3} \left( \frac{108 (1 - \varepsilon)}{\text{Re}_{\text{mf}} \cos^2 \alpha_{\text{st}}} + 1.75 \right) \quad (3)$$

If the Reynolds number at the minimal fluidization point  $\text{Re}_{\text{mf}}$

$$\text{Re}_{\text{mf}} = \frac{v_{\text{mf}} d_P}{v_G} \quad (4)$$

and the Archimedes number

$$\text{Ar} = \frac{gd_P^3(\rho_S - \rho_G)}{v_G^2 \rho_G} \quad (5)$$

are inserted into equation (3) follows:

$$\text{Ar} = \text{Re}_{\text{mf}}^2 \left( \frac{108 (1 - \varepsilon)}{\cos^2 \alpha_{\text{st}} \varepsilon^3 \text{Re}_{\text{mf}}} + \frac{1.75}{\varepsilon^3} \right) \quad (6)$$

Rearranging to the Reynolds number at the minimal fluidization point and taking into account a statistical angle of  $\alpha_{\text{st}} = 38^\circ$  for the flow through the fixed bed follows [28]

$$\text{Re}_{\text{mf}} = 42.9 (1 - \varepsilon_{\text{mf}}) \left( \sqrt{1 + \frac{\varepsilon_{\text{mf}}^3 \text{Ar}}{(1 - \varepsilon_{\text{mf}})^2 3214}} - 1 \right) \quad (7)$$

The sphericity of the particle  $\phi_s$  is introduced for non-ideally spherical particles by Wirth [29]. The equation for the calculation of the Reynolds number at the minimal fluidization yields

$$\text{Re}_0 = 42.9 \frac{(1 - \varepsilon_{\text{mf}})}{\phi_s} \left( \sqrt{1 + 3.1 \cdot 10^{-4} \frac{\phi_s^3 \varepsilon_{\text{mf}}^3}{(1 - \varepsilon_{\text{mf}})^2} \text{Ar}} - 1 \right) \quad (8)$$

From the literature, one more criterion is available for the calculation of the Reynolds number at the minimal fluidization, as for example by Rohsdostwenski [30]

$$Re_{mf} = \frac{Ar}{150 \frac{(1-\epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3} + \sqrt{\left(75 \frac{(1-\epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3}\right)^2 + \frac{1.75}{\epsilon_{mf}^3} Ar}} \tag{9}$$

Romankov [31] gives the following equation for the calculation of the Reynolds number at the minimal fluidization point

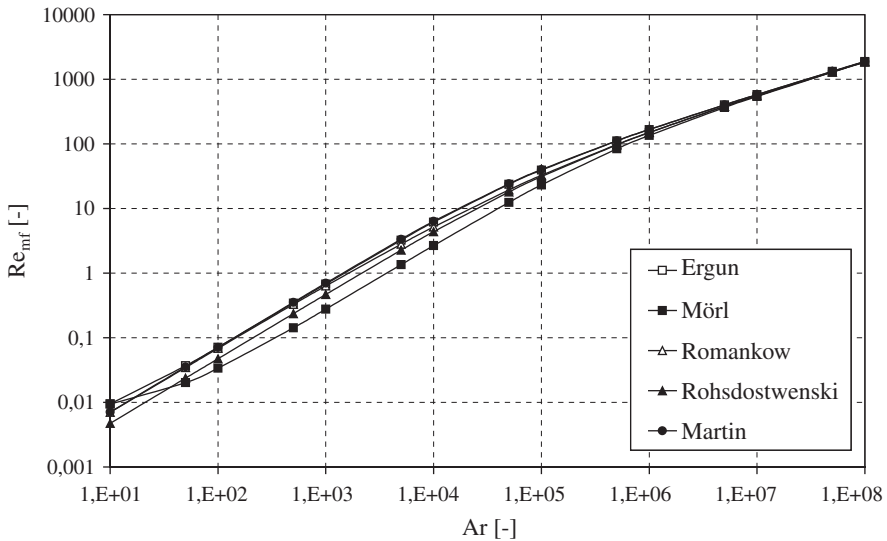
$$Re_{mf} = \frac{Ar}{150 \frac{(1-\epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3} + \sqrt{\frac{1.75}{\epsilon_{mf}^3} Ar}} \tag{10}$$

If the average value of 0.4 is used in equation (10) the porosity of the fixed bed is given by Gorosko *et al.* [32]

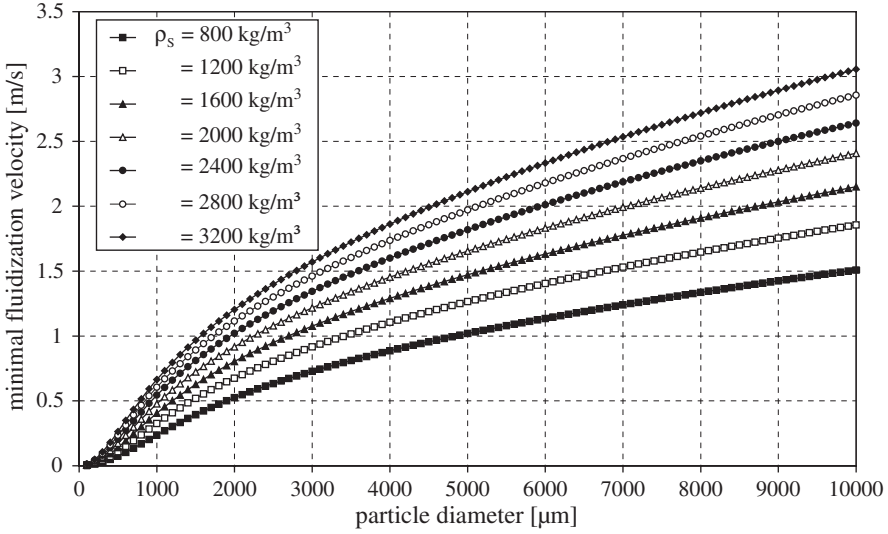
$$Re_{mf} = \frac{Ar}{1400 + 5.22\sqrt{Ar}} \tag{11}$$

The approximation is easy to handle and is also often used in practice to calculate the Reynolds number at the elutriation point after modification (see equation (27)). In Fig. 2 the above mentioned calculation equations are compared.

The dependence of the minimal fluidization velocity from the solid particle diameter with the fluidization with air at 20°C with  $P = 1$  bar, with the solid density as a parameter is shown as an example in Fig. 3.



**Fig. 2.** Dependency of the Reynolds number at the minimal fluidization point from the Archimedes number for spherical particles according to different approximations.



**Fig. 3.** Dependency of the minimal fluidization velocity from the solid particle diameter by variation of the particle density (fluidization with air at 20°C and  $P = 1$  bar).

The temperature of the fluidization medium has an influence on the density and the kinematic viscosity of the fluidization medium. Similarly, an influence on the Reynolds number at minimal fluidization point is expected. As an example of this dependency, the relation of the calculated minimal fluidization velocity at 20°C to the minimal fluidization velocity at 150°C with air as fluidization medium and as a function of particle diameter with the solid density as a parameter with 1 bar system pressure is shown in Fig. 4 [6].

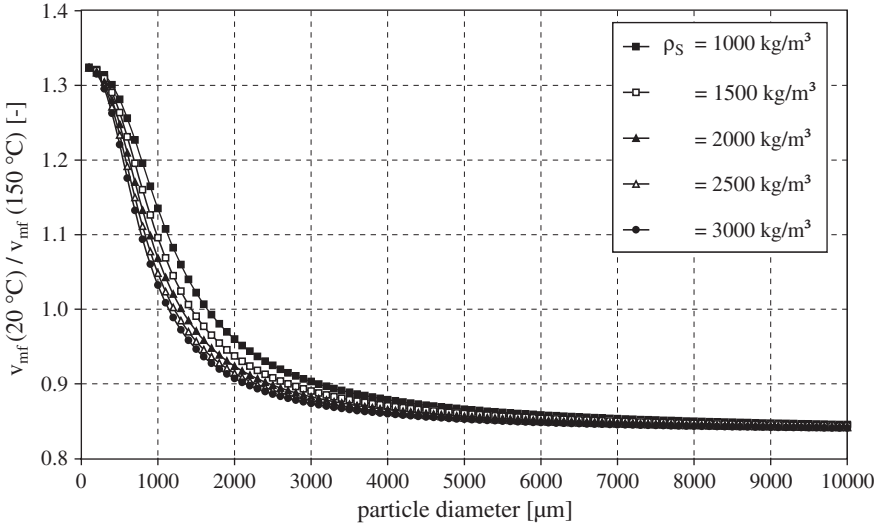
### 2.3.2. Elutriation velocity

If the gas velocity is increased so that the settling velocity of the fluidized-solid particles is reached, these particles are elutriated from the fluidized bed and the pneumatic transport of the particles begins. This is the upper limit of the operation area of the fluidized bed. The elutriation velocity of a spherical particle  $v_{elu}$  with the diameter  $d_P$  and the density  $\rho_S$  in gas of the density  $\rho_a$  can be calculated from

$$v_{elu} = \frac{4(\rho_S - \rho_G)}{3} \frac{gd_P}{\rho_G \zeta_P(Re_{elu})} \tag{12}$$

with the Reynolds number at the elutriation point

$$Re_{elu} = \frac{v_{elu}d_P}{\nu_G} \tag{13}$$



**Fig. 4.** Relationship of the minimal fluidization velocity of solid particles at 20°C and 150°C as a function of particle diameter by variation of the particle density (fluidization with air at 20°C and  $P = 1$  bar).

where  $\zeta_P$  is the drag coefficient, which can be distinguished for:  $Re < 0.25$

$$\zeta_P = \frac{24}{Re} \quad \text{from Stokes [33]} \quad (14)$$

for  $0.1 < Re < 4 \times 10^3$ :

$$\zeta_P = \frac{21}{Re} + \frac{6}{\sqrt{Re}} + 0.28 \quad \text{from Kürten [34]} \quad (15)$$

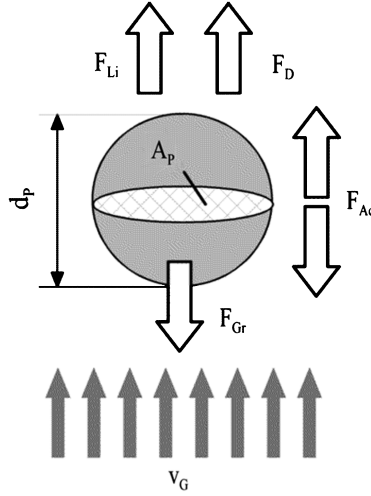
for  $Re > 2 \times 10^3$ :

$$\zeta_P = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0.4 \quad \text{from Kaskas [35]} \quad (16)$$

The correlation between Reynolds number at the elutriation point and Archimedes number can be derived from a force balance around a floating single particle, with: lifting force, gravity force, drag force and accelerating force. In Fig. 5, the direction of the forces is shown. Besides, the acceleration force can act in both directions, depending on whether the particle is accelerated or is decelerated. For a freely floating particle it can be considered zero. The forces can be expressed as follows (see Fig. 5):

Lifting force

$$F_{Li} = V_P \rho_G g = \frac{\pi}{6} d_P^3 \rho_G g \quad (17)$$



**Fig. 5.** Forces at a freely floating single particle.

Gravity force

$$F_{Gr} = M_P g = \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_S g \quad (18)$$

Drag force

$$F_D = \zeta_P A_P \frac{\rho_G}{2} v_G^2 = \zeta_P \frac{\pi}{4} d_p^2 \frac{\rho_G}{2} v_G^2 \quad (19)$$

Accelerating force

$$F_{Ac} = M_P \frac{dv_G}{dt} = \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_S \frac{dv_G}{dt} \quad (20)$$

The balance for the floating yields

$$F_{Li} + F_{Gr} + F_D + F_{Ac} = 0 \quad (21)$$

After remaining of three forces and some transformations, we have

$$\frac{\pi d_p^3 (\rho_S - \rho_G)}{6 v_G} - \zeta_P \frac{\pi \rho_G}{4} \frac{d_p^2 v_{elu}^2}{v_G^2} = 0 \quad (22)$$

Now, the introduction of the dimensionless quantities  $Re$  and  $Ar$  yields

$$\frac{4}{3} Ar = \zeta_P Re_{elu}^2 \quad (23)$$

If now the dependency of the drag coefficient  $\zeta_P$  from the Reynolds number is introduced, for the flow areas follows:

for  $Re < 0.25$  from Stokes [33]

$$Ar = \frac{4}{3} Re_{elu}^2 \left( \frac{24}{Re_{elu}} \right) = 18 Re_{elu} \quad (24)$$

for  $0.1 < Re < 4 \times 10^3$  from Kürten [34]

$$Ar = \frac{4}{3} Re_{elu}^2 \left( \frac{21}{Re_{elu}} + \frac{6}{\sqrt{Re_{elu}}} + 0.28 \right) \quad (25)$$

for  $Re > 2 \times 10^3$  from Kaskas [35]

$$Ar = \frac{4}{3} Re_{elu}^2 \left( \frac{24}{Re_{elu}} + \frac{4}{\sqrt{Re_{elu}}} + 0.4 \right) \quad (26)$$

From the literature a series of other criteria are known for the Reynolds number at the elutriation point as function of the Archimedes number, from which because of its simplicity and because of its validity for all areas the following is given according to Gorosko *et al.* [32]

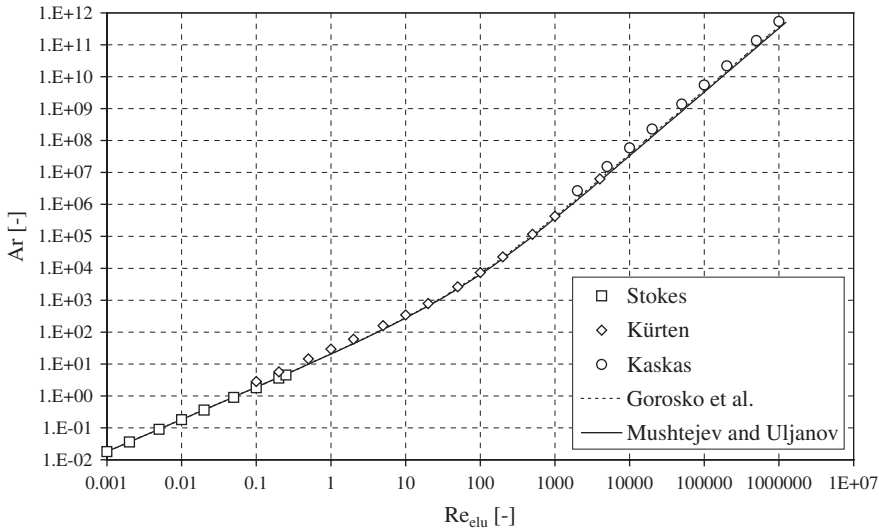
$$Re_{elu} = \frac{Ar}{18 + 0.61\sqrt{Ar}} \quad (27)$$

as well as by Mushtejev and Uljanov [36]

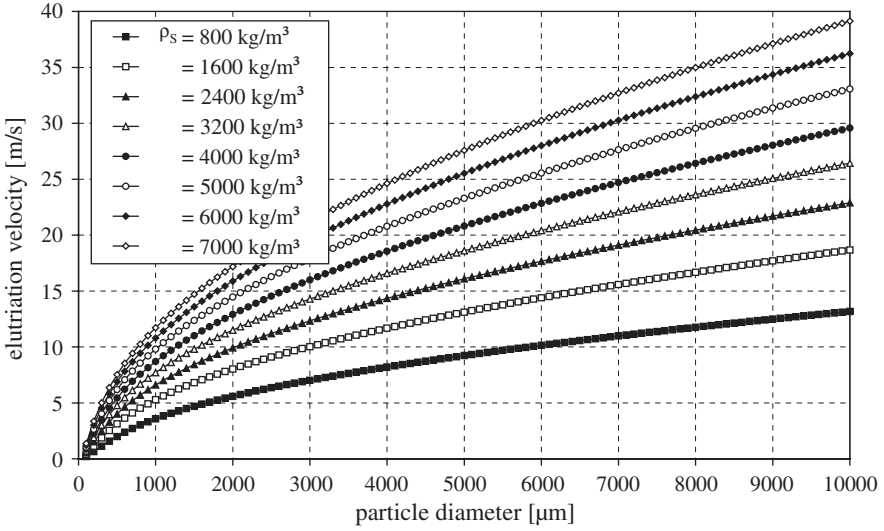
$$Re_{elu} = \frac{1.74Ar}{31.3 + \sqrt{Ar}} \quad (28)$$

In Fig. 6 the above relations are compared with each other, and it appears that the difference can be neglected for technical calculations. The curves for equation (27) and equation (28) are superposed.

As an example the dependency of the elutriation velocity of a spherical single particle as a function of the particle diameter is shown in Fig. 7 with air at 20°C and 1 bar system pressure with the solid density as a parameter.



**Fig. 6.** Dependency of the Reynolds number at the elutriation point from the Archimedes number for spherical particles according to different approximations.



**Fig. 7.** Dependency of the elutriation velocity from the solid particle diameter by variation of the particle density (fluidization with air at 20°C and  $P = 1$  bar).

The influence of the gas temperature on the Reynolds number at the elutriation point and on the elutriation velocity, including the influence of the particle diameter, is shown as an example in Figs. 8 and 9, with air as fluidization medium at 1 bar system pressure.

**2.3.3. Porosity of the fluidized bed**

The relative void fraction or the porosity of the fluidized bed

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{void}}}{V_{\text{bed}}} = \frac{V_{\text{void}}}{V_{\text{void}} + V_P} \tag{29}$$

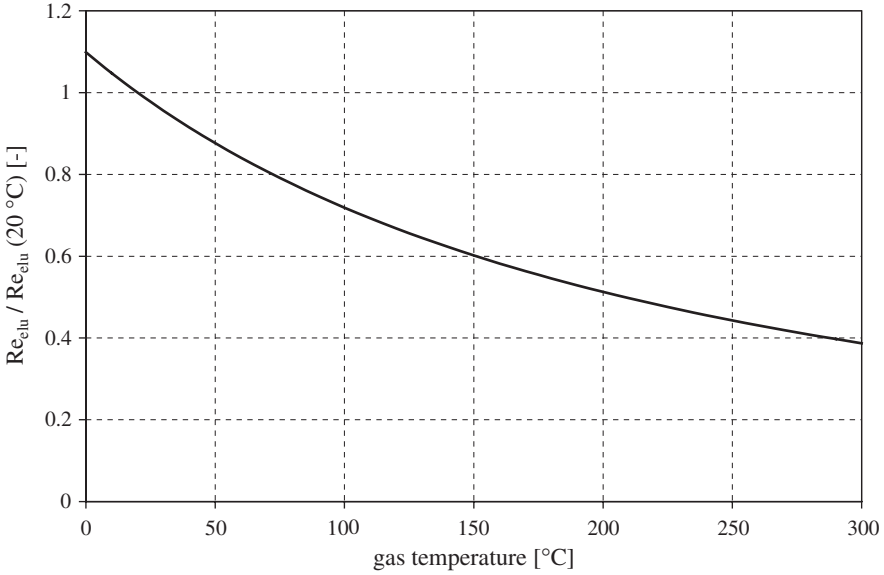
is the ratio of void volume to total volume of the entire fluidized bed. It grows from the minimal fluidization point and reaches  $\varepsilon = 1$  at the elutriation point:  $0.38 \dots 0.4 < \varepsilon < 1$ .

The calculation can be done with the following expression [32]:

$$\varepsilon = \left( \frac{18 \text{Re} + 0.36 \text{Re}^2}{\text{Ar}} \right)^{0.21} \tag{30}$$

Richardson and Zaki [37] have found for the expansion behaviour of fluidized beds:

$$\frac{v_G}{v_{\text{elu}}} = \frac{v_{\text{mf}} v_G}{v_{\text{elu}} v_{\text{mf}}} = \frac{f}{f_{\text{max}}} = \varepsilon^{E_\varepsilon} \tag{31}$$



**Fig. 8.** Relationship of the Reynolds number at the elutriation point at a certain temperature and at 20°C as a function of the gas temperature (fluidization with air at 20°C and  $P = 1$  bar,  $\rho_S = 2500$  kg/m<sup>3</sup>,  $d_P = 1$  mm).

with:

$$f = \frac{v_G}{v_{mf}} \quad \text{and} \quad f_{\max} = \frac{v_{mf}}{v_{elu}} \quad (32)$$

whereby the exponent  $E_e$  in this equation is given by Sathiyamoorthy and Rao [38]

$$E_e = \frac{\log(1/f_{\max})}{\log \varepsilon_{mf}} \quad (33)$$

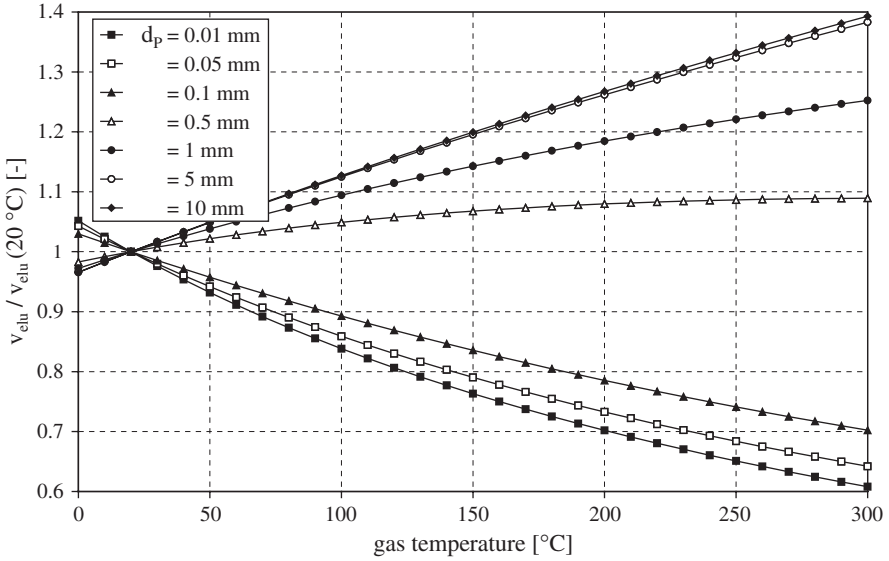
In Fig. 10 both equations are compared. Both relations show a correspondence that is reasonable enough for technical interests.

### 2.3.4. Operation area of the fluidized bed

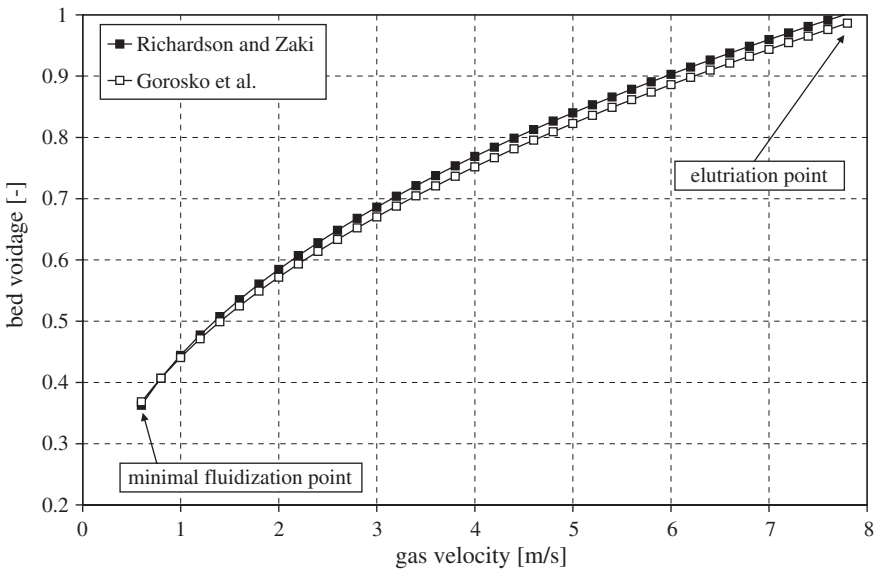
For the representation of the operation area of the fluidized bed there are different possibilities. For monodisperse particle mixtures, the ratio of minimal fluidization velocity to elutriation velocity as a function of the Archimedes number is shown in Fig. 11. Besides, the functional dependency can be calculated from [32] as follows:

$$f_{\max} = \frac{Re_{mf}}{Re_{elu}} = \left( \frac{Ar}{1400 + 5.22(Ar)^{0.5}} \right) / \left( \frac{Ar}{18 + 0.61(Ar)^{0.5}} \right) = \frac{18 + 0.61(Ar)^{0.5}}{1400 + 5.22(Ar)^{0.5}} \quad (34)$$

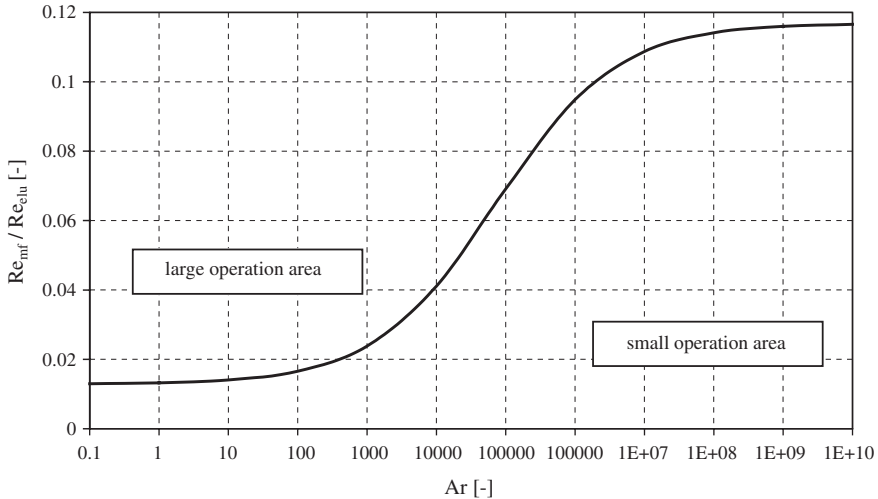




**Fig. 9.** Relationship of the minimal fluidization velocity at a certain temperature and at 20°C as a function of the gas temperature by variation of the particle diameter (fluidization with air at 20°C and  $P = 1 \text{ bar}$ ,  $\rho_S = 2500 \text{ kg/m}^3$ ).



**Fig. 10.** Comparison of the equations of Richardson and Zaki [37] and Gorosko *et al.* [32].



**Fig. 11.** Representation of the operation area of the fluidized bed by the relationship  $f_{max}$  as a function of the Archimedes number.

The operation area of the fluidized bed can also be shown with the relative voidage as a parameter with direct dependence of the Archimedes number on the Reynolds number as shown in Fig. 12.

The representations above are valid for monodisperse particle mixtures. In practice this case does not seem practical and for all particle mixtures with wide size distribution it must be taken into consideration that the small solid particles may not be elutriated, while the big particles should still be fluidized and may not remain lying on the air distributor. In addition, their density must also be taken into consideration as another particle property. For such a case it is suitable to calculate the minimal fluidization velocity and the elutriation velocity, in each case for smallest and the biggest particles present in the particle mixture.

Figure 13 shows for an example (wooden particles and sand particles in each case with a minimal diameter of 1 mm and a maximal diameter of 3 mm), the dependency of minimal fluidization and elutriation velocities for a particle mixture with light small and large heavy particles. The operation area of such a fluidized bed is between the minimal fluidization velocity of the small, light particles and the elutriation velocity of the large, heavy particles. In this case it is possible to reach a stable fluidized bed for the entire particle spectrum.

## 2.4. Height and pressure drop of the fluidized bed

The height of the fluidized bed determines the pressure drop that the gas suffers while flowing through the bed. The expansion behaviour of the bed is usually calculated with empirical correlations. In general, between the superficial velocity

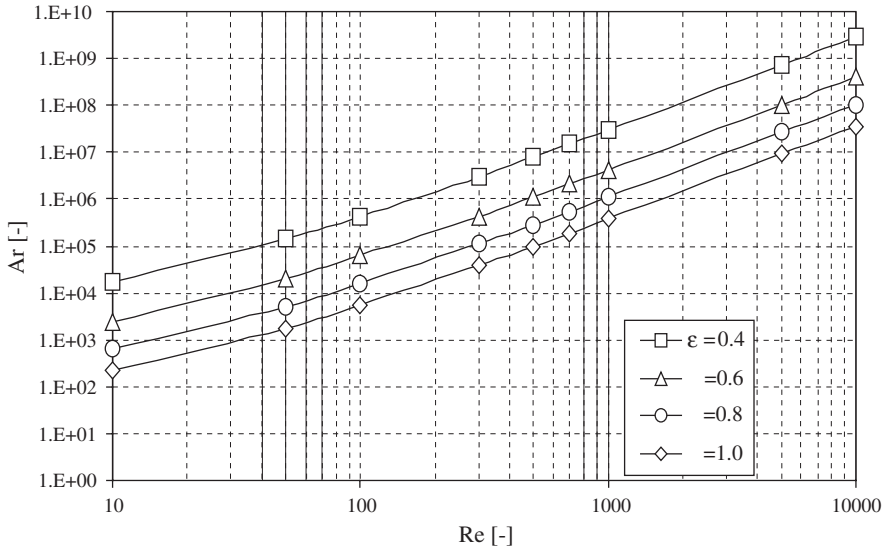


Fig. 12. Operation area of the fluidized bed as dependency  $Ar = f(Re)$ .

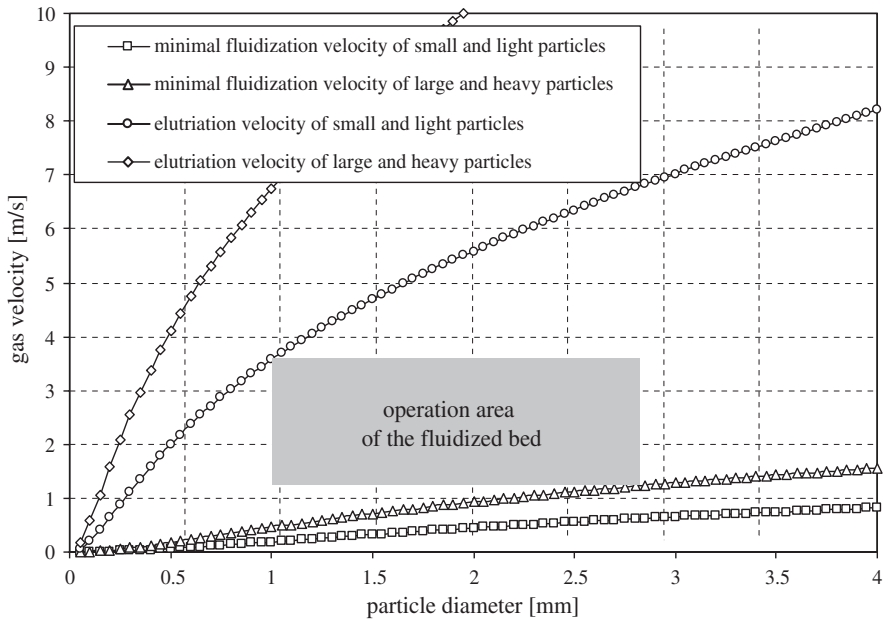


Fig. 13. Operation area of a fluidized bed with a particle mixture of light-small particles (wood spheres with a diameter of 1 mm) and large-heavy particles (sand spheres with a diameter of 3 mm) with air at room temperature as fluidization medium.

$v_G = v_{\text{eff}}$  the corresponding bed height  $H_{\text{bed}}$  and bed porosity  $\varepsilon$  and the same quantities at the minimal fluidization point exists an relationship

$$\frac{H_{\text{bed}}}{H_{\text{bed,mf}}} = \frac{1 - \varepsilon_{\text{mf}}}{1 - \varepsilon} \quad (35)$$

With this the dependence of the bed height at any operating velocities  $v_G$  can be calculated

$$H_{\text{bed}}(v_G) = H_{\text{bed,mf}} \frac{1 - \varepsilon_{\text{mf}}}{1 - \varepsilon(v_G)} \quad (36)$$

with

$$0.4 < \varepsilon(v_G) < 1 \quad (37)$$

or

$$H_{\text{bed}}(\text{Ar}, \text{Re}) = H_{\text{bed,mf}} \frac{1 - \varepsilon_{\text{mf}}}{1 - \left( \frac{18\text{Re} + 0.36\text{Re}^2}{\text{Ar}} \right)^{0.21}} \quad (38)$$

The dimensionless bed height  $H_{\text{bed}}^*$  can be written as

$$H_{\text{bed}}^*(\text{Ar}, \text{Re}) = \frac{H_{\text{bed}}(\text{Re}, \text{Ar})}{H_{\text{bed,mf}}} \quad (39)$$

or

$$H_{\text{bed}}^*(\text{Ar}, \text{Re}) = H_{\text{bed,mf}} \frac{1 - \varepsilon_{\text{mf}}}{1 - \left( \frac{18\text{Re} + 0.36\text{Re}^2}{\text{Ar}} \right)^{0.21}} \quad (40)$$

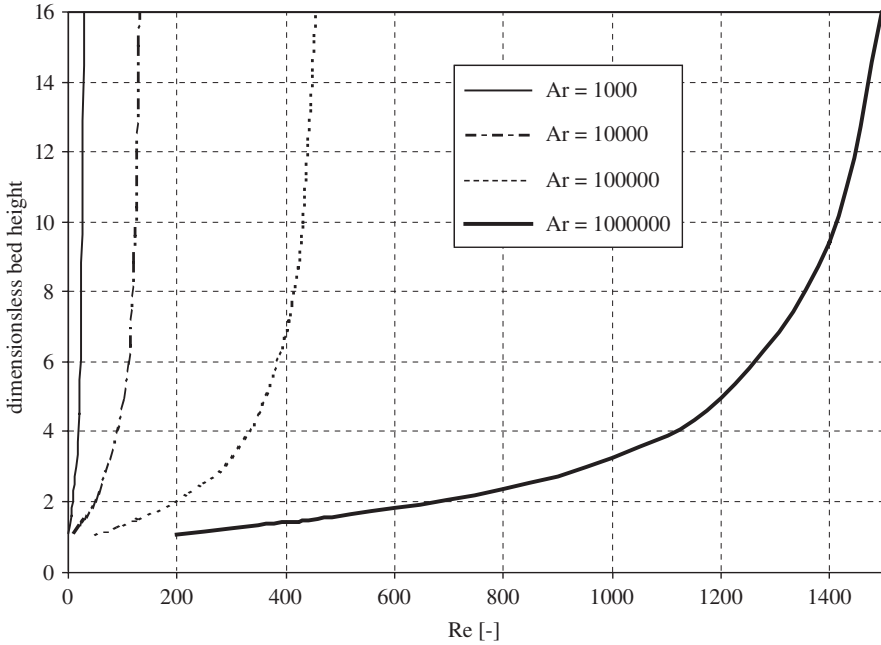
With this representation it must be pointed out to the fact that the dimensionless bed height is valid only in the operation area of the fluidized bed from  $\varepsilon = 0.4$  to 1.0. In Fig. 14 the dimensionless bed height is shown as a function of the Reynolds number with the Archimedes number as a parameter.

It is recognizable that the dimensionless bed height rises to a non-finite value for certain values of Reynolds number. Then, these are the Reynolds numbers with a void fraction of 1, related to the corresponding elutriation velocity.

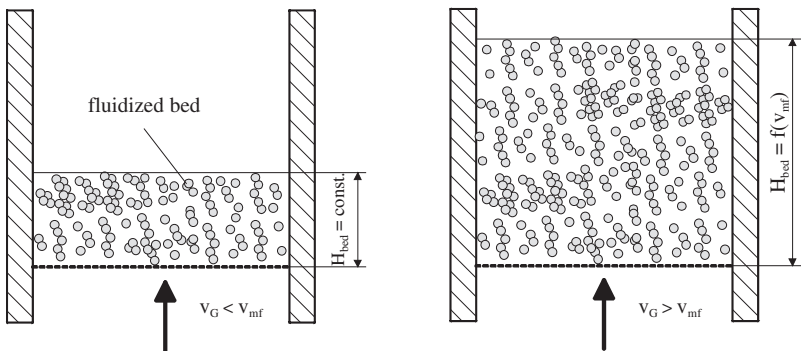
The pressure drop of a fixed bed increases with the gas velocity up to the minimal fluidization point. The pressure drop at this point can be given with [27] as follows ( $\alpha = 38^\circ$ ):

$$\Delta P_{\text{bed}} = H_{\text{bed}} \rho_G v_G^2 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{1}{d_p} \left[ \frac{150(1 - \varepsilon)}{\text{Re} \cos^2 \alpha_{\text{st}}} + 1.75 \right] \quad (41)$$

With further increase of the gas velocity after the minimal fluidization velocity has reached, the bed pressure drop of a monodisperse particle bed remains constant. However, it is only valid for an open and non-limited bed height (Fig. 15). If the fluidized bed has a weir as shown in Fig. 16, the bed height can grow only up to limited height corresponding to the height of the weir. With further increase in



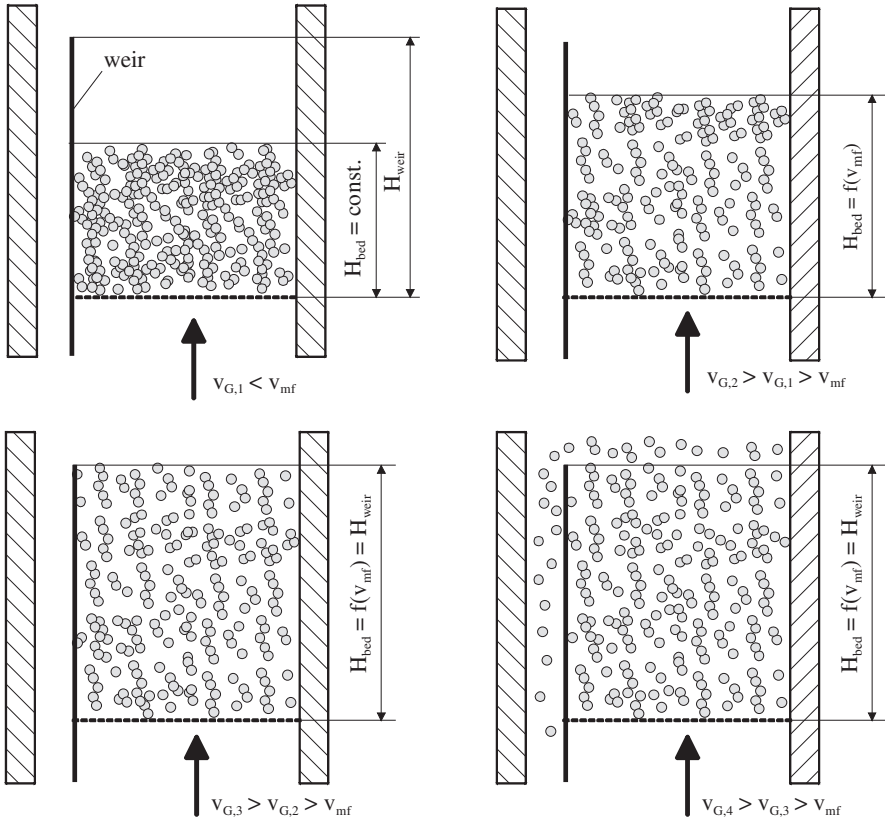
**Fig. 14.** Dimensionless bed height as a function of the Reynolds number by variation of the Archimedes number.



**Fig. 15.** Bed behaviour with unlimited bed height.

the gas velocity solid particles are discharged over the weir, the relative voidage increases further and thus, the bed pressure drop decreases up to a value of zero until the elutriation velocity is reached.

The bed behaviour is shown as an example in Figs. 17 and 18 for an unlimited bed height. In Fig. 17 the bed pressure drop and the bed height are illustrated as a function of the gas velocity for a fluidized bed with an unlimited bed height and Fig. 18 plots the bed porosity as function of the gas velocity.

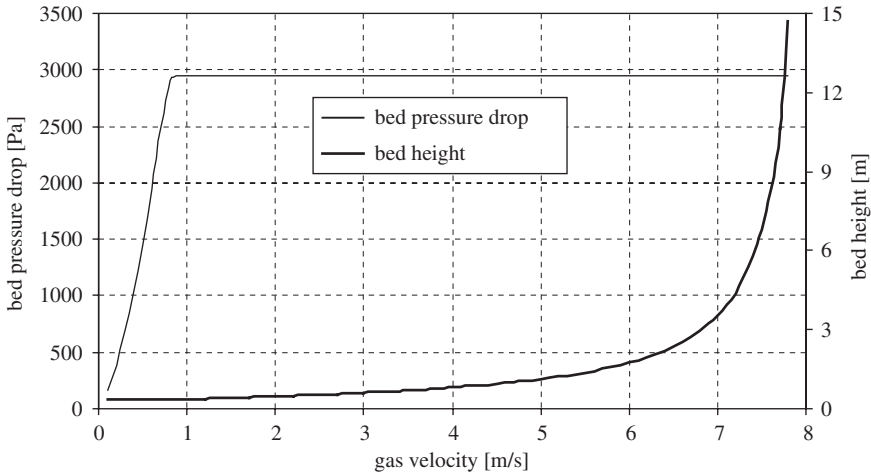


**Fig. 16.** Bed behaviour with limited bed height.

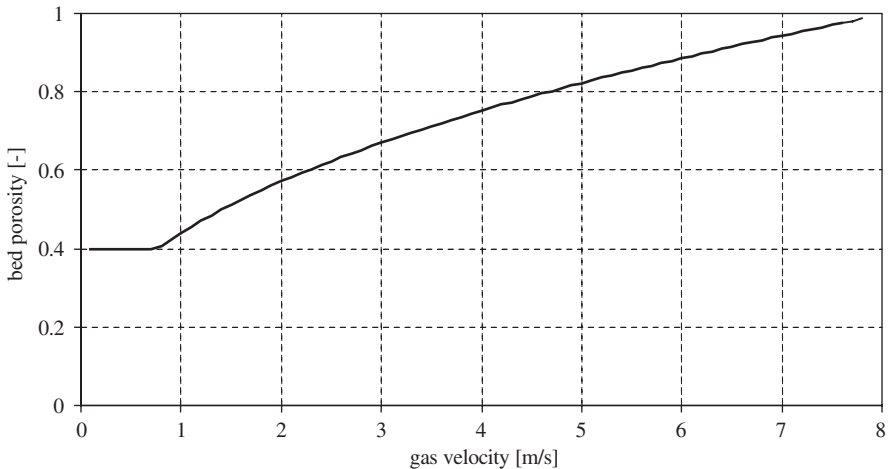
If the fluidized bed is limited by its height by using a weir as is the case with most fluidized bed channels (horizontal fluidized beds), it extends after reaching the minimal fluidization velocity, firstly in the same way as the bed with unlimited height. This process goes on until the bed height is equal to the weir height. With further increase of the gas velocity solid particles are discharged over the weir, and the mass of the particles in the fluidized bed decreases, while the bed porosity is increased. This process continues until the elutriation velocity is reached with which the bed pressure drop reaches the value of zero. In this limiting case only few particles are in the bed. As an example the dependency of bed pressure drop and bed height from the gas velocity is shown in Fig. 19 and Fig. 20 illustrates the dependency of bed porosity and bed mass from the gas velocity.

**2.5. Air distributor of the fluidized bed**

The air distributor of a fluidized bed strongly determines the functional behaviour of the bed. In particular with fluidized beds of large dimensions and with fluidized

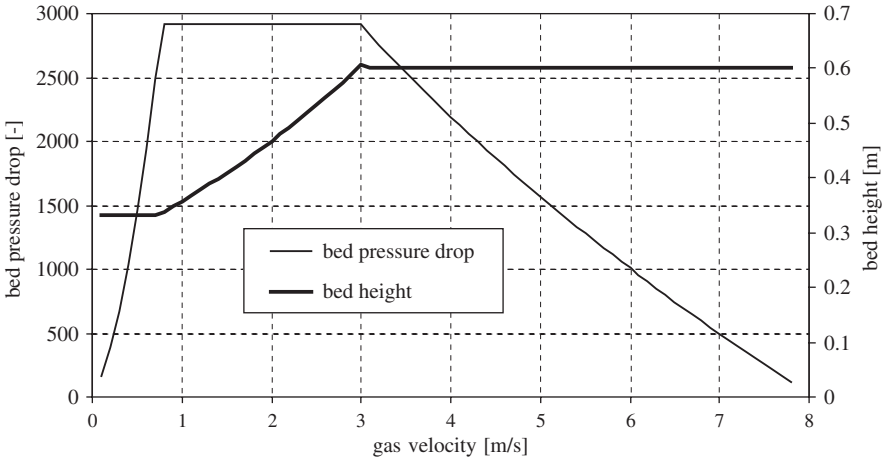


**Fig. 17.** Dependency of the bed height and of the bed pressure drop from the gas velocity with unlimited bed height ( $A_{app} = 1 \text{ m}^2$ ,  $M_P^{bed} = 300 \text{ kg}$ ,  $d_P = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 1500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_G = 20^\circ\text{C}$ ).

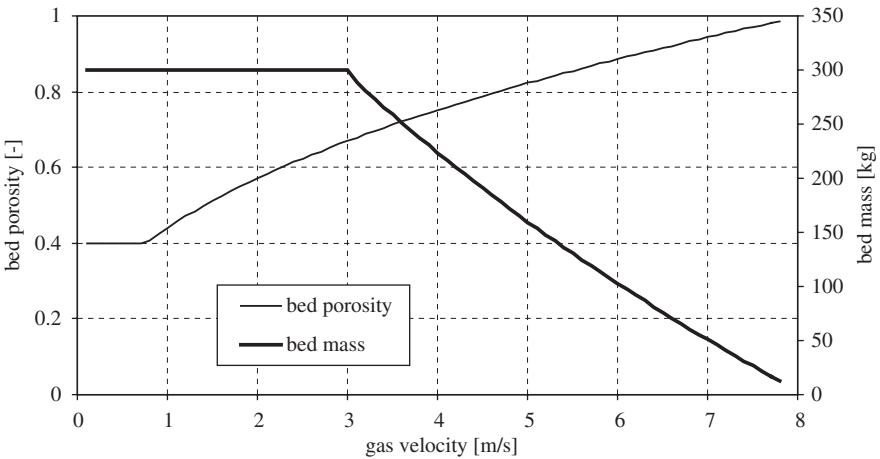


**Fig. 18.** Dependency of the bed porosity from the gas velocity with unlimited bed height ( $A_{app} = 1 \text{ m}^2$ ,  $M_P^{bed} = 300 \text{ kg}$ ,  $d_P = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 1500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_G = 20^\circ\text{C}$ ).

bed channels, the right construction of the distributor is very important. The simplest (and often sufficient) constructions are perforated plates (sieve plates). The pressure drop of perforated plates can be calculated according to Hunt *et al.* [39] and McAllister *et al.* [40]. There are a series of other distributor designs, for example jet plates, CONIDUR<sup>®</sup> plates that provide a directional airflow and bubble trays. The application of gas distributors with different opening ratios



**Fig. 19.** Dependency of the bed height and of the bed pressure drop from the gas velocity with limited bed height ( $H_{weir} = 0.6\text{ m}$ ,  $A_{app} = 1\text{ m}^2$ ,  $M_P^{bed} = 300\text{ kg}$ ,  $d_P = 2\text{ mm}$ ,  $\rho_S = 1500\text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_G = 20^\circ\text{C}$ ).



**Fig. 20.** Dependency of the bed porosity and of the bed mass from the gas velocity with limited bed height ( $H_{weir} = 0.6\text{ m}$ ,  $A_{app} = 1\text{ m}^2$ ,  $M_P^{bed} = 300\text{ kg}$ ,  $d_P = 2\text{ mm}$ ,  $\rho_S = 1500\text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_G = 20^\circ\text{C}$ ).

and a vertical incoming flow promises advantages; however, must be exactly calculated. Constructive specific features (heat strain of the plates, blockage of the holes) have to be considered.

In the following, the pressure drop of a perforated plate will be calculated as the most common air distribution plate for fluidized beds. One distinguishes between two designs, explained in Figs. 21, 22, 23, and 24, with  $d$  = hole diameter,  $s$  = air distributor thickness and  $s_s$  = spacing.



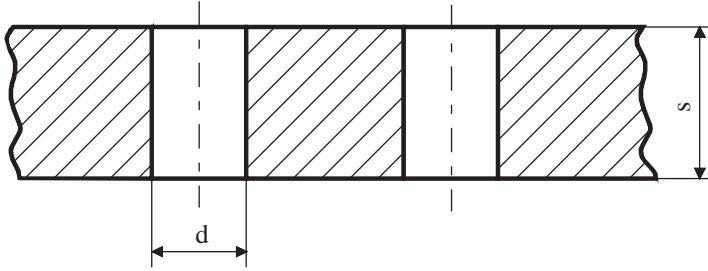


Fig. 21. Hole diameter and air distributor thickness of a perforated plate.

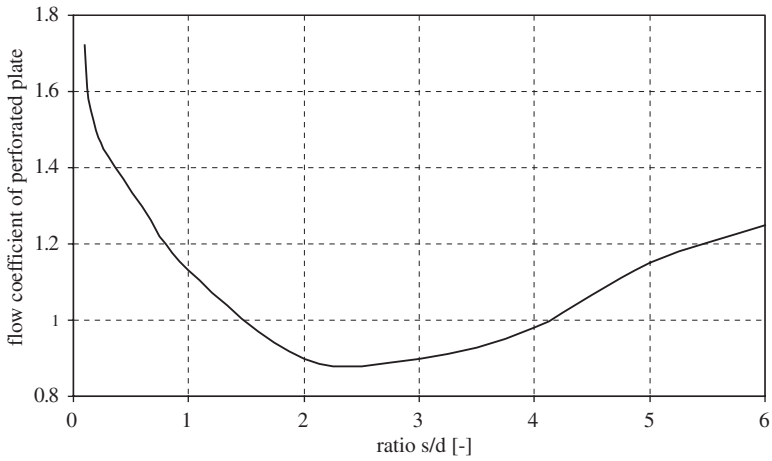


Fig. 22. Flow coefficient from Hunt and McAllister [39,40] as a function of the ratio of the distributor thickness and the hole diameter.

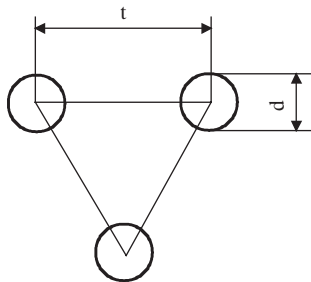
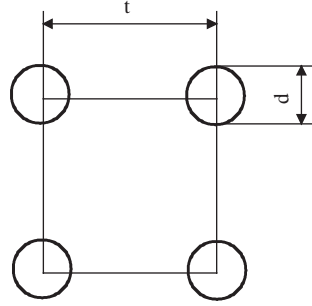


Fig. 23. Spacing and hole diameter at equilateral triangle partition.



**Fig. 24.** Spacing and hole diameter at square partition.

According to Hunt and McAllister [39,40] the pressure drop of the perforated plate can be calculated as follows:

$$\Delta P_{\text{distributor}} = K \frac{\rho_G}{2} \left( \frac{V_G}{\psi} \right)^2 \left[ 0.4(1.25 - \psi) + (1 - \psi)^2 \right] \quad (42)$$

The opening ratio of the perforated plate distributor  $\psi$  is equal to the ratio of the hole surface to the total cross sectional area of the distributor. The flow coefficient of the perforated plate distributor  $K = f(s/d)$  is taken from Hunt and McAllister [39,40] and plotted in Fig. 22.

### 2.5.1. Equilateral triangle partition

Hole surface

$$A_{\text{hole}} = \frac{\pi}{24} d^2 \quad (43)$$

Triangular height

$$h_{\Delta} = \frac{s_S}{2 \tan(30^\circ)} \quad (44)$$

Triangular surface

$$A_{\Delta} = \frac{s_S h_{\Delta}}{2} \quad (45)$$

Opening ratio

$$\psi = \frac{A_{\text{hole}}}{A_{\Delta}} = \frac{\pi}{8} d^2 \frac{2}{s_S h_{\Delta}} = \frac{\pi}{8} d^2 \frac{2 \cdot 2 \tan(30^\circ)}{s_S} = \frac{\pi \tan(30^\circ) d^2}{2 s_S^2} = 0.907 \frac{d^2}{s_S^2} \quad (46)$$

### 2.5.2. Square partition

Hole surface

$$A_{\text{hole}} = \frac{\pi}{4} d^2 \quad (47)$$

Surface of the square

$$A_{\square} = s_S^2 \quad (48)$$

Opening ratio

$$\psi = \frac{A_{\text{hole}}}{A_{\square}} = \frac{(\pi/4) d^2}{s_S^2} = 0.785 \frac{d^2}{s_S^2} \quad (49)$$

### 2.5.3. Pressure drop of segmented perforated plates with different opening ratios

If the gas velocity on the perforated plate should be different, the distributor can be segmented. In this case, the single segments have different opening ratios and different hole diameters. We can use the following calculations:

Considering equation (42), for a segment  $n$  of the distributor follows:

$$KP_{\text{distributor},n} = K \frac{\rho_G}{2} \frac{[0.4(1.25 - \psi) + (1 - \psi)^2]}{\psi^2} \quad (50)$$

Then, the pressure drop of the segmentes  $n$  is a function of the gas velocity

$$\Delta P_{\text{distributor},n} = KP_{\text{distributor},n} v_{G,n}^2 \quad (51)$$

For a gas distributor with  $i$  segments (parallel connection) stands

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{distributor},n} &= KP_{\text{distributor},1} v_{G,1}^2 = KP_{\text{distributor},2} v_{G,2}^2 = \\ KP_{\text{distributor},3} v_{G,3}^2 &= \dots = KP_{\text{distributor},i} v_{G,i}^2 \end{aligned} \quad (52)$$

The total balance yields

$$\dot{V}_G = A_1 v_{G,1} + A_2 v_{G,2} + A_3 v_{G,3} + \dots + A_i v_{G,i} \quad (53)$$

with  $A_i$  as the single surfaces of the segments and  $v_{G,i}$  is the corresponding gas velocities. Therefore the gas velocity on the respective segment can be fixed by suitable choice of the opening ratio of the single segments.

We can also write

$$v_{G,1} = \left( \frac{\Delta P_{\text{distributor}}}{KP_{\text{distributor},1}} \right)^{0.5} \quad \text{and} \quad v_{G,2} = \left( \frac{\Delta P_{\text{distributor}}}{KP_{\text{distributor},2}} \right)^{0.5} \quad \text{etc.} \quad (54)$$

Therefore follows:

$$\dot{V}_G = A_1 \left( \frac{\Delta P_{\text{distributor}}}{K P_{\text{distributor},1}} \right)^{0.5} + A_2 \left( \frac{\Delta P_{\text{distributor}}}{K P_{\text{distributor},2}} \right)^{0.5} + A_3 \left( \frac{\Delta P_{\text{distributor}}}{K P_{\text{distributor},3}} \right)^{0.5} + \dots + A_i \left( \frac{\Delta P_{\text{distributor}}}{K P_{\text{distributor},i}} \right)^{0.5} \quad (55)$$

With it the gas throughput is computable with given pressure drop or vice versa. However, it should be noted that for fluidized bed channels with limited bed height, the bed pressure drop also changes with the gas throughput by using weirs.

### 2.6. Fluidized bed channel apparatuses

Continuously operated fluidized beds for cooling or heating-up, for drying and also for granulation/agglomeration of particles channel-like fluidized bed apparatuses are used often successfully. The principle of such an apparatus is shown in Fig. 25.

The solid particles will be fed (e.g., by a star feeder) onto a channel-like air distributor. The fluidized particles that behave like a liquid, flows through the channel in horizontal direction to the particle outlet. Often, weirs are arranged in vertical flow direction to affect the longitudinal dispersion. These weirs can be flooded or an undercurrent flow can be realized. The solid mixing between two weirs can be assumed as ideal. At the end of the channel is a weir for the discharge of particles in a discharge equipment (e.g., star feeder).

The pneumatic stability can be maintained by different ways, described in the following sections.

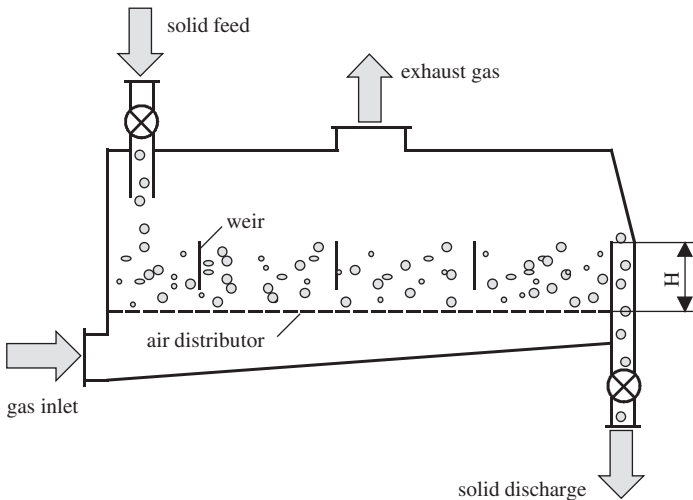


Fig. 25. Simplified schematic of a fluidized bed channel apparatus.

2.6.1. Setting of a constant bed height by a weir

The basic schematic of this control strategy is shown in Fig. 25. The height of the fluidized bed is kept constant by using an adjustable weir. If more solid is fed, the weir discharges more solid, and if no solid is fed, the fluidized bed remains stable, because in this case no solid is discharged over the weir.

Moreover, the pressure drop is nearly independent of the solid particles throughput. Nevertheless, unlike height-unlimited fluidized beds with a constant bed pressure drop, here the bed pressure drop depends strongly on the gas throughput. A wrong construction of the apparatus can lead to instabilities in fluidization. Such a worst case can appear if the characteristic curve of the fan has two or three intersection points with the total pressure of the fluidized bed plant. In Fig. 26, the fundamental pneumatic behaviour of such a fluidized bed is shown. The bed pressure drop rises progressively for the fixed bed range below the minimal fluidization point. After achievement of the minimal fluidization point, the solid particles are discharged over a weir with a height corresponding to the bed height and the bed porosity increases.

As a result, the bed mass decreases as follows:

$$M_P^{bed} = A_{app} H_{bed} (\rho_S - \rho_\epsilon) (1 - \epsilon) \approx B_{app} L_{app} H_{bed} \rho_S (1 - \epsilon) \quad (56)$$

with  $B_{app}$  as the width of the fluidized bed channel and  $L_{app}$  as the length of the fluidized bed channel.

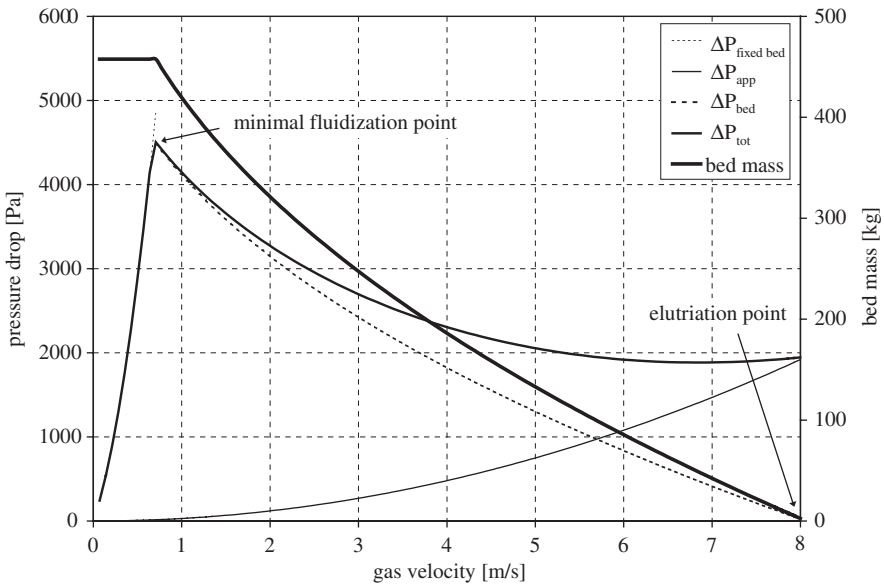


Fig. 26. Pneumatic behaviour of a fluidized bed channel plant with constant bed height for an example ( $A_{app} = 1\text{ m}^2$ ,  $H_{bed} = 0.5\text{ m}$ ,  $\xi = 30$ ,  $d_P = 2\text{ mm}$ ,  $\rho_S = 1500\text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_G = 20^\circ\text{C}$ ).

With equations (5) and (30), we can rewrite

$$M_P^{\text{bed}} = B_{\text{app}} L_{\text{app}} H_{\text{bed}} \rho_S \left[ 1 - \left( \frac{18\text{Re} + 0.36\text{Re}^2}{\text{Ar}} \right)^{0.21} \right] \quad (57)$$

If the pressure drop of the fluidized bed can be expressed as

$$\Delta P_{\text{bed}} = \frac{M_P^{\text{bed}} g}{B_{\text{app}} L_{\text{app}}} \quad (58)$$

we get

$$\Delta P_{\text{bed}} = H_{\text{bed}} g \rho_S \left[ 1 - \left( \frac{18\text{Re} + 0.36\text{Re}^2}{\text{Ar}} \right)^{0.21} \right] \quad (59)$$

In Fig. 26 the progression of this function is shown. The pressure drop of the apparatus is

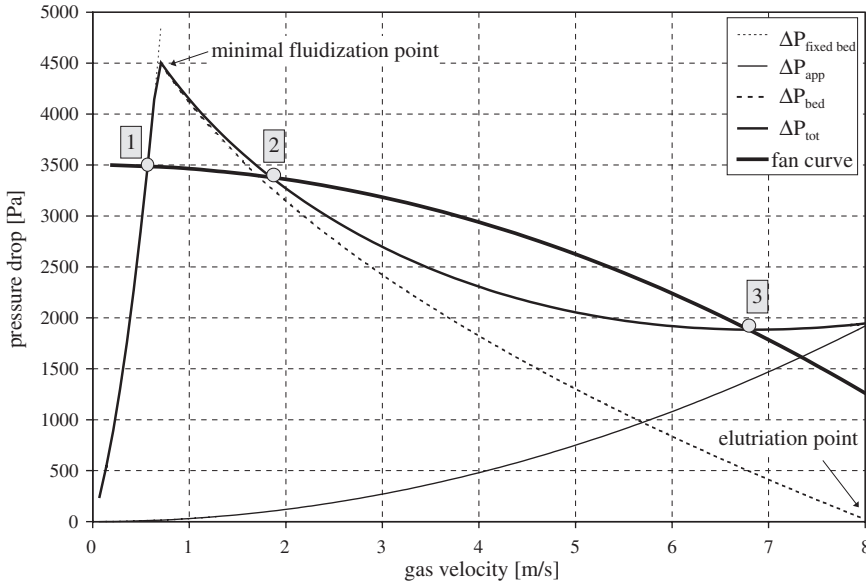
$$\Delta P_{\text{app}} = \zeta \frac{\rho_G}{2} \dot{v}_G^2 \quad (60)$$

with  $\zeta$  as function of the Reynolds number. The total pressure drop of the plant without the fluidized bed pressure drop permanently rises, while the total pressure drop of the plant with the fluidized bed and apparatus pressure drop is

$$\Delta P_{\text{tot}} = \Delta P_{\text{app}} + \Delta P_{\text{bed}} \quad (61)$$

Normally, the increase of the apparatus pressure drop is so big that the decrease of the total pressure drop after reaching the minimal fluidization point is unimportant. However, in unfavourable cases a strong decrease of the total pressure drop after reaching the minimal fluidization point occurs (see Fig. 26), when the pressure drop of the fluidized bed is big compared to the apparatus pressure drop (tall fluidized beds).

If now a fan is selected which has the characteristic curve, shown in Fig. 27, then three intersection points between the fan curve and the curve of the total pressure of the fluidized bed plant can occur. These would lead to three theoretical operation points. In the case shown in Fig. 27, the minimum fluidization point cannot be reached after turning on the fan, if the fluidized bed channel apparatus is filled with solid, characterized by the operation point 1. Nevertheless, the problem can be solved if the start-up phase begins without hold-up and if the particle feed is slowly decreased. Under these circumstances another stable operation point (point 3) appears. Nevertheless, such a system is not to be recommended, because the apparatus cannot be started again if by an irregularity the entire fluidized bed has filled without gas supply with solid. In such a case, only a part of the fluidized bed material must be discharged to reach again



**Fig. 27.** Characteristic curves of the pressure losses of a fluidized bed plant with critical behaviour (parameters from Fig. 26).

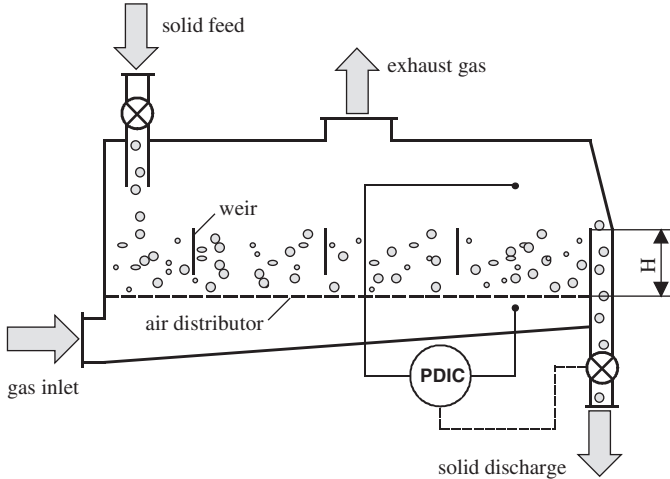
a stable pneumatic operation range. The theoretical operation point 2 is an unstable point, which cannot appear in real plants.

At this point it should be noted that such a system could react sensitively to changes in the particle size distribution. Due to growth, the particle diameter leads to a reduction of the relative voidage of the fluidized bed by which the pressure drop grows again. Furthermore, with an unfavourable fan curve, an undershooting of the minimal fluidization point leads to a worst case regarding the pneumatic behaviour of the entire plant.

*2.6.2. Setting of a constant bed pressure drop by regulation of the discharge equipment*

Stable pneumatic conditions of a continuously operated fluidized bed channel apparatus can also be reached by regulation of the discharged particle throughput corresponding to the bed pressure drop. In this case no discharge weir is necessary, however, a discharge equipment (e.g., a star feeder) operates at the end of the apparatus, as it is shown in Fig. 28.

Besides, pressure drop controlled discharge equipments may be star feeders (so called rotary valves), screw conveyers or double oscillating flaps. An advantage of this system is that the bed pressure drop is nearly independent from the product throughput, as well as from the particle size distribution. Therefore the critical pressure drop for a given fan curve cannot be exceeded. Similarly, another disadvantage of the regulation by a constant discharge weir can be avoided with



**Fig. 28.** Regulation of the bed pressure drop with the product discharge.

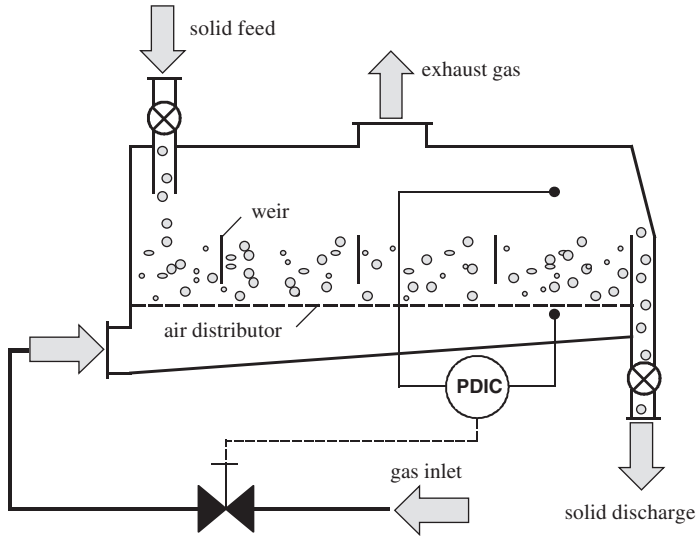
this discharge equipment. If a shut down process of the fluidized bed granulation occurs, all particles will be discharged by the discharge equipment. Indeed, this operation has also disadvantages in respect to the fact that the discharge equipment can be permanently full-filled with solid particles, leading to problems with sticky particles. Furthermore, bubbles can lead to bed pressure fluctuations. However, a suitable damping is very easy.

### 2.6.3. Setting of a constant bed pressure drop by regulation of the gas throughput for fluidization

If strong variations of the particle-size distribution of the fluidized product occurs, a regulation of the gas mass flow for fluidization is also possible, corresponding to the bed pressure drop. In this case, a stationary discharge weir is necessary. Figure 29 illustrates the schematic of such an operation.

This regulation is independent of the particle size distributions and guarantees a constant mass. Besides, the feeding and discharge equipments are not full-filled with particles. The change of the gas throughput changes the porosity of the fluidized bed and the corresponding bed pressure drop and the bed height must be limited by a discharge weir. The bed pressure drop is nearly independent from the product mass flow and from the particle size distribution. The regulation of the gas throughput can occur by controlling the inlet or outlet gas stream or by a frequency control of the fan. However, compared with the weir regulation, this operation significantly raises the control expenditure. Also, a change of the gas throughput is not favoured in many cases. Again, a suitable damping of the oscillating signal is necessary.





**Fig. 29.** Regulation of the bed pressure drop by the gas throughput for fluidization.

*2.6.4. Setting of a constant bed pressure drop by regulation of a secondary gas throughput*

A proven solution is the application of a secondary gas stream, which classifies the discharged particles (Fig. 30).

The product is led at the end of the channel over a weir directly into a discharge shaft, which is fed from below by a secondary gas stream. In its bottom this shaft has a non-classifying discharge equipment that guarantees a constant operation without full-filling with particles. The throughput of the secondary gas stream is so regulated that the bed pressure drop remains constant, i.e., always the same bed mass is in the fluidized bed. The particle size distribution and the product throughput have nearly no influence on the system. Moreover, the regulation of the secondary gas stream can occur with throttle equipments and also with a frequency regulation of the fan of the secondary gas supply. However, it should be noted that a regulation of the particle size distribution is not possible, because the changes of the size distribution would influence the throughput of the secondary gas stream, but the mass and the pressure drop of the bed must remain constant. A change of the particle size distribution can be reached only by a change of the growth mechanisms, e.g. by a change of the nuclei mass flow.

*2.6.5. Setting of a constant bed pressure drop by regulation of a height-adjustable weir*

Figure 31 describes the fluidized bed channel with height-adjustable discharge weir. With constant gas supply and constant particle size distribution, the pressure

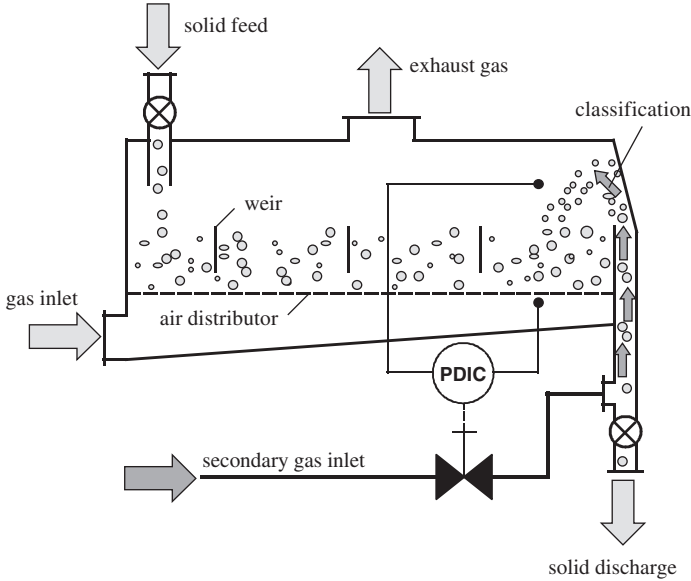


Fig. 30. Regulation of the bed pressure drop by a classifying product discharge.

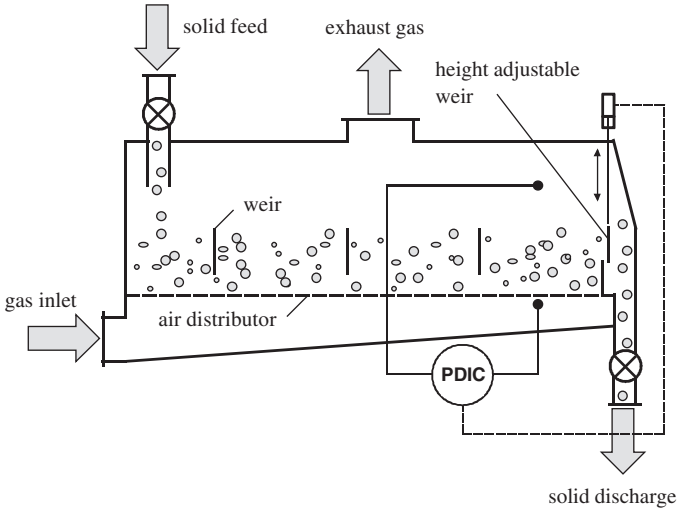


Fig. 31. Regulation of the bed pressure drop by a height-adjustable discharge weir.

drop of the bed is directly proportional to the fluidized bed height. If changes of the gas throughput or of the particle size distribution occurs, corresponding to a change of the relative voidage of the fluidized bed and of the bed pressure drop, a stable operation can be achieved by regulation of the height of the discharge weir.

The advantages of this operation are the independency of the bed mass from the particle size distribution and the non-full-filled discharge shaft. However, the mechanical adjustment of the height of the discharge weir can often stuck in the fluidized bed by clamped solid particles.

### 3. SOLID SURFACE AREA AND GRANULE GROWTH

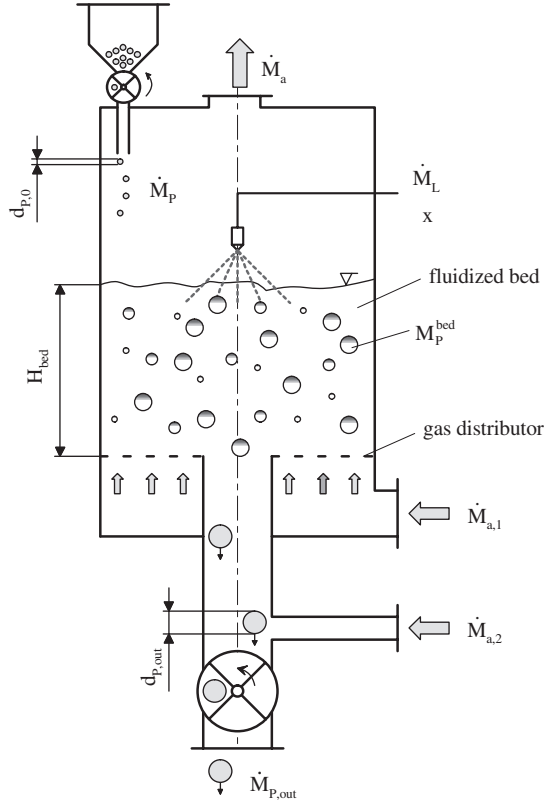
#### 3.1. Continuous fluidized bed granulation with ideal classifying particle discharge

For the particle growth a model of Mörl *et al.* [41,42] was developed with the following assumptions:

1. Steady-state operation.
2. Spherical particles in the bed.
3. Flow rate  $\dot{M}_P$  of monodisperse external nuclei into the fluidized bed (particle feed).
4. Flow rate  $\dot{M}_{P,out}$  of monodisperse product particles from the fluidized bed (particle discharge).
5. Constant water content of the liquid.
6. Negligible formation of internal nuclei, e.g. by attrition, overspray (drying of liquid droplets before they can wet a solid particle in the fluidized bed), breakage,
7. Negligible elutriation of nuclei.
8. Uniform distribution of all the liquid (solution, suspension, melt) onto the total particle surface.
9. All particles are discharged from the fluidized bed after reaching a desired critical product diameter  $d_{P,out}$ .

Assumptions 1–7 agree with practical experiences, but assumption 8 is only achievable at high liquid injection rates. Assumption 9 can be described by using Fig. 32. The real granulator with classifying particle discharge can be split into (a) a fluidized bed with ideal mixing and into (b) a separator. All particles hits the separator (classifying tube), but only particles which achieve the diameter  $d_{P,out}$  will be discharged. The rest remains in the fluidized bed. Assumption 9 is accomplished when the relationship of the particles with a critical diameter to the particles with a diameter below the critical value in the circulating product is nearly zero. In practice an optimal construction of the apparatus discharge (see Section 3.3) as well as of the air distributor (see Section 2.5) supports the abundance of assumption 9.

According to the assumptions the particle growth can be described as follows: The increase of mass of a particle with surface area  $A_P$  in an infinitesimal time



**Fig. 32.** Schematic of continuous fluidized bed granulation with ideal classifying particle discharge.

segment  $dt$  (Fig. 33) by assuming a uniform liquid distribution onto the particles is

$$\frac{dm_P}{dt} = \frac{A_P}{\sum A_p} \dot{M}_L (1 - x) \quad (62)$$

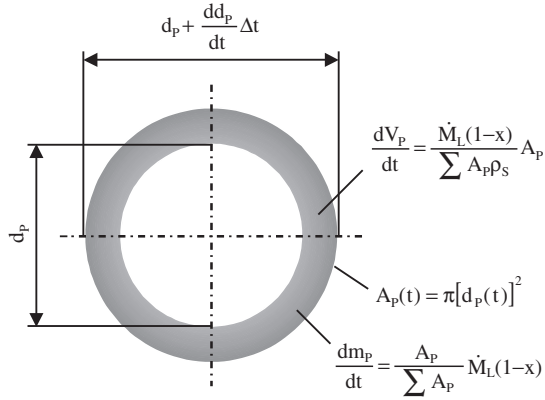
Assuming a constant particle density the change of mass can be expressed in terms of particle volume

$$\frac{dm_P}{dV_P} = \rho_P \quad (63)$$

$$A_P(t) = \pi [d_P(t)]^2$$

The change of particle volume with respect to particle diameter is defined by

$$\frac{dV_P}{dd_P} = \frac{d((\pi/6)d_P^3)}{dd_P} = \frac{\pi}{2} d_P^2 \quad (64)$$



**Fig. 33.** Model of the linear particle growth.

Applying the chain rule we obtain for the growth rate of particles

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{dd_p}{dV_p} \cdot \frac{dV_p}{dm_p} \cdot \frac{dm_p}{dt} \quad (65)$$

Combining equations (62)–(65) we obtain the final expression for the particle growth rate

$$G = \frac{dd_p}{dt} = \frac{2\dot{M}_L(1-x)}{\sum A_p \rho_s} \quad (66)$$

With the initial condition  $t = t_0$  follows  $d_p = d_{p,0}$ . Thus, the time-dependency of the particle diameter is given by

$$\int_{d_p=d_{p,0}}^{d_p=d_p} dd_p = \frac{2\dot{M}_L(1-x)}{\sum A_p \rho_s} \int_{t=0}^{t=t} dt \quad (67)$$

Hence, the model of the linear particle growth follows:

$$d_p(t) = \frac{2\dot{M}_L(1-x)}{\sum A_p \rho_s} t + d_{p,0} \quad (68)$$

Analogous, a time-dependency of the surface and of the volume of a particle is with equation (66)

$$A_p(t) = \pi(d_{p,0} + Gt)^2 \quad (69)$$

$$V_p(t) = \frac{\pi}{6}(d_{p,0} + Gt)^3 \quad (70)$$

The total surface area of all particles in the fluidized bed can be expressed as

$$\sum A_p = \sum n_p \bar{A}_p \quad (71)$$

where  $\Sigma n_p$  is the total number of all particles in the fluidized bed and  $\bar{A}_P$  is the mean surface area of a particle, which is computed from

$$\bar{A}_P = \frac{1}{t_V} \int_{t=0}^{t=t_V} A_P(t) dt \quad (72)$$

The residence time  $t_V$  is the time which needs a feed nuclei with the diameter  $d_{P,0}$  at time  $t = 0$  to reach the diameter  $d_{P,out}$ . After reaching  $d_{P,out}$  the nuclei will be discharged from the fluidized bed by the ideal classifying tube. The integration of equation (72) leads to

$$\bar{A}_P = \frac{\pi}{3} \left\{ \left[ (Gt_V)^2 + 3Gt_V d_{P,0} + 3d_{P,0}^2 \right] \right\} \quad (73)$$

Thus, with equation (68) and  $t = t_V$  and  $d_P = d_{P,out}$  results

$$d_{P,out} = Gt_V + d_{P,0} \quad (74)$$

or

$$Gt_V = d_{P,out} - d_{P,0} \quad (75)$$

Inserting equation (75) in equation (73) follows

$$\begin{aligned} \bar{A}_P &= \frac{\pi}{3} \left[ (d_{P,out} - d_{P,0})^2 + 3(d_{P,out} - d_{P,0})d_{P,0} + 3d_{P,0}^2 \right] \\ &= \frac{\pi}{3} \left( d_{P,out}^2 + d_{P,out}d_{P,0} + d_{P,0}^2 \right) \\ &= \frac{\pi}{3} \left( \frac{d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3}{d_{P,out} - d_{P,0}} \right) \end{aligned} \quad (76)$$

The mean surface-based diameter is then

$$\bar{d}_P = \left[ \frac{d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3}{3(d_{P,out} - d_{P,0})} \right]^{1/2} \quad (77)$$

Analogous, a mean volume of a particle can be calculated

$$\bar{V}_P = \frac{1}{t_V} \int_{t=0}^{t=t_V} V_P(t) dt \quad (78)$$

By inserting equations (70) and (75) into equation (78) an integration follows:

$$\begin{aligned} \bar{V}_P &= \frac{\pi}{24} \left\{ \left[ (Gt_V)^2 + 4(Gt_V)^2 d_{P,0} + 6(Gt_V)^2 d_{P,0}^2 + 4d_{P,0}^3 \right] \right\} \\ &= \frac{\pi}{24} \left[ (d_{P,out} - d_{P,0})^3 + 4(d_{P,out} - d_{P,0})^2 d_{P,0} + 6(d_{P,out} - d_{P,0})d_{P,0}^2 + 4d_{P,0}^3 \right] \\ &= \frac{\pi}{24} \left( d_{P,out}^3 + d_{P,out}^2 d_{P,0} + d_{P,out}d_{P,0}^2 + d_{P,0}^3 \right) \\ &= \frac{\pi}{24} \left( \frac{d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4}{d_{P,out} - d_{P,0}} \right) \end{aligned} \quad (79)$$

A mass balance gives

$$\dot{M}_P + \dot{M}_L(1 - x) = \dot{M}_{P,\text{out}} \quad (80)$$

With the assumption  $\dot{n}_P = \dot{n}_{P,\text{out}} = \dot{n}$ , we obtain

$$\dot{n}_P = \frac{\dot{M}_P}{(\pi/6)d_{P,0}^3\rho_S} = \frac{\dot{M}_{P,\text{out}}}{(\pi/6)d_{P,\text{out}}^3\rho_S} \quad (81)$$

$$\frac{\dot{M}_P}{(\pi/6)d_{P,0}^3\rho_S} = \frac{\dot{M}_P + \dot{M}_L(1 - x)}{(\pi/6)d_{P,\text{out}}^3\rho_S} \quad (82)$$

$$\frac{d_{P,\text{out}}^3}{d_{P,0}^3} = \frac{\dot{M}_P + \dot{M}_L(1 - x)}{\dot{M}_P} \quad (83)$$

and the outlet diameter can be expressed as

$$d_{P,\text{out}} = d_{P,0} \left[ 1 + \frac{\dot{M}_L(1 - x)}{\dot{M}_P} \right]^{1/3} \quad (84)$$

Accordingly, to equation (71) the total number of all particles in the fluidized bed  $\sum n_P$  must be calculated. The mass of all particles in the fluidized bed is constant. We can write

$$\sum n_P = \frac{M_P^{\text{bed}}}{\bar{M}_P} = \frac{M_P^{\text{bed}}}{V_P\rho_S} \quad (85)$$

where  $\bar{M}_P$  represents the mean mass of a particle. Considering equation (79), we get

$$\sum n_P = \frac{24M_P^{\text{bed}}}{\pi\rho_S} \left( \frac{d_{P,\text{out}} - d_{P,0}}{d_{P,\text{out}}^4 - d_{P,0}^4} \right) \quad (86)$$

The total surface area of all particles in the fluidized bed is computed with equation (71)

$$\begin{aligned} \sum A_P &= \frac{24M_P^{\text{bed}}}{\pi\rho_S} \left( \frac{d_{P,\text{out}} - d_{P,0}}{d_{P,\text{out}}^4 - d_{P,0}^4} \right) \frac{\pi}{3} \left[ \frac{d_{P,\text{out}}^3 - d_{P,0}^3}{d_{P,\text{out}} - d_{P,0}} \right] \\ &= \frac{8M_P^{\text{bed}}}{\rho_S} \left( \frac{d_{P,\text{out}}^3 - d_{P,0}^3}{d_{P,\text{out}}^4 - d_{P,0}^4} \right) \end{aligned} \quad (87)$$

Assumption 9 can be used to calculate the residence time of a particle to grow from the diameter  $d_{P,0}$  up to the final diameter  $d_{P,\text{out}}$ . This is the residence time of a nuclei and not the residence time of a product particle in the fluidized bed. With equation (75) we obtain

$$t_V = \frac{4M_P^{\text{bed}}(d_{P,\text{out}} - d_{P,0})(d_{P,\text{out}}^3 - d_{P,0}^3)}{\dot{M}_L(1 - x)(d_{P,\text{out}}^4 - d_{P,0}^4)} \quad (88)$$

By using equation (83) to get the ratio of the mass of a nuclei to the mass of a discharged particle

$$\frac{\dot{M}_P}{\dot{M}_{P,out}} = \frac{d_{P,0}^3}{d_{P,out}^3} = \frac{\dot{M}_P}{\dot{M}_P + \dot{M}_L(1-x)} \quad (89)$$

the residence time can be written as

$$t_V = \frac{4M_P^{bed} \left[ 1 - \left( \frac{M_P}{M_{P,out}} \right)^{1/3} \right] \left[ 1 - \left( \frac{M_P}{M_{P,out}} \right) \right]}{\dot{M}_L(1-x) \left[ 1 - \left( \frac{M_P}{M_{P,out}} \right)^{4/3} \right]} \quad (90)$$

It is also necessary to calculate the fraction of the particle mass that stays longer in the fluidized bed. Hence, we can define the corresponding time  $t_S$

$$t_S = t_V - t \quad (91)$$

The time-dependent single particle mass is related to the mass of the discharged particle

$$\frac{M_P(t)}{\dot{M}_{P,out}} = \frac{6M_P(t)}{\pi d_{P,out}^3 \rho_S} = M_P^*(t) \quad (92)$$

This yields

$$M_P^*(t) = \frac{1}{d_{P,out}^3} \left[ \frac{\dot{M}_L(1-x)}{\rho_S \sum A_P} (t_V - t_S) + d_{P,0} \right]^3 \quad (93)$$

With

$$\frac{t_V}{\sum A_P} = \frac{\rho_S(d_{P,out} - d_{P,0})}{2\dot{M}_L(1-x)} \quad (94)$$

follows:

$$M_P^*(t) = \frac{1}{d_{P,out}^3} \left[ d_{P,out} - \frac{\dot{M}_L(1-x)(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4)}{4M_P^{bed}(d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3)} t_S \right]^3 \quad (95)$$

The limits of these functions are

- $t_S = 0$  and  $M_P^* = 1$ , i.e., 100% of the particle mass have an residence time of  $t_V = t_S = 0$  in the fluidized bed, and
- $t_S = t_V \rightarrow M_P^* = \left( \frac{d_{P,0}}{d_{P,out}} \right)^3 = \frac{M_P}{M_{P,out}}$ , i.e., the fraction of the nuclei mass of a particle has a mean residence time in the fluidized bed which is equal to the total growth time of a particle  $t_V$ .

This simple model is capable for rough calculations.



### 3.2. Continuous fluidized bed granulation with ideal classifying particle discharge and monodisperse nucleation

In some cases (e.g. granulation of inorganic products) the internal formation of nuclei in the fluidized bed due to attrition, spray dried liquid droplets (the so called overspray) or breakage of particles (see assumption 6) is not negligible. Hence, the following section derives an analytical model for this formation of internal granules (nucleation) in the fluidized bed taking into account the assumptions 1–5 and 7–9 of Section 3.1 [43].

#### 3.2.1. Granule growth

According to equations (62) and (64) the following expression is valid in general terms for the volumetric increase of a particle in the fluidized bed (where  $y$  is the fraction of the solid that is deposited onto the sphere)

$$dV_P = \frac{\pi}{6} [(d_P + dd_P)^3 - d_P^3] = \frac{\dot{M}_L(1-x)y\pi d_P^2}{\sum A_P \rho_S} dt \quad (96)$$

With equation (66), a linear differential increase of the diameter of the granules with time is found

$$dd_P = \frac{2\dot{M}_L(1-x)}{\sum A_P \rho_S} dt \quad (97)$$

Two separate cases must be considered:

- Particles which arise from the monodisperse feed nuclei flowrate  $\dot{M}_P$ ,
- Particles which arise from the newly-formed nuclei with the mass flow  $\dot{M}_L(1-x)(1-y)$ .

If  $d_{P,0}$  is the diameter of the feed nuclei at the time of their addition, and  $d_{P,nuc}$  is the diameter of the newly formed nuclei at the time of their origin, then the diameters, surface areas, and volumes of the granules (Table 1) can be obtained as a function of the time from equation (97).

#### 3.2.2. Total surface area of all particles

In equations (98–103), the total surface area of all granules is still unknown, but can be determined with equation (71), whereby the total number of all particles in the fluidized bed is computable with (85). Thus, it is finally found that

$$\sum A_P = \frac{M_P^{bed} \bar{A}_P}{\rho_S \bar{V}_P} \quad (104)$$

**Table 1.** Granule growth under consideration of monodisperse nucleation

	Feed nuclei	Newly-formed nuclei
Diameter	$d_P(t) = d_{P,0} + \frac{2\dot{M}_L(1-x)y}{\sum A_{PPS}} t \quad (98)$	$d_{\text{nuc}}(t) = d_{\text{nuc}} + \frac{2\dot{M}_L(1-x)y}{\sum A_{PPS}} t \quad (99)$
Surface area of a particle	$A_{\text{fed}}(t) = \pi \left[ d_{P,0} + \frac{2\dot{M}_L(1-x)y}{\sum A_{PPS}} t \right]^2 \quad (100)$	$A_{\text{nuc}}(t) = \pi \left[ d_{\text{nuc}} + \frac{2\dot{M}_L(1-x)y}{\sum A_{PPS}} t \right]^2 \quad (101)$
Volume of a particle	$V_{\text{fed}}(t) = \frac{\pi}{6} \left[ d_{P,0} + \frac{2\dot{M}_L(1-x)y}{\sum A_{PPS}} t \right]^3 \quad (102)$	$V_{\text{nuc}}(t) = \frac{\pi}{6} \left[ d_{\text{nuc}} + \frac{2\dot{M}_L(1-x)y}{\sum A_{PPS}} t \right]^3 \quad (103)$

The mean surface area and the mean volume per particle for the two types of particles are as follows:

$$\bar{A}_P = \frac{\bar{A}_{fed}n_{fed} + \bar{A}_{nuc}n_{nuc}}{n_{fed} + n_{nuc}} \quad (105)$$

$$\bar{V}_P = \frac{\bar{V}_{fed}n_{fed} + \bar{V}_{nuc}n_{nuc}}{n_{fed} + n_{nuc}} \quad (106)$$

The assumption that all the solid particles leave the apparatus exactly when they have reached the diameter  $d_{P,out}$  gives the expressions for  $\bar{A}_P$  and  $\bar{V}_P$  for the two types of particles (Table 2).

The residence times of the solid particles are then readily found from equations (98) and (99) for the feed and newly-formed nuclei

$$t_V^{fed} = \frac{(d_{P,out} - d_{P,0}) \sum A_P \rho_S}{2\dot{M}_L(1-x)y} \quad (111)$$

$$t_V^{nuc} = \frac{(d_{P,out} - d_{nuc}) \sum A_P \rho_S}{2\dot{M}_L(1-x)y} \quad (112)$$

When equations (100–103) are introduced, and allowance is made for equation (107–110), it follows from equation (111–112) that Table 3 can be shown.

The total number of nuclei in the fluidized bed can readily be obtained from the two fluxes of nuclei and the residence time of a particle (Table 4).

The mean surface area and the mean volume of a particle in the fluidized bed can now be determined from equations (105–110) together with equation (118) and equation (120).

$$\bar{A}_P = \frac{\frac{\pi}{3} \left[ \frac{(d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3) \dot{M}_{fed}}{d_{P,0}^3 \dot{M}_L (1-x)} + \frac{(d_{P,out}^3 - d_{nuc}^3)(1-y)}{d_{nuc}^3} \right]}{\frac{(d_{P,out} - d_{P,0}) \dot{M}_{fed}}{d_{P,0}^3 \dot{M}_L (1-x)} + \frac{(d_{P,out} - d_{nuc})(1-y)}{d_{nuc}^3}} \quad (121)$$

**Table 2.** Integrals

	Feed nuclei	Newly-formed nuclei
Mean surface area of a particle	$\bar{A}_{fed} = \frac{1}{t_V^{fed}} \int_0^{t_V^{fed}} A_{fed}(t) dt \quad (107)$	$\bar{A}_{nuc} = \frac{1}{t_V^{nuc}} \int_0^{t_V^{nuc}} A_{nuc}(t) dt \quad (108)$
Mean volume of a particle	$\bar{V}_{fed} = \frac{1}{t_V^{fed}} \int_0^{t_V^{fed}} V_{fed}(t) dt \quad (109)$	$\bar{V}_{nuc} = \frac{1}{t_V^{nuc}} \int_0^{t_V^{nuc}} V_{nuc}(t) dt \quad (110)$

**Table 3.** Solution of the integrals

	Feed nuclei	Newly-formed nuclei
Mean surface area of a particle	$\bar{A}_{\text{fed}} = \frac{\pi}{3} \left( \frac{d_{\text{P,out}}^3 - d_{\text{P,0}}^3}{d_{\text{P,out}} - d_{\text{P,0}}} \right) \quad (113)$	$\bar{A}_{\text{nuc}} = \frac{\pi}{3} \left( \frac{d_{\text{P,out}}^3 - d_{\text{nuc}}^3}{d_{\text{P,out}} - d_{\text{nuc}}} \right) \quad (114)$
Mean volume of a particle	$\bar{V}_{\text{fed}} = \frac{\pi}{24} \left( \frac{d_{\text{P,out}}^4 - d_{\text{P,0}}^4}{d_{\text{P,out}} - d_{\text{P,0}}} \right) \quad (115)$	$\bar{V}_{\text{nuc}} = \frac{\pi}{24} \left( \frac{d_{\text{P,out}}^4 - d_{\text{nuc}}^4}{d_{\text{P,out}} - d_{\text{nuc}}} \right) \quad (116)$

**Table 4.** Number of nuclei in the fluidized bed

Feed nuclei	Newly-formed nuclei
$n_{\text{fed}} = 3\dot{n}_{\text{fed}} t_{\text{V}}^{\text{fed}} \quad (117)$	$n_{\text{nuc}} = 3\dot{n}_{\text{nuc}} t_{\text{V}}^{\text{nuc}} \quad (119)$
$n_{\text{fed}} = \frac{3\dot{M}_{\text{fed}}(d_{\text{P,out}} - d_{\text{P,0}}) \sum A_{\text{P}}}{\pi d_{\text{P,0}}^3 \dot{M}_{\text{L}}(1-x)y} \quad (118)$	$n_{\text{nuc}} = \frac{3(d_{\text{P,out}} - d_{\text{nuc}})(1-y)}{\pi d_{\text{nuc}}^3 y} \quad (120)$

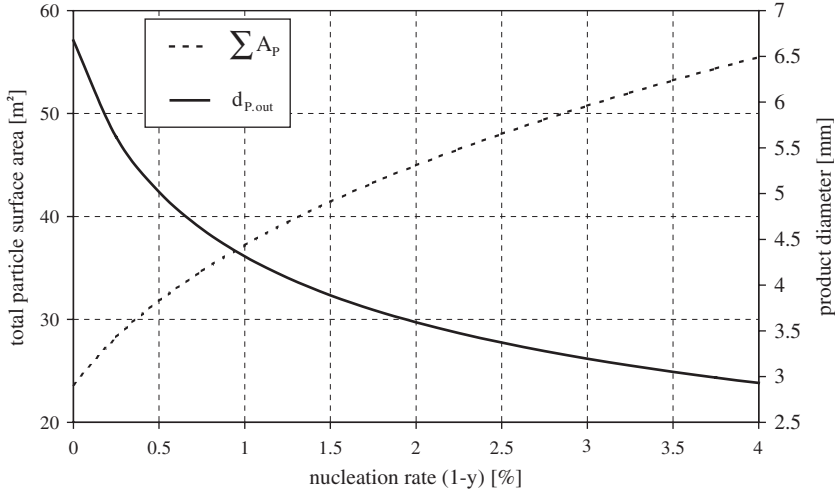
$$\bar{V}_{\text{P}} = \frac{\frac{\pi}{24} \left[ \frac{(d_{\text{P,out}}^4 - d_{\text{P,0}}^4) \dot{M}_{\text{fed}}}{d_{\text{P,0}}^3 \dot{M}_{\text{L}}(1-x)} + \frac{(d_{\text{P,out}}^4 - d_{\text{nuc}}^4)}{d_{\text{nuc}}^3} \right]}{\frac{(d_{\text{P,out}} - d_{\text{P,0}}) \dot{M}_{\text{fed}}}{d_{\text{P,0}}^3 \dot{M}_{\text{L}}(1-x)} + \frac{(d_{\text{P,out}} - d_{\text{nuc}})(1-y)}{d_{\text{nuc}}^3}} \quad (122)$$

Hence, and with equation (104) the total surface area of all particles in the fluidized bed can be calculated.

$$\sum A_{\text{P}} = \frac{8M_{\text{P}}^{\text{bed}} \left[ \frac{(d_{\text{P,out}}^3 - d_{\text{P,0}}^3) \dot{M}_{\text{fed}}}{d_{\text{P,0}}^3 \dot{M}_{\text{L}}(1-x)} + \frac{(d_{\text{P,out}}^3 - d_{\text{nuc}}^3)(1-y)}{d_{\text{nuc}}^3} \right]}{\rho_{\text{S}} \left[ \frac{(d_{\text{P,out}}^4 - d_{\text{P,0}}^4) \dot{M}_{\text{fed}}}{d_{\text{P,0}}^3 \dot{M}_{\text{L}}(1-x)} + \frac{(d_{\text{P,out}}^4 - d_{\text{nuc}}^4)(1-y)}{d_{\text{nuc}}^3} \right]} \quad (123)$$

It should be noted at this point that another constraint on the quantities  $d_{\text{P,0}}$ ,  $d_{\text{nuc}}$  and  $d_{\text{P,out}}$  still exists, so that only two of these quantities can be freely selected at a given feed rate of nuclei and a given liquid flow rate. This gives

$$\sum A_{\text{P}} = n_{\text{fed}} \bar{A}_{\text{fed}} + n_{\text{nuc}} \bar{A}_{\text{nuc}} \quad (124)$$



**Fig. 34.** Dependency of the total particle surface area as from equation (123) and of the product diameter according to equation (125) upon the nucleation rate ( $M_p^{bed} = 25 \text{ kg}$ ,  $M_{fed} = 2 \text{ kg/h}$ ,  $M_L = 100 \text{ kg/h}$ ,  $x = 80 \text{ mass-\%}$ ,  $d_{P,0} = 3 \text{ mm}$ ,  $d_{nuc} = 1 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 1200 \text{ kg/m}^3$ ).

From equations (113), (114), (118) and (120), the outlet or product diameter of the granules follows:

$$d_{P,out} = \left[ \frac{\frac{M_{fed}}{M_L(1-x)} + 1}{\frac{M_{fed}}{d_{P,0}^3 M_L(1-x)} + \frac{(1-y)}{d_{nuc}^3}} \right]^{1/3} \tag{125}$$

Hence, the assumptions that have been made permit calculation of the total surface area of all solid particles in the fluidized bed. As an example, the relationship for this surface area as well as of the product diameter as a function of nucleation rate is shown in Fig. 34. Apart from providing an exact prediction of the discharge diameter, equation (125) is particularly suitable for determining the nucleation rate  $(1 - y)$  in experimental investigations, since all the other quantities in the equation can be calculated easily.

### 3.2.3. Size distribution in the fluidized bed

According to the assumptions, all solid particles leave the fluidized bed through the classifying tube when they have reached the diameter  $d_{P,out}$ . This assumption can not be satisfied exactly in a technical plant [44], so that, in reality, the diameter  $d_{P,out}$  must be regarded as the mean diameter of a distribution, whose width, to a first approximation, is a function of the constructional parameters of the plant. On the other hand, when the size distribution in the fluidized bed can be

determined easily and exactly, the derivations above can be checked experimentally under suitable conditions.

In the calculation of the particle size distribution in the fluidized, two ranges of diameters must be distinguished:

$$\begin{aligned} \text{Case 1 : } d_{\text{nuc}} < d_{P,0} : & \quad \text{Range 1 : } d_{\text{nuc}} \leq d_P < d_{P,0} \\ & \quad \text{Range 2 : } d_{P,0} \leq d_P < d_{P,\text{out}} \\ \text{Case 2 : } d_{P,0} < d_{\text{nuc}} : & \quad \text{Range 1 : } d_{P,0} \leq d_P < d_{\text{nuc}} \\ & \quad \text{Range 2 : } d_{\text{nuc}} \leq d_P < d_{P,\text{out}} \end{aligned}$$

Density distributions related to the number, the surface area and the mass can then be determined theoretically in these ranges (referred to a unit mass of material).

According to the assumptions, the following expression is valid in the first range of the first case:

$$q_0^M = \frac{n_{\text{nuc}}/M_P^{\text{bed}}}{d_{P,\text{out}} - d_{\text{nuc}}} = \frac{\dot{n}_{\text{nuc}}t_V^{\text{nuc}}}{(d_{P,\text{out}} - d_{\text{nuc}})M_P^{\text{bed}}} \quad (126)$$

From equations (120) and (123), we get equation (130). By analogy, the surface area distribution and mass density distribution can be calculated for this range as

$$q_2^M(d_P) = \pi d_P^2 q_0^M \quad (127)$$

$$q_3^M(d_P) = \frac{\pi}{6} d_P^3 q_0^M \quad (128)$$

For the range  $d_{P,0} \leq d_P < d_{P,\text{out}}$ , the effect of the feed nuclei must be taken into account. According to the definition of the number density distribution

$$\begin{aligned} q_0^M &= \frac{n_{\text{nuc}}}{(d_{P,\text{out}} - d_{\text{nuc}})M_P^{\text{bed}}} + \frac{n_{P,0}}{(d_{P,\text{out}} - d_{P,0})M_P^{\text{bed}}} \\ &= \frac{\dot{n}_{\text{nuc}}t_V^{\text{nuc}}}{(d_{P,\text{out}} - d_{\text{nuc}})M_P^{\text{bed}}} + \frac{\dot{n}_{\text{fed}}t_V^{\text{fed}}}{(d_{P,\text{out}} - d_{P,0})M_P^{\text{bed}}} \end{aligned} \quad (129)$$

Thus, equation (133) follows. Hence, the surface area distribution and the mass density distribution in this range can be calculated by equations (127) and (128). Analogously, the density distributions for case 2 can also be estimated, summarized in Table 5.

#### 3.2.4. Residence time of the solid particles in the fluidized bed

From equations (111) and (112), with the help of equation (123), the time required for an feed nucleus to grow from diameter  $d_{P,0}$  to the diameter  $d_{P,\text{out}}$ , or for a newly-formed nucleus of diameter  $d_{\text{nuc}}$  to grow to the diameter  $d_{P,\text{out}}$ , can be

**Table 5.** Summary of density distribution functions

Range	Density distributions
Case $d_{nuc} < d_{P,0}$ Range $d_{nuc} \leq d_P < d_{P,0}$	$q_0^M = \frac{24(1-y)}{\pi \rho_S d_{nuc}^3 \gamma} \left[ \frac{(d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3) M_{fed}}{d_{P,0}^3 M_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^3 - d_{nuc}^3)(1-y)}{d_{nuc}^3} \right] + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4) M_{fed}}{d_{P,0}^4 M_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{nuc}^4)(1-y)}{d_{nuc}^4} \right] \quad (130)$
	$q_2^M = \frac{24d_P^2(1-y)}{\rho_S d_{nuc}^3 \gamma} \left[ \frac{(d_{P,out}^2 - d_{P,0}^2) M_{fed}}{d_{P,0}^2 M_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^2 - d_{nuc}^2)(1-y)}{d_{nuc}^2} \right] + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4) M_{fed}}{d_{P,0}^4 M_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{nuc}^4)(1-y)}{d_{nuc}^4} \right] \quad (131)$
	$q_3^M = \frac{4d_P^3(1-y)}{\rho_S d_{nuc}^3 \gamma} \left[ \frac{(d_{P,out}^2 - d_{P,0}^2) M_{fed}}{d_{P,0}^2 M_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^2 - d_{nuc}^2)(1-y)}{d_{nuc}^2} \right] + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4) M_{fed}}{d_{P,0}^4 M_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{nuc}^4)(1-y)}{d_{nuc}^4} \right] \quad (132)$
Case $d_{nuc} < d_{P,0}$ Range $d_{P,0} \leq d_P < d_{P,out}$ and simultaneously: Case $d_{P,0} < d_{nuc}$ Range $d_{nuc} \leq d_P < d_{P,out}$	$q_0^M = \frac{24}{\pi \rho_S \gamma} \left[ \frac{M_{fed}}{M_L(1-x) d_{P,0}^3} + \frac{1}{d_{nuc}^3} \right] \left[ \frac{(d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3) M_{fed}}{d_{P,0}^3 M_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^3 - d_{nuc}^3)(1-y)}{d_{nuc}^3} \right] + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4) M_{fed}}{d_{P,0}^4 M_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{nuc}^4)(1-y)}{d_{nuc}^4} \right] \quad (133)$
	$q_2^M = \frac{24d_P^2}{\rho_S \gamma} \left[ \frac{M_{fed}}{M_L(1-x) d_{P,0}^3} + \frac{1}{d_{nuc}^3} \right] \left[ \frac{(d_{P,out}^2 - d_{P,0}^2) M_{fed}}{d_{P,0}^2 M_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^2 - d_{nuc}^2)(1-y)}{d_{nuc}^2} \right] + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4) M_{fed}}{d_{P,0}^4 M_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{nuc}^4)(1-y)}{d_{nuc}^4} \right] \quad (134)$

Table 5. Continued

Range	Density distributions
Case $d_{P,0} < d_{nuc}$ Range $d_{P,0} \leq d_P < d_{nuc}$	$q_3^M = \frac{4d_P^2}{\rho_S y} \left[ \frac{\dot{M}_{fed}}{\dot{M}_L(1-x)d_{P,0}^3} + \frac{1}{d_{nuc}^3} \right] \left[ \frac{(d_{P,out}^2 - d_{P,0}^2)\dot{M}_{fed}}{d_{P,0}^2 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^2 - d_{nuc}^2)(1-y)}{d_{nuc}^3} \right] + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4)\dot{M}_{fed}}{d_{P,0}^2 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{nuc}^4)(1-y)}{d_{nuc}^3} \right] \quad (135)$
	$q_0^M = \frac{24\dot{M}_{fed}}{\pi \rho_S d_{P,0}^3 \dot{M}_L(1-x)y} \left[ \frac{(d_{P,out}^2 - d_{P,0}^2)\dot{M}_{fed}}{d_{P,0}^2 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^2 - d_{nuc}^2)(1-y)}{d_{nuc}^3} \right] + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4)\dot{M}_{fed}}{d_{P,0}^2 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{nuc}^4)(1-y)}{d_{nuc}^3} \right] \quad (136)$
	$q_2^M = \frac{24\dot{M}_{fed}d_P^2}{\rho_S d_{P,0}^3 \dot{M}_L(1-x)y} \left[ \frac{(d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3)\dot{M}_{fed}}{d_{P,0}^2 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^3 - d_{nuc}^3)(1-y)}{d_{nuc}^3} \right] + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4)\dot{M}_{fed}}{d_{P,0}^2 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{nuc}^4)(1-y)}{d_{nuc}^3} \right] \quad (137)$
	$q_3^M = \frac{4\dot{M}_{fed}d_P^3}{\rho_S d_{P,0}^3 \dot{M}_L(1-x)y} \left[ \frac{(d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3)\dot{M}_{fed}}{d_{P,0}^2 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^3 - d_{nuc}^3)(1-y)}{d_{nuc}^3} \right] + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4)\dot{M}_{fed}}{d_{P,0}^2 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,out}^4 - d_{nuc}^4)(1-y)}{d_{nuc}^3} \right] \quad (138)$



calculated explicitly

$$t_V^{\text{fed}} = \frac{4(d_{P,\text{out}} - d_{P,0})\dot{M}_{\text{fed}}}{\dot{M}_L(1-x)y} \frac{\left[ \frac{(d_{P,\text{out}}^3 - d_{P,0}^3)\dot{M}_{\text{fed}}}{d_{P,0}^3 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,\text{out}}^3 - d_{\text{nuc}}^3)(1-y)}{d_{\text{nuc}}^3} \right]}{\left[ \frac{(d_{P,\text{out}}^4 - d_{P,0}^4)\dot{M}_{\text{fed}}}{d_{P,0}^4 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,\text{out}}^4 - d_{\text{nuc}}^4)(1-y)}{d_{\text{nuc}}^4} \right]} \quad (139)$$

$$t_V^{\text{nuc}} = \frac{4(d_{P,\text{out}} - d_{\text{nuc}})\dot{M}_{\text{fed}}}{\dot{M}_L(1-x)y} \frac{\left[ \frac{(d_{P,\text{out}}^3 - d_{P,0}^3)\dot{M}_{\text{fed}}}{d_{P,0}^3 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,\text{out}}^3 - d_{\text{nuc}}^3)(1-y)}{d_{\text{nuc}}^3} \right]}{\left[ \frac{(d_{P,\text{out}}^4 - d_{P,0}^4)\dot{M}_{\text{fed}}}{d_{P,0}^4 \dot{M}_L(1-x)} + \frac{(d_{P,\text{out}}^4 - d_{\text{nuc}}^4)(1-y)}{d_{\text{nuc}}^4} \right]} \quad (140)$$

Hence, the two residence times of the solid particles are directly proportional to the ratio of their differences from the discharge diameter

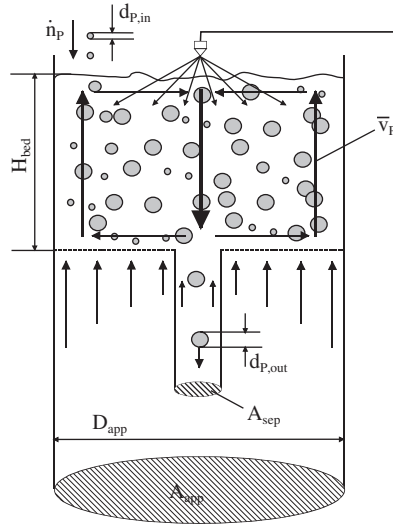
$$\frac{t_V^{\text{fed}}}{t_V^{\text{nuc}}} = \frac{(d_{P,\text{out}} - d_{P,0})}{(d_{P,\text{out}} - d_{\text{nuc}})} \quad (141)$$

This prediction is particularly important when dealing with temperature-sensitive materials, which should not stay in the fluidized bed for longer than some specified time.

### 3.3. Continuous fluidized bed granulation taking into account design parameters

Besides the process parameters, constructional or design parameters of the apparatus may have an influence on the particle size distribution during granulation in a fluidized bed. The model of Section 3.1 for the calculation of the surface area as well as the residence time neglects the fraction of the particles which remains longer than the time  $t_V$  in the fluidized bed. Effectively, not all particles that reach the critical diameter are in the effective zone of the classifying discharge tube. Due to their size distribution within the fluidized bed, their individual velocities and streamlines, the particles need a random distributed time until they reach the area nearly the classifying discharge. The particles grow also during this time because of the liquid injection and the solid deposition. The result is a certain size distribution of the discharged particles. Mörl *et al.* [44] developed a model that predicts these influence of design parameters on the particles size distribution.

The model assumes a cylindrical apparatus with a radial increasing opening ratio from inside to outside and a central located classifying tube. The solid flow profile in such an apparatus is described in Fig. 35. The particles will be transported upwards at the outer border of the fluidized bed. At the top of the fluidized bed, the particles falls into the centre of the fluidized bed and will be wetted by the central adjusted nozzle. At the bottom of the fluidized bed the wettest particles have contact with the hottest part of the air and will be transported from the inner regions to the outer border before they will be transported upwards again.



**Fig. 35.** Schematic of the probability model.

This model simplifies the stochastic movement of single particle. For the calculation of the mean particle velocity in the fluidized bed, an ellipsoidal streamline is approximated by a rectangular streamline. A further assumption is that the probability of discharge after the impact of a particle with  $d_P > d_{P,out}$  onto the classifying tube at one circulation is equal to the surface area ratio  $A_{sep}/A_{app}$ , with  $A_{sep}$  as cross sectional area of the classifying tube and  $A_{app}$  as total cross sectional area of the fluidized bed. With these assumptions we get with one-particle circulation for both events:

$$P(T) = \frac{A_{sep}}{A_{app}} \quad (\text{particle impact onto the classifying tube}) \quad (142)$$

$$1 - P(T) = 1 - \frac{A_{sep}}{A_{app}} \quad (\text{no particle impact}) \quad (143)$$

where  $P$  is the probability of one impact of a particle onto the classifying tube. For  $n_{circ}$  circulations of the particle with  $k$  as number of successful collisions between a particle and the classifying tube, the following equation must be valid:

$$P(x = k) = \binom{n_{circ}}{k} P^k (1 - P)^{n_{circ} - k} \quad (144)$$

The probability of at least one collision  $P(x \geq 1)$  can be calculated with the probability of no collisions  $P(x < 1)$

$$P(x \geq 1) = 1 - P(x < 1) \quad (145)$$

with  $k = 0$

$$P(x \geq 1) = 1 - \binom{n_{\text{circ}}}{0} \left( \frac{A_{\text{sep}}}{A_{\text{app}}} \right)^0 \left( 1 - \frac{A_{\text{sep}}}{A_{\text{app}}} \right)^{n_{\text{circ}}-0} \quad (146)$$

Hence, the number of circulations  $n_{\text{circ}}$ , which are necessary for at least one impact with the probability  $P(x \geq 1)$  is

$$n_{\text{circ}} = \frac{\ln[1 - P(x \geq 1)]}{\ln\left(1 - \frac{A_{\text{sep}}}{A_{\text{app}}}\right)} \quad (147)$$

If a constant mean particle velocity  $\bar{v}_p$  is assumed, thus the necessary time for one circulation is

$$t_1 = \frac{2H_{\text{bed}} + D_{\text{app}}}{\bar{v}_p} \quad (148)$$

and for  $n_{\text{circ}}$

$$t_{n_{\text{circ}}} = \frac{2H_{\text{bed}} + D_{\text{app}}}{\bar{v}_p} \frac{\ln[1 - P(x \geq 1)]}{\ln\left(1 - \frac{A_{\text{sep}}}{A_{\text{app}}}\right)} \quad (149)$$

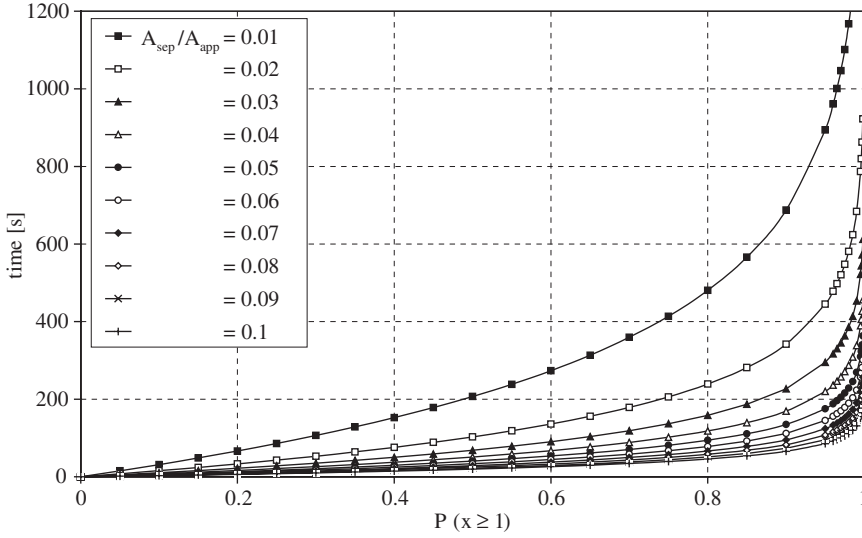
The essential assumptions are that the diameter of the particle is much smaller than the diameter of the classifying tube, and that every particle that has an impact with the tube will be discharged. Fig. 36 illustrates for an example the time-dependency for at least one collision with the classifying tube at a certain probability as function of the ration of the cross sectional area of the classifying tube and the total cross sectional area of the fluidized bed.

Instead of the probability  $P(x \geq 1)$  also the fraction of the particles which are in the fluidized bed at time  $t = 0$  and that will be discharged at time  $t_n$  can be introduced. Thereby, only particles are taken into consideration for which is  $d_p \geq d_{p,\text{out}}$ , i.e., all particles which may be discharged. With these assumptions follows

$$t_{n_{\text{circ}}} = \frac{2H_{\text{bed}} + D_{\text{app}}}{\bar{v}_p} \frac{\ln\left(1 - \frac{n_{p,\text{out}}}{n_{p \geq d_{p,\text{out}}}}\right)}{\ln\left(1 - \frac{A_{\text{sep}}}{A_{\text{app}}}\right)} \quad (150)$$

where  $n_{p,\text{out}}$  is the number of particles, which will be discharged from the fluidized bed after the time  $t_n$  by using the classifying tube and  $n_{p \geq d_{p,\text{out}}}$  is the total number of particles in the fluidized bed with the diameter  $d_p \geq d_{p,\text{out}}$ . The fraction of the particles remaining in the fluidized bed is then

$$\frac{n_{p,\text{in}}}{n_{p \geq d_{p,\text{out}}}} = 1 - \frac{n_{p,\text{out}}}{n_{p \geq d_{p,\text{out}}}} \quad (151)$$



**Fig. 36.** Required time for at least one collision of a particle with the classifying tube as function of the statistical probability ( $H_{bed} = 0.5$  m,  $D_{app} = 0.5$  m,  $\bar{v}_P = 0.5$  m/s).

With both equations results the time-dependency of this fraction

$$\frac{n_{P,in}}{n_{P \geq d_{P,out}}} = \exp \left[ t \frac{\bar{v}_P \ln \left( 1 - \frac{A_{sep}}{A_{app}} \right)}{2H_{bed} + D_{app}} \right] \quad (152)$$

These dependencies can be proved very easily by experiments [45], whereby the fictive particle velocity  $\bar{v}_P$  can be determined (see Fig. 37).

Under steady-state conditions and with ideal particle mixing results for the unsteady case with  $\dot{n}_P$  as particle flow

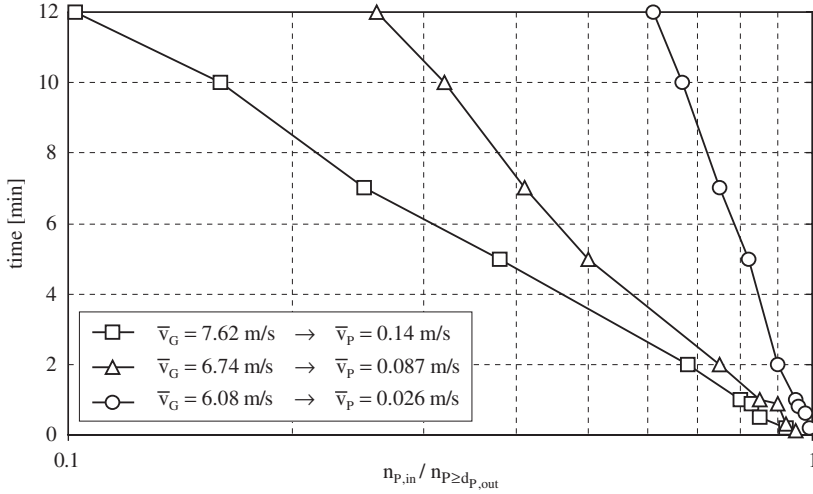
$$\frac{d \left( \frac{n_{P,in}}{n_{P \geq d_{P,out}}} \right)}{dt} = - \frac{n_{P,in}}{n_{P \geq d_{P,out}}} \frac{\dot{n}_P}{n_{P \geq d_{P,out}}} \quad (153)$$

This differential equation can be solved with the initial condition

$$t = 0: \quad \frac{n_{P,in}}{n_{P \geq d_{P,out}}} = 1 \quad (154)$$

by integration

$$\int_1^{\frac{n_{P,in}}{n_{P \geq d_{P,out}}}} \frac{d \left( \frac{n_{P,in}}{n_{P \geq d_{P,out}}} \right)}{\frac{n_{P,in}}{n_{P \geq d_{P,out}}}} = - \int_0^t \frac{\dot{n}_P}{n_{P \geq d_{P,out}}} \quad (155)$$



**Fig. 37.** Experimental results of Jännert [46] for the fictive particle velocity at a fluidized-bed plant with  $D_{app} = 0.4$  m and  $D_{sep} = 0.07$  m.

and solution of the integral

$$\frac{n_{P,in}}{n_{P \geq d_{P,out}}} = \exp\left(-\frac{\dot{n}_P t}{n_{P \geq d_{P,out}}}\right) \quad (156)$$

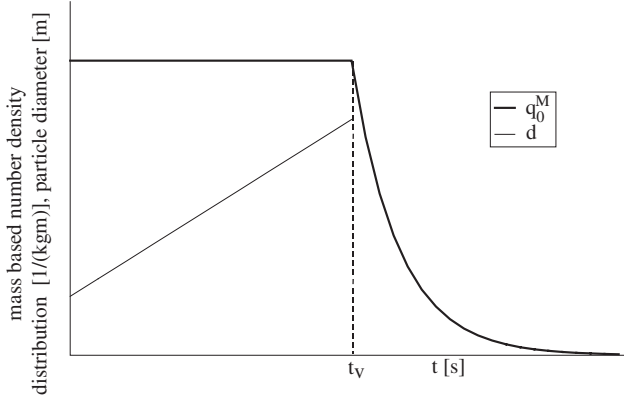
With equations (152) and (156) the number of particles in the diameter range  $d_P \geq d_{P,out}$  can be written as

$$n_{P \geq d_{P,out}} = -\frac{\dot{n}_P (2H_{bed} + D_{app})}{\bar{v}_P \ln\left(1 - \frac{A_{sep}}{A_{app}}\right)} \quad (157)$$

By feeding of spherical and monodisperse nuclei of same density into the fluidized bed follows with equation (81)

$$n_{P \geq d_{P,out}} = -\frac{6\dot{M}_P (2H_{bed} + D_{app})}{\pi d_{P,0}^3 \rho_S \bar{v}_P \ln\left(1 - \frac{A_{sep}}{A_{app}}\right)} \quad (158)$$

where  $\dot{M}_P$  is the feed particle flow,  $d_{P,0}$  is the diameter of the monodisperse particles and  $\rho_S$  is the particle density. The mass-based density distribution of the particles by using the apparatus configuration of Fig. 35 is shown in Fig. 38, whereby  $q_0^M$  characterizes the number of particles at a certain diameter related to the mass of 1 kg particles/m.



**Fig. 38.** Mass-based number density distribution and particle diameter as function of time.

At time  $t_V$  all solid particles achieves the diameter  $d_{P,out}$  and begin to fall out off the fluidized bed. For a better mathematical description the time  $\Theta$  is introduced

$$\Theta = t - t_V \quad (159)$$

$\Theta$  corresponds to the time  $t$  in equation (152) and to the time  $t$ , which is past since the entry of a nucleus with the diameter  $d_{P,0}$  into the fluidized bed. The function  $q_0^M(\Theta)$  can be calculated with

$$q_0^M(\Theta) = \bar{q}_0^M \exp\left(-\frac{\dot{n}_P \Theta}{n_{P \geq d_{P,out}}}\right) \quad (160)$$

with  $\bar{q}_0^M$  as mean mass-based number density distribution of the particles per kg and meter which is constant in the diameter range  $d_{P,out} \geq d_P \geq d_{P,0}$ , because the absolute particle number is constant. Nevertheless, the particles grow linearly from the diameter  $d_{P,0}$  up to the diameter  $d_{P,out}$ . Taking into consideration equation (157), we obtain:

$$q_0^M(\Theta) = \bar{q}_0^M \exp\left[-\frac{\Theta \bar{v}_P \ln\left(1 - \frac{A_{sep}}{A_{app}}\right)}{2H_{bed} + D_{app}}\right] \quad (161)$$

With the assumption of linear particle growth, we get:

$$\begin{aligned} d_P = d_{P,0} &\Rightarrow \Theta = -t_V \quad \text{and} \\ d_P = d_{P,out} &\Rightarrow \Theta = 0 \quad \text{and thus} \end{aligned}$$

$$\Theta = \frac{d_P - d_{P,out}}{d_{P,out} - d_{P,0}} t_V \quad (\text{valid for } d_P \geq d_{P,out}) \quad (162)$$

Now the density distribution as function of the diameter can be written as

$$q_0^M(d_P) = \frac{\bar{q}_0^M}{\exp(K_W d_{P,out})} \exp(K_W d_P) \quad (163)$$

This function is only valid for the range  $d_P \geq d_{P,out}$ , whereas  $K_W$  summarizes some quantities:

$$K_W = \frac{t_V \bar{v}_P \ln\left(1 - \frac{A_{sep}}{A_{app}}\right)}{(d_{P,out} - d_{P,0})(2H_{bed} + D_{app})} \quad (164)$$

The quantities  $\bar{q}_0^M$  and  $t_V$  are still unknown. With the assumptions the density distribution  $\bar{q}_0^M$  in the diameter range  $d_{P,0} - d_{P,out}$  and the total-residence time of a nuclei  $t_V$  is calculable.

If the number of particles in the fluidized bed in the diameter range  $d_{P,0} - d_{P,out}$  is much larger than the number of particles with a bigger diameter than  $d_{P,out}$ , the following equation can be written

$$n_{P,d_{P,0} \dots d_{P,out}} \gg n_{P,d_{P,out}} \quad (165)$$

Thus, with the total mass of the fluidized bed  $M_P^{bed}$  results

$$\bar{q}_0^M = \frac{n_{P,d_{P,0} \dots d_{P,out}}}{M_P^{bed} (d_{P,0} - d_{P,out})} \quad (166)$$

with

$$M_P^{bed} = \bar{V}_P \rho_S n_{P,d_{P,0} \dots d_{P,out}} \quad (167)$$

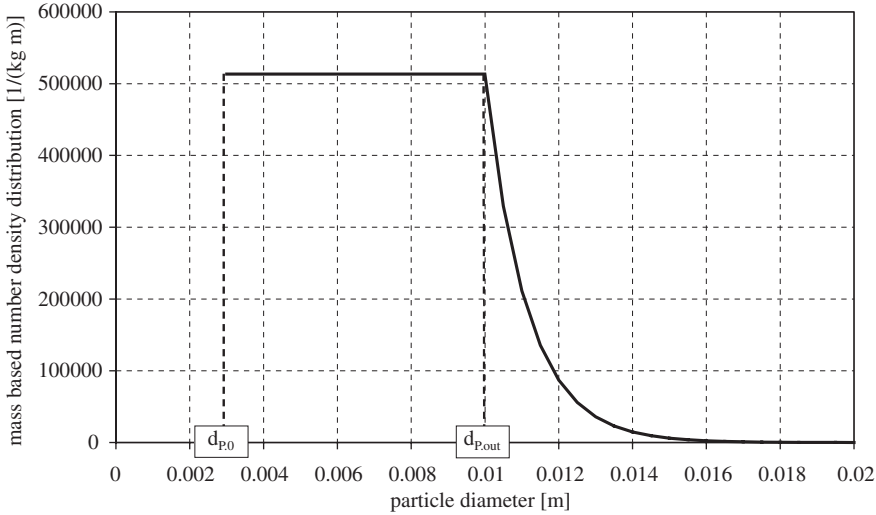
The mean particle volume  $\bar{V}_P$  can be calculated by using the assumption  $n_{P,d_{P,0} \dots d_{P,out}} \gg n_{P,d_{P,out}}$  and equation (79). Now,  $\bar{q}_0^M$  in the diameter range  $d_P \geq d_{P,out}$  can be calculated with

$$\bar{q}_0^M = \frac{24}{\pi (d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4) \rho_S} \quad (168)$$

by using the residence time of a nucleus in the fluidized bed according to equation (88)

$$q_0^M(d_P) = \frac{24 \exp(K_W d_P)}{\pi \rho_S (d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4) \exp(K_W d_{P,out})} \quad (169)$$

$$q_0^M(d_P) = \frac{24 \exp \left[ - \frac{4M_P^{bed} (d_{P,out} - d_{P,0})(d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3)}{\dot{M}_L (1-x)(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4)(2H_{bed} + D_{app})} \bar{v}_P \ln \left( 1 - \frac{A_{sep}}{A_{app}} \right) d_{P,out} \right]}{\pi \rho_S (d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4)} \cdot \exp \left[ \frac{4M_P^{bed} (d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3)}{\dot{M}_L (1-x)(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4)(2H_{bed} + D_{app})} \bar{v}_P \ln \left( 1 - \frac{A_{sep}}{A_{app}} \right) d_P \right] \quad (170)$$



**Fig. 39.** Mass-based number density distribution of the particles in the fluidized bed as function of the diameter for an example ( $H_{\text{bed}} = 0.8 \text{ m}$ ,  $D_{\text{app}} = 0.8 \text{ m}$ ,  $D_{\text{sep}} = 0.08 \text{ m}$ ,  $\bar{v}_P = 0.05 \text{ m/s}$ ,  $d_{P,0} = 3 \text{ mm}$ ,  $d_{P,\text{out}} = 10 \text{ mm}$ ,  $\dot{M}_L = 50 \text{ kg/h}$ ,  $x = 80 \text{ mass\%}$ ).

This is the mass-based density distribution of the number of particles in the diameter range  $d_{P,\text{out}} \leq d_P < \infty$ , which is illustrated in Fig. 39 for an example.

Figure 40 shows the influence of the diameter of the classifying tube on the number density distribution of the fluidized bed particles.

Now, with the number density distribution the number of particles in the fluidized bed and the cumulative density distribution  $D$  can be calculated for both diameter ranges

1. Range:  $d_{P,0} \leq d_P \leq d_{P,\text{out}}$

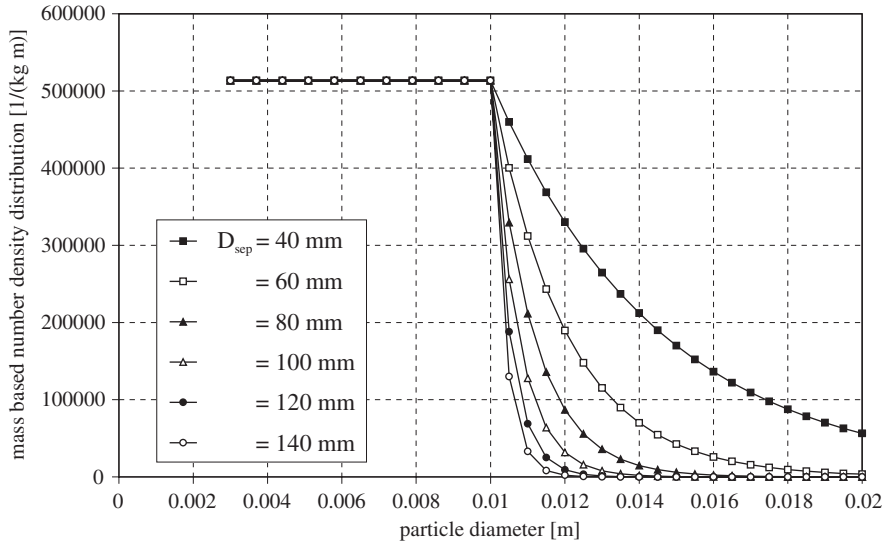
$$n_{P,d_{P,0} \dots d_{P,\text{out}}} = \int_{d_{P,0}}^{d_P} \bar{q}_0^M dd_P = \bar{q}_0^M (d_P - d_{P,0}) \quad (171)$$

$$D = \frac{\bar{q}_0^M (d_P - d_{P,0})}{\int_{d_{P,0}}^{d_{P,\text{out}}} \bar{q}_0^M dd_P + \int_{d_{P,\text{out}}}^{\infty} \frac{\bar{q}_0^M}{\exp(K_W d_{P,\text{out}})} \exp(K_W d_P) dd_P} \times 100 \quad (\%) \quad (172)$$

2. Range:  $d_{P,\text{out}} \leq d_P \leq \infty$

$$\begin{aligned} n_{P \geq d_{P,\text{out}}} &= \int_{d_{P,\text{out}}}^{\infty} \frac{\bar{q}_0^M}{\exp(K_W d_{P,\text{out}})} \exp(K_W d_P) dd_P \\ &= \frac{\bar{q}_0^M}{K_W \exp(K_W d_{P,\text{out}})} [\exp(K_W d_P) - \exp(K_W d_{P,\text{out}})] \end{aligned} \quad (173)$$





**Fig. 40.** Influence of the diameter of the classifying tube on the mass-based number density distribution of the particles in the fluidized bed for an example ( $H_{bed} = 0.8$  m,  $D_{app} = 0.8$  m,  $\bar{v}_P = 0.05$  m/s,  $M_P^{bed} = 30$  kg,  $d_{P,0} = 3$  mm,  $d_{P,out} = 10$  mm,  $M_L = 50$  kg/h,  $x = 80$  mass%,  $\rho_S = 1500$  kg/m<sup>3</sup>).

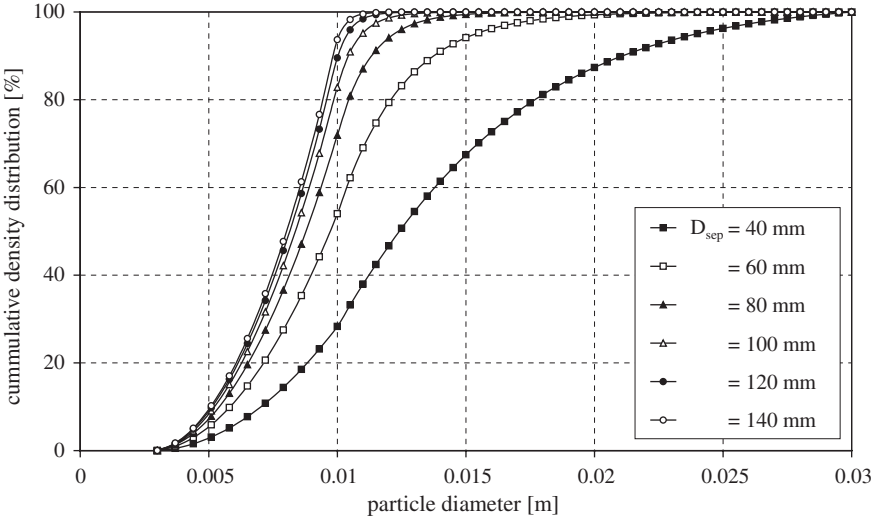
$$\begin{aligned}
 D &= \frac{\frac{\bar{q}_0^M}{K_W \exp(K_W d_{P,out})} [\exp(K_W d_P) - \exp(K_W d_{P,out})]}{\int_{d_{P,0}}^{d_{P,out}} \bar{q}_0^M dd_P + \int_{d_{P,out}}^{\infty} \frac{\bar{q}_0^M}{\exp(K_W d_{P,out})} \exp(K_W d_P) dd_P} \times 100 \quad (\%) \\
 &= \frac{\frac{\bar{q}_0^M}{K_W \exp(K_W d_{P,out})} [\exp(K_W d_P) - \exp(K_W d_{P,out})]}{\bar{q}_0^M (d_P - d_{P,in}) - \frac{\bar{q}_0^M}{K_W}} \times 100 \quad (\%) \quad (174)
 \end{aligned}$$

The resulting cumulative density distributions of the example in Fig. 40 are plotted in Fig. 41. It is recognizable that the apparatus geometry has an important influence on the density distribution during granulation.

Analogous, the density distributions for surface area, volume and mass can be written:

1. Range:  $d_{P,0} \leq d_P \leq d_{P,out}$

$$\begin{aligned}
 q_0^s(d_P) &\neq f(d_P) = \bar{q}_0^M \\
 q_2^M(d_P) &= \bar{q}_0^M \pi d_P^2 \\
 q_{3,V}^M(d_P) &= \bar{q}_0^M \frac{\pi}{6} d_P^3 \\
 q_3^M(d_P) &= \bar{q}_0^M \frac{\pi}{6} d_P^3 \rho_S
 \end{aligned}$$



**Fig. 41.** Influence of the diameter of the discharge tube on the cumulative mass-based number density distribution ( $H_{\text{bed}} = 0.8 \text{ m}$ ,  $D_{\text{app}} = 0.8 \text{ m}$ ,  $\bar{v}_P = 0.05 \text{ m/s}$ ,  $M_P^{\text{bed}} = 30 \text{ kg}$ ,  $d_{P,0} = 3 \text{ mm}$ ,  $d_{P,\text{out}} = 10 \text{ mm}$ ,  $\dot{M}_L = 50 \text{ kg/h}$ ,  $x = 80 \text{ mass\%}$ ,  $\rho_S = 1500 \text{ kg/m}^3$ ).

2. Range:  $d_{P,\text{out}} \leq d_P \leq \infty$

$$q_0^M(d_P) = \text{equation (169)}$$

$$q_2^M(d_P) = q_0^M(d_P) d_P^2$$

$$q_{3,V}^M(d_P) = q_0^M(d_P) \frac{\pi}{6} d_P^3$$

$$q_3^M(d_P) = q_0^M(d_P) \frac{\pi}{6} d_P^3 \rho_S$$

The above-mentioned equations are valid for the condition

$$n_{P,d_{P,0} \dots d_{P,\text{out}}} = M_P^{\text{bed}} \int_{d_{P,0}}^{d_{P,\text{out}}} \bar{q}_0^M dd_P \gg M_{P \geq d_{P,\text{out}}} \int_{d_{P,\text{out}}}^{\infty} q_0^M(d_P) dd_P = n_{P \geq d_{P,\text{out}}} \quad (175)$$

The total number of all particles per kg in the diameter range from  $d_{P,\text{out}}$  to  $\infty$  is

$$n_{P \geq d_{P,\text{out}}}^* = \int_{d_{P,\text{out}}}^{\infty} q_0^M(d_P) dd_P \quad (176)$$

Taking into account equation (163), we get

$$n_{P \geq d_{P,\text{out}}}^* = \frac{\bar{q}_0^M}{\exp(K_W d_{P,\text{out}})} \int_{d_{P,\text{out}}}^{\infty} \exp(K_W d_P) dd_P \quad (177)$$

and the solution of the integral delivers

$$n_{P \geq d_{P,out}}^* = -\frac{\bar{q}_0^M}{K_W} = -\bar{q}_0^M \frac{\dot{M}_L(1-x)(d_{P,out}^4 - d_{P,0}^4)(2H_{bed} + D_{app})}{4M_P^{bed}(d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3)\bar{v}_P \ln\left(1 - \frac{A_{sep}}{A_{app}}\right)} \quad (178)$$

For the total mass of all particles in the diameter range  $d_{P,out}$  to  $\infty$ , we obtain with equation (158), equations (168) and (178).

$$M_{P \geq d_{P,out}} = \frac{n_{P \geq d_{P,out}}}{n_{P \geq d_{P,out}}^*} = -\frac{\dot{M}_P(d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3)}{d_{P,0}^3 \dot{M}_L(1-x)} M_P^{bed} \quad (179)$$

and with

$$M_{P,d_{P,0} \dots \infty} = M_P^{bed} + M_{P \geq d_{P,out}} \quad (180)$$

$$M_{P \geq d_{P,out}} = \frac{M_{P,d_{P,0} \dots \infty}}{\left(1 + \frac{d_{P,0}^3 \dot{M}_L(1-x)}{M_P(d_{P,out}^3 - d_{P,0}^3)}\right)} \quad (181)$$

These assumptions yields the total number of all particles for both ranges  $d_{P,in} < d_P < d_{P,out}$  and  $d_{P,out} < d_P < \infty$

$$n_{P,d_{P,0} \dots d_{P,out}} = (M_{P,d_{P,0} \dots \infty} - M_{P \geq d_{P,out}}) \int_{d_{P,0}}^{d_{P,out}} \bar{q}_0^M dd_P \quad (182)$$

and

$$n_{P \geq d_{P,out}} = M_{P \geq d_{P,out}} \int_{d_{P,out}}^{\infty} \bar{q}_0^M(d_P) dd_P \quad (183)$$

Analogous, the total surface area, volume and the mass of the particles in the ranges can be determined.

### 3.4. Continuous fluidized bed granulation with non-classifying particle discharge

Basis for the calculation is the one-dimensional population balance for the continuous granulation

$$\frac{\partial q_{0,bed}^* \sum n_P}{\partial t} + \frac{\partial G q_{0,bed}^* \sum n_P}{\partial d_P} = q_{0,in}^* \dot{n}_{P,in} - q_{0,out}^* \dot{n}_{P,out} \quad (184)$$

where  $q_{0,bed}^* \sum n_P$  describes the number density distribution of the particles in the fluidized bed related to the particle number,  $\dot{n}_{P,in}$  respectively  $\dot{n}_{P,out}$  include all

fluxes of the particles entering or leaving the granulator. The growth rate  $G$  is assumed as equal for all particles and independent from the diameter, which means that a big particle gets more solid material per unit time than a smaller one (see equation), whereby the total surface area of all particles results from equation (71) with

$$\sum A_P = \sum n_P \pi \int q_{0,\text{bed}}^* d_P^2 dd_P \quad (185)$$

The assumption of constant bed mass leads to the fact that the sum of the feed and discharged mass flows is equal. This means, analogous to equation (80) that the discharged mass flow  $\dot{M}_{P,\text{out}}$  is equal to the sum of injected mass flow  $\dot{M}_S$  and feed nuclei mass flow  $\dot{M}_P$ . Taking into consideration a non-classifying discharge of particles, the discharged particle flow  $\dot{n}_{P,\text{out}}$  results from its dependency from the particle density distribution and the bed mass

$$\dot{n}_{P,\text{out}} = \frac{\dot{M}_S + \dot{M}_P}{M_P^{\text{bed}}} q_{0,\text{bed}}^* \sum n_P \quad (186)$$

Hence, from the population balance equation (184) follows under neglect of the time derivation

$$G \frac{\partial q_{0,\text{bed}}^* \sum n_P}{\partial d_P} = \dot{n}_{P,\text{in}} - \frac{\dot{M}_S + \dot{M}_P}{M_P^{\text{bed}}} q_{0,\text{bed}}^* \sum n_P \quad (187)$$

By integration over an interval  $[d_{P,i}; d_{P,i+1}]$  of the particle size, the number density distribution  $q_{0,\text{bed}}^* \sum n_P$  can be substituted by the particle number  $n_P$  in the accordant interval

$$G \frac{\partial n_P}{\partial d_P} = \dot{n}_{P,\text{in}} - \frac{\dot{M}_S + \dot{M}_P}{M_P^{\text{bed}}} n_P \quad (188)$$

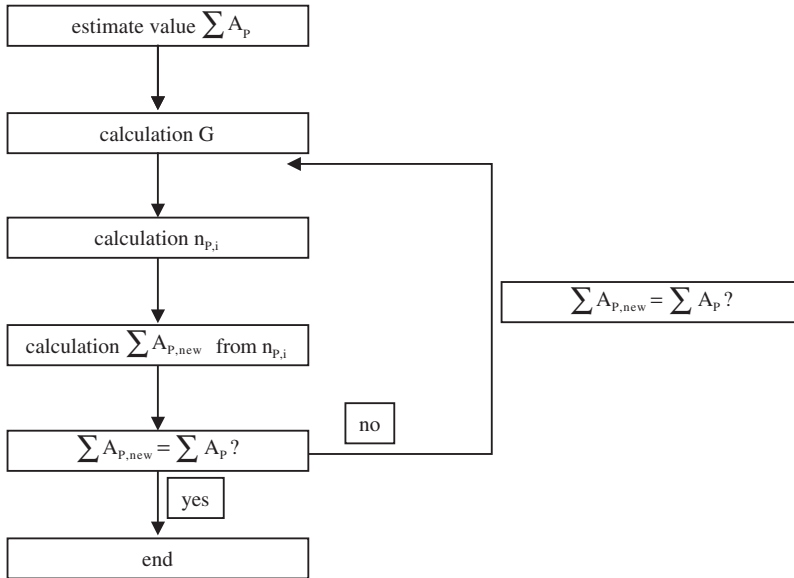
To determine the steady-state particle size distribution, equation (188) must be solved. A possibility is the transfer of the partial differential equation by using the method of differences into a system of coupled ordinary differential equations

$$G \frac{n_{P,i} - n_{P,i-1}}{\Delta d_P} = \dot{n}_{P,\text{in},i} - \frac{\dot{M}_S + \dot{M}_P}{M_P^{\text{bed}}} n_{P,i} \quad (189)$$

By transformation, we get the particle number in class  $i$

$$n_{P,i} = \frac{\frac{G}{\Delta d_P} n_{P,i-1} + \dot{n}_{P,\text{in},i}}{\frac{G}{\Delta d_P} + \frac{\dot{M}_S + \dot{M}_P}{M_P^{\text{bed}}}} \quad (190)$$

The calculation of the particle number in a certain class occurs gradual starting with  $i = 1$  to  $l$ . An explicit calculation of these expressions is not possible, because the surface-proportional growth rate  $G$  depends directly on the particle surface area. Nevertheless, equation (190) can be solved by a simple iteration (Fig. 42).



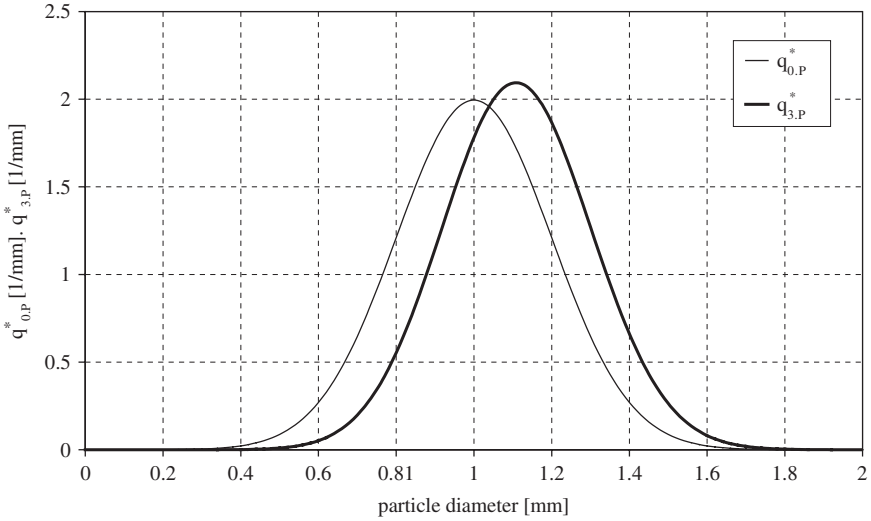
**Fig. 42.** Computational sequence diagram of the continuous fluidized bed granulation with non-classifying particle discharge.

A selected calculation is shown in Fig. 44. A Gaussian normal distribution with a mean diameter  $d_{\text{mean}} = 1 \text{ mm}$  and standard deviation  $\sigma = 0.2 \text{ mm}$  has been applied for the number density distribution of the nuclei. The size distributions of the nuclei are illustrated in Fig. 43. The resulting normalized number and mass density distributions of the bed material can be found in Fig. 44. By increasing the mass flow on the nuclei from 0.5 to 2 kg/h, Fig. 45 results. It is recognizable that the increase of the fraction  $(\dot{M}_S + \dot{M}_P)/M_P^{\text{bed}}$  leads to narrower particle size distributions. These ratio is equivalent to the mean residence time  $t_V$  of the particles. For the limiting case  $t_V \rightarrow 0$ , the particle diameter is constant. This means that the particle size distribution at the outlet of the system (product) is identical with the nuclei size distribution.

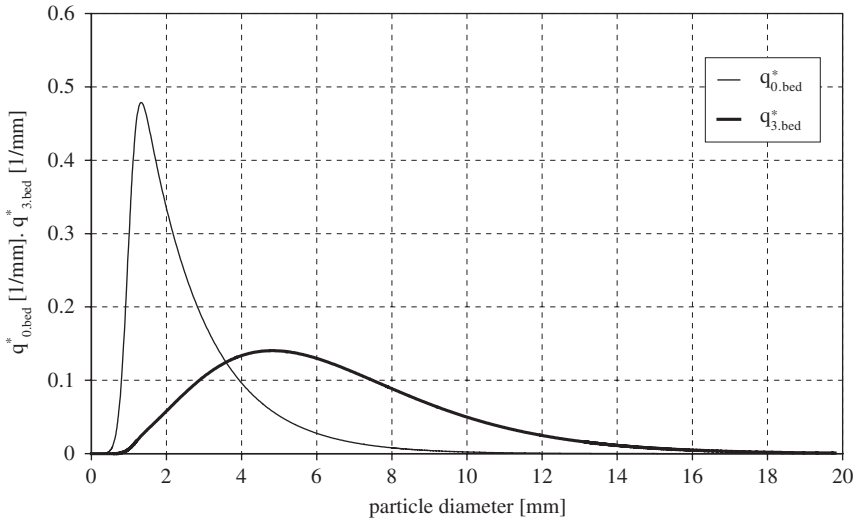
**3.5. Simplified modelling of the unsteady fluidized bed granulation**

An advantage of the fluidized bed spray granulation with a classifying discharge tube is the continuous processing with high product throughput and the possibility of process automation. Nevertheless, the unsteady behaviour is of interest for special cases, e.g., for the

- 1 coating of particles or production of spherical granules by single-stage or multi-stage batch processes,



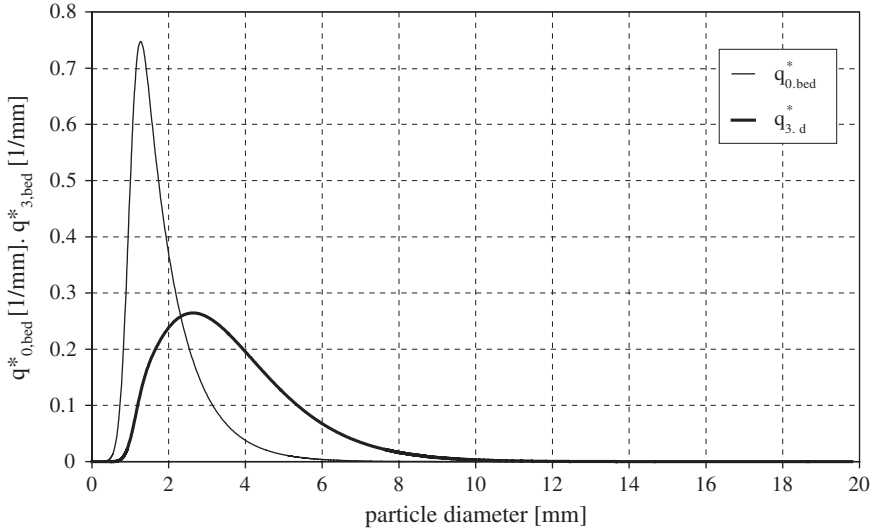
**Fig. 43.** Particle size distributions of the nuclei for the example calculation ( $\dot{M}_S = 20 \text{ kg/h}$ ,  $\dot{M}_P = 0.5 \text{ kg/h}$ ,  $M_P^{\text{bed}} = 30 \text{ kg}$ ,  $\rho_S = 1500 \text{ kg/m}^3$ ).



**Fig. 44.** Particle size distributions of the particles in the fluidized bed for the example calculation ( $\dot{M}_S = 20 \text{ kg/h}$ ,  $\dot{M}_P = 0.5 \text{ kg/h}$ ,  $M_P^{\text{bed}} = 30 \text{ kg}$ ,  $\rho_S = 1500 \text{ kg/m}^3$ ).

2 start-up phase during granulation of a fluidized bed consisting of particles of different material as the feed seeds or internal monodisperse nuclei with small particle diameters, and

3 transition period between cycle changes during granulation at continuous processing.



**Fig. 45.** Particle size distributions of the particles in the fluidized bed for the example calculation with a quadruple nuclei mass flow ( $\dot{M}_S = 20$  kg/h,  $\dot{M}_P = 2$  kg/h,  $M_P^{bed} = 30$  kg,  $\rho_S = 1500$  kg/m<sup>3</sup>).

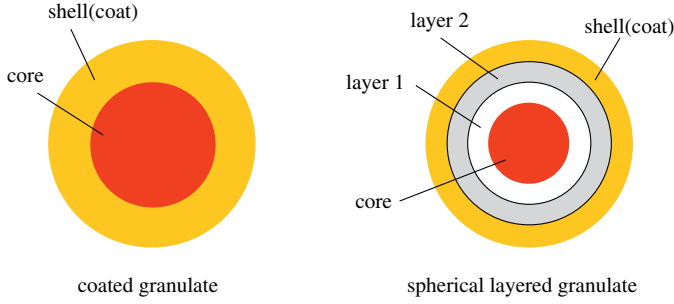
In the following section, some modelling aspects based on investigations of Sachse as well as Mörl *et al.* [45,47–49] will be explained regarding these 3 cases.

**3.5.1. Batch process with increased bed mass**

The batch process with increased bed mass for the coating of particles is very important for example for the production of pharmaceutical granules with retarded release of active ingredients by using different coated layers of spherical form and an outer shell (Fig. 46) or of fertilizers with a long-term effect due to this alternating layering or for pelleted vegetable seeds. Figure 47 shows photos of coated landfill leachate granules of the University of Magdeburg with a cohesive shell of the coated layer.

Figure 48 presents a schematic of the discontinuous coating process of particles. For the modelling the following assumptions are introduced:

1. The total number of all particles in the fluidized bed is constant.
2. All granules are spheres.
3. All granules have the same diameter, i.e., the granules are monodisperse.
4. There is no internal nuclei formation by attrition, overspray or breakage and no elutriation of particles as well as no agglomeration of particles.



**Fig. 46.** Structure of a coated, respectively, spherical-layered granulate.



**Fig. 47.** Photos of coated landfill leachate granules.

5. The fluidized bed is ideal mixed. Thus, all particles are uniformly wetted with the liquid.
6. The amount and the concentration of the injected liquid is constant; and
7. The solid densities are constant.

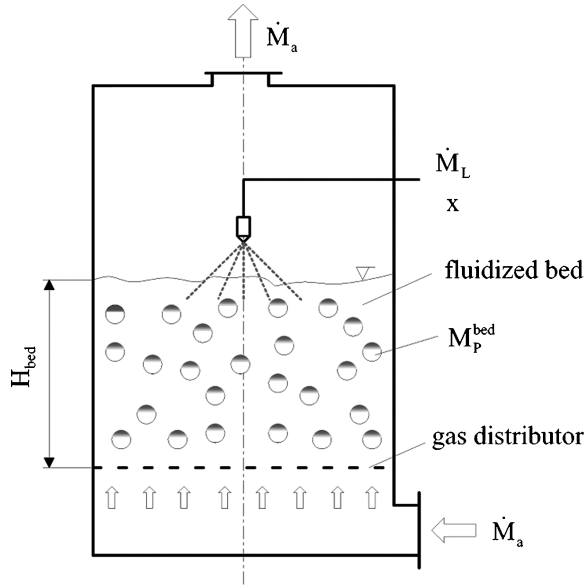
With the assumptions 1–6 follows for the time-dependent increase of the mass of a particle

$$dM_P = \frac{\dot{M}_L(1-x)}{\sum n_P} dt = \rho_{coat} dV_P \tag{191}$$

where  $M_P = M_{P,0}$  is the mass of a particle and  $d_P = d_{P,0}$  is the particle diameter at time  $t = 0$

$$\int_{M_P=M_{P,0}}^{M_P=M_P} dM_P = \frac{\dot{M}_L(1-x)}{\sum n_P} \int_{t=0}^{t=t} dt \tag{192}$$





**Fig. 48.** Schematic of the discontinuous fluidized bed granulation with constant number of particles.

After integration the linear time-dependent solid mass growth can be written

$$M_P(t) = M_{P,0} + \frac{\dot{M}_L(1-x)}{\sum n_P} t \tag{193}$$

In general, the total mass of all particles in the fluidized bed  $M_{P,0}^{bed}$  is known. So, we get with

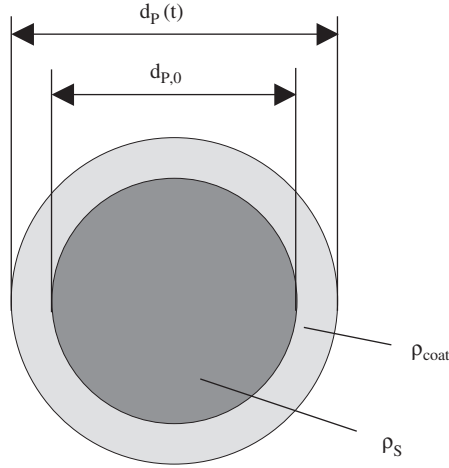
$$\sum n_P = \frac{M_{P,0}^{bed}}{M_{P,0}} = \frac{M_{P,0}^{bed}}{\frac{\pi}{6} d_{P,0}^3 \rho_{P,0}} = \frac{M_{P,0}^{bed}}{\frac{\pi}{6} d_{P,0}^3 \rho_{core}} = \frac{M_{P,0}^{bed}}{\frac{\pi}{6} d_{P,0}^3 \rho_S} \tag{194}$$

the functional dependency of the particle mass from the time

$$M_P(t) = \frac{\pi}{6} d_{P,0}^3 \rho_S \left[ 1 + \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_{P,0}^{bed}} t \right] \tag{195}$$

With the spherical geometry according to Fig. 49 follows

$$M_P(t) = \frac{\pi}{6} d_{P,0}^3 \rho_S + \frac{\pi}{6} (d_P^3 - d_{P,0}^3) \rho_{coat} \tag{196}$$



**Fig. 49.** Structure of a granule.

By introducing the particles mass

$$\frac{M_P(t)}{M_{P,0}} = M_P^*(t) \quad (197)$$

and a dimensionless time

$$\left[ \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_{P,0}^{bed}} \right] t = \tau \quad (198)$$

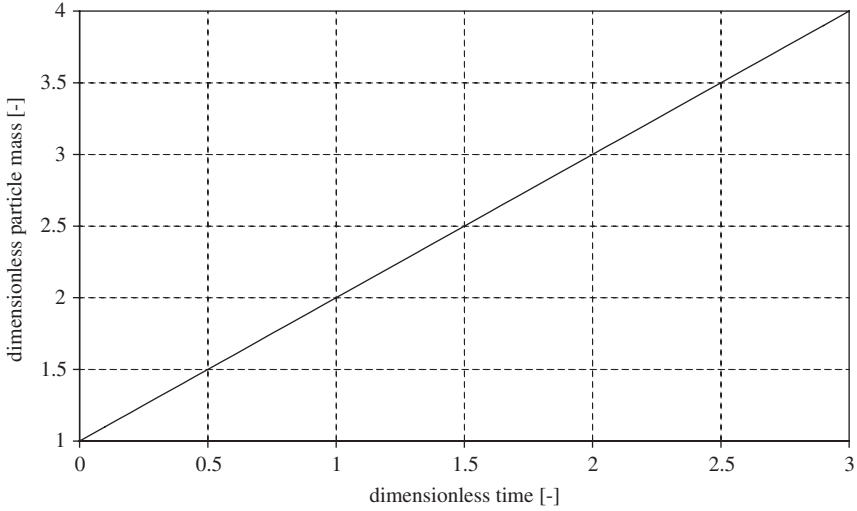
follows with equation (193) the dimensionless equation for the growth of the particle mass

$$M_P^*(\tau) = 1 + \tau \quad (199)$$

The dependency of the dimensionless particle mass from the dimensionless time is drawn in Fig. 50. A bed mass of  $M_P = 3 \times M_{P,0}$  at the dimensionless time of  $\tau = 3$  is in a non-realistic order of magnitude. Normally, fluidized beds for coating operates in the range of  $M_P = (0.1 \dots 2) \times M_{P,0}$ . Nevertheless, the diagram illustrates the sensitivity of the model. The dependency of the granulation from the pneumatic conditions and the limits of the discontinuous process are explained in Section 3.6.1, respectively.

If equation (196) is inserted into equation (195) and if we consider that the core and the shell of the particle have a different solid density, we get

$$\left( \frac{d_P}{d_{P,0}} \right)^3 = \left[ 1 + \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_{P,0}^{bed}} \frac{\rho_S}{\rho_{coat}} t \right] \quad (200)$$



**Fig. 50.** Dependency of the dimensionless particle mass from the dimensionless time during batch coating according to equation (199).

Thus, we receive the dependency of the particle diameter from the time

$$d_P(t) = d_{P,0} \left[ 1 + \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_{P,0}^{bed}} \frac{\rho_S}{\rho_{coat}} t \right]^{1/3} \tag{201}$$

A dimensionless particle diameter can be written as

$$\left( \frac{d_P}{d_{P,0}} \right) = d_P^* \tag{202}$$

Hence, the dependency of the dimensionless particle diameter from the dimensionless time during the unsteady coating of particles with the ratio of the density of the core to the density of the shell

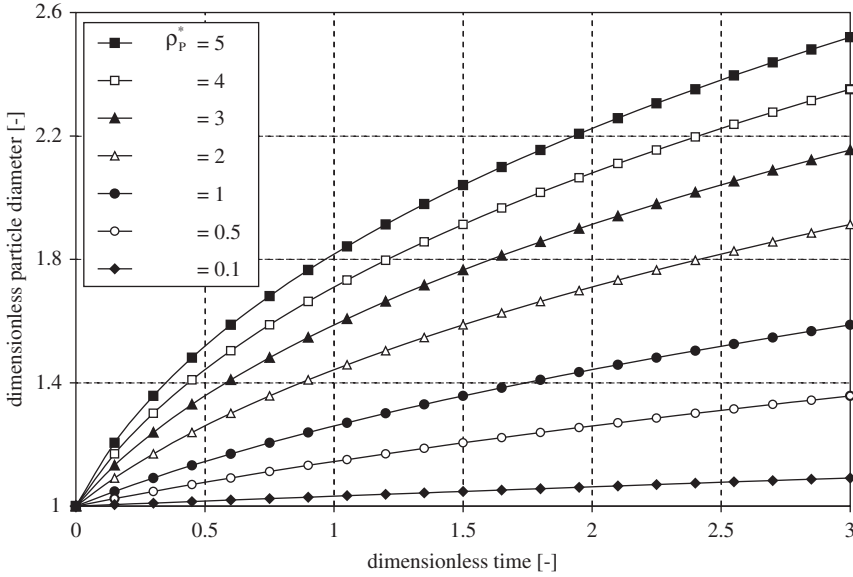
$$\frac{\rho_S}{\rho_{coat}} = \rho_P^* \tag{203}$$

as dimensionless parameter occurs as follows:

$$d_P^*(\tau) = (1 + \rho_P^* \tau)^{1/3} \tag{204}$$

Figure 51 shows these dependency considering a constant number of particles and a complete evaporation of the total mass of the injected liquid.

For the calculation of the heat and mass transfer in the fluidized bed the total surface area of all particles in the bed is required (see Section 4.1). Assuming a constant particle number  $\Sigma n_p$ , the change of the total surface area of all particles



**Fig. 51.** Dependency of the dimensionless particle diameter from the dimensionless time during batch coating according to equation (204) by variation of the dimensionless particle density according to equation (203).

in the bed during the particle growth reads as follows:

$$\sum A_P(t) = \sum n_P A_P(t) = \sum n_P \pi d_P^2(t) \quad (205)$$

Inserting the derivations for  $\sum n_P$  and  $d_P(t)$  into the equations above, we can rewrite the time-dependency of these total surface areas

$$\sum A_P(t) = \frac{6M_{P,0}^{\text{bed}}}{d_{P,0}\rho_S} \left[ 1 + \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_{P,0}^{\text{bed}}} \frac{\rho_S}{\rho_{\text{coat}}} t \right]^{2/3} \quad (206)$$

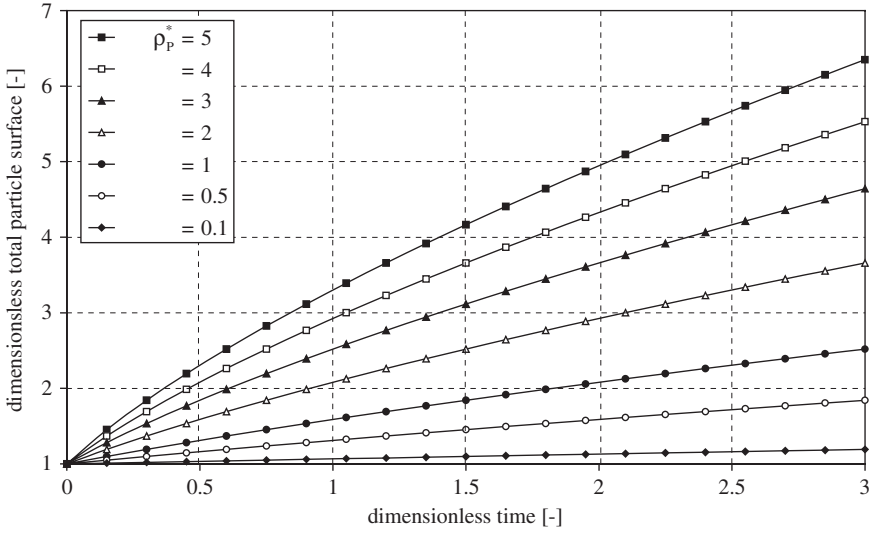
By using a specific surface area which is based on the surface area at time  $t = 0$  and the dimensionless time, we obtain

$$\sum A_P^*(\tau) = (1 + \rho_P^* \tau)^{2/3} \quad (207)$$

Figure 52 shows the trajectories of this function with the dimensionless density ratio  $\rho_S/\rho_{\text{coat}}$  as parameter.

The thickness of the shell respectively of the coated layer is

$$S_{\text{coat}} = \frac{d_P - d_{P,0}}{2} \quad (208)$$



**Fig. 52.** Dependency of the dimensionless total particle surface area from the dimensionless time during batch coating according to equation (207) by variation of the dimensionless particle density according to equation (203).

We can rewrite equation (208) as

$$d_p = 2s_{coat} + d_{p,0} \tag{209}$$

and insert these equation into equation (201) to get the time-dependent layer thickness

$$s_{coat}(t) = \frac{d_{p,0}}{2} \left[ \left( 1 + \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_{P,0}^{bed}} \frac{\rho_S}{\rho_{coat}} t \right)^{1/3} - 1 \right] \tag{210}$$

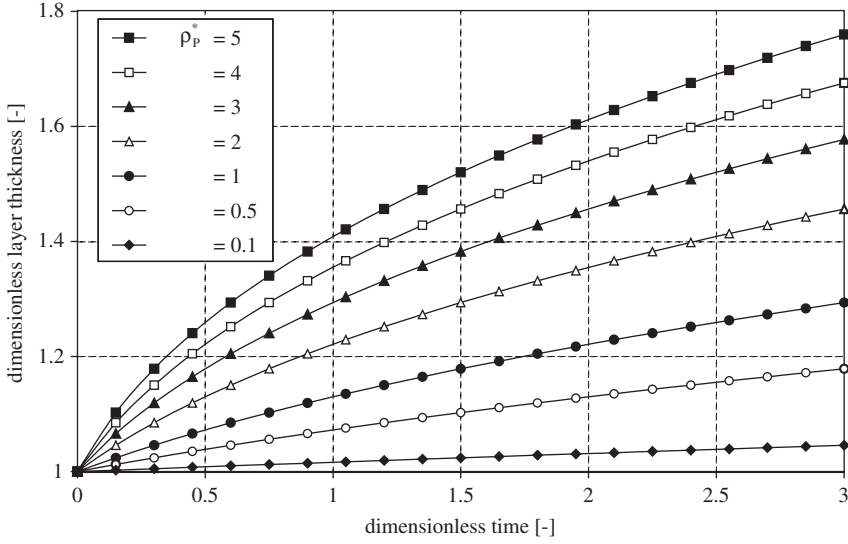
Thus, a time-dependent dimensionless layer thickness, which is based on the initial diameter is calculable

$$s_{coat}^*(\tau) = \frac{s_{coat}}{d_{p,0}} = \frac{1}{2} \left[ (1 + \rho_P^* \tau)^{1/3} - 1 \right] \tag{211}$$

Analogous to Fig. 51, this dependency is drawn in Fig. 53.

Contrarily equation (210) can be used to determine the time which is necessary to reach a certain layer thickness  $s_{coat}$

$$t_{coat}(s_{coat}) = \left[ \left( \frac{2s_{coat} + d_{p,0}}{d_{p,0}} \right)^3 - 1 \right] \frac{M_{P,0}^{bed}}{\dot{M}_L(1-x)} \frac{\rho_{coat}}{\rho_S} \tag{212}$$



**Fig. 53.** Dependency of the dimensionless layer thickness from the dimensionless time during batch coating according to equation (211) by variation of the dimensionless particle density according to equation (203).

The mean particle density during coating reads as follows:

$$\bar{\rho}_P = \frac{M_P}{V_P} \quad (213)$$

With equation (196) and  $V_P = (\pi/6)d_P^3$ , we receive a mean particle density

$$\bar{\rho}_P = \left(\frac{d_{P,0}}{d_P}\right)^3 \rho_S + \left[1 - \left(\frac{d_{P,0}}{d_P}\right)^3\right] \rho_{coat} \quad (214)$$

whereby by considering of equation (202) stands

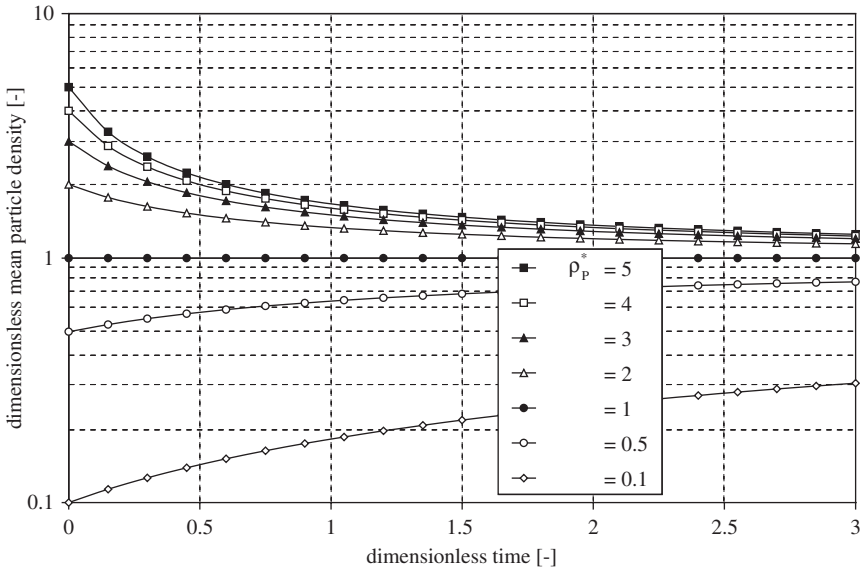
$$\bar{\rho}_P = (d_P^*)^{-3} \rho_S + \left[1 - (d_P^*)^{-3}\right] \rho_{coat} \quad (215)$$

and in dimensionless form

$$\bar{\rho}_P^* = \frac{\bar{\rho}_P}{\rho_{coat}} = (d_P^*)^{-3} \frac{\rho_S}{\rho_{coat}} + \left[1 - (d_P^*)^{-3}\right] = 1 + (d_P^*)^{-3} \left[\frac{\rho_S}{\rho_{coat}} - 1\right] \quad (216)$$

Finally, we obtain with equation (203)

$$\bar{\rho}_P^* = 1 + \frac{\rho_P^* - 1}{(d_P^*)^3} \quad (217)$$



**Fig. 54.** Dependency of the dimensionless mean particle density from the dimensionless time during batch coating according to equation (218) by variation of the dimensionless particle density according to equation (203).

and the inserting of equation (204) yields a time-dependent dimensionless mean particle solid or particle density, illustrated in Fig. 54

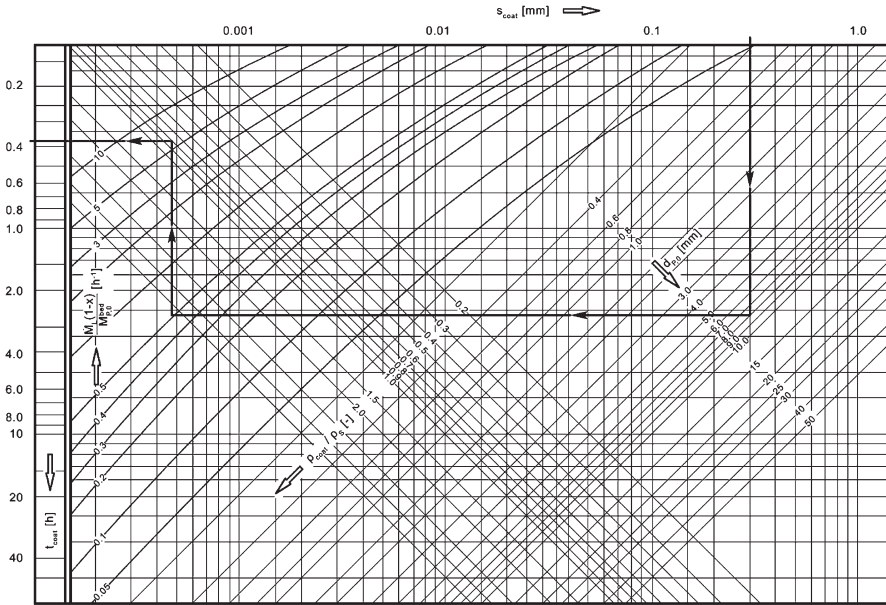
$$\bar{\rho}_P^*(\tau) = 1 + \frac{\rho_P^* - 1}{1 + \rho_P^* \tau} \tag{218}$$

We developed a nomogram (Fig. 55), which is able to predict the desired particle diameter, the batch time or the layer thickness and which is very useful to get fast results.

**3.5.2. Semi-batch process with constant bed mass**

Normally, the bed material of the bed particles at the beginning (hold-up) of the start-up of fluidized bed spray granulation is different from the product material. But a hold-up is necessary to have a certain particle surface area for the particle wetting. We have two possibilities to solve this problem:

1. Use of bed particles of different material at the beginning in respect to the desired product material: The foreign material deposited onto the product particles can be separated by external crushing (intricate) or can be remains onto the surface of the product (e.g. injection of proteins onto wheat and subsequent processing as foodstuffs....)



**Fig. 55.** Nomogram for the batch coating (example:  $s_{coat} = 0.3$  mm,  $d_{p,0} = 8$  mm,  $M_L(1-x)/M_{p,0}^{bed} = 0.5$  h<sup>-1</sup>,  $\rho_{coat}/\rho_S = 0.8 \rightarrow t_{coat} = 0.38$  h).

2. Use of bed particles of same material at the beginning in respect to the desired product material: The particles of the starting material have a very small diameter and were produced by a single batch vacuum drying with subsequent crushing and classifying.

For both cases the unsteady start-up phase must be calculated. It is appropriate to operate the fluidized bed plant with a constant bed mass by feeding the same amount of injected solid compared to the mass of the continuous discharged particles. Figure 56 explains this discontinuous semi-batch process.

Based on these considerations, Schachova and Ritschkov [50,51] derived a model for the granulation of urea from melts, which was used by Sachse [49] for the granulation of proteins from solutions (see Section 7.7.1).

We consider the same assumptions (2), (3), (4,) (5), (6) of Section 3.5.1, but we add the following assumptions:

1. The total mass of all particles in the fluidized bed is constant.
2. Continuous ideal classifying discharge of particles, whereby the mass of the solid in the injected liquid is equal to the mass of the discharged particles.



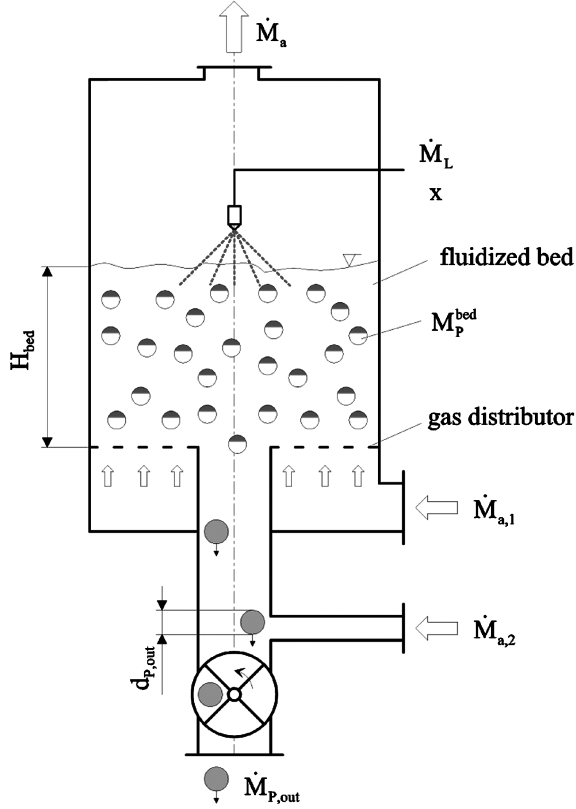


Fig. 56. Schematic of the discontinuous fluidized bed granulation with constant bed mass.

With these assumptions, we can write the equation for the feed and discharged solid mass in an infinitesimal time interval

$$\dot{M}_L(1 - x)dt = \dot{M}_{P,out} dt \tag{219}$$

This mass flow leads to the mass growth  $dM_P$  of a solid particle within the time interval  $dt$  according to the modified equation (191)

$$dM_P = \frac{\dot{M}_L(1 - x)}{\sum n_P(t)} dt \tag{220}$$

and by using the time-dependent total number of all particles in the fluidized bed  $\sum n_P$  with  $M_{P,0}^{bed} = M_P^{bed} = \text{constant}$

$$\sum n_P(t) = \frac{M_P^{bed}}{M_P(t)} \tag{221}$$

We obtain with a modification of equation (194)

$$dM_P = \frac{\dot{M}_L(1-x)}{\frac{M_P^{\text{bed}}}{M_P(t)}} dt \quad (222)$$

or

$$\frac{dM_P}{M_P} = \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_P^{\text{bed}}} dt \quad (223)$$

With the initial conditions  $d_P = d_{P,0}$  and  $M_P = M_{P,0}$  at  $t = 0$  results

$$\int_{M_P=M_{P,0}}^{M_P=M_P} \frac{dM_P}{M_P} = \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_P^{\text{bed}}} \int_{t=0}^{t=t} dt \quad (224)$$

and after integration the solution is

$$\ln\left(\frac{M_P}{M_{P,0}}\right) = \frac{\dot{M}_{P,\text{out}}}{M_P^{\text{bed}}} t = \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_P^{\text{bed}}} t \quad (225)$$

Finally, we receive the time-dependency of the mass of a single particle

$$M_P(t) = M_{P,0} \exp\left[\frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_P^{\text{bed}}} t\right] = \frac{\pi d_{P,0}^3}{6} \rho_S \exp\left[\frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_P^{\text{bed}}} t\right] \quad (226)$$

By using the dimensionless particle mass from equation (197) and the dimensionless time from equation (198) a simple correlation for the particle mass growth can be written

$$M_P^*(\tau) = \exp[\tau] \quad (227)$$

This dependency of the dimensionless particle mass is shown in Fig. 57.

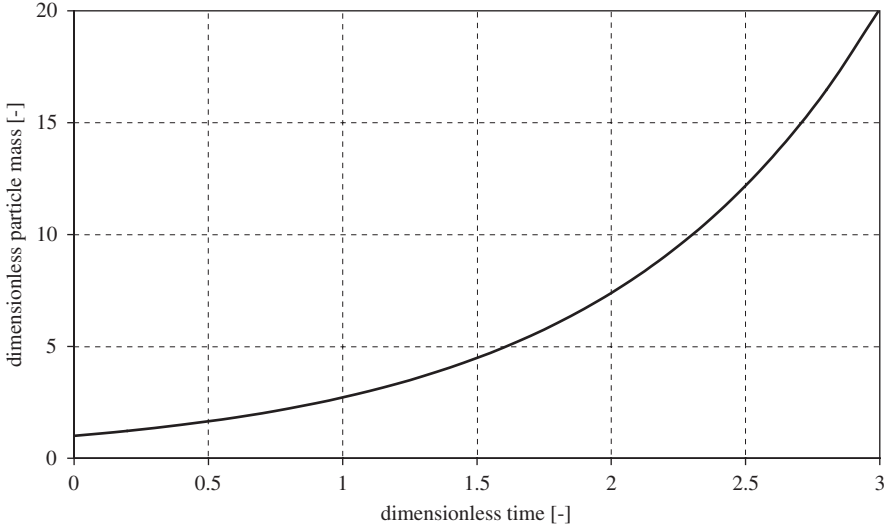
According to Fig. 49 the inserting of equation (196) into equation (226) yields

$$\left(\frac{d_P}{d_{P,0}}\right)^3 = 1 + \frac{\rho_S}{\rho_{\text{coat}}} \left\{ \exp\left[\frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_P^{\text{bed}}} t\right] - 1 \right\} \quad (228)$$

Thus, the time-dependent particle diameter reads as

$$d_P(t) = d_{P,0} \left( 1 + \frac{\rho_S}{\rho_{\text{coat}}} \left\{ \exp\left[\frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_P^{\text{bed}}} t\right] - 1 \right\} \right)^{1/3} \quad (229)$$

The dimensionless particle diameter from equation (202) and the dimensionless particle density from equation (203) gives the time-dependency of the



**Fig. 57.** Dependency of the dimensionless particle mass from the dimensionless time during the discontinuous start-up phase according to equation (227).

dimensionless particle diameter, illustrated in Fig. 58 with the density ratio as parameter

$$d_p^*(\tau) = \{1 + \rho_p^*(\exp[\tau] - 1)\}^{1/3} = \{1 - \rho_p^*(1 - \exp[\tau])\}^{1/3} \quad (230)$$

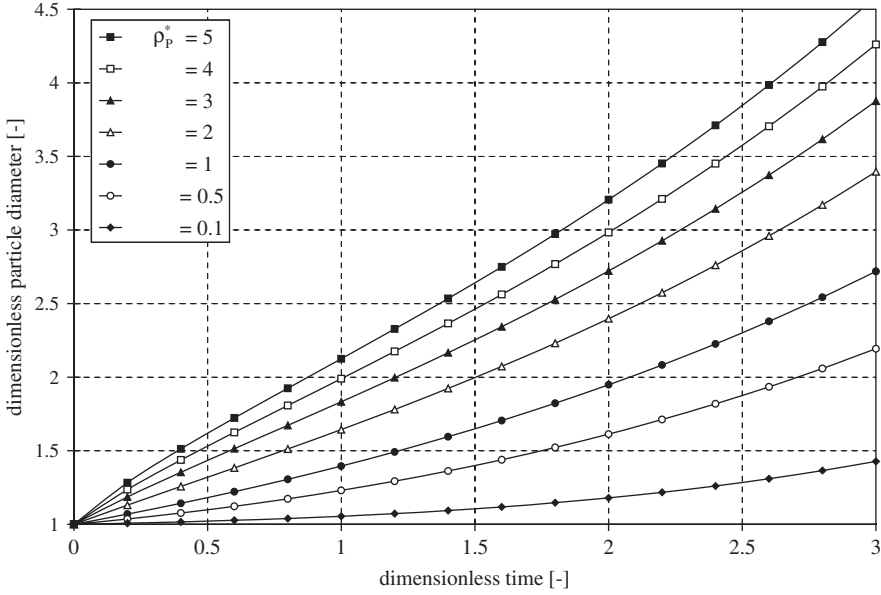
Owing to the constant bed mass during the continuous particle discharge, the number of particles will decrease. At the beginning of the start-up process the total number of all particles in the fluidized bed is determined by the bed mass and the mass of a single particle according to equation (194). But the particle mass grows from  $M_{P,0}$  upto  $M_P(t)$ , while the total bed mass is kept constant. Considering the number of bed particles from equation (221) and the time-dependent bed mass from equation (226), the total number of bed particles reads as follows:

$$\sum n_P(t) = \frac{M_P^{bed}}{M_{P,0}} \exp\left[-\frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_P^{bed}} t\right] \quad (231)$$

This function is shown in Fig. 59.

A universal function can be received by introducing the dimensionless time and a normalized particle number, which is based on the number of particles at time  $t = 0$ , presented in Fig. 60.

$$\sum n_P^*(t) = \frac{\sum n_P(t)}{\sum n_P(t=0)} = \exp[-\tau] \quad (232)$$



**Fig. 58.** Dependency of the dimensionless particle diameter from the dimensionless time during the discontinuous start-up phase according to equation (230) by variation of the dimensionless particle density according to equation (203).

In order to obtain the time-dependent total surface of all particles in the fluidized bed

$$\sum A_P(t) = \sum n_P(t) A_P(t) = \sum n_P(t) \pi d_P^2(t) \tag{233}$$

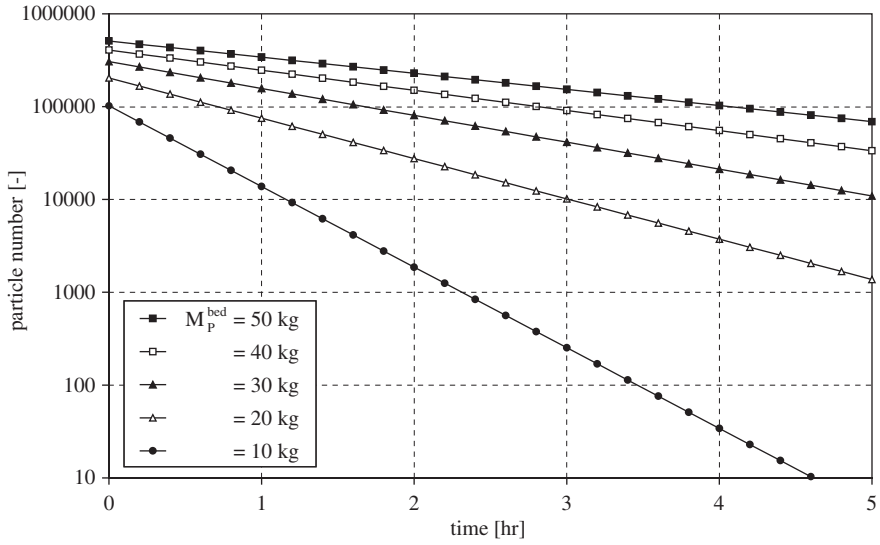
$\sum n_P(t)$  and  $d_P(t)$  have to be inserted to get

$$\sum A_P(t) = \frac{6M_P^{\text{bed}} \left( 1 - \frac{\rho_S}{\rho_{\text{coat}}} \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_P^{\text{bed}}} t \right] \right\} \right)^{2/3}}{d_{P,0} \rho_S \exp \left[ \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_P^{\text{bed}}} t \right]} \tag{234}$$

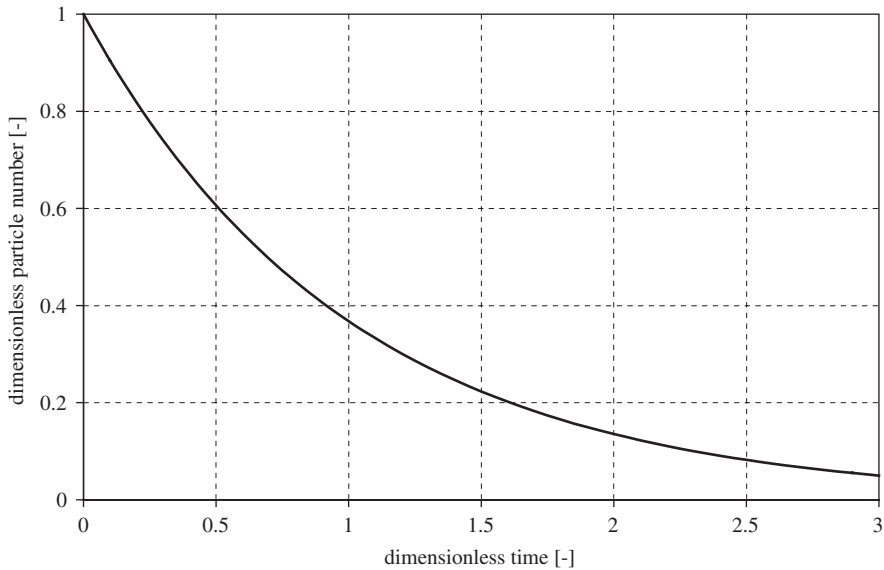
A more general expression is derivable by using the dimensionless time and the specific surface, which is based on the surface at  $t = 0$

$$\sum A_P^*(\tau) = \frac{\{ 1 - \rho_P^*(1 - \exp[\tau]) \}^{2/3}}{\exp[\tau]} \tag{235}$$

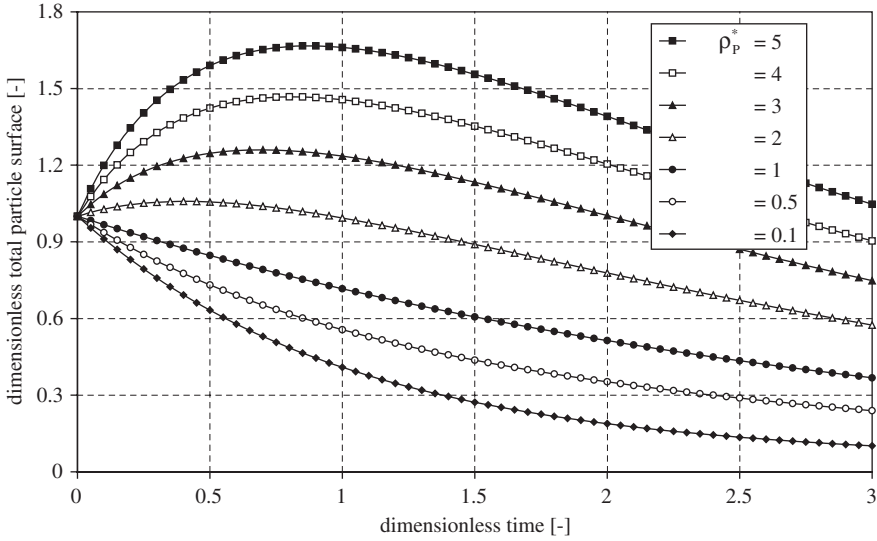
Figure 61 illustrates trajectories of this equation by variation of the dimensionless particle density.



**Fig. 59.** Dependency of the total particle number in the fluidized bed from the time during the discontinuous start-up phase according to equation (231) by variation of the bed mass for an example ( $\dot{M}_L = 100$  kg/h,  $x = 80$  mass%,  $d_{P,0} = 5$  mm,  $\rho_S = 1500$  kg/m<sup>3</sup>).



**Fig. 60.** Decrease of the total particle number in the fluidized bed during the discontinuous start-up phase according to equation (232).



**Fig. 61.** Dependency of the dimensionless total particle surface area from the dimensionless time during the discontinuous start-up phase according to equation (235) by variation of the dimensionless particle density according to equation (203).

Equations (208) and (209) result into a time-dependent layer thickness

$$s_{\text{coat}}(t) = \frac{d_{P,0}}{2} \left[ \left( 1 + \frac{\rho_S}{\rho_{\text{coat}}} \left\{ \exp \left[ \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_{P,0}^{\text{bed}}} t \right] - 1 \right\} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (236)$$

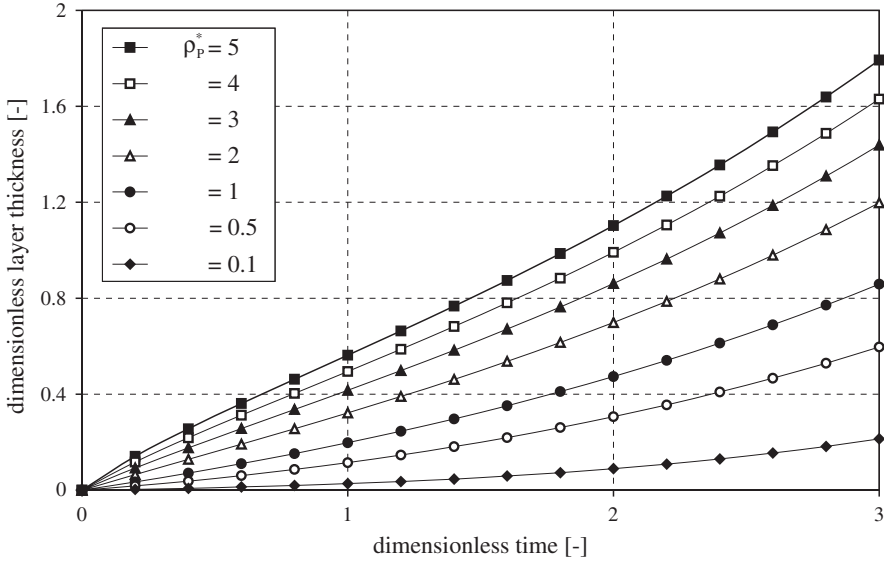
which has in comparison to equation (211) the following form:

$$s_{\text{coat}}^*(\tau) = \frac{s_{\text{coat}}}{d_{P,0}} = \frac{1}{2} \left[ \left( 1 + \rho_P^* \{ \exp[\tau] - 1 \} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (237)$$

Analogous to Fig. 53 the dependency of the dimensionless layer thickness from the dimensionless time during the discontinuous start-up phase according to equation (237) by variation of the dimensionless particle density is shown in Fig. 62. A layer thickness of  $s_{\text{coat}} = 1.7 \times d_{P,0}$  at a high dimensionless time of  $\tau = 3$  is in a non-realistic order of magnitude. Usually, the typical layer thickness is only few micrometers or millimeters.

Rearranging equation (236) yields the time, which is necessary to obtain a certain layer thickness

$$t_{\text{coat}}(s_{\text{coat}}) = \left[ \ln \left\{ 1 + \frac{\rho_{\text{coat}}}{\rho_S} \left[ \left( \frac{2s_{\text{coat}}}{d_{P,0}} + 1 \right)^3 - 1 \right] \right\} \right] \frac{M_P^{\text{bed}}}{\dot{M}_L(1-x)} \quad (238)$$



**Fig. 62.** Dependency of the dimensionless layer thickness from the dimensionless time during the discontinuous start-up phase according to equation (237) by variation of the dimensionless particle density according to equation (203).

The substitution of equation (238) leads to the time  $t_{end}$  which is required for a start-up phase of the discontinuous semi-batch process and which predicts the duration until the first particles will be discharged with the diameter  $d_{P,out}$

$$t_{end} = \frac{M_P^{bed}}{\dot{M}_L(1-x)} \left\{ \ln \left[ 1 - \frac{\rho_{coat}}{\rho_S} \left( 1 - \frac{d_{P,out}^3}{d_{P,0}^3} \right) \right] \right\} \quad (239)$$

An equal density of the core and of the shell yields

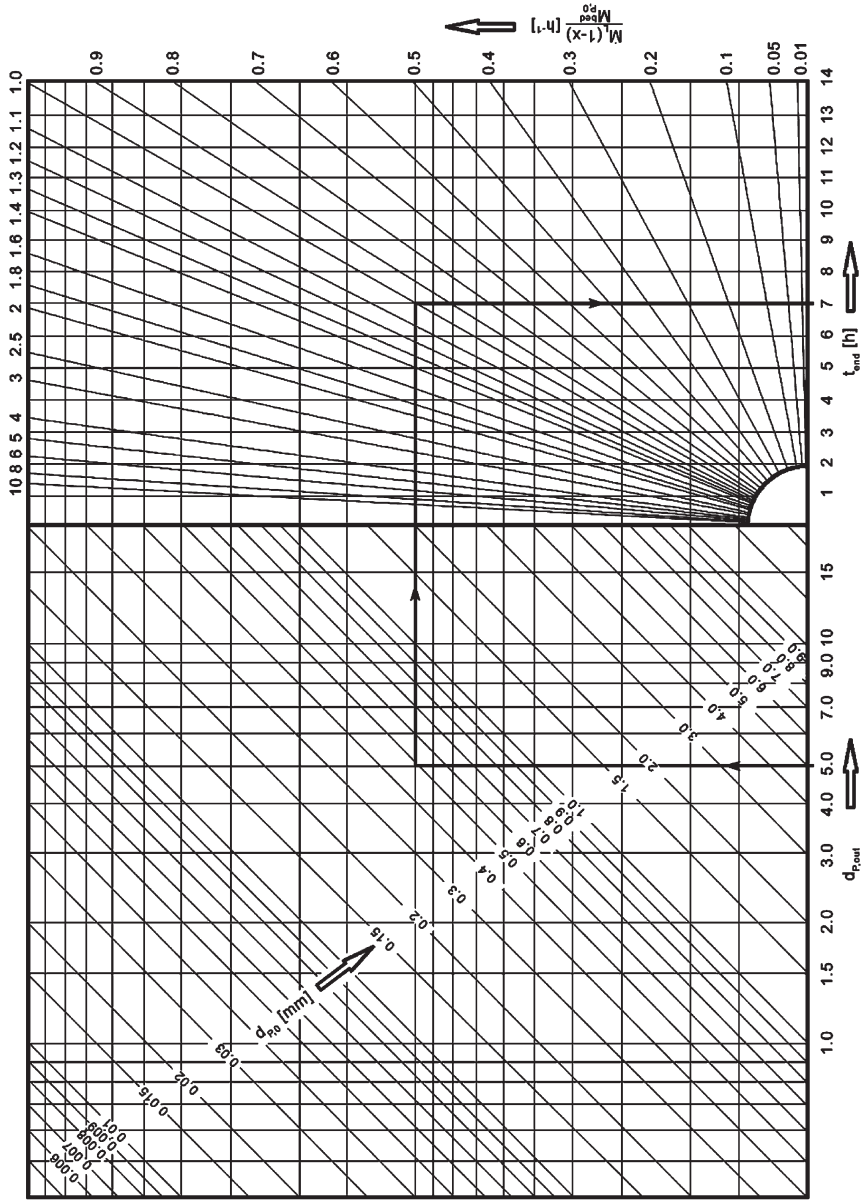
$$t_{end} = \frac{3M_P^{bed}}{\dot{M}_L(1-x)} \left[ \ln \left( \frac{d_{P,out}}{d_{P,0}} \right) \right] \quad (240)$$

Based on equation (240), we developed a nomogram, which is shown in Fig. 63. By inserting the dimensionless quantities, we get

$$\tau_{end} = \ln \left\{ 1 - \frac{\rho_{core}}{\rho_S} \left[ 1 - \left( d_{P,out}^* \right)^3 \right] \right\} = \ln \left\{ 1 - \left( \rho_P^* \right)^{-1} \left[ 1 - \left( d_{P,out}^* \right)^3 \right] \right\} \quad (241)$$

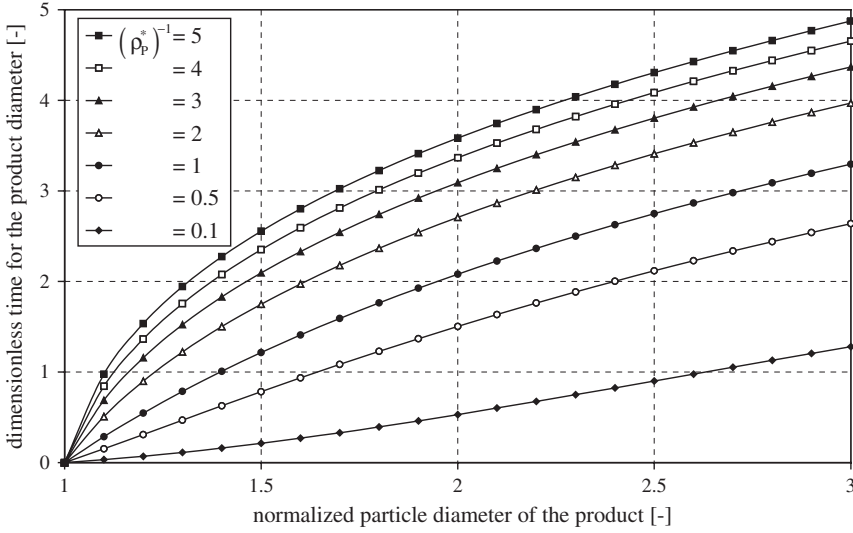
and respectively for  $\rho_{coat}/\rho_S = 1$

$$\tau_{end} = 3 \ln \left( d_{P,out}^* \right) \quad (242)$$



**Fig. 63.** Nomogram for the estimation of the growth time during semi-batch granulation according to equation (240) (e.g.  $d_{P,0} = 0.5$  mm,  $d_{P,out} = 5$  mm,  $M_L(1 - x)/M_{P,0}^{bed} = 1$  h<sup>-1</sup>,  $\rightarrow t_{end} = 6.9$  h)





**Fig. 64.** Dependency of the dimensionless time to reach a certain product diameter from the normalized particle diameter of the product during the discontinuous start-up phase according to equation (241) by variation of the particle density ratio  $\rho_{coat}/\rho_S$ .

Figure 64 shows the dependencies according to equation (241) regarding the dimensionless time, which is necessary to reach the final product diameter at different density ratios  $\rho_{core}/\rho_S$  as parameter.

Combining equations (215) and (217) leads in contrast to equation (218) to the mean dimensionless particle density as function of time

$$\bar{\rho}_P^*(\tau) = 1 + \frac{\rho_P^* - 1}{1 + \rho_P^*(\exp[\tau] - 1)} \tag{243}$$

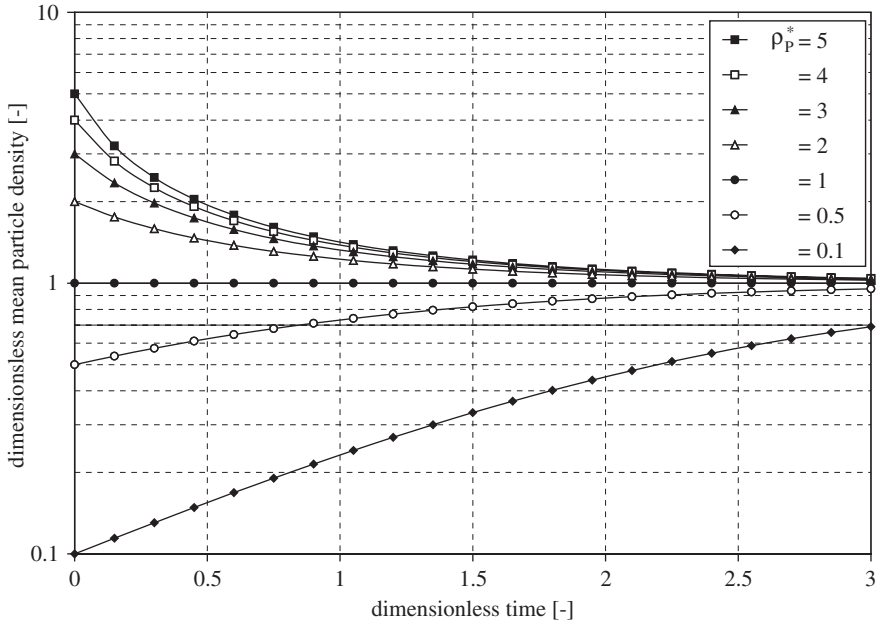
But with equation (216) we can express the mean particle density with real dimensions

$$\bar{\rho}_P(t) = \left\{ 1 + \frac{\frac{\rho_S}{\rho_{coat}} - 1}{1 + \frac{\rho_S}{\rho_{coat}} \left( \exp \left[ \frac{M_L(1-x)}{M_P^{ped}} t \right] - 1 \right)} \right\} \rho_{coat} \tag{244}$$

Figure 65 shows the dependency of equation (243).

### 3.6. Operation area of the fluidized bed granulation during unsteady process

In supplementation to the theoretical considerations of Section 3.5 according to the particle growth during the discontinuous operation mode, the operation area



**Fig. 65.** Dependency of the dimensionless mean particle density from the dimensionless time during the discontinuous start-up phase according to equation (243) by variation of the dimensionless particle density according to equation (203).

of the pneumatic behaviour as well as of the heat and mass transfer behaviour must be taken into account. Concerning the dynamic operation, responses to changes of process parameters, like the increase of the fluidization gas mass flow for a stabilization of the fluidization of larger particles or the rise of the gas inlet temperature as well as the reduction of the liquid injection rate regarding stable evaporation of the solvent, have to be considered. In respect to the pneumatic operation range, the operation velocity must be above the minimal fluidization velocity and below the elutriation velocity. Due to the particle growth, one obtains a change of the mean particle density, according to the density of the core and of the shell. This should lead to an adjustment of the gas velocity during granulation in order to provide a constant bed porosity and thus a constant bed height. This requirement can be realized by an automatic process control.

If the gas velocity is kept constant, the values for the porosity and the height of the fluidized bed would fall below the minimal fluidization point after a certain time due to the increase of the particle diameter and the change of the particle density. On the other side, the heat and mass transfer conditions have to be stable (for calculation see Section 4.1). The effective solid surface area is connected with the degree of wetting and grows in the case of the operation mode of Section 3.5.1 and grows or sinks in the case of the operation mode of Section 3.5.2.

The difference of the vapour pressure and the partial pressure of the solvent, the driving force of the drying, can be influenced by the temperature and the loading (humidity) of the gas.

By assuming constant mass flow, temperature and humidity of the gas and with neglect of control aspects, the following sections concerns the operation areas with respect to the operation modes according to Section 3.5.

### 3.6.1. Operation area of the batch process with increased bed mass

Assuming constant process parameters (mass flow and inlet temperature of the gas) and monodisperse particles with  $\rho_{P,0} = \rho_S$  and an initial diameter  $d_{P,0}$ , the pneumatic operation area for a stable fluidization of the fluidized bed can be calculated for the dynamic process of Section 3.5.1.

The time-dependency of the particle diameter is given with equation (201). With the dimensionless quantities  $d_P^*$ ,  $\rho_P^*$  and  $\tau$  as well as with equation (204) the time-dependent dimensionless particle diameter can be calculated. Also the mean particle density is a function of time if the densities of core and shell material are different. Combining equations (213) and (215), we received the mean particle density in dimensionless form according to equation (218). Analogous to equation (5), the Archimedes number must be computed to determine the minimal fluidization velocity

$$Ar = \frac{gd_P^3(\bar{\rho}_P - \rho_G)}{v_G^2 \rho_G} \quad (245)$$

For gas–solid fluidized beds we can assume

$$\bar{\rho}_P \gg \rho_G \quad (246)$$

Inserting the time-dependent particle diameter according to equation (201) and the particle density into the Archimedes number yields

$$Ar = \frac{g \left\{ d_{P,0} \left[ 1 + \frac{\dot{M}_L(1-x)}{M_{P,0}^{bed}} \frac{\rho_s}{\rho_{coat}} t \right]^{1/3} \right\}^3 \bar{\rho}_P(t)}{v_G^2 \rho_G} \quad (247)$$

Using the dependency  $\bar{\rho}_P(t)$  and replacing the quantities of real dimensions with dimensionless quantities, a linear dependency of the Archimedes number from the time occurs

$$Ar = \frac{gd_{P,0}^3 (1 + \rho_P^* \tau) \left( 1 + \frac{\rho_P^* - 1}{1 + \rho_P^* \tau} \right) \rho_{coat}}{v_G^2 \rho_G} \quad (248)$$

or

$$Ar = Ar_0(1 + \tau) \quad (249)$$

where

$$Ar_0 = \frac{gd_{P,0}^3 \rho_s}{v_G^2 \rho_G} \quad (250)$$

Now, the Reynolds number at the minimal fluidization point according to equation (11) can be obtained

$$Re_{mf}(\tau) = \frac{Ar}{1400 + 5.22\sqrt{Ar}} = \frac{Ar_0(1 + \tau)}{1400 + 5.22\sqrt{Ar_0(1 + \tau)}} \quad (251)$$

The minimal fluidization velocity can be written as

$$v_{mf}(\tau) = \frac{Re_{mf}(\tau)}{d_P(\tau)} v_G = \left[ \frac{Ar_0(1 + \tau)}{1400 + 5.22\sqrt{Ar_0(1 + \tau)}} \right] \frac{v_G}{d_P(\tau)} \quad (252)$$

or

$$v_{mf}(\tau) = \left[ \frac{Ar_0(1 + \tau)}{1400 + 5.22\sqrt{Ar_0(1 + \tau)}} \right] \frac{v_G}{d_{P,0}(1 + \rho^* \tau)^{1/3}} \quad (253)$$

The minimal fluidization velocity at time  $t = 0$  stands with

$$v_{mf,0} = \frac{Re_{mf,0} v_G}{d_{P,0}} = \frac{Ar_0}{1400 + 5.22\sqrt{Ar_0}} \frac{v_G}{d_{P,0}} \quad (254)$$

The normalized minimal fluidization velocity related to the time  $t = 0$  can be given with

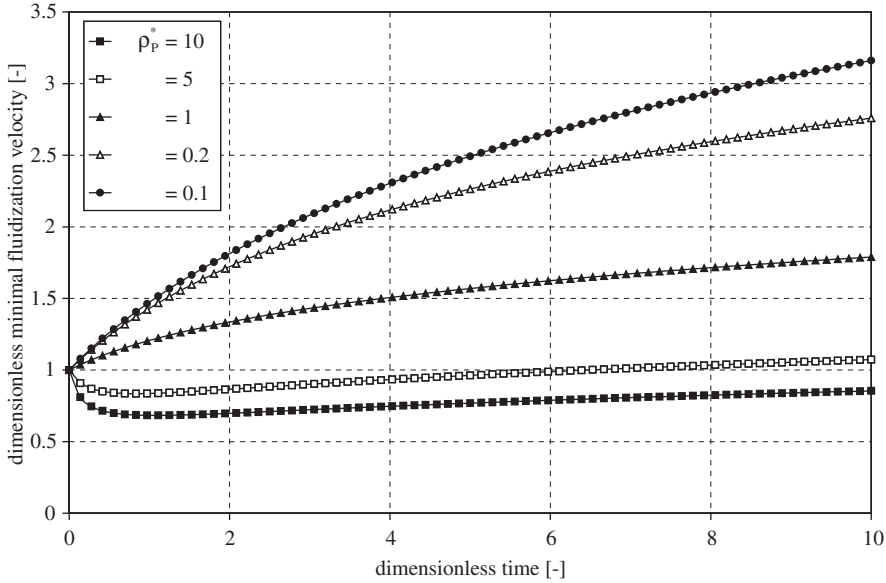
$$v_{mf}^*(\tau) = \frac{v_{mf}(\tau)}{v_{mf,0}} = \frac{(1 + \tau)(1400 + 5.22\sqrt{Ar_0})}{\left[ 1400 + 5.22\sqrt{Ar_0(1 + \tau)} \right] (1 + \rho_P^* \tau)^{1/3}} \quad (255)$$

Figure 66 shows the time-dependency of this dimensionless minimal fluidization velocity.

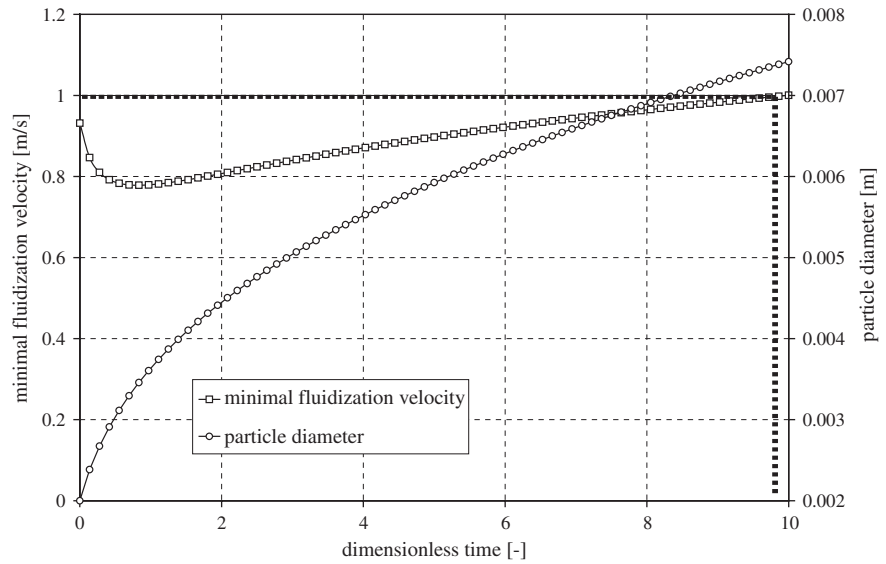
- *Case 1:  $\rho_S > \rho_{coat}$*

Figure 67 shows the minimal fluidization velocity and the particle diameter as function of the dimensionless time for the case that the density of the shell material is higher than the density of the core material. At the beginning, the minimal fluidization velocity decreases, while further granulation causes a rise in the progression. For example, using an effective operation velocity of 1 m/s, the fluidized bed is stable only until the dimensionless time  $\tau = 9.9$ . After this time, the granulation must be stopped.

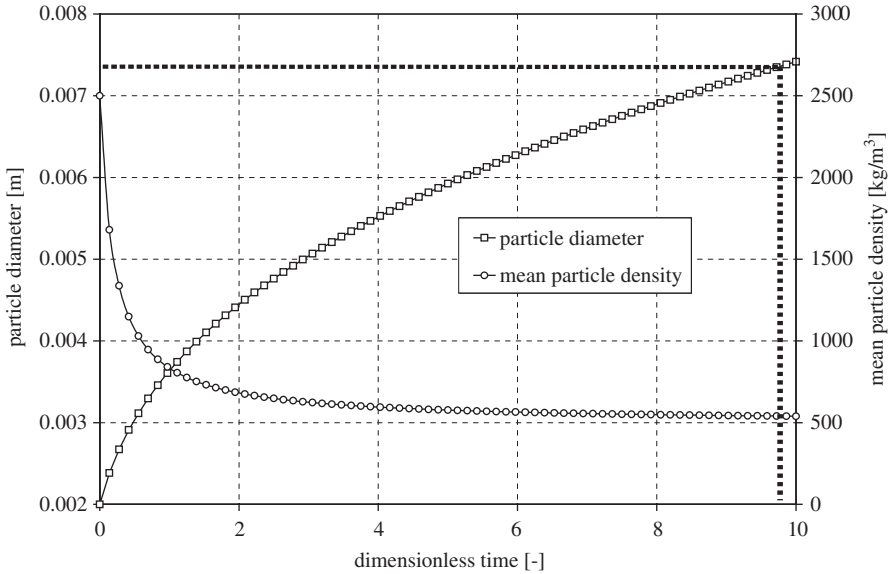
Figure 68 illustrates for the same example the time-dependency of the mean particle density and of the particle diameter. It is obvious that a maximal particle



**Fig. 66.** Dependency of the dimensionless minimal fluidization velocity from the dimensionless time according to equation (255) by variation of the dimensionless particle density during the batch process for an example ( $M_L = 100 \text{ kg/h}$ ,  $x = 70 \text{ mass\%}$ ,  $d_{P,0} = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 2500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_{G,in} = 20^\circ\text{C}$ ,  $v_{G,in} = 15 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_{G,in} = 1.2 \text{ kg/m}^3$ ).



**Fig. 67.** Dependency of the minimal fluidization velocity according to equation (253) and of the particle diameter according to equation (201) from the dimensionless time at  $\rho_S > \rho_{coat}$  during the batch process for an example ( $M_L = 100 \text{ kg/h}$ ,  $x = 70 \text{ mass\%}$ ,  $d_{P,0} = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 2500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{coat} = 500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_{G,in} = 20^\circ\text{C}$ ,  $v_{G,in} = 15 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_{G,in} = 1.2 \text{ kg/m}^3$ ).



**Fig. 68.** Dependency of the particle diameter according to equation (201) and of the mean particle density according to equation (215) from the dimensionless time at  $\rho_S > \rho_{coat}$  during the batch process for an example ( $\dot{M}_L = 100 \text{ kg/h}$ ,  $x = 70 \text{ mass\%}$ ,  $d_{P,0} = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 2500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{coat} = 500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_{G,in} = 20^\circ\text{C}$ ,  $v_{G,in} = 15 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_{G,in} = 1.2 \text{ kg/m}^3$ ).

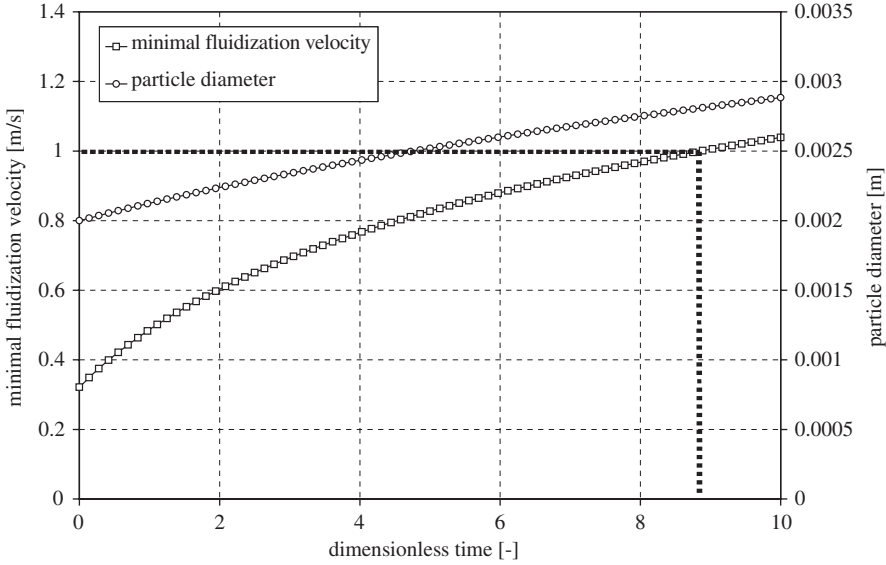
diameter of 7.4 mm can be reached corresponding to a mean particle density of  $540 \text{ kg/m}^3$ .

- *Case 2:*  $\rho_S < \rho_{coat}$

If the shell density is higher than the core density no decrease of the minimal fluidization velocity occurs for low dimensionless times. Instead, the minimal fluidization velocity, the particle diameter as well as the granule density grows permanent, expressed in Figs. 69 and 70. Hereby, the critical time where the unstable area begins is  $\tau = 8.8$  corresponding to a granule diameter of 2.81 mm and to a mean granule density of  $1780 \text{ kg/m}^3$ .

### 3.6.2. Operation area of the semi-batch process with constant bed mass

The discontinuous operation according to Section 3.5.2 with a constant bed mass and a decrease in the number of particles is determined by equations (229), (230), (243), and (244) for the particle diameter as well as for the particle density. These quantities ( $d_P$ ,  $\bar{\rho}_P$ ) can be inserted into equation (245) by using the



**Fig. 69.** Dependency of the minimal fluidization velocity according to equation (253) and of the particle diameter according to equation (201) from the dimensionless time at  $\rho_S < \rho_{coat}$  during the batch process for an example ( $M_L = 100 \text{ kg/h}$ ,  $x = 70 \text{ mass\%}$ ,  $d_{P,0} = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{coat} = 2500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_{G,in} = 20^\circ\text{C}$ ,  $v_{G,in} = 15 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_{G,in} = 1.2 \text{ kg/m}^3$ ).

assumption of equation (246) to get

$$Ar = \frac{gd_{P,0}^3 \{ 1 + \rho_P^* (\exp[\tau] - 1) \} \left[ \rho_{coat} \left\{ \frac{\rho_P^* - 1}{1 + \rho_P^* (\exp[\tau] - 1)} + 1 \right\} \right]}{v_G^2 \rho_G} \tag{256}$$

Again, using a modified Archimedes number  $Ar_0$  for the beginning of the process according to equation (250), the time-dependency of the Archimedes number is obtained as

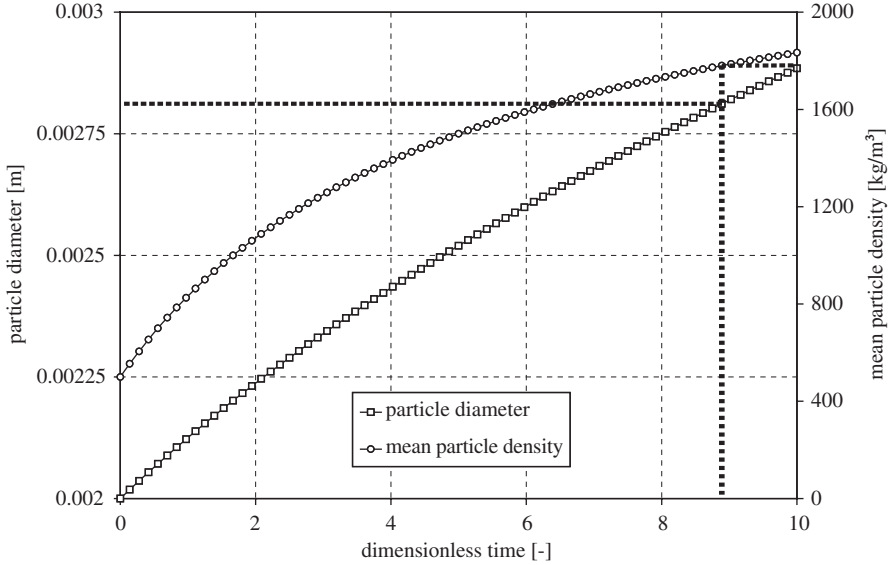
$$Ar = Ar_0 \exp[\tau] \tag{257}$$

The time-dependent Reynolds number at the minimal fluidization point can be calculated with the time-dependent Archimedes number after Gorosko *et al.* [32]

$$Re_{mf}(\tau) = \frac{Ar}{1400 + 5.22\sqrt{Ar}} = \frac{Ar_0 \exp[\tau]}{1400 + 5.22\sqrt{Ar_0 \exp[\tau]}} \tag{258}$$

The time-dependent minimal fluidization velocity can be rewritten as

$$v_{mf}(\tau) = \frac{Re_{mf}(\tau)}{d_P(\tau)} v_G = \left( \frac{Ar_0 \exp[\tau]}{1400 + 5.22\sqrt{Ar_0 \exp[\tau]}} \right) \frac{v_G}{d_{P,0} \{ 1 - \rho_P^* (1 - \exp[\tau]) \}^{1/3}} \tag{259}$$



**Fig. 70.** Dependency of the particle diameter according to equation (201) and of the mean particle density according to equation (215) from the dimensionless time at  $\rho_S < \rho_{\text{coat}}$  during the batch process for an example ( $\dot{M}_L = 100 \text{ kg/h}$ ,  $x = 70 \text{ mass\%}$ ,  $d_{P,0} = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{\text{coat}} = 2500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_{G,\text{in}} = 20^\circ\text{C}$ ,  $v_{G,\text{in}} = 15 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_{G,\text{in}} = 1.2 \text{ kg/m}^3$ ).

A normalized Reynolds number which is related to the initial state can be defined as

$$\text{Re}_{\text{mf}}^*(\tau) = \frac{\text{Re}_{\text{mf}}(\tau)}{\text{Re}_0} = \frac{(1400 + 5.22\sqrt{\text{Ar}_0}) \exp[\tau]}{1400 + 5.22\sqrt{\text{Ar}_0} \exp[\tau]} \quad (260)$$

From this, the dimensionless minimal fluidization velocity reads as follows:

$$v_{\text{mf}}^*(\tau) = \frac{\text{Re}_{\text{mf}}(\tau)d_{P,0}}{\text{Re}_0 d_P(\tau)} \quad (261)$$

or

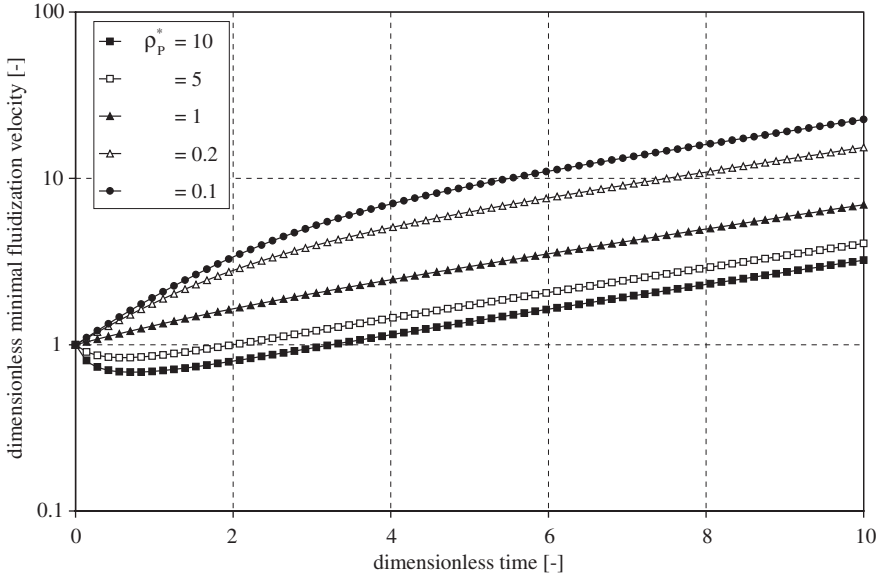
$$v_{\text{mf}}^*(\tau) = \frac{(1400 + 5.22\sqrt{\text{Ar}_0}) \exp[\tau]}{\left(1400 + 5.22\sqrt{\text{Ar}_0} \exp[\tau]\right) \left\{1 + \rho_P^*(\exp[\tau] - 1)\right\}^{1/3}} \quad (262)$$

Figure 71 shows the time-dependency of this dimensionless minimal fluidization velocity.

- *Case 1:*  $\rho_S > \rho_{\text{coat}}$

Figure 72 shows the minimal fluidization velocity and the particle diameter as function of the dimensionless time for the case that the density of the core material is smaller than the density of the shell material. Again, at the beginning, the





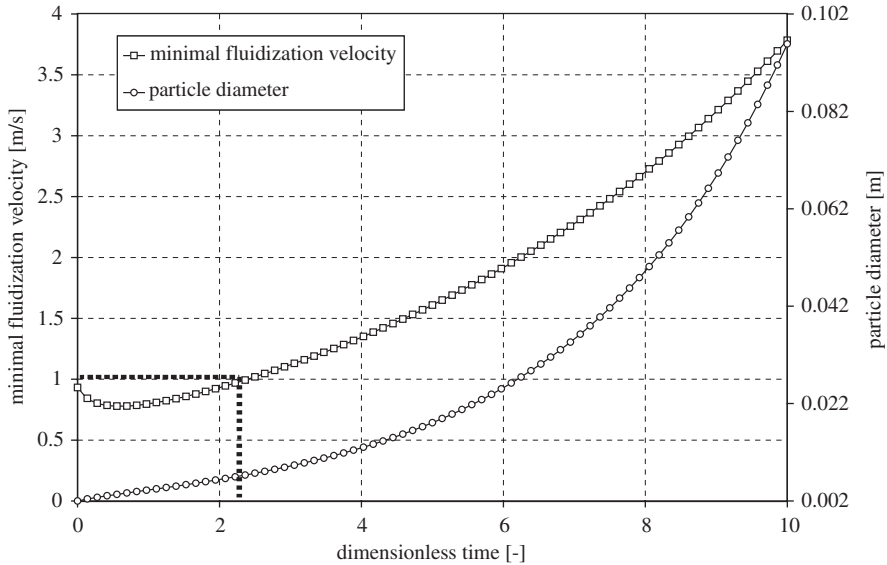
**Fig. 71.** Dependency of the dimensionless minimal-fluidization velocity from the dimensionless time according to equation (262) by variation of the dimensionless-particle density during the semi-batch process for an example ( $\dot{M}_L = 100 \text{ kg/h}$ ,  $x = 70 \text{ mass\%}$ ,  $d_{P,0} = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 2500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_{G,in} = 20^\circ\text{C}$ ,  $v_{G,in} = 15 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_{G,in} = 1.2 \text{ kg/m}^3$ ).

minimal fluidization velocity decreases, while further granulation causes a rise in the progression. By using an effective operation velocity of 1 m/s, the fluidized bed is stable only until the dimensionless time  $\tau = 2.4$ . That means, the granulation must be stopped earlier in comparison to the example from the previous section. The reason is the higher particle growth rate due to permanent decrease of the number of particles at constant bed mass.

For fortification, Fig. 73 illustrates for the same example the time-dependency of the mean particle density and of the particle diameter. The maximal particle diameter of 7.4 mm at a mean particle density of  $540 \text{ kg/m}^3$  can be reached after  $\tau = 2.4$  instead of  $\tau = 9.9$  in comparison to the example of Section 3.6.1.

- **Case 2:**  $\rho_S < \rho_{coat}$

In agreement with Case 2 of the previous section, no decrease of the minimal fluidization velocity occurs for low dimensionless times when the shell density is higher than the core density. Instead, the minimal fluidization velocity, the particle diameter as well as the granule density rises permanently, expressed in Figs. 74 and 75. Hereby, the critical time where the unstable area begins is  $\tau = 2.35$  corresponding to a granule diameter of 2.85 mm and to a mean granule density of  $1780 \text{ kg/m}^3$ .



**Fig. 72.** Dependency of the minimal fluidization velocity according to equation (259) and of the particle diameter according to equation (229) from the dimensionless time at  $\rho_S > \rho_{\text{coat}}$  during the semi-batch process for an example ( $M_L = 100 \text{ kg/h}$ ,  $x = 70 \text{ mass\%}$ ,  $d_{P,0} = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 2500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{\text{coat}} = 500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_{G,\text{in}} = 20^\circ\text{C}$ ,  $v_{G,\text{in}} = 15 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_{G,\text{in}} = 1.2 \text{ kg/m}^3$ ).

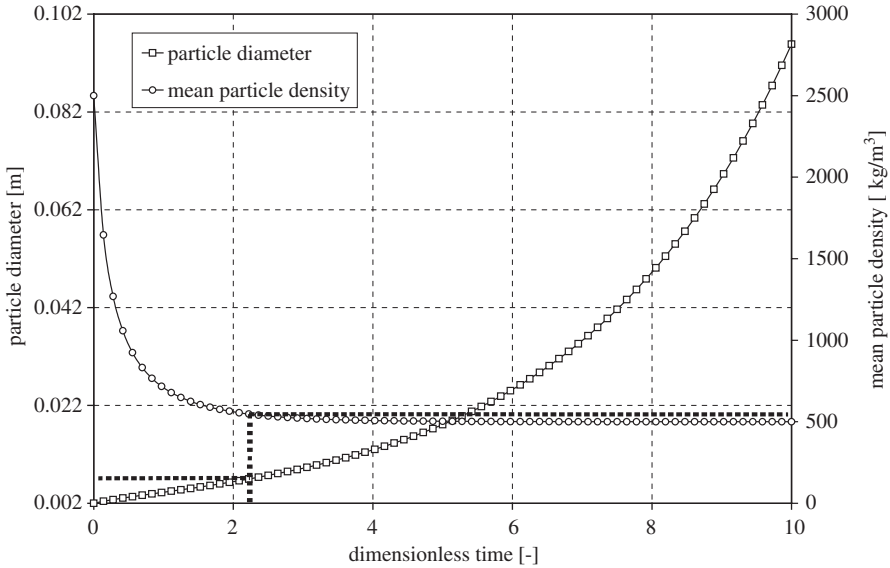
## 4. DEGREE OF WETTING AND HEAT AND MASS TRANSFER

### 4.1. Modelling of the degree of wetting and of the transfer phenomena

At fluidized bed spray granulation a permanent wetting of the particle surface and simultaneous evaporation and drying of the deposited liquid occurs. If we assume a laminar film on the particle surface, we can derive expressions for the calculation of the heat and mass transfer, drawn in Fig. 76.

For the modelling we assume the following:

1. All granules are spheres.
2. All granules have the same diameter, i.e. the granules are monodisperse.
3. There is no internal nuclei formation by attrition, overspray or breakage and no elutriation of particles as well as no agglomeration of particles.
4. The fluidized bed is ideal mixed (CSTR behaviour). Thus, all particles are uniform wetted with the liquid proportional to their surface areas.

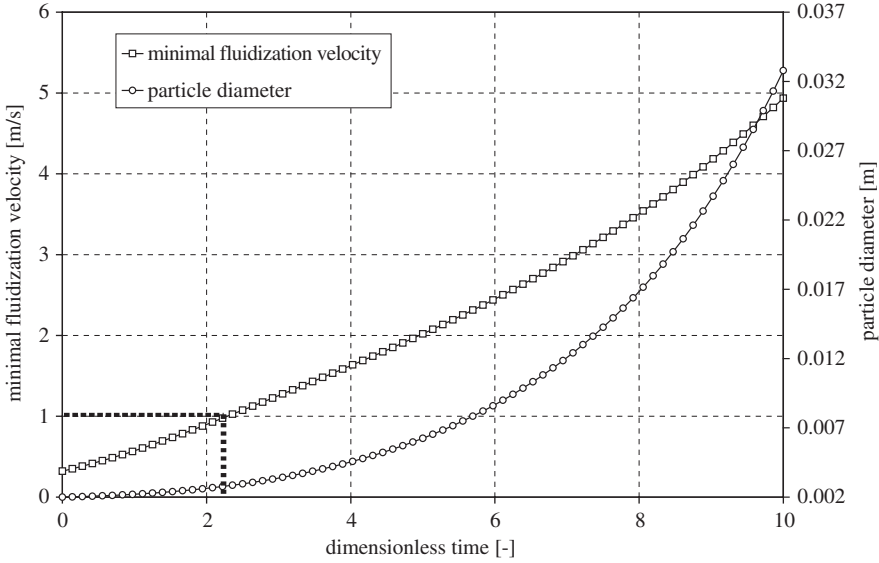


**Fig. 73.** Dependency of the particle diameter according to equation (229) and of the mean particle density according to equation (244) from the dimensionless time at  $\rho_S > \rho_{coat}$  during the semi-batch process for an example ( $\dot{M}_L = 100 \text{ kg/h}$ ,  $x = 70 \text{ mass\%}$ ,  $d_{P,0} = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 2500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{coat} = 500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_{G,in} = 20^\circ\text{C}$ ,  $v_{G,in} = 15 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_{G,in} = 1.2 \text{ kg/m}^3$ ).

5. The fluidized bed has a constant porosity.
6. The amount and the concentration of the injected liquid is constant.
7. The injected liquid is totally deposited onto the particles.
8. The solid densities are constant.
9. The gas flows as ideal plug through the fluidized bed (PFTR behaviour).
10. The secondary (classifying) gas flow from the classifying tube is immediately mixed with the fluidization gas flow after passing the distributor plate.
11. The process operates under steady-state and adiabatic conditions.
12. There are no diffusion phenomena in the particles.
13. The sensible heat of the injected liquid and of the solid is much smaller than the heat of evaporation.
14. The water content of the feed nuclei and of the discharged granules is negligible.

Expressing the mass flux of vapour or water in an infinitesimal volume element as a function of pressures, we get with  $A = \sum A_p$

$$d\dot{M}_v = \dot{M}_a dY = \frac{P\beta\tilde{M}_v}{\tilde{R}T} \ln\left(\frac{P - p_v}{P - p_v^*}\right) d \sum A_p \tag{263}$$



**Fig. 74.** Dependency of the minimal fluidization velocity according to equation (259) and of the particle diameter according to equation (229) from the dimensionless time at  $\rho_S < \rho_{\text{coat}}$  during the semi-batch process for an example ( $\dot{M}_L = 100 \text{ kg/h}$ ,  $x = 70 \text{ mass\%}$ ,  $d_{P,0} = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{\text{coat}} = 2500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_{G,\text{in}} = 20^\circ\text{C}$ ,  $v_{G,\text{in}} = 15 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_{G,\text{in}} = 1.2 \text{ kg/m}^3$ ).

We can also define the mass flux of vapour as a function of moisture content. Using the relation

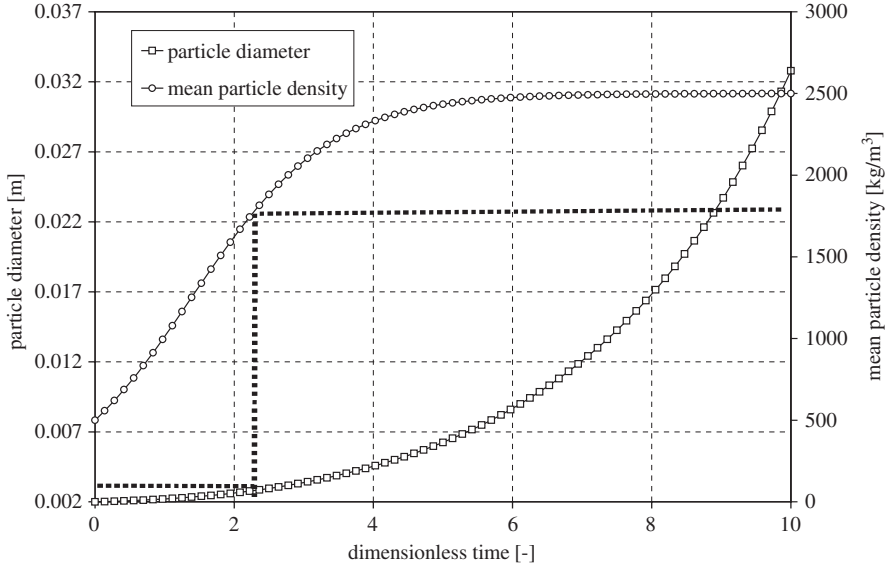
$$Y = \frac{R_a \rho_v}{R_v P - \rho_v} = \frac{\tilde{M}_v \rho_v}{\tilde{M}_a P - \rho_v} \quad (264)$$

with

$$\rho_v = \frac{PY}{\left(\frac{\tilde{M}_v}{\tilde{M}_a}\right) + Y} \quad (265)$$

which can be inserted, we have

$$\begin{aligned} d\dot{M}_v &= \dot{M}_a dY = \beta \frac{\tilde{M}_v P}{\tilde{R}T} \ln\left(\frac{\tilde{M}_a/\tilde{M}_v + Y^*}{\tilde{M}_a/\tilde{M}_v + Y}\right) d \sum A_P \\ &= \beta \frac{\tilde{M}_a P}{\tilde{R}T} \phi_{SY}(Y^* - Y) d \sum A_P \end{aligned} \quad (266)$$



**Fig. 75.** Dependency of the particle diameter according to equation (229) and of the mean particle density according to equation (244) from the dimensionless time at  $\rho_S > \rho_{coat}$  during the semi-batch process for an example ( $\dot{M}_L = 100 \text{ kg/h}$ ,  $x = 70 \text{ mass\%}$ ,  $d_{P,0} = 2 \text{ mm}$ ,  $\rho_S = 500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{coat} = 2500 \text{ kg/m}^3$ ,  $\vartheta_{G,in} = 20^\circ\text{C}$ ,  $v_{G,in} = 15 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_{G,in} = 1.2 \text{ kg/m}^3$ ).

with a humidity-dependent Stefan correction factor

$$\phi_{SY} = \frac{(\tilde{M}_v / \tilde{M}_a)}{(Y^* - Y)} \ln \left( \frac{\tilde{M}_v / \tilde{M}_a + Y^*}{\tilde{M}_v / \tilde{M}_a + Y} \right) \quad (267)$$

A degree of wetting or wetting efficiency marks the ratio of wetted particle surface area to total particle surface area

$$\varphi = \frac{A_{wetted}}{A_{total}} = \frac{A_{wetted}}{\sum A_P} \quad (268)$$

Thus, the effective surface area (Fig. 77) can be calculated by using the wetted part of the particles

$$A_{eff} = A_{wetted} = \varphi \sum A_P \quad (269)$$

The unwetted part of the surface area is

$$A_{unwetted} = (1 - \varphi) \sum A_P \quad (270)$$

Using a specific surface area

$$a = \frac{\sum A_P}{A_{app} H_{bed}} \quad (271)$$

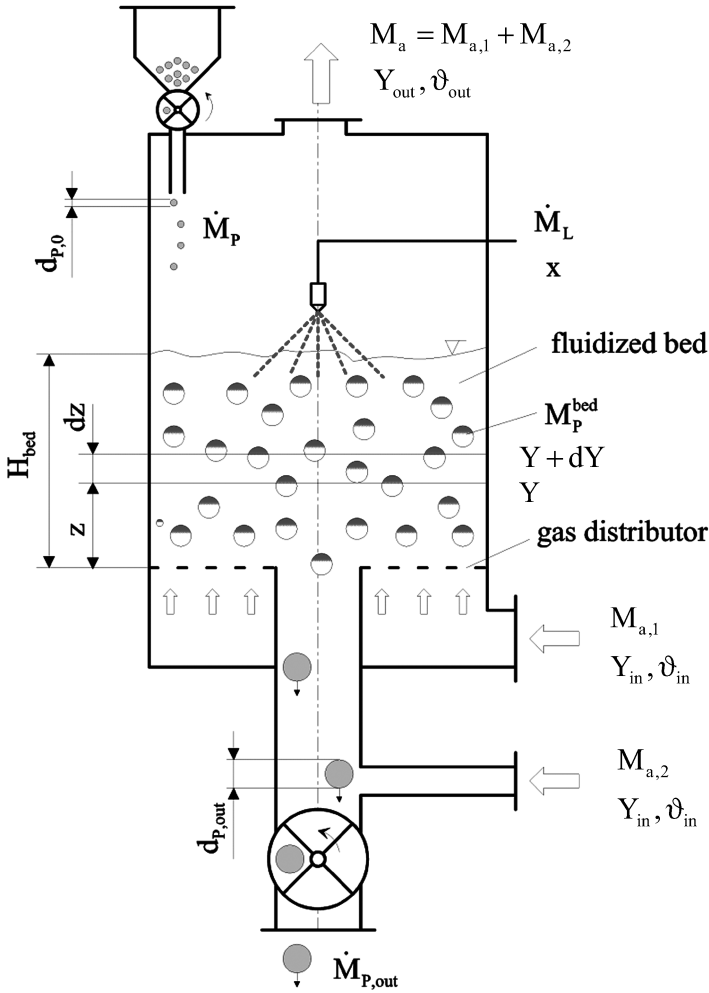


Fig. 76. Schematic of the fluidized bed granulation and drying model.

and a dimensionless bed height

$$\zeta_{bed} = \frac{z}{H_{bed}} \tag{272}$$

we obtain with

$$d \sum A_P = a A_{app} \varphi dz \tag{273}$$

and with a specific gas mass flow or a gas mass flux

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{M}_a}{A_{app}} \tag{274}$$

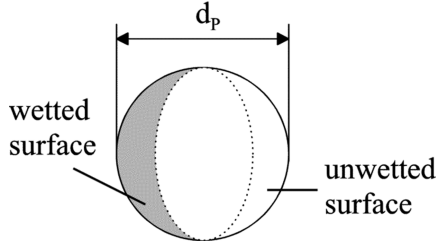


Fig. 77. Model of the degree of wetting.

from equation (266)

$$\frac{dY}{\phi_{SY}(Y^* - Y)} = \beta \frac{\tilde{M}_a P}{\tilde{R}T} \frac{\varphi a H_{bed}}{\dot{m}_a} d\zeta_{bed} \tag{275}$$

If equation (275) is integrated into the boundaries

$$\begin{aligned} z = 0: & \quad \zeta_{bed} = 0 \quad \text{and} \quad Y = Y_{in} \\ z = Z: & \quad \zeta_{bed} = \zeta_{bed} \quad \text{and} \quad Y = Y_{in} \end{aligned}$$

results the dependency of the air humidity from the height of the fluidized bed. The following two cases should be distinguished

- *Case 1:* The partial pressure of the water vapour in the gas is negligible compared to the total system pressure:  $p_v \ll P$  (e.g. at one time flow of ambient air through the fluidized bed). Then, a linear correlation between air humidity and particle vapour pressure according to equation (264) can be formulated with  $Y = (\tilde{M}_v/\tilde{M}_a)p_v$ .
- *Case 2:* It is essential that  $p_v < P$ , but  $p_v$  is not negligible compared to the total system pressure  $P$  (e.g. at recirculation of air).

For Case 1, the Stefan correction factor  $\phi_{SY}$ , which is caused by the back flow of the gas from the phase interface (boundary layer), can be set to  $\phi_{SY} = 1$ . Thus, after separation of the variables results

$$\int_{Y=Y_{in}}^{Y=Y} \frac{dY}{Y^* - Y} = \beta \frac{\tilde{M}_a P}{\tilde{R}T} \frac{\varphi a H_{bed}}{\dot{m}_a} \int_{\zeta_{bed}=0}^{\zeta_{bed}=\zeta_{bed}} d\zeta_{bed} \tag{276}$$

We can define a number of transfer units NTU

$$NTU = \beta \frac{\tilde{M}_a P}{\tilde{R}T} \frac{a H_{bed}}{\dot{m}_a} = \beta \rho_a \frac{a H_{bed}}{\dot{m}_a} \tag{277}$$

so, after integration the equation (276) can be written in explicit form

$$Y = Y^* - (Y^* - Y_{in}) \exp(-NTU\varphi\zeta_{bed}) \quad (278)$$

This equation describes the dependency of the air humidity from the dimensionless bed height. By introducing a modified drying potential of the gas or rather a modified drying efficiency (compare with the drying efficiency of equation (317))

$$\eta^* = \frac{Y^* - Y}{Y^* - Y_{in}} \quad (279)$$

a dependency of the modified drying efficiency of the gas from the dimensionless bed height can be transformed to

$$\eta^* = \exp(-NTU\varphi\zeta_{bed}) \quad (280)$$

Figures 78 and 79 show these dependencies according to equation (280) at different degree of wetting.

We can write for the gas outlet at  $\zeta_{bed} = 1$  in dimensionless form

$$\eta_{out}^* = \exp(-NTU\varphi) \quad (281)$$

Considering equations (277) and (278) we can also express for case  $p_v \ll P$  the gas outlet humidity with real dimensions  $Y_{out}$  at a certain bed height

$$Y_{out} = Y^* - (Y^* - Y_{in}) \exp\left(-\beta\rho_a \frac{\varphi aH_{bed}}{\dot{m}_a}\right) \quad (282)$$

The mean modified drying efficiency of the gas in the fluidized bed stand with

$$\bar{\eta}^* = \int_{\zeta_{bed}=0}^{\zeta_{bed}=1} \exp(-NTU\varphi\zeta_{bed}) d\zeta_{bed} = \frac{1}{NTU\varphi} [1 - \exp(-NTU\varphi)] \quad (283)$$

Again, we get in real dimensions

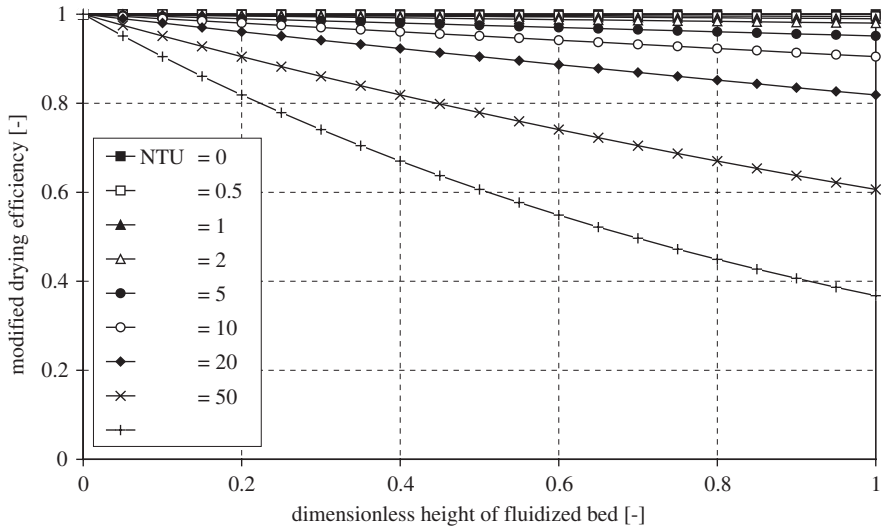
$$\bar{Y} = Y^* - \frac{Y^* - Y_{in}}{NTU\varphi} [1 - \exp(-NTU\varphi)] \quad (284)$$

where the quantities  $\beta$ ,  $a$  and  $\varphi$  are still unknown.

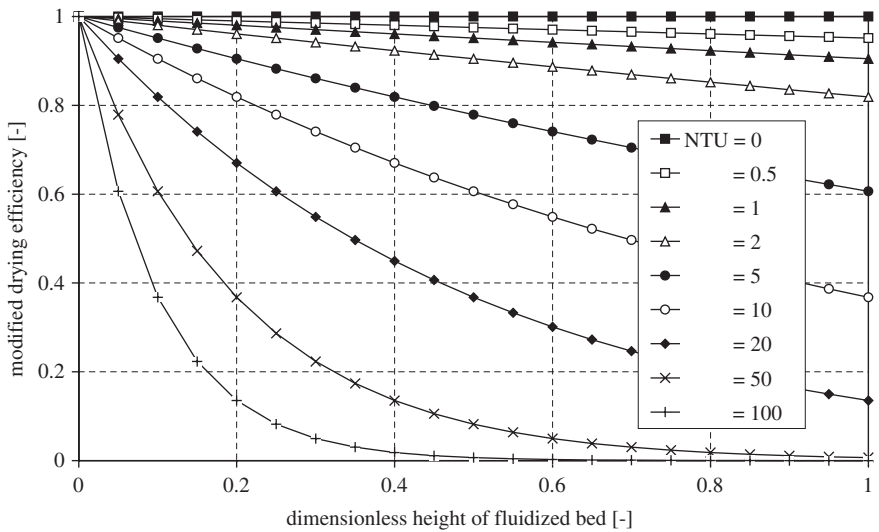
Before we calculate these quantities we want to give some remarks concerning Case 2. Here, the Stefan correction factor is between 0 and 1 and not negligible, depending on the value of  $Y^*$  and  $Y$ . Starting with equation (266) and using the introduced quantities, we get analogous to equation (276)

$$\int_{z=0}^{\zeta_{bed}=\zeta_{bed}} \zeta_{bed} = \frac{1}{NTU\varphi \left(\frac{\dot{M}_v}{\dot{M}_a}\right)} \int_{Y=Y_{in}}^{Y=Y} \frac{dY}{\ln\left(\frac{\dot{M}_v/\dot{M}_a + Y^*}{\dot{M}_v/\dot{M}_a + Y}\right)} \quad (285)$$





**Fig. 78.** Dependency of the modified drying efficiency from the dimensionless height of the fluidized bed according to equation (280) by variation of the number of transfer units according to equation (277) at  $\varphi = 1\%$ .



**Fig. 79.** Dependency of the modified drying efficiency from the dimensionless height of the fluidized bed according to equation (280) by variation of the number of transfer units according to equation (277) at  $\varphi = 10\%$ .

There exist no self-contained solution of the integral. Numerical methods are necessary to calculate the dependency of the air humidity from the dimensionless bed height according to equation (278).

4.1.1. Degree of wetting in the fluidized bed

The degree of wetting is necessary for the calculation of the height-dependent air humidity as well as of the solid temperature.

The following considerations were made

- The degree of wetting lies between 0 (no liquid injection) and 1 (total particle wetting) depending on the injected solvent mass flow.
- The maximal atomizable liquid mass is reached when all particle surface areas are wetted. A further increase of the injection rate leads to an increase of the liquid in the fluidized bed because the maximal loading capacity of the gas is exceeded.

Therefore, the maximal liquid mass is calculable with the solvent mass flow at  $\varphi = 1$  and  $Y = Y_{out}$ .

A total mass balance of the solvent according to Fig. 80 leads to

$$\dot{M}_L x = \dot{M}_a (Y_{out} - Y_{in}) \tag{286}$$

The gas humidity at the outlet is

$$Y_{out} = Y_{in} + \frac{\dot{M}_L x}{\dot{M}_a} \tag{287}$$

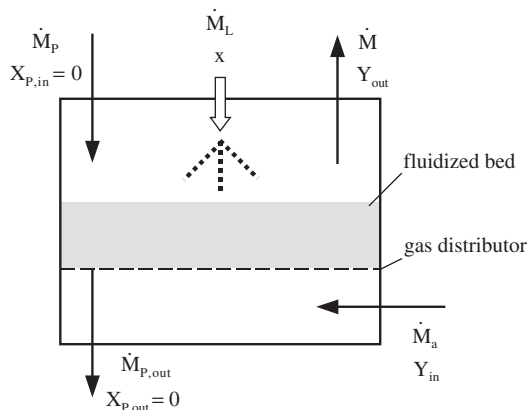


Fig. 80. Total mass balance of the fluidized bed granulation.

For the case  $\varphi = 1$  the outlet humidity  $Y_{out}$  is determined by the injected liquid mass flow. The dependency of the moisture content of the particles at the outlet  $X_{P,out}$  from the degree of wetting is negligible according to assumption 14. The replacing of equations (282) and (287) yields the degree of wetting

$$\varphi = -\frac{\dot{m}_a}{\beta \rho_a a H_{bed}} \ln \left[ 1 - \frac{\dot{M}_L x}{\dot{M}_a (Y^* - Y_{in})} \right] = -\frac{1}{NTU} \ln \left[ 1 - \frac{\dot{M}_L x}{\dot{M}_a (Y^* - Y_{in})} \right] \quad (288)$$

A degree of wetting nearly 1 would be very effective from the energetic point of view. But in practice, these wet conditions would lead to a sticking of small particles, and thus to an agglomeration. Therefore, it is necessary to carry out experiments to find the critical value for the maximal possible degree of wetting.

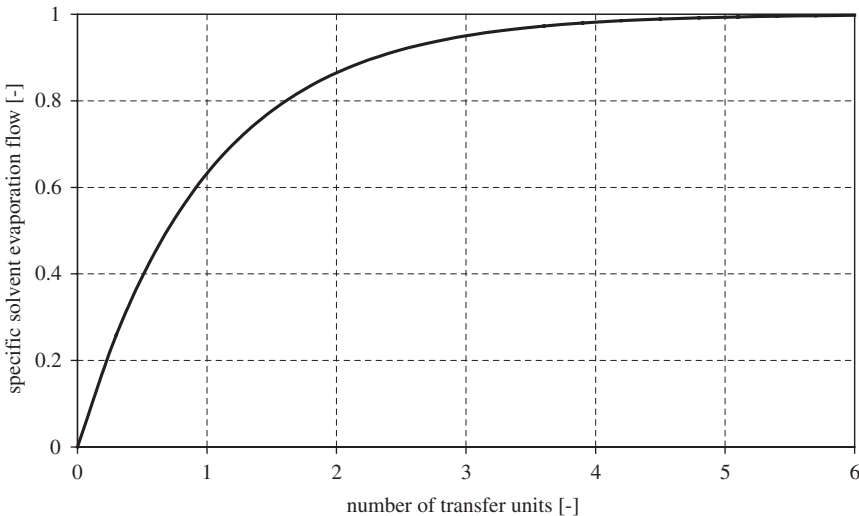
Inserting  $\varphi = 1$  into equation (288) the specific solvent evaporation flow is calculable, which is based on the maximal solvent evaporation flow at the complete saturation of the gas

$$\dot{M}_V^* = \frac{\dot{M}_L x}{\dot{M}_a (Y^* - Y_{in})} = 1 - \exp(-NTU) \quad (289)$$

illustrated by Fig. 81 at different number of transfer units. It is visible, that no water can be evaporated and thus no water has to be injected starting from  $NTU = 6$ .

Using equation (289), we also get the maximal liquid loading at complete particle wetting

$$\dot{M}_{L,max} = \frac{\dot{M}_a (Y^* - Y_{in})}{x} [1 - \exp(-NTU)] \quad (290)$$



**Fig. 81.** Dependency of the specific solvent evaporation flow according to equation (289) from the number of transfer units according to equation (277).

and according to equation (290) the minimal gas mass flow which is necessary to evaporate a certain liquid mass flow assuming 100% particle wetting

$$\dot{M}_{a,\min} = \frac{\dot{M}_L x}{(Y^* - Y_{\text{in}}) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\beta \rho_a a A_{\text{app}} H_{\text{bed}}}{\dot{m}_{a,\min}}\right) \right]} \quad (291)$$

#### 4.1.2. Solid temperature in the fluidized bed

The advantage of the degree of wetting is the possibility to compute the temperature of the solid particles in the fluidized bed.

By assuming that the temperature at the liquid wetted surface area of the particles is determined by the wet bulb temperature  $\vartheta_0$  which is approximately equal to the adiabatic saturation temperature of the gas and that the temperature at the unwetted part of the surface area is characterized by a mean gas temperature  $\bar{\vartheta}_G$  of the fluidized bed (Fig. 77), we can write for the mean solid temperature

$$\bar{\vartheta}_S = \vartheta_0 \varphi + (1 - \varphi) \bar{\vartheta}_G \quad (292)$$

With  $\bar{\vartheta}_G = \bar{\vartheta}_G(z)$  follows:

$$\bar{\vartheta}_G = \frac{1}{H_{\text{bed}}} \int_{z=0}^{H_{\text{bed}}=H_{\text{bed}}} \vartheta_G(z) dz \quad (293)$$

The wet bulb temperature is a function of gas inlet temperature, gas humidity as well as molar mass of vapour and gas. For the calculation of the mean solid temperature, the mean gas temperature according to equation (293) is necessary. Assuming plug flow of the air and constant air enthalpy, we can write

$$\begin{aligned} h_G &= c_{pG} \vartheta_G + Y(c_{pv} \vartheta_G + \Delta h_{v0}) \\ &= c_{pG} \vartheta_{G,\text{in}} + Y(c_{pv} \vartheta_{G,\text{in}} + \Delta h_{v0}) = h_{G,\text{in}} \end{aligned} \quad (294)$$

to express the dependency of the gas temperature from the gas humidity as function of the bed height according to equation (272) with  $Y = Y(\xi_{\text{bed}})$

$$\vartheta_G(\xi_{\text{bed}}) = \frac{h_{G,\text{in}} - Y(\xi_{\text{bed}}) \Delta h_v}{c_{pG} + Y(\xi_{\text{bed}}) c_{pv}} \quad (295)$$

and finally in analogy to equation (278)

$$Y(\xi_{\text{bed}}) = Y^* - (Y^* - Y_{\text{in}}) \exp(-NTU \varphi \xi_{\text{bed}}) \quad (296)$$

Inserting equation (296) into equation (295) yields the gas temperature as function of bed height between  $\vartheta_G = \vartheta_{G,\text{in}}$  at the inlet of the fluidized bed ( $z = 0$ ) until the outlet of the fluidized bed at  $z = H_{\text{bed}}$

$$\vartheta_G(\xi_{\text{bed}}) = \frac{\vartheta_{G,\text{in}} C_1 - \Delta h_v [1 - \exp(-NTU \varphi \xi_{\text{bed}})]}{C_1 + c_{pv} [1 - \exp(-NTU \varphi \xi_{\text{bed}})]} \quad (297)$$

with the coefficient  $C_1$

$$C_1 = \frac{c_{pG} + Y_{in}c_{pv}}{Y^* - Y_{in}} \quad (298)$$

According to equation (293), the mean gas temperature depending on the bed height is calculable

$$\bar{\vartheta}_G = \int_{\zeta_{bed}=0}^{\zeta_{bed}=1} \vartheta_G(\zeta_{bed}) d\zeta_{bed} \quad (299)$$

The integration of equation (299) yields

$$\bar{\vartheta}_G = \frac{1}{NTU\varphi} \left( \frac{\Delta h_{v0}}{c_{pv}} + \frac{C_2}{C_3} \right) \ln \left[ \frac{c_{pv} \exp(-NTU\varphi) - C_3}{c_{pv} - C_3} \right] + \frac{C_2}{C_3} \quad (300)$$

with the coefficients  $C_2$  and  $C_3$

$$C_2 = \vartheta_{G,in} C_1 - \Delta h_{v0} \quad (301)$$

$$C_3 = C_1 + c_{pv} \quad (302)$$

The mean solid temperature can be calculate with equation (292) within the boundaries  $\vartheta_0$  at the maximal liquid injection rate ( $\varphi = 1$ ) and  $\vartheta_{G,in}$  (without liquid injection). Equation (292) is not defined for the last case.

#### 4.1.3. Heat and mass transfer between particles and gas fluidized beds

Typical laws for the heat transfer may be given as empirical expressions  $Nu = C \times Re^m \times Pr^n$  and for the mass transfer as  $Sh = C \times Re^m \times Sc^n$ . According to the analogy, both laws have the same constant  $C$  and identical exponents  $m$  and  $n$ . For the calculation of the heat and mass transfer we used the following model of Gnielinski [52]

$$Re_\varepsilon = \frac{Re_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \quad (303)$$

$$Sc = \frac{\nu_G}{\delta_{W,G}} \quad (304)$$

with the diffusion coefficient of water in air [53]

$$\delta_{W,G} = \frac{2.252}{P} \left( \frac{\vartheta + 273.15}{273.15} \right)^{1.81} \quad (305)$$

By using the following expressions for the laminar and turbulent fraction:

$$Sh_{lam} = 0.664 Re_\varepsilon^{1/2} Sc^{1/3} \quad (306)$$

$$\text{Sh}_{\text{turb}} = \frac{0.037\text{Re}_\varepsilon^{0.8}\text{Sc}}{1 + 2.443\text{Re}_\varepsilon^{-0.1}(\text{Sc}^{2/3} - 1)} \quad (307)$$

we get the Sherwood number of a single particle

$$\text{Sh}_{\text{P, single}} = 2 + \sqrt{\text{Nu}_{\text{lam}}^2 + \text{Nu}_{\text{turb}}^2} \quad (308)$$

by which we can approximate the Sherwood number between all particles in the fluidized bed and the fluidization gas

$$\text{Sh}_{\text{PG}} = \frac{\beta d_P}{\delta_{W,G}} = [1 + 1.5(1 - \varepsilon_{\text{mf}})]\text{Sh}_{\text{P, single}} \quad (309)$$

According to the analogy of heat and mass transfer, the Nusselt number

$$\text{Nu}_{\text{PG}} = \frac{\alpha_{\text{PG}} d_P}{\lambda_G} = \text{Sh}_{\text{PG}} \text{Le}^{(-1/3)} \quad (310)$$

can be determined by using the Lewis number

$$\text{Le} = \frac{\lambda_G}{c_{pG} \rho_G \delta_{W,G}} \quad (311)$$

which is nearly  $\text{Le} = 1$  for air–water mixtures.

#### 4.1.4. Example calculation

An aqueous protein suspension has to be granulated in a fluidized bed by using ambient air. Table 6 contains the necessary and given parameters.

After calculation of the apparatus diameter  $D_{\text{app}} = 1.27$  m with equation (313), we have chosen a fluidized bed height of  $H_{\text{bed}} = 1.3$  m (Table 7).

After a complete calculation procedure of all parameters, the viscosity and the density of the gas concerning  $\vartheta_{\text{G, in}}$  have to be corrected in respect to  $\vartheta_{\text{G}}$ , and a new iteration should be started.

For the calculation example the dependencies of the air outlet humidity according to equation (287) as well as of the degree of wetting according to equation (288) from the atomized liquid mass flow for a bed height of  $H_{\text{bed}} = 1.3$  m are plotted in Fig. 82. Figure 83 shows the dependencies of the mean temperatures of the solid and of the gas according to equations (292) and (300) from the atomized liquid mass flow. An injection larger than  $\dot{M}_{\text{L}} = 1280$  kg/h leads to an unstable area.

Figure 84 explains the dependencies of the residence time according to equation (88) and of the degree of wetting according to equation (288) from the fluidized bed height at an atomized liquid mass flow of  $\dot{M}_{\text{L}} = 1000$  kg/h. Equations (292) and (300) may be plotted graphically to get the dependency of the mean solid temperature and of the mean gas temperature from the fluidized bed height.

**Table 6.** Initial parameters of an example calculation

Parameter	Symbol	Value	Unit
Suspension mass flow	$\dot{M}_L$	1000	kg/h
Water content	$x$	80	mass%
Density of the solid in the suspension	$\rho_S$	1200	kg/m <sup>3</sup>
Desired granule product diameter	$d_{P,out}$	10	Mm
Diameter of the nuclei	$d_{P,0}$	3	Mm
Temperature of the inlet air	$\vartheta_{G,in}$	150	°C
Humidity of the inlet air	$Y_{in}$	0.01	kg/kg
Desired humidity of the outlet air	$Y_{out}$	0.044	kg/kg
Saturation temperature of the inlet air	$\vartheta_0$	42	°C
Saturation humidity of the inlet air	$Y^*$	0.0536	kg/kg
Moisture content of the product granules	$X_{P,out}$	0	kg/kg
Moisture content of the nuclei	$X_{P,in}$	0	kg/kg
Maximal wetting efficiency (experimental determined)	$\varphi_{max}$	45	%
Specific heat capacity of the vapour	$c_{pV}$	1.9	kJ/(kg K)
Specific heat capacity of the air	$c_{pG}$	1	kJ/(kg K)
Average heat of evaporation in the operation range	$\Delta h_v$	2300 kJ/kg	
Kinematic viscosity of the inlet air	$V_{G,in}$	$28.29 \times 10^{-6}$	M <sup>2</sup> /s
Density of the inlet air	$\rho_{G,in}$	0.835	kg/m <sup>3</sup>

These progressions are plotted in Fig. 85, whereby an unstable area is below  $H_{bed} = 0.123$  m.

#### 4.2. Influence of the mixing behaviour on the degree of wetting

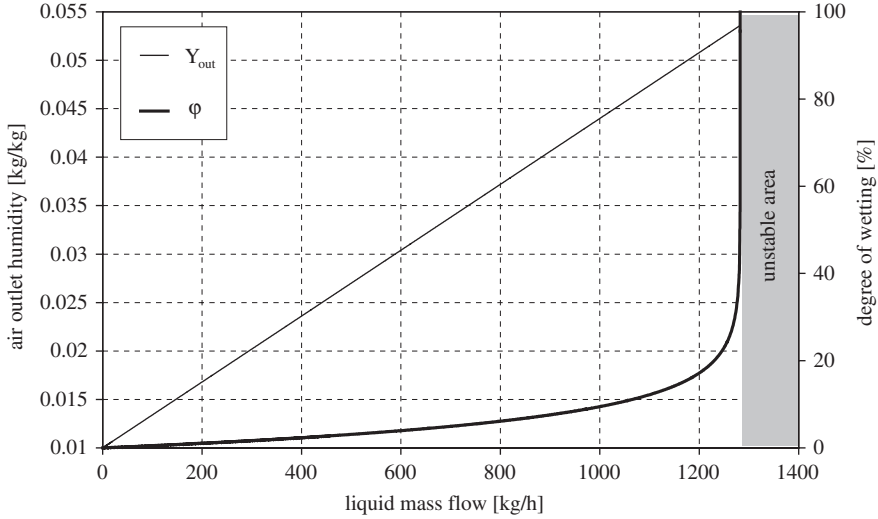
The drying in the fluidized bed depends on the properties of the solids. But nevertheless, the properties of the gas phase also play an important role. Besides the inlet conditions of the gas (temperature, humidity), the flow and mixing behaviour has a large influence, because back mixing effects reduce the drying potential of the gas. The following section describes the influence of the two limiting cases (a) ideal plug flow (PFTR) and (b) ideal back mixing (CSTR) on the drying behaviour and in particular on the degree of wetting.

Based on these considerations, rough estimations regarding the liquid hold-up in the fluidized bed can be made by using the following assumptions:

**Table 7.** Calculated parameters of the example

Equation	Parameter	Value	Unit
(5)	$Ar(d_{P,0})$	475387	–
(5)	$Ar(d_{P,out})$	17606912	–
(11)	$Re_{mf}(d_{P,0})$	95.1	–
(11)	$Re_{mf}(d_{P,out})$	755.6	–
(27)	$Re_{elu}(d_{P,0})$	1084	–
(27)	$Re_{elu}(d_{P,out})$	6831	–
(4)	$v_{mf}(d_{P,0}) = v_{mf,min}$	0.897	m/s
(4)	$v_{mf}(d_{P,out}) = v_{mf,max}$	2.14	m/s
(13)	$v_{elu}(d_{P,0}) = v_{elu,min}$	10.22	m/s
(13)	$v_{elu}(d_{P,out}) = v_{elu,max}$	19.33	m/s
(312)	$v_{eff} = (v_{mf,max} + v_{elu,min})/2$	6.2	m/s
(77)	$\bar{d}_P$	6.8	Mm
	$Re = Re_{eff}$	1490	–
(5)	$Ar = Ar_{eff}$	5536176	–
(30)	$\varepsilon = \varepsilon_{eff}$	0.671	M <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
(287)	$\dot{M}_G$	23529	kg/h
(313)	$D_{app} = [(4\dot{V}_G)/(\pi v_{eff} 3600)]^{1/2}$	1.27	M
(56)	$M_P^{bed}$	650	kg
(87)	$\sum A_P$	425	M <sup>2</sup>
(305)	$\delta_{W,G}$	$49.73 \times 10^{-6}$	M <sup>2</sup> /s
(304)	Sc	0.569	–
(306)	Sh <sub>lam</sub>	16.97	–
(307)	Sh <sub>turb</sub>	8.65	–
(308)	Sh <sub>P,single</sub>	21.05	–
(309)	Sh <sub>PG</sub>	40.0	–
(309)	$\beta$	0.2925	m/s
	$\dot{M}_P = \dot{M}_L(1 - x)(d_{P,0}^3/d_{P,out}^3)$	5.4	kg/h
(80)	$\dot{M}_{P,out}$	205.4	kg/h
(287)	$Y_{out}$	0.044	kg/kg
(288)	$\varphi$	9.46	%
(298)	C1	23.37	–
(301)	C2	1205.7	–
(302)	C3	25.27	–
(300)	$\bar{\vartheta}_G$	98.82	°C
(292)	$\bar{\vartheta}_S$	93.44	°C
(88)	$t_V$	8.93	h





**Fig. 82.** Dependency of the air outlet humidity according to equation (287) and of the degree of wetting according to equation (288) from the atomized liquid-mass flow (parameters, see Table 6).

1. Two phase model with a suspension phase with particles and a particle-free bypass or bubble phase.
2. No heat and mass transfer between both phases.
3. Two limiting cases for the gas phase: plug flow (PFTR behaviour) or total backmixing (CSTR behaviour).
4. Perfect backmixing of the particles in the suspension phase (CSTR behaviour).
5. Isenthalpic behaviour of the gas phase and thus, neglect of heat losses to the environment, of the heating-up of particles and of the liquid.
6. The gas phase is quasi-stationary.
7. The solid particles are monodisperse.

The liquid balance around a fluidized bed yields

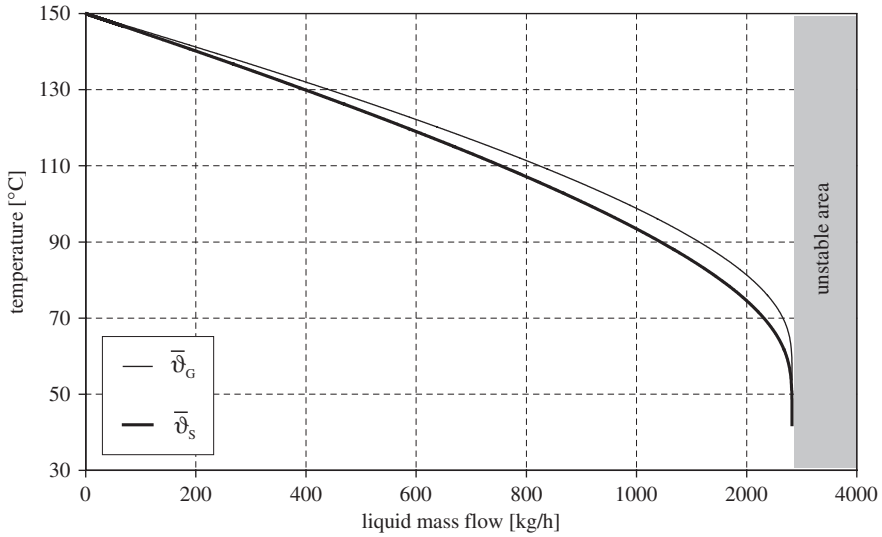
$$\frac{dM_L}{dt} = \dot{M}_{nozzle} - \dot{M}_v \tag{314}$$

The equation can be rewritten by using the degree of wetting, the liquid film thickness onto the particles, and the density of the liquid

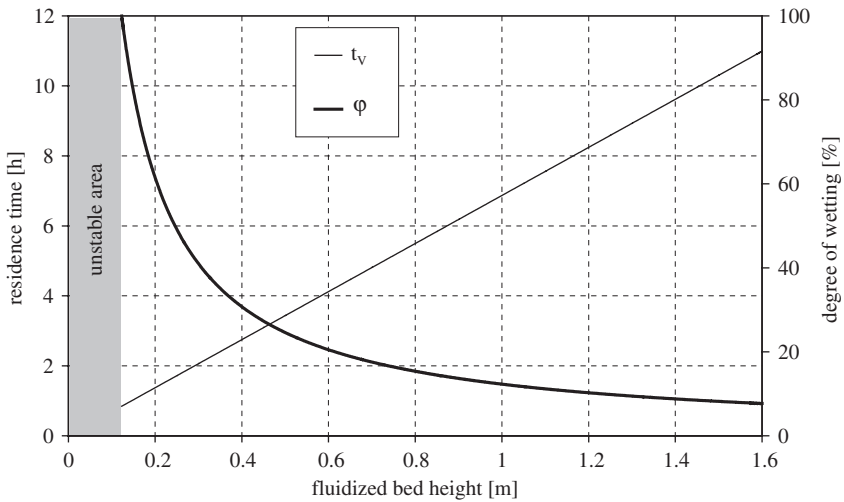
$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\rho_L \sum A_P \Delta h_F} (\dot{M}_{nozzle} - \dot{M}_v) \tag{315}$$

The expression

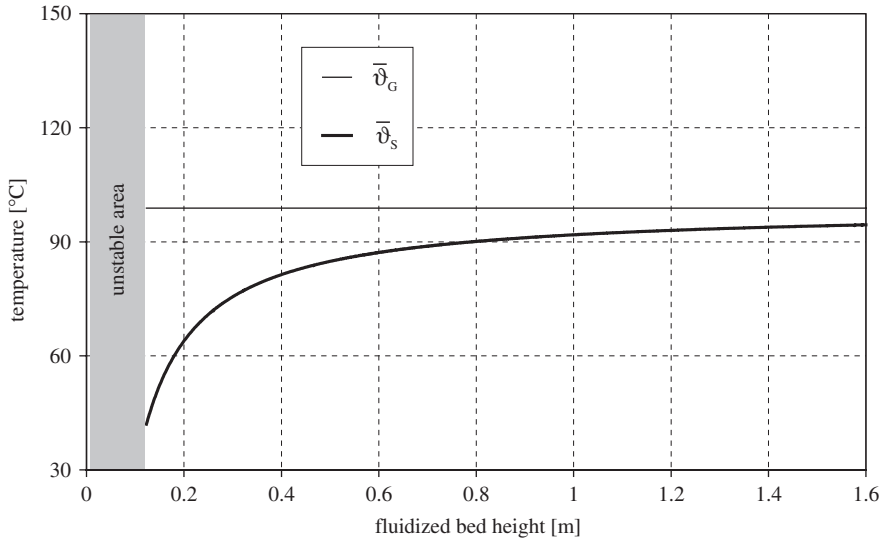
$$M_{L,max, Holdup} = \rho_L \sum A_P \Delta h_F \tag{316}$$



**Fig. 83.** Dependency of the mean solid temperature according to equation (292) and of the mean gas temperature according to equation (300) from the atomized liquid mass flow (for parameters, see Table 6).



**Fig. 84.** Dependency of the residence time according to equation (88) and of the degree of wetting according to equation (288) from the fluidized bed height (for parameters, see Table 6).



**Fig. 85.** Dependency of the mean solid temperature according to equation (292) and of the mean gas temperature according to equation (300) from the fluidized bed height (for parameters, see Table 6).

characterizes the maximal accumulated amount of liquid in the system corresponding at  $\varphi = 1$ .

#### 4.2.1. Steady-state operation

Case 1: Analytical solution for PFTR behaviour

The analytical solution for the drying efficiency assuming plug flow is

$$\eta_{\text{PFTR}} = \frac{Y_{\text{out}} - Y_{\text{in}}}{Y^* - Y_{\text{in}}} = (1 - v) \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{\text{NTU}}{(1 - v)} \varphi_{\text{PFTR}} \right] \right\} \quad (317)$$

with a dimensionless NTU-number analogous to equation (277)

$$\text{NTU} = \frac{\beta \rho_a d \sum A_P}{\dot{M}_a} \quad (318)$$

Thus, the evaporated water mass flow is given as

$$\dot{M}_V = \dot{M}_a (Y_{\text{out}} - Y_{\text{in}}) = \dot{M}_a (Y^* - Y_{\text{in}}) (1 - v) \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{\text{NTU}}{(1 - v)} \varphi_{\text{PFTR}} \right] \right\} \quad (319)$$

Inserting the maximal evaporated water mass

$$\dot{M}_{V,\text{max}} = \dot{M}_a (Y^* - Y_{\text{in}}) \quad (320)$$

into equation (315) yield the time-dependent degree of wetting

$$\frac{d\varphi_{\text{PFTR}}}{dt} = \frac{1}{M_{L,\text{max,Holdup}}} \left( \dot{M}_{\text{nozzle}} - \dot{M}_{V,\text{max}}(1-v) \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{\text{NTU}}{(1-v)} \varphi \right] \right\} \right) \quad (321)$$

We can also define a dimensionless time as relationship of the maximal liquid hold-up to the injected water mass flow

$$t = \frac{M_{L,\text{max,Holdup}}}{\dot{M}_{\text{nozzle}}} \tau \quad \text{resp.} \quad dt = \frac{M_{L,\text{max,Holdup}}}{\dot{M}_{\text{nozzle}}} d\tau \quad (322)$$

Replacing equation (321) leads to

$$\frac{d\varphi_{\text{PFTR}}}{d\tau} = 1 - \frac{\dot{M}_{V,\text{max}}}{\dot{M}_{\text{nozzle}}} (1-v) \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{\text{NTU}}{(1-v)} \varphi_{\text{PFTR}} \right] \right\} \quad (323)$$

The ratio

$$B = \frac{\dot{M}_{\text{nozzle}}}{\dot{M}_{V,\text{max}}} \quad (324)$$

can be defined as specific liquid loading of the fluidized bed between the limits 0 and 1. At  $B = 1$ , a complete saturation of the gas occurs

$$\frac{d\varphi_{\text{PFTR}}}{d\tau} = 1 - \frac{(1-v)}{B} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{\text{NTU}}{(1-v)} \varphi_{\text{PFTR}} \right] \right\} \quad (325)$$

Applying the separation of the variables, equation (325) can be integrated

$$\int \frac{d\varphi_{\text{PFTR}}}{1 - \frac{(1-v)}{B} + \frac{(1-v)}{B} \exp \left[ -\frac{\text{NTU}}{(1-v)} \varphi_{\text{PFTR}} \right]} = \int d\tau \quad (326)$$

and solved

$$\frac{1}{\left[ 1 - \frac{(1-v)}{B} \right] \frac{\text{NTU}}{(1-v)}} \ln \left\{ \left[ 1 - \frac{(1-v)}{B} \right] \exp \left[ \frac{\text{NTU}}{(1-v)} \varphi_{\text{PFTR}} \right] + \frac{(1-v)}{B} \right\} = \tau \quad (327)$$

Converting into the dimensionless time yields

$$\varphi_{\text{PFTR}} = \frac{(1-v)}{\text{NTU}} \ln \left( \frac{\exp \left\{ \text{NTU} \left[ \frac{1}{(1-v)} - \frac{1}{B} \right] \tau \right\} - 1}{\left[ \frac{B}{(1-v)} - 1 \right]} \right) \quad (328)$$

By neglect of the accumulation term in equation (325)

$$0 = 1 - \frac{(1-v)}{B} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{\text{NTU}}{(1-v)} \varphi_{\text{PFTR}} \right] \right\} \quad (329)$$

we get the degree of wetting for the stationary operation (steady state)

$$\varphi_{\text{PFTR}} = -\frac{(1-v)}{\text{NTU}} \ln \left[ 1 - \frac{B}{(1-v)} \right] \quad (330)$$

The degree of wetting has to be much smaller than 1 for a stable operation of the fluidized bed. So, we have to accomplish that the NTU-number is bigger or equal the right-hand side of equation (330)

$$NTU \geq -(1 - v) \ln \left[ 1 - \frac{B}{(1 - v)} \right] \quad (331)$$

Case 2: Analytical solution for CSTR behaviour

If we assume CSTR the drying efficiency becomes

$$\eta_{CSTR} = \frac{Y_{out} - Y_{in}}{Y^* - Y_{in}} = (1 - v) \left( \frac{NTU \varphi_{CSTR}}{1 - v + NTU \varphi_{CSTR}} \right) \quad (332)$$

Inserting the evaporated water mass flow

$$\dot{M}_v = \dot{M}_a (Y_{out} - Y_{in}) = \dot{M}_a (Y^* - Y_{in}) (1 - v) \left( \frac{NTU \varphi_{CSTR}}{1 - v + NTU \varphi_{CSTR}} \right) \quad (333)$$

into equation (315) yields the time-dependent degree of wetting

$$\frac{d\varphi_{CSTR}}{dt} = \frac{1}{M_{L,max, Holdup}} \left[ \dot{M}_{nozzle} - \dot{M}_{v,max} (1 - v) \left( \frac{NTU \varphi_{CSTR}}{1 - v + NTU \varphi_{CSTR}} \right) \right] \quad (334)$$

The dimensionless time and the specific liquid loading results in

$$\frac{d\varphi_{CSTR}}{d\tau} = 1 - \frac{(1 - v)}{B} \left( \frac{NTU \varphi_{CSTR}}{1 - v + NTU \varphi_{CSTR}} \right) \quad (335)$$

Using the separation of variables, equation (335) can be integrated

$$\int \frac{d\varphi_{CSTR}}{1 - \frac{(1 - v)}{B} \left( \frac{NTU \varphi_{CSTR}}{1 - v + NTU \varphi_{CSTR}} \right)} = \int d\tau \quad (336)$$

and solved

$$-\frac{(1 - v)^2}{B NTU \left[ \frac{(1 - v)}{B} - 1 \right]^2} \ln \left\{ \frac{-(1 - v)}{NTU \varphi_{CSTR} \left[ \frac{(1 - v)}{B} - 1 \right] - 1} \right\} + \frac{\varphi_{CSTR}}{\left[ \frac{(1 - v)}{B} - 1 \right]} = \tau \quad (337)$$

The steady-state degree of wetting can be written with

$$0 = \left[ 1 - \frac{(1 - v)}{B} \left( \frac{NTU \varphi_{CSTR}}{1 - v + NTU \varphi_{CSTR}} \right) \right] \quad (338)$$

and rearranging yields

$$\varphi_{CSTR} = \frac{1 - v}{NTU \left[ \frac{(1 - v)}{B} - 1 \right]} \quad (339)$$

The minimal NTU-number requires a degree of wetting between 0 and 1

$$1 \geq \frac{1 - v}{\text{NTU} \left[ \frac{(1-v)}{B} - 1 \right]} \quad (340)$$

$$\text{NTU} \geq \frac{B}{\left[ 1 - \frac{B}{(1-v)} \right]} \quad (341)$$

The liquid accumulated in the fluidized bed is obtained for both cases with

$$M_{L,\text{Holdup}} = \varphi M_{L,\text{max, Holdup}} \quad (342)$$

Figure 86 shows that a small specific liquid loading (<20%) leads to the same order of magnitude for the minimal NTU-numbers (degree of wetting = 1) of CSTR and PFTR. The bypass fraction has nearly no influence. The bypass fraction reduces the maximum liquid injection rate. This bypass influence increases with increasing liquid loadings. As an example, a bypass fraction of 20% leads to a specific liquid loading of 0.8. The stationary degree of wetting is nearly equal for both mixing cases at specific liquid loadings smaller than 20% (Fig. 87). Again, the maximal liquid loading depends on the inactive bypass fraction, the liquid hold-up is smaller for the PFTR compared with the CSTR. Figure 88 shows the ratio of equations (332) and (317) regarding the drying efficiency, which characterizes the degree of saturation depending on the NTU-number at different bypass fractions  $v$ . It is obvious that the drying efficiency of the ideal mixed vessel is always smaller than the drying efficiency of the plug flow tubular reactor. Independently of the mixing model, at high NTU-numbers lower bypass fractions yields a faster achievement of the saturation.

#### 4.2.2. Unsteady operation

Case 1: Analytical solution for PFTR behaviour

Considering equations (315) and (319) the degree of wetting for PFTR can be written as

$$\frac{d\varphi_{\text{PFTR}}}{dt} = \frac{1}{\rho_L \sum A_P \Delta h_F} \left\{ \dot{M}_{\text{nozzle}} - \dot{M}_a (Y^* - Y_{\text{in}})(1 - v) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\beta \rho_a \varphi_{\text{PFTR}} \sum A_P}{\dot{M}_a (1 - v)}\right) \right] \right\} \quad (343)$$

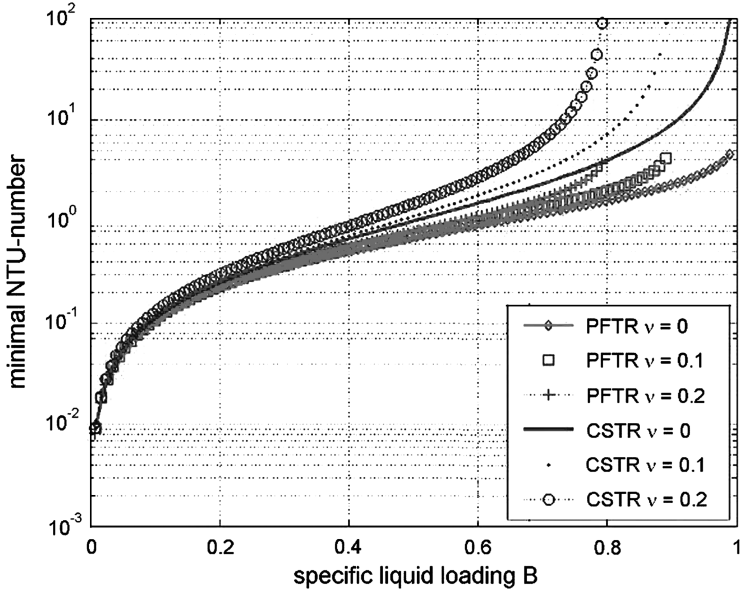


Fig. 86. Dependency of the minimal NTU-number from the specific liquid loading at different bypass fractions.

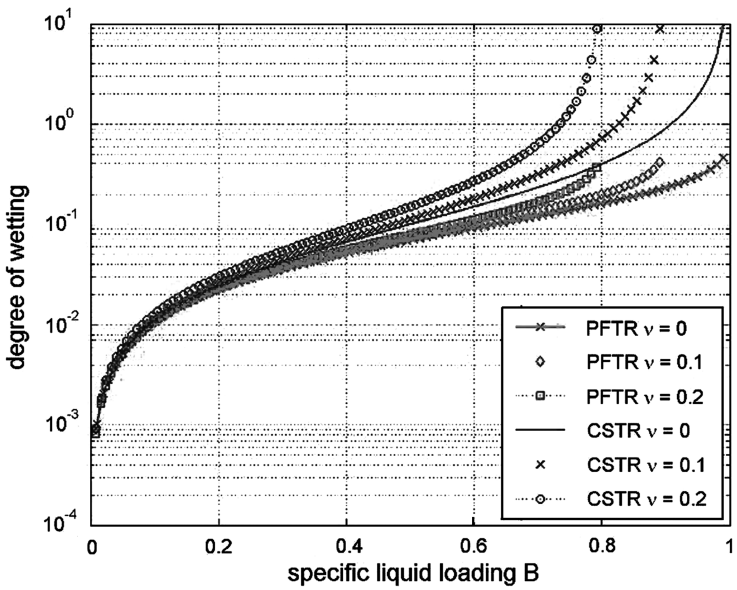
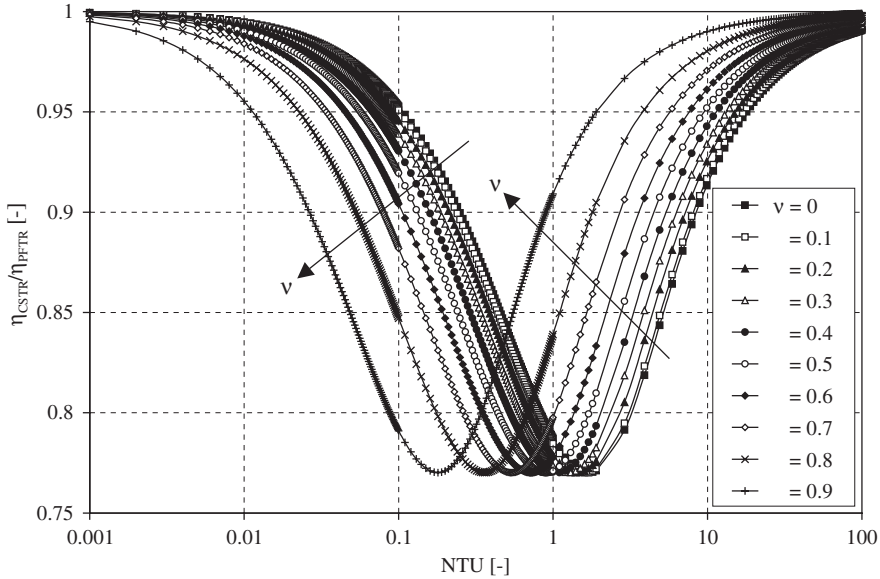


Fig. 87. Dependency of the stationary degree of wetting from the specific liquid loading at different bypass fractions with  $NTU = 10$ .



**Fig. 88.** Dependency of the ratio of the drying efficiency of the CSTR model related to the drying efficiency of the PFTR model from the NTU-number at different bypass fractions.

Now, substituting by using the following variables

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{1}{\rho_L \sum A_P \Delta h_F} \\
 K_2 &= \dot{M}_{\text{nozzle}} \\
 K_3 &= \dot{M}_a (Y^* - Y_{\text{in}}) \\
 K_4 &= -\frac{\beta \rho_a A_P}{\dot{M}_a} \\
 K_5 &= (1 - v)
 \end{aligned} \tag{344}$$

yields

$$\frac{d\varphi_{\text{PFTR}}}{dt} = K_1 \left\{ K_2 - K_3 K_5 \left[ 1 - \exp\left(\frac{K_4}{K_5} \varphi_{\text{PFTR}}\right) \right] \right\} \tag{345}$$

$$\frac{d\varphi_{\text{PFTR}}}{dt} = K_1 K_2 - K_1 K_3 K_5 \left[ 1 - \exp\left(\frac{K_4}{K_5} \varphi_{\text{PFTR}}\right) \right] \tag{346}$$

$$\frac{d\varphi_{\text{PFTR}}}{dt} = K_1 K_2 - K_1 K_3 K_5 + K_1 K_3 K_5 \exp\left(\frac{K_4}{K_5} \varphi_{\text{PFTR}}\right) \tag{347}$$



A further substitution by using the variables

$$\begin{aligned} K_6 &= K_1 K_2 - K_1 K_3 K_5 \\ K_7 &= K_1 K_3 K_5 \\ K_8 &= \frac{K_4}{K_5} \end{aligned} \quad (348)$$

leads to

$$\frac{d\varphi_{\text{PFTR}}}{dt} = K_6 + K_7 \exp(K_8 \varphi_{\text{PFTR}}) \quad (349)$$

With the separation of the variables results the derivative integral

$$\int_0^{\varphi_{\text{PFTR}}} \frac{d\varphi_{\text{PFTR}}}{K_6 + K_7 \exp(K_8 \varphi_{\text{PFTR}})} = \int_0^t dt \quad (350)$$

with the integration rule according to [54]

$$\int \frac{dx}{a + b \exp(cx)} = \frac{x}{a} - \frac{1}{ac} \ln|a + b \exp(cx)| \quad (351)$$

The absolute value can be neglected, because of the physical inanity

$$t = \frac{\varphi_{\text{PFTR}}}{K_6} - \frac{\ln(K_6 + K_7 \exp(K_8 \varphi_{\text{PFTR}}))}{K_6 K_8} \quad (352)$$

The initial condition

$$t = 0 \leftrightarrow \varphi = 0 \quad (353)$$

$$t = \frac{\varphi_{\text{PFTR}}}{K_6} - \frac{\ln(K_6 + K_7 e^{(K_8 \varphi_{\text{PFTR}})})}{K_6 K_8} + \frac{\ln(K_6 + K_7)}{K_6 K_8} \quad (354)$$

yields the degree of wetting in the steady-state

$$\begin{aligned} K_6 + K_7 \exp(K_8 \varphi_{\text{PFTR,max}}) &= 0 \\ \varphi_{\text{PFTR,max}} &= \frac{1}{K_8} \ln\left(-\frac{K_6}{K_7}\right) \end{aligned} \quad (355)$$

Case 2: Analytical solution for CSTR behaviour

Considering equations (315) and (333), we get for the degree of wetting for ideal mixing

$$\frac{d\varphi_{\text{CSTR}}}{dt} = \frac{1}{\rho_L \sum A_P \Delta h_F} \left[ \dot{M}_{\text{nozzle}} - \dot{M}_a (Y^* - Y_{\text{in}}) (1 - v) \left( \frac{\frac{\beta \rho_a \varphi_{\text{CSTR}} d \sum A_P}{\dot{M}_a}}{1 - v + \frac{\beta \rho_a \varphi_{\text{CSTR}} d \sum A_P}{\dot{M}_a}} \right) \right] \quad (356)$$

Replacing with the variables leads to

$$\frac{d\varphi_{\text{CSTR}}}{dt} = K_1 \left\{ K_2 - K_3 K_5 \left[ \left( -\frac{K_4}{K_5 - K_4} \varphi_{\text{CSTR}} \right) \right] \right\} \quad (357)$$

$$\frac{d\varphi_{\text{CSTR}}}{dt} = K_1 K_2 - K_1 K_3 K_5 \left[ \left( -\frac{K_4}{K_5 - K_4} \varphi_{\text{CSTR}} \right) \right] \quad (358)$$

By transforming new variables

$$\begin{aligned} K_9 &= K_1 K_2 \\ K_{10} &= -\frac{K_4}{K_5 - K_4} \end{aligned} \quad (359)$$

we can express

$$\frac{d\varphi_{\text{CSTR}}}{dt} = K_9 - K_7 [(K_{10} \varphi_{\text{CSTR}})] \quad (360)$$

The separation of the variables produces a derivative integral

$$\int_0^{\varphi_{\text{CSTR}}} \frac{d\varphi_{\text{CSTR}}}{K_9 - K_7 K_{10} \varphi_{\text{CSTR}}} = \int_0^t dt \quad (361)$$

with the solution

$$t = -\frac{\ln(K_9 - K_7 K_{10} \varphi_{\text{CSTR}})}{K_7 K_{10}} \quad (362)$$

The initial condition

$$t = 0 \leftrightarrow \varphi_{\text{CSTR}} = 0 \quad (363)$$

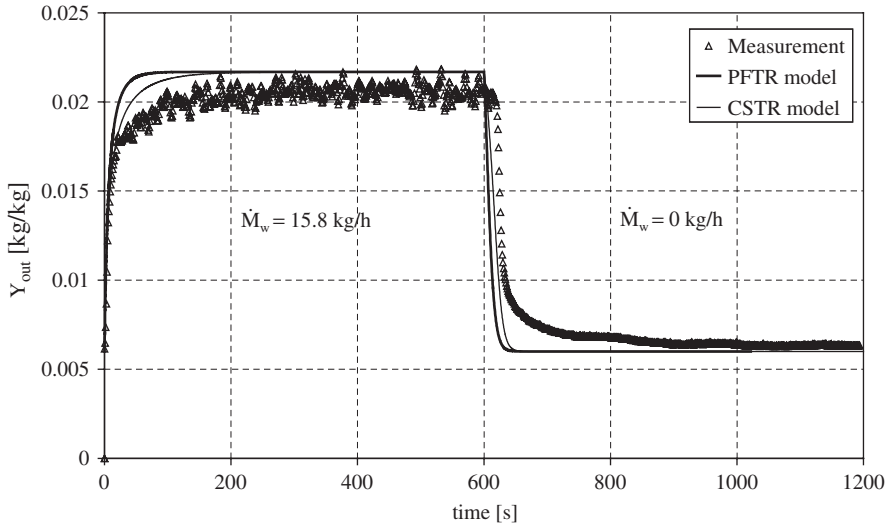
$$t = -\frac{\ln(K_9 - K_7 K_{10} \varphi_{\text{CSTR}})}{K_7 K_{10}} + \frac{\ln(K_9)}{K_7 K_{10}} \quad (364)$$

yields a degree of wetting for the stationary operation

$$K_9 - K_7 K_{10} \varphi_{\text{CSTR}} = 0 \quad (365)$$

$$\varphi_{\text{CSTR}} = \frac{K_9}{K_7 K_{10}} \quad (366)$$

In the following, the model is compared with experimental results. We used a water sprayed fluidized bed containing glass spheres. Simultaneously, the air humidity at the outlet was measured by infrared spectroscopy. Concerning the dynamic operation, the unsteady start-up period with an increase of the air humidity and a formation of a degree of wetting after water atomization until the steady-state was reached as well as the shut-down period after stopping the water injection characterized by an entirely evaporation of the liquid film have

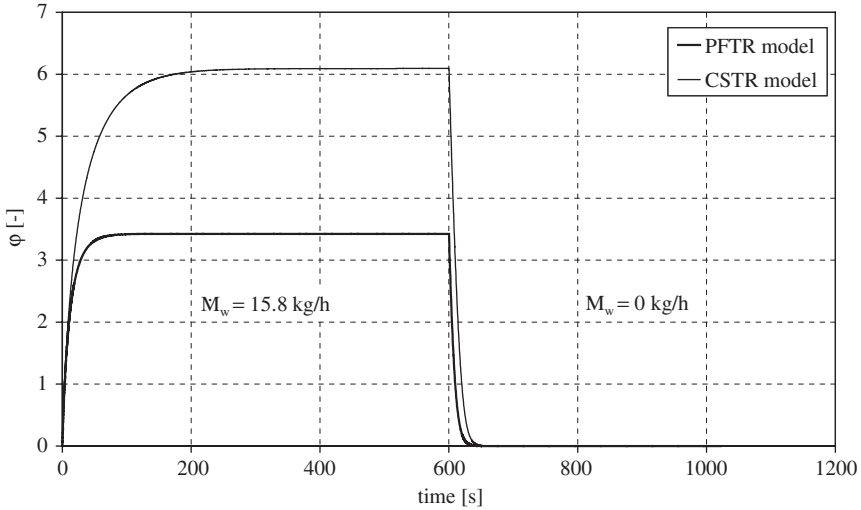


**Fig. 89.** Measured dynamic response of the air humidity at the outlet during water injection onto a fluidized bed of glass spheres and comparison with the mixing models at  $v = 0$  and  $\Delta h_F = 50 \mu\text{m}$  ( $D_{app} = 0.4 \text{ m}$ ,  $\dot{M}_L = 15.8 \text{ kg/h}$ ,  $x = 100 \text{ mass\%}$ ,  $\dot{M}_G = 0.28 \text{ kg/s}$ ,  $\vartheta_{G,in} = 121.4^\circ\text{C}$ ,  $Y_{in} = 0.06 \text{ kg/kg}$ ,  $Y^* = 0.03 \text{ kg/kg}$ ,  $M_P^{bed} = 30 \text{ kg}$ ,  $d_{P,0} = 3.05 \text{ mm}$ ,  $\rho_P = 2412 \text{ kg/m}^3$ ).

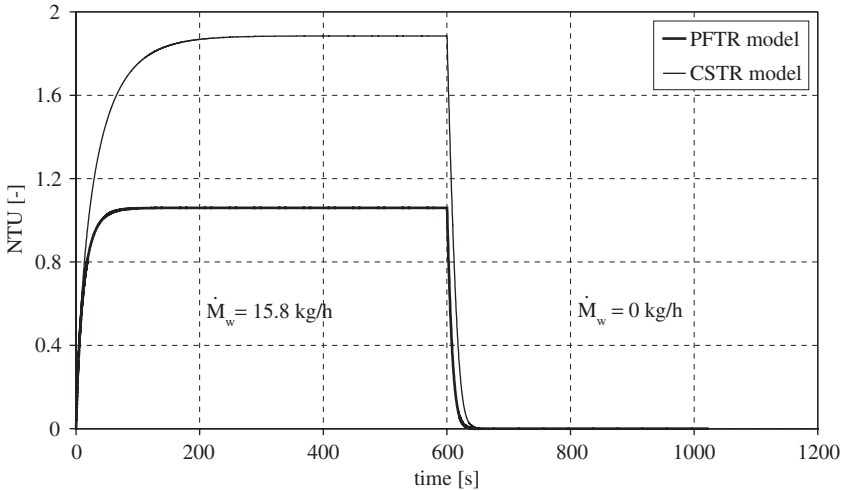
been conducted. Figures 89–91 shows typical progressions. Both limiting cases PFTR and CSTR are solved in the time-dependent analytical form. Due to the higher drying efficiency of the PFTR, the steady-state air outlet humidity is reached faster. According to the total mass balance, both models yields equal humidities at the stationary operation point.

## 5. FLUIDIZED BED GRANULATION WITH SUPERHEATED STEAM

The fluidized bed drying system using superheated steam as a drying agent and fluidization medium is widespread. The recirculation and reheating of superheated steam by using a closed circulation are only two of the advantages of superheated steam processing. These advantages imply that emissions coming from the drying product are not emitted to the environment, but will appear in the condensate. Only the amount of steam that corresponds to the amount of evaporated water will be removed from the closed circuit. Therefore, atmosphere in the process is inert, in the sense that no oxidation of the products and no fire or explosion risks exist [55]. The superheated steam transfers this heat to the wetted particles. Thus, the superheated steam temperature decreases until the saturation temperature of the solvent (water) corresponds to the system pressure. Simultaneously, the transferred heat flux between wetted particles and



**Fig. 90.** Calculated dynamic response of the degree of wetting during water injection onto a fluidized bed of glass spheres and comparison with the mixing models at  $v = 0$  and  $\Delta h_F = 50 \mu\text{m}$  (for parameters, see Fig. 89).



**Fig. 91.** Calculated dynamic response of the NTU-number during water injection onto a fluidized bed of glass spheres and comparison with the mixing models at  $v = 0$  and  $\Delta h_F = 50 \mu\text{m}$  (for parameters, see Fig. 89).

superheated steam is used to heat up the deposited liquid up to the boiling temperature and to evaporate a part of the injected solvent. This generates an additional steam flow. A detailed description of the process is given in Section 6.1.

In order to predict the superheated steam granulation in a fluidized bed, the following simplified model according to Fig. 92 has been derived by using the following assumptions:

1. continuous process,
2. adiabatic operation,
3. ideal particle mixing,
4. homogeneous fluidized bed (neglect of bubbles),
5. plug flow of the gas,
6. availability of the degree of wetting model,

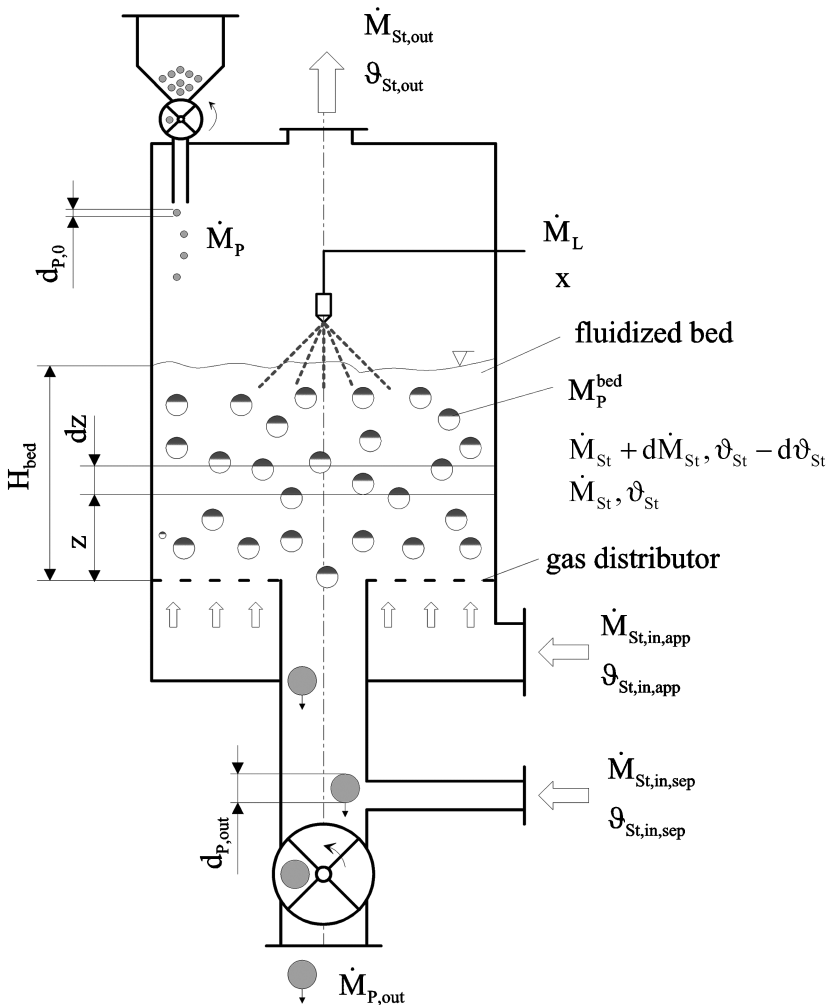


Fig. 92. Schematic of the fluidized bed granulation with superheated steam.

7. mixing of the classifying gas and of the fluidization gas after passing the distributor, and
8. constant density and viscosity of the gas in the fluidized bed.

*Heat balance around the volume element:*

$$\dot{M}_{St}c_{pv}\vartheta_{St} = (\dot{M}_{St} + d\dot{M}_{St})c_{p,St}(\vartheta_{St} + d\vartheta_{St}) + d\dot{M}_{St}\Delta h_v \quad (367)$$

So, we get

$$d\vartheta_{St}c_{pv}\dot{M}_{St} = -d\dot{M}_{St}(c_{pv}\vartheta_{St} + \Delta h_v) \quad (368)$$

or

$$\frac{d\vartheta_{St}}{c_{pv}\vartheta_{St} + \Delta h_v} = -\frac{d\dot{M}_{St}}{\dot{M}_{St}c_{pv}} \quad (369)$$

The solution of the integration

$$\int_{\vartheta_{St}=\vartheta_{St,in}}^{\vartheta_{St}=\vartheta_{St}} \frac{d\vartheta_{St}}{c_{pv}\vartheta_{St} + \Delta h_v} = \int_{\dot{M}_{St}=\dot{M}_{St,in}}^{\dot{M}_{St}=\dot{M}_{St}} \frac{d\dot{M}_{St}}{\dot{M}_{St}c_{pv}} \quad (370)$$

yields

$$\ln\left(\vartheta_{St} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}\right) - \ln\left(\vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}\right) = -[\ln(\dot{M}_{St}) - \ln(\dot{M}_{St,in})] \quad (371)$$

respectively

$$\ln\left(\frac{\vartheta_{St} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}}{\vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}}\right) = \ln\left(\frac{\dot{M}_{St,in}}{\dot{M}_{St}}\right) \quad (372)$$

or

$$\left(\frac{\vartheta_{St} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}}{\vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}}\right) = \left(\frac{\dot{M}_{St,in}}{\dot{M}_{St}}\right) \quad (373)$$

Now, we introduce the dimensionless temperature of the steam

$$\theta_{St} = \left(\frac{\vartheta_{St} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}}{\vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}}\right) \quad (374)$$

with

$$\vartheta_{St} = \left(\vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}\right)\theta_{St} - \frac{\Delta h_v}{c_{pv}} \quad (375)$$

$$d\vartheta_{St} = \left(\vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}\right)d\theta_{St} \quad (376)$$

the dimensionless temperature of the solid particles

$$\theta_S = \left( \frac{\vartheta_S + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}}{\vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}} \right) \quad (377)$$

with

$$\vartheta_S = \left( \vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}} \right) \theta_S - \frac{\Delta h_v}{c_{pv}} \quad (378)$$

$$d\vartheta_S = \left( \vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}} \right) d\theta_S \quad (379)$$

and the dimensionless generated steam mass flow

$$\dot{M}_{St}^* = \frac{\dot{M}_{St} - \dot{M}_{St,in}}{\dot{M}_{St,in}} \quad (380)$$

$$\dot{M}_{St}^* = \dot{M}_{St,in} \dot{M}_{St}^* + \dot{M}_{St,in} \quad (381)$$

$$d\dot{M}_{St}^* = \dot{M}_{St,in} d\dot{M}_{St}^* \quad (382)$$

Combining equations (374), (382), and (373) leads to the dimensionless steam temperature according to Fig. 93

$$\theta_{St} = \frac{1}{1 + \dot{M}_{St}^*} \quad (383)$$

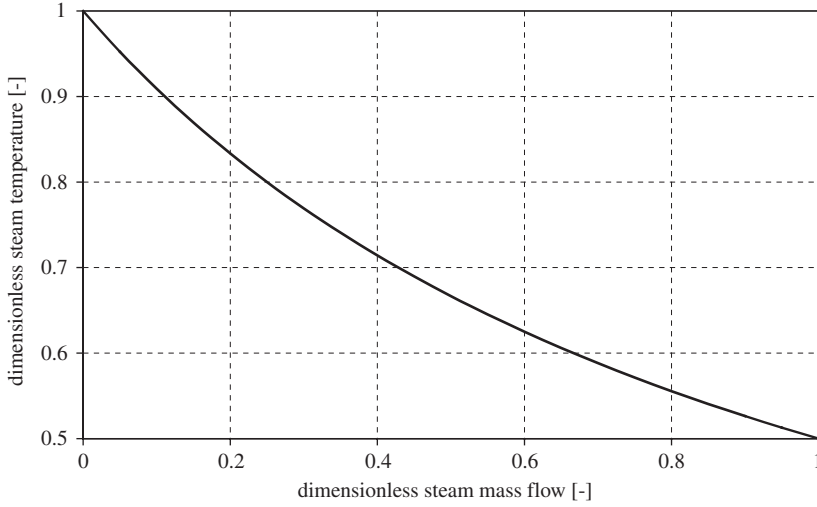
Taking into account equation (383) the maximal dimensionless evaporated water mass flow can be obtained

$$\dot{M}_{St,max}^* = \dot{M}_{St,Sat}^* = \frac{1 - \theta_{St,Sat}}{\theta_{St,Sat}} \quad (384)$$

where the dimensional steam temperal at saturation point is

$$\theta_{St,Sat} = \frac{\vartheta_{St,Sat} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}}{\vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}}} \quad (385)$$

with the steam inlet temperature  $\vartheta_{St,in}$  and the steam temperature at saturation point  $\vartheta_{St,Sat}$ .



**Fig. 93.** Dependency of the dimensionless steam temperature from the dimensionless steam mass flow according to equation (383).

*Transferred heat in the volume element:*

The transferred heat in the volume element can be described as the change of the amount of steam

$$d\dot{M}_{St}\Delta h_v = \alpha(\vartheta_{St} - \vartheta_S)d\sum A_P \quad (386)$$

where  $\alpha$  is the heat transfer coefficient,  $\vartheta_S$  the temperature of the wetted surface, and  $d\sum A_P$  the effective surface area for the heat transfer.

Using equation (271) for the specific surface area, we get for the cylindrical apparatus by inserting equation (273) into equation (386)

$$d\dot{M}_{St}^* = \frac{\alpha a A_{app} \varphi}{\Delta h_v} (\vartheta_{St} - \vartheta_S) dz \quad (387)$$

By using a dimensionless bed height according to equation (272), one obtains

$$dz = d\zeta_{bed} H_{bed} \quad (388)$$

Inserting equations (375), (378) and (388) in equation (387) leads to

$$d\dot{M}_{St}^* = \frac{\alpha a A_{app} \varphi H_{bed}}{\Delta h_v \dot{M}_0} \left\{ \left[ \left( T_0 + \frac{\Delta h_v}{c_p} \right) \theta - \frac{\Delta h_v}{c_p} \right] \left[ \left( T_0 + \frac{\Delta h_v}{c_p} \right) \theta_S - \frac{\Delta h_v}{c_p} \right] \right\} d\zeta_{bed} \quad (389)$$

$$d\dot{M}_{St}^* = \frac{\alpha a A_{app} \varphi H_{bed}}{\Delta h_v \dot{M}_{St,in}} \left( \vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}} \right) (\theta_{St} - \theta_S) d\zeta_{bed} \quad (390)$$



After definition of

$$K = \frac{\alpha a A_{\text{app}} \rho H_{\text{bed}}}{\Delta h_v \dot{M}_{\text{St},\text{in}}} \left( \vartheta_{\text{St},\text{in}} + \frac{\Delta h_v}{c_{pV}} \right) \quad (391)$$

the differential dimensionless steam mass flow

$$d\dot{M}_{\text{St}}^* = K(\theta_{\text{St}} - \theta_S) d\zeta_{\text{bed}} \quad (392)$$

inserted in equation (383) and in equation (392) gives

$$d\dot{M}_{\text{St}}^* = K \left( \frac{1}{1 + \dot{M}_{\text{St}}^*} - \theta_S \right) d\zeta_{\text{bed}} \quad (393)$$

$$\frac{d\dot{M}_{\text{St}}^*}{\left( \frac{1}{1 + \dot{M}_{\text{St}}^*} - \theta_S \right)} = d\zeta_{\text{bed}} \quad (394)$$

$$\frac{(1 + \dot{M}_{\text{St}}^*)}{\dot{M}_{\text{St}}^* + \frac{(\theta_S - 1)}{\theta_S}} d\dot{M}_{\text{St}}^* = -K\theta_S d\zeta_{\text{bed}} \quad (395)$$

Introducing the variables

$$K_1 = K\theta_S \quad (396)$$

$$K_2 = \frac{\theta_S - 1}{\theta_S} \quad (397)$$

in equation (395), the following relationship occurs

$$\frac{(1 + \dot{M}_{\text{St}}^*)}{\dot{M}_{\text{St}}^* + K_2} d\dot{M}_{\text{St}}^* = -K_1 d\zeta_{\text{bed}} \quad (398)$$

This expression can be integrated:

$$\int_{\dot{M}_{\text{St}}^*=0}^{\dot{M}_{\text{St}}^*=\dot{M}_{\text{St}}^*} \frac{(1 + \dot{M}_{\text{St}}^*)}{(\dot{M}_{\text{St}}^* + K_2)} d\dot{M}_{\text{St}}^* = -K_1 \int_{\zeta_{\text{bed}}=0}^{\zeta_{\text{bed}}=\zeta_{\text{bed}}} d\zeta_{\text{bed}} \quad (399)$$

and solved to get

$$(1 - K_2) \ln(K_2 - \dot{M}_{\text{St}}^*) + (K_2 - 1) \ln(K_2) + \dot{M}_{\text{St}}^* = -K_1 \zeta_{\text{bed}} \quad (400)$$

or

$$\zeta_{\text{bed}} = \frac{(1 - K_2)}{K_1} \ln(K_2) - \frac{\dot{M}_{\text{St}}^*}{K_1} - \frac{(1 - K_2)}{K_1} \ln(K_2 + \dot{M}_{\text{St}}^*) \quad (401)$$

By simplifying

$$\frac{(1 - K_2)}{K_1} = \frac{1}{K} \quad (402)$$

the implicit dependency of the dimensionless water evaporation from the dimensionless bed height can be obtained

$$\zeta_{\text{bed}} = \frac{\ln(K_2)}{K} - \frac{\dot{M}_{\text{St}}^*}{K_1} - \frac{\ln(K_2 + \dot{M}_{\text{St}}^*)}{K} \quad (403)$$

Now, we have to calculate the degree of wetting: for practical use the dimensionless mass flow according to equation (380) can be set to  $\dot{M}_{\text{St}}^* \ll 1$ . So, we can write by using equation (395)

$$\frac{1}{\theta_S \left[ \dot{M}_{\text{St}}^* + \frac{(\theta_S - 1)}{\theta_S} \right]} d\dot{M}_{\text{St}}^* = -K d\zeta_{\text{bed}} \quad (404)$$

The following integration:

$$\int_{\dot{M}_{\text{St}}^*=0}^{\dot{M}_{\text{St}}^*} \frac{1}{\theta_S \left( \dot{M}_{\text{St}}^* + \frac{(\theta_S - 1)}{\theta_S} \right)} d\dot{M}_{\text{St}}^* = -K_1 \int_{\zeta_{\text{bed}}=0}^{\zeta_{\text{bed}}=\zeta_{\text{bed}}} d\zeta_{\text{bed}} \quad (405)$$

yields

$$\ln \left( \frac{\dot{M}_{\text{St}}^* + K_2}{K_2} \right) = -K_1 \zeta_{\text{bed}} \quad (406)$$

respectively (see Fig. 94)

$$\dot{M}_{\text{St}}^* = -K_2 [1 - \exp(-K_1 \zeta_{\text{bed}})] \quad (407)$$

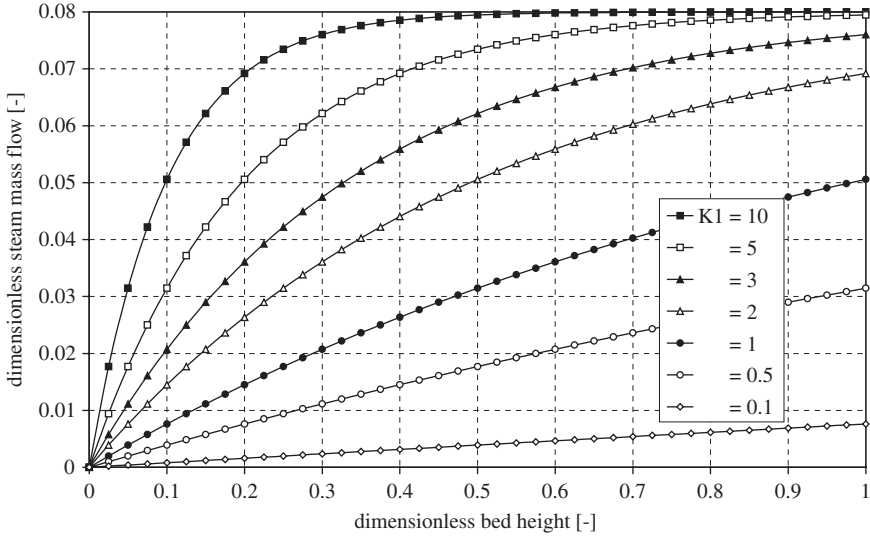
By using equation (407), the amount of evaporated water at a certain bed height can be computed. For  $z = H_{\text{bed}}$  is  $\zeta_{\text{bed}} = 1$ , and thus

$$\dot{M}_{\text{St,out}}^* (\zeta_{\text{bed}} = 1) = \frac{\dot{M}_{\text{St,out}}^* - \dot{M}_{\text{St,in}}^*}{\dot{M}_{\text{St,in}}^*} = -K_2 [1 - \exp(-K_1)] \quad (408)$$

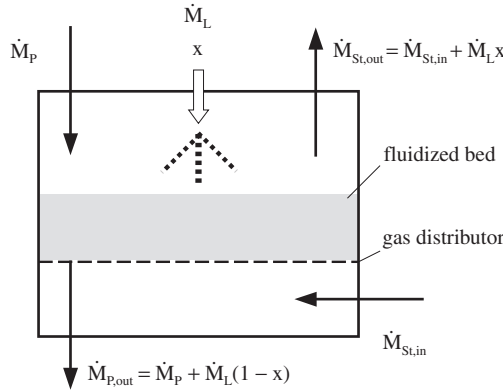
By the explicit approximation of the steam mass flow, the unknown degree of wetting, inserted in the variable  $K_1$ , can be computed.

For the further modelling we assume (Fig. 95):

1. negligible sensible heats,
2. all granules and nuclei have no water content, and
3. adiabatic conditions (no heat losses).



**Fig. 94.** Dependency of the dimensionless steam mass flow from the dimensionless bed height according to equation (407).



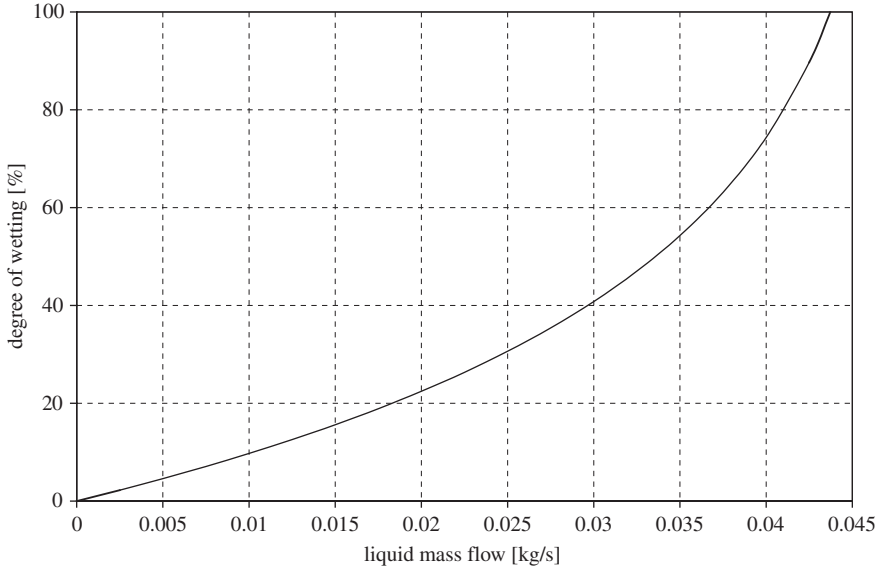
**Fig. 95.** Total mass balance around the fluidized bed superheated steam granulator.

Inserting the water balance

$$\dot{M}_{St,in} + \dot{M}_L x = \dot{M}_{St,out} \tag{409}$$

into equation (408), the explicit dependency of the degree of wetting from the liquid injection rate can be obtained (see Fig. 96)

$$\varphi = - \left[ \frac{\Delta h_v \dot{M}_{St,in}}{\alpha a A_{app} H_{bed} \left( \vartheta_S + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}} \right)} \right] \ln \left( 1 + \frac{\dot{M}_L x}{\dot{M}_{St,in} K_2} \right) \tag{410}$$



**Fig. 96.** Dependency of the degree of wetting from the liquid mass flow for an example ( $D_{app} = 0.4$  m,  $M_{St} = 0.421$  kg/s,  $\vartheta_{St,in} = 200^\circ\text{C}$ ,  $M_p^{bed} = 20$  kg,  $d_{p,0} = 5.0$  mm,  $\rho_p = 1500$  kg/m<sup>3</sup>).

We assumed a mean steam temperature between  $\vartheta_{St,in}$  and  $\vartheta_S$  regarding the viscosity and the density of the gas, so that we have to prove now the agreement between these temperature and the real mean temperature. The mean dimensionless steam temperature can be calculated by equation (299)

$$\bar{\theta}_{St} = \int_{\xi_{bed}=0}^{\xi_{bed}=1} \theta_{St}(\xi_{bed}) d\xi_{bed} \quad (411)$$

Combining equation (383) and equation (407) implies the following equation:

$$\theta_{St}(\xi_{bed}) = \frac{1}{1 - K_2[1 - \exp(-K_1\xi_{bed})]} \quad (412)$$

Inserting of variable  $K_2$  (equation (397)) yields

$$\bar{\theta}_{St} = \int_{\xi_{bed}=0}^{\xi_{bed}=1} \frac{\theta_S}{1 - (1 - \theta_S)\exp(-K_1\xi_{bed})} d\xi_{bed} \quad (413)$$

The solution of the derivative integral can be expressed as

$$\bar{\theta}_{St} = \frac{\theta_S}{K_1} \ln \left[ \frac{\exp(K_1) + \theta_S - 1}{\theta_S} \right] \quad (414)$$

The mean steam temperature in the fluidized bed in real dimensions follows with equation (375)

$$\bar{\vartheta}_{St} = \left( \vartheta_{St,in} + \frac{\Delta h_v}{c_{pv}} \right) \frac{\Theta_S}{K_1} \ln \left[ \frac{\exp(K_1) + \Theta_S - 1}{\Theta_S} \right] - \frac{\Delta h_v}{c_{pv}} \quad (415)$$

After completing of all parameters, the  $\vartheta_s$  concerning  $\vartheta_{St,in}$  have to be corrected in respect to  $\bar{\vartheta}_G$ , and a new iteration should be started.

For these temperatures the density and viscosity of the gas as well as the mean steam mass flow and the fluidization behaviour has to be corrected. Then, a new calculation procedure starts in order to compute the iterated values.

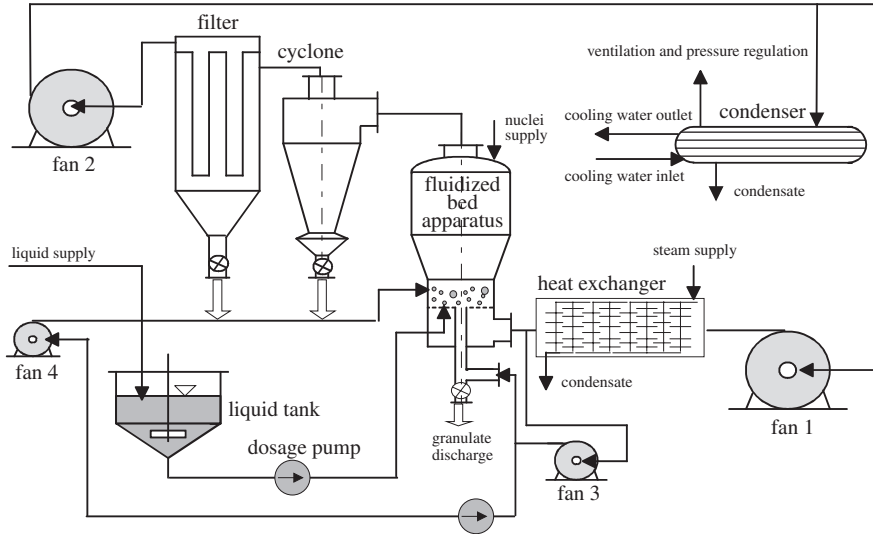
## 6. FLUIDIZED BED SPRAY GRANULATION IN CLOSED OR SEMI-CLOSED SYSTEMS

In many cases it is advantageous to carry out the process of the fluidized bed spray granulation in a closed or semi-closed system. By a closed or semi-closed system should be understood that the whole fluidization medium or a part of it is led out in circulation. Moreover, water atomized in the fluidized bed and water evaporated from the surfaces of the particles must be removed in every case by condensation or by separation of a part of this medium.

### 6.1. Closed systems with superheated solvent steam circulation

The working principle of the fluidized bed spray granulation with superheated solvent steam is shown in Fig. 97. From a tank, the liquid (solution, suspension or melt) containing the solid, can be atomized by a suitable liquid dosage device and a nozzle into the fluidized bed. The fluidized bed consists of granulates and nuclei that are fluidized by superheated solvent steam. Figure 97 presents an apparatus with a classifying discharge. All the other already cited apparatus modifications can also be used. The medium that is supplied to the classifying discharge must also be superheated steam.

By the gas distributor (e.g. sieve bottom) and the classifying discharge in the fluidized bed, inflowing steam delivers a part of his heat to the solid particles wetted with liquid in the fluidized bed. As a result, the vaporization of the solvent from the liquid takes place and the temperature of the superheated solvent steam sinks. An additional steam flow originates, which leaves the fluidized bed together with the supplied steam at the outlet into a combination of cyclone separator and filter which are used to separate as much dust as possible as shown in Fig. 97.

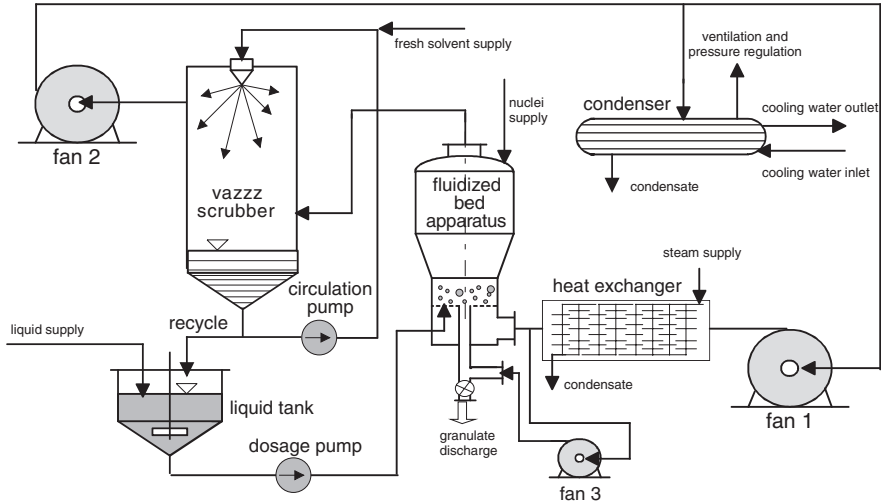


**Fig. 97.** Schematic representation of a fluidized bed spray granulation process with closed superheated solvent steam circulation and dry dust separation.

The dust can either become part of the outlet flow, if it is desired as product, or it can be fed back pneumatically or mechanically into the fluidized bed where it can become a source for new nuclei in granulation. The cleaned steam is transported by one or several fans in a heat exchanger where it is heated by indirect heat transfer to a higher temperature level and is supplied again to the fluidized bed.

By the constant generation of steam in the fluidized bed, a pressure increase would occur in the closed system if there is no discharge of steam, which is carried out by using a condenser after gas cleaning either before or after the fan. In this condenser the steam is totally condensed by indirect heat removal, and thus removal of the heat of condensation to a coolant. The condensate of the solvent is separated as liquid.

In this manner it is possible to carry out the fluidized bed spray granulation completely without producing exhaust gas flows. This is particularly advantageous when the products to be dried or the solvents are harmful to the environment, toxic, combustible or malodorous, as for example liquid manure, landfill leachate concentrates or various sewage sludges or industrial sewage. However, it must be considered that often small quantities of inert gases are dissolved in the liquid which would become free with the vaporization and accumulate in such a system. This would raise the system pressure, because these inert gases are not condensable. For this reason the condenser must be provided with an exhaust conduit about which these inert gases can become discharged.



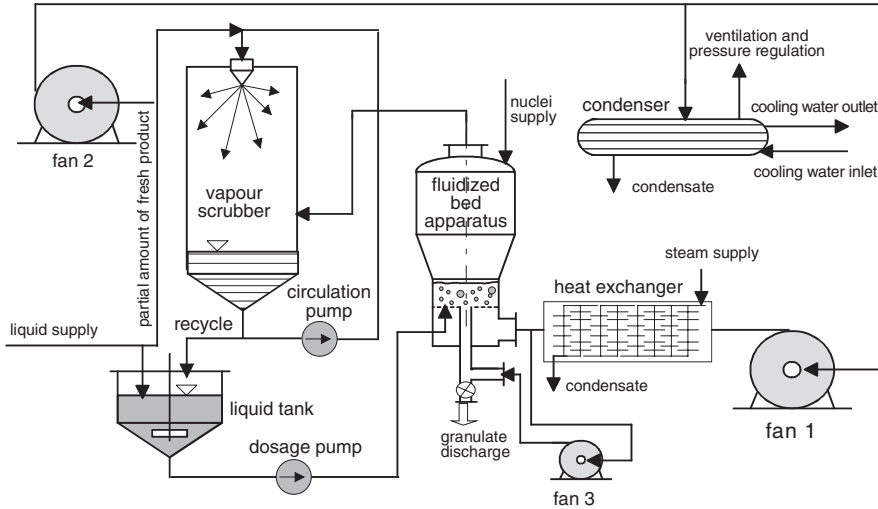
**Fig. 98.** Schematic representation of a fluidized bed spray granulation process with closed superheated solvent steam circulation and exhaust vapour scrubber with solvent.

Normally, the absolute amounts of these inert gases are very low, so that their disposal, by feed into bio-filters or combustion is unproblematic. Moreover, the system pressure can be influenced.

For the case where the substances to be granulated and to be dried produce dusty products or if a dry dust separation causes difficulties (e.g. bonding of filters), slight variation in the process can also be used as shown in Fig. 98.

With this method the cleaning of the steam leaving the fluidized bed is done by a vapour scrubber. In this, scrubber solvent is finely sprayed at boiling temperature and is brought in intensive contact with the exhaust gas stream. Moreover, the liquid droplets take up the dust particles and gather in the sump of the scrubber. With a rotary pump this resulting liquid is supplied again to the atomization. This is continued until the solid concentration has reached a critical level in the liquid. Then the sump of the scrubber must either batch-wise de-sludged or reloaded with new solvent, or a part of the liquid stream is taken from the sump of the scrubber continuously and is fed again into the atomization of the fluidized bed. This part of the vapour scrubber cycle must be supplied with fresh solvent.

A disadvantage of this process lies in the fact that the whole steam flow is cooled down to the boiling temperature of the solvent. Beside the problems of the supply of the saturated steam to the fan which requires possibly a heating-up of the steam flow after the vapour scrubber, the whole sensible heat of the superheated steam arising from the fluidized bed goes into the liquid, and hence, an additional steam flow that must be separated in the condenser. These losses will be high, if the solvent steam leaving the fluidized bed is away from the saturation state. Nevertheless, for reasons of the avoidance of condensation phenomena in



**Fig. 99.** Schematic representation of a fluidized bed spray granulation process with closed superheated solvent steam circulation and exhaust vapour scrubber with product.

the conduits it is necessary to keep to a certain distance from the saturation state which should amount as a rule to 10–20 K. In addition, it is to be noted that by cooling of this steam to the saturation state, the additional evaporated solvent stream must be compensated with fresh solvent.

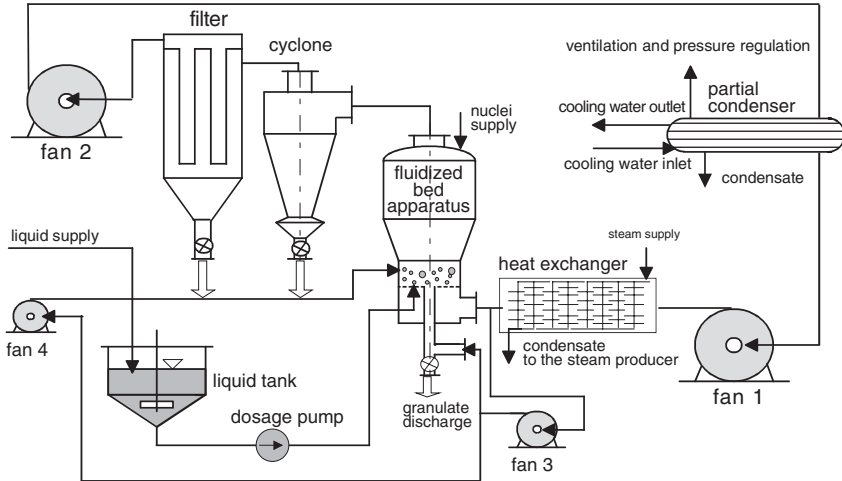
The mentioned disadvantages of the vapour scrubber can be compensated partly by the fact that the liquid to be granulated and to be dried itself is used as a washing liquid as shown in Fig. 99. This is possible of course only in the case in which this liquid is sprayable and absorbs solids. Indeed, with this variation of the process additional solvent vaporization is also possible by cooling the steam flow from the fluidized bed to saturation temperature. Since this steam vaporization occurs from the liquid to be supplied to the fluidized bed apparatus, their solid concentration is raised and no additional solvent stream must be evaporated. In addition, the temperature of the liquid to be evaporated is raised which has a positive effect on the viscosity and the atomization.

## 6.2. Closed systems with inert gas circulation

In many cases the fluidized bed spray granulation can be applied with inert gas circulation, when the materials are slightly combustible, explosive or when the media is sensitive to oxygen.

The schematic representation of such a process is shown in Fig. 100. The fluidization medium is inert gas in a closed circulation. In most cases the inert gas





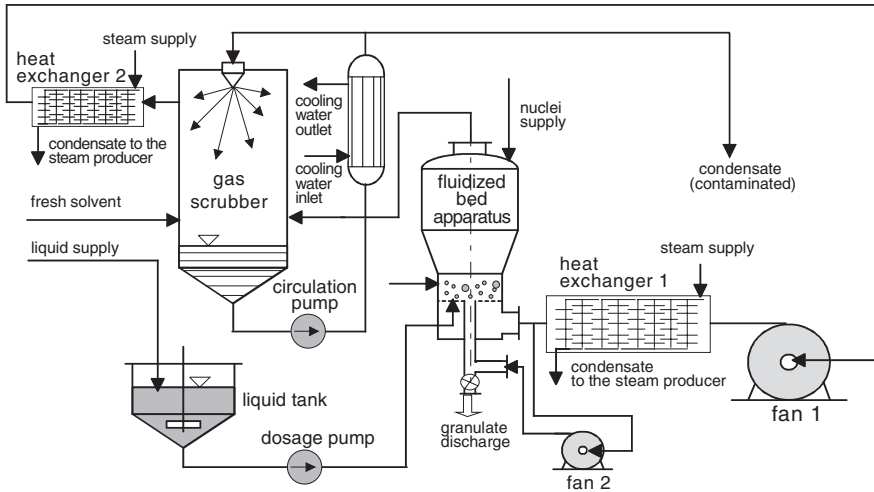
**Fig. 100.** Schematic representation of a fluidized bed spray granulation with closed inert gas circulation, dry dust separation and partial condensation.

should be free of oxygen. Often applied inert gases are nitrogen and carbon dioxide. After flowing through the fluidized bed where the inert gas transfers heat to the liquid-wetted particles, the gas reaches the dust separation section. In Fig. 100 this dust separation is shown as a combination of cyclone separator and filter. It must be seen to the fact that the evaporated water stream is only so big that the inert gas is still far enough from the dew point, otherwise condensation phenomena occur. Therefore, a Mollier diagram for the special system solvent – inert gas is useful.

After the inert gas and the contained steam have passed the dust separation, a pressure rise that is necessary to maintain the circulation which is carried out by a fan.

After the fan 2 the steam loaded inert gas reaches a partial condenser where heat to a coolant is transferred by indirect heat transfer. A part of the steam contained in the inert gas is thereby condensed in the partial condenser and discharged. A typical example is the condensation of ethyl alcohol from a nitrogen circulation. About a second fan (Fan 1) the inert gas that is loaded only with little steam content is supplied to a heat exchanger. In this heat exchanger the inert gas is heated, e.g., with saturated steam again indirectly to a higher temperature, and thus enters about the gas distributor the fluidized bed. Thus, the gas circulation is closed.

The nuclei supply and the discharge of granulate materials as well as the recycle of dust from the dust removal systems into the fluidized bed occurs analogous to the process with superheated steam. The advantage of this method is that temperatures can be applied which are smaller than the saturation temperature of the solvent steam. Apart from the exclusion of oxygen, this is an important and essential aspect for a series of thermo-unstable substances.



**Fig. 101.** Schematic representation of a fluidized bed spray granulation with closed inert gas circulation and injection condenser as a gas scrubber.

Another possibility of the fluidized bed spray granulation with closed inert gas circulation is shown in Fig. 101.

In this case, the dry dust separation is substituted by gas cleaning (gas scrubber) which works as a partial condenser. The injected washing water causes on one hand the partial condensation of the steam contained in the inert gas and, on the other hand, it cleans the inert gas of dust particles. The heat of condensation as well as the heat for cooling the inert gas must be removed by a heat exchanger from the circulated liquid mass flow of the gas scrubber.

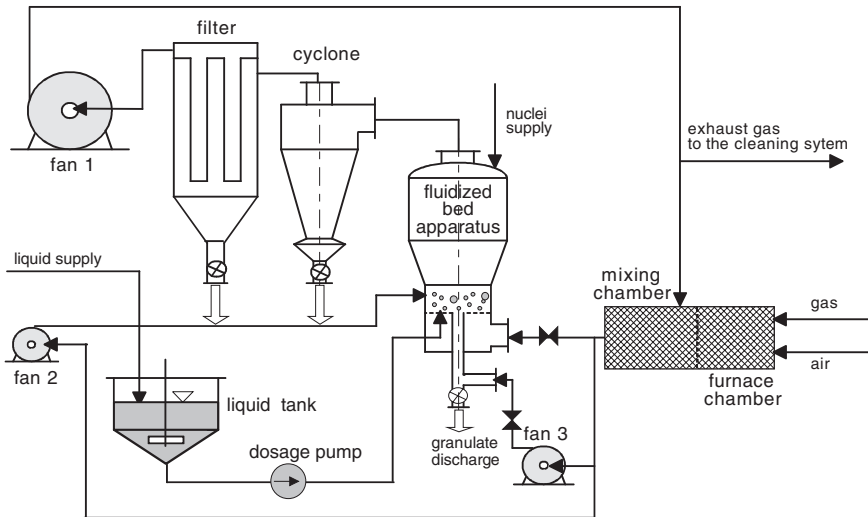
The advantage of this system is the simplicity. Nevertheless, there are also three disadvantages which can lead to difficulties with the application of the system. The first disadvantage is that the condensate that is discharged from the gas scrubber circulation is more contaminated with dust, than in the process with dry dust separation. The second problem is the disposal of this circulated liquid mass flow. In addition, it encounters difficulties for a series of products to withdraw the heat by indirect heat removal from a liquid strongly loaded with solid. It can lead to fouling of the heat transfer surfaces and thus to a reduced capability or to a functional disability of the heat exchanger. Thirdly, the exhaust inert gas from the gas scrubber is loaded with steam and is heated-up by an upstream heat exchanger, to prevent dew point undershooting in the conduits to the fan. All the other systems have to carry out similar to the superheated steam drying. By using the inert gas circulation, the problems during the discharge of granulates and of dust due to condensation below the boiling temperature of the solvent are more easily controlled in comparison to superheated steam drying.

### 6.3. Semi closed and self-inerting systems with gas recycle

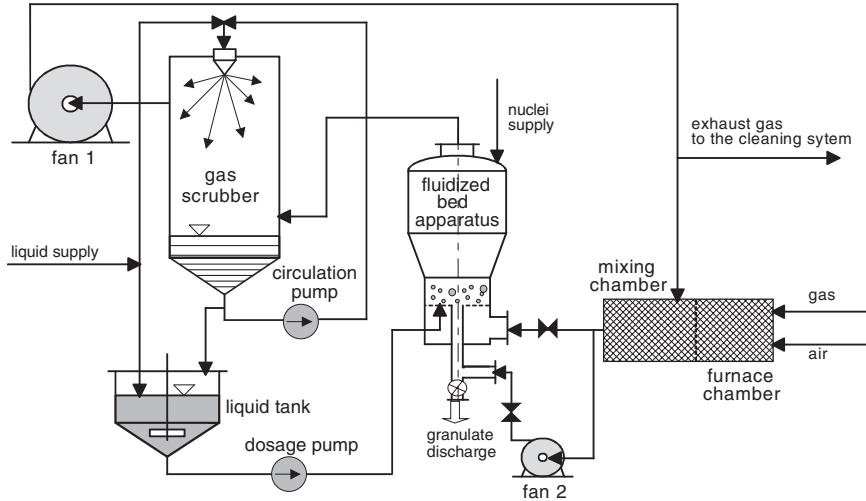
For temperature resistant granulates, whereby the contact of the product with oxygen should be minimized, especially the gas heating of the fluidization medium is suited by an upstream furnace chamber (burner) with partial recycle of the exhaust gas. The schematic representation of such a process with dry gas dust removal is shown in Fig. 102. For this case, gas with a very low lambda-value is burned in an upstream furnace chamber. The high exhaust gas temperature is lowered by fed of recycled exhaust gas in a mixing chamber to the desired gases inlet temperature of the fluidized bed.

Thus, the mixture of flue gas and superheated steam flows into the fluidized bed, through the gas distributor and the classifying discharge tube and fluidizes the granulates and transfers heat to the liquid wetted particles. Thereby, an additional water mass flow evaporates, which flows into a combination of cyclone and filter as a dry separator (Fig. 102). The dust is separated as much as possible from the exhaust gas and is either fed back pneumatically or mechanically in the fluidized bed as nuclei or the dust can be discharged from the system as partial product.

The gas stream generated by the almost stoichiometric combustion and the superheated steam flow in the fluidized bed due to water vaporization must be discharged in any case from the system. The water content of the circulation gas is determined by the relation of flue gas entering into the mixing chamber and the atomized liquid stream into the fluidized bed. If the above-mentioned advantage is partially renounced, the steam content of the circulation gas can be reduced by



**Fig. 102.** Schematic representation of a fluidized bed spray granulation with self-inerting circulation and dry dust separation.



**Fig. 103.** Schematic representation of a fluidized bed spray granulation process with self-inerting circulation and gas scrubber.

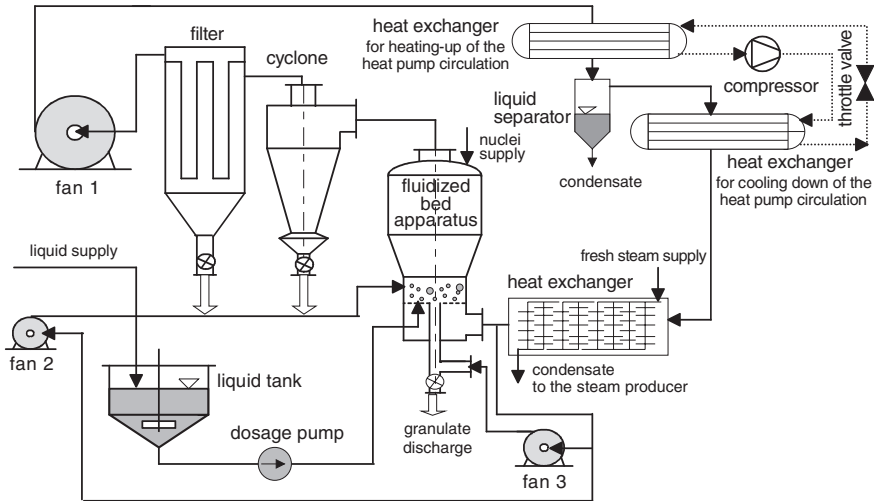
increase of the  $\lambda$ -value with the combustion in the furnace chamber or by direct feed of fresh air in the mixing chamber.

Also for the process with a furnace chamber, the dust separation can occur through a gas scrubber as shown in Fig. 103.

With this process all problems related to the dry dust recycle in the fluidized bed or to the dust discharge from the system are avoided. Nevertheless, the disadvantage is the liquid saturation of the gas from the scrubber. If the exhaust gas is far away from the saturation state, the biggest part of the heat, which is not used for the liquid vaporization can be gained back by the circulation. For the process with gas scrubber this is not possible because the exhaust gas of the fluidized bed comes into intensive contact with the circulated liquid of the scrubber. Thus, the additional evaporated water evokes the saturation state. However, for the cases, where it is possible to use a partial stream of the liquid to be granulated as a washing liquid for the scrubber circuit as shown in Fig. 103, this heat flow is not separated and leads to a rise in the concentration of the solid and in the temperature of the liquid supplied in the fluidized bed. Nevertheless, the requirement is that the liquid is still able to absorb solids without changing its consistency substantially.

#### 6.4. Closed systems with heat pump

If for the fluidized bed spray granulation a closed system with superheated solvent circulation or inert gas circulation is used as discussed above, the indirect



**Fig. 104.** Schematic representation of a fluidized bed spray granulation process with heat pump and additional heating.

removal of the heat of condensation in a partial condenser and the direct supply of heat for the heating-up of the gas or steam stream before the entry into the fluidized bed apparatus is necessary. This means that on one hand a large heat flow must be withdrawn at lower temperatures from the system and otherwise a heat flow has to be supplied to the system at higher temperatures. This problem can be solved elegantly with the application of a heat pump as shown in Fig. 104.

The gas or steam coming from the dust separation is led into a heat exchanger after a fan, where the heat is withdrawn which is necessary for condensation. Afterwards the condensate is separated in a liquid separator from the gas or steam stream and discharged from the system. The steam or the gas reach in the saturation state in the second heat exchanger where its temperature is increased again which leads to superheating of the steam or rather to the reduction of the relative gas humidity of the fluidization media.

The main feature shown in the Fig. 104 is that a heat pump is used for supply and removal of heat. In this heat pump a fluid medium circulates.

By the supply of mechanical energy in a compressor the medium gets a higher pressure, thereby its temperature also increases. With these parameters the circulation fluid is fed to the heat exchanger, which heats up the gas and accordingly the steam of the fluidized bed circulation. While on one hand the circulation medium of the fluidized bed circulation heats up at this point, otherwise, the circulation medium of the heat pump cools down and is expanded by a downstream throttle valve. Thus, a further temperature decrease occurs. This cooled circulation medium of the heat pump circulation flows through the heat

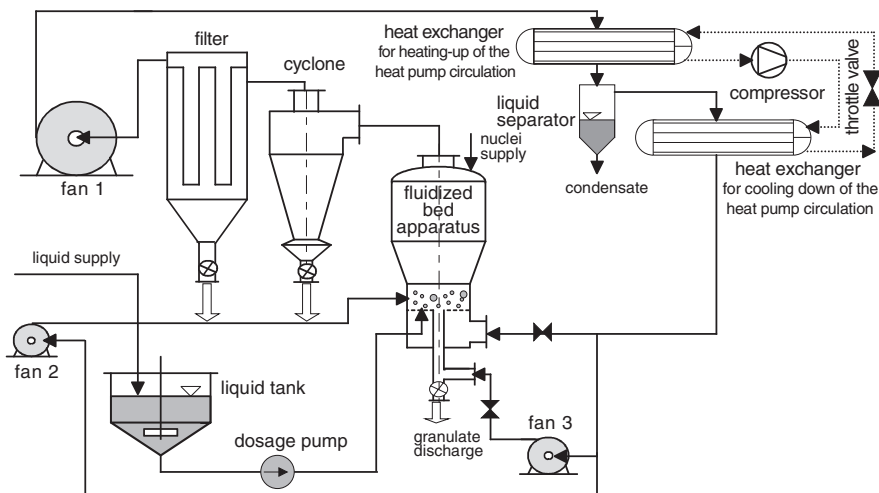
exchanger where the circulation medium coming from the dust removal section of the fluidized bed circulation is fed on the other side.

By the indirect removal of the heat of condensation, the temperature of the medium of the heat pump circulation increases at this point, and it is supplied again to the compressor. Thus, the circulation is closed. The indirect temperature increase of the gas or rather of the steam of the fluidized bed circulation is also possible by using fresh steam in a second heat exchanger installed directly before the fluidized bed (Fig. 104). In this case a part of the energy supply occurs through mechanical energy (compressor) and a part by heat energy (steam in the heat exchanger). However, it is also possible to feed the whole necessary energy over the compressor into the system as shown in Fig. 105.

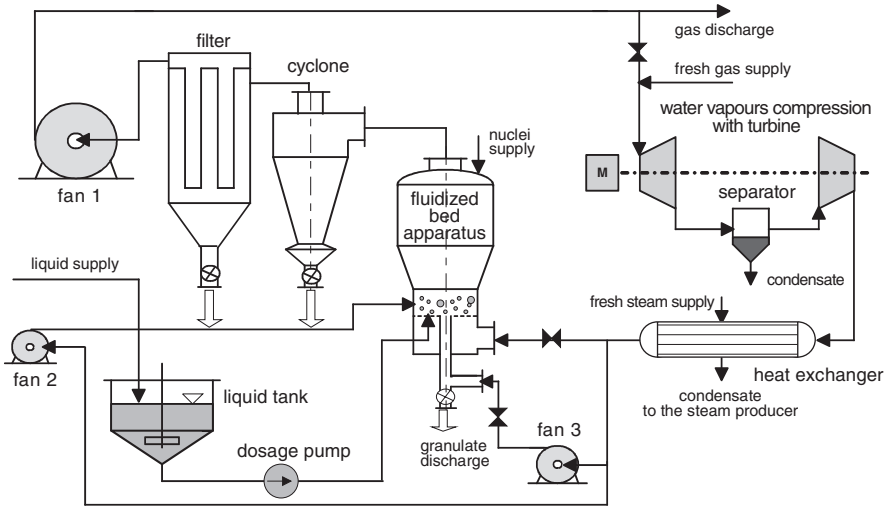
The application of a heat pump for the described heat transformation might be only worthwhile for big product throughputs and heat flows and for products with no big valence (wastes, sludges, liquid manure etc.) and pharmaceutical products with relatively smaller throughputs but high product valence, where the energy costs of the process are more important in comparison to the investment costs associated with the heat pump.

## 6.5. Closed systems with water vapour compression

The water vapour compression has advantages for processes with high product throughputs and high water contents of the atomized liquid. The principle compression of the exhaust gas is strongly loaded with solvent steam. By this compression a condensation of a part of the solvent from the gas stream occurs.



**Fig. 105.** Schematic representation of a fluidized bed spray granulation process with closed circulation with exclusive energy supply about a heat pump.



**Fig. 106.** Schematic representation of a fluidized bed spray granulation process with water vapours compression and additional heating of the circulation gas about a heat exchanger.

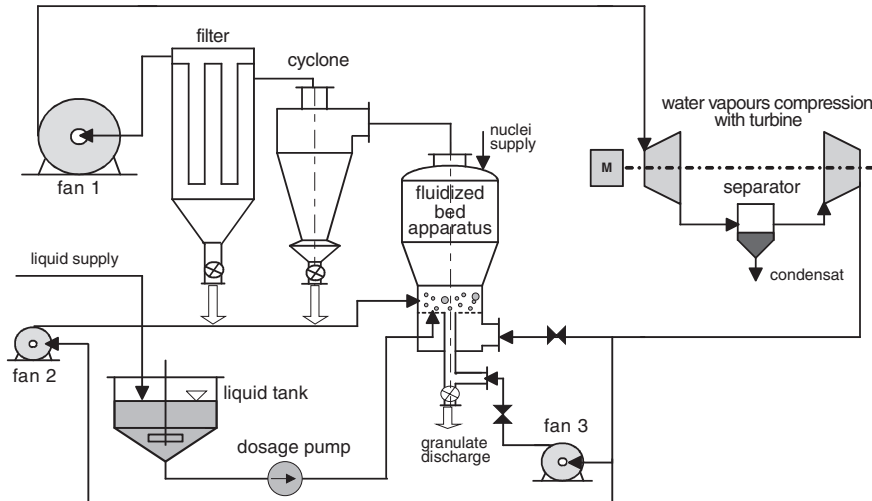
This condensed stream is discharged from the system by a separator. The gas with the reduced solvent content can be expanded by a turbine. Thus, a part of the compression energy is restored. At the same time, the absorption capacity of the gas for the solvent increases again.

It must be pointed out at this point that for the application of this process, a very careful removal of the dust in the gas or in the steam of the fluidized bed circulation must occur in order to avoid impairing the functioning of the compressor and the turbine. A further rise of the absorption capacity of the gas for the solvent can occur through indirect heat supply by a heat exchanger. In Fig. 106 the flowsheet of such a process with fresh gas supply, gas discharge and an additional heat exchanger is shown. The system presents a partially closed circulation. The flowsheet of a completely closed circulation that works in the superheated solvent steam is shown in Fig. 107. Here, the whole energy entry occurs about the engine of the compressor.

For the application of the water vapours compression the same economic aspects are valid as mentioned for heat pumps.

**6.6. Closed systems with rejected heat utilization for an upstream evaporator**

For the disposal of a series of liquid rubbish as for example landfill leachate, liquid manure and industrial sewage sludges it is necessary to treat a liquid with relatively low solid content so that in the end only a very dry granulate is produced.



**Fig. 107.** Schematic representation of a fluidized-bed spray granulation process with pure water-vapour compression.

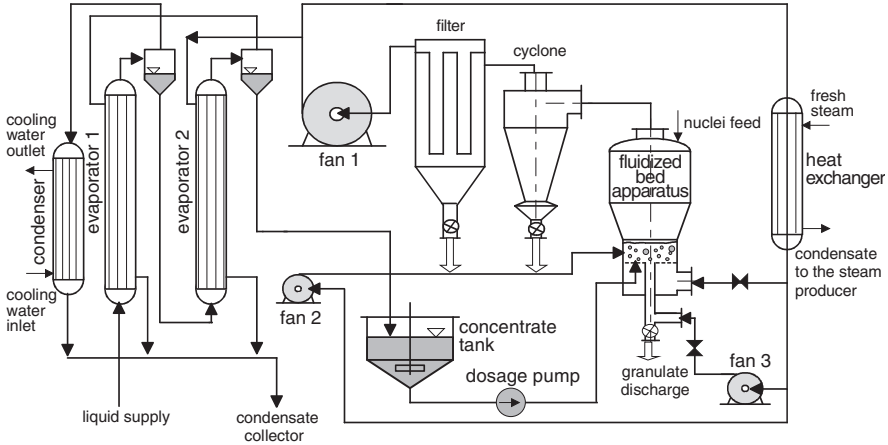
Basically, it is possible to feed this liquid with low solid concentration into a fluidized bed spray granulation process. However, it must be considered that a big water mass flow containing a small solid stream must be evaporated and that the supplied heat can be used only once and is wasted afterwards in the condenser or with the exhaust gas to the environment. Beside the possibility of a multistage fluidized bed spray granulation process, there is also a possibility of using a multistage evaporation before the fluidized bed spray granulation process, as presented in Fig. 108.

Besides the fluidized bed spray granulation process use superheated solvent steam, the produced steam originating in the fluidized bed can be discharged from the system and used for heat supply for an indirectly heated evaporator (evaporator 2).

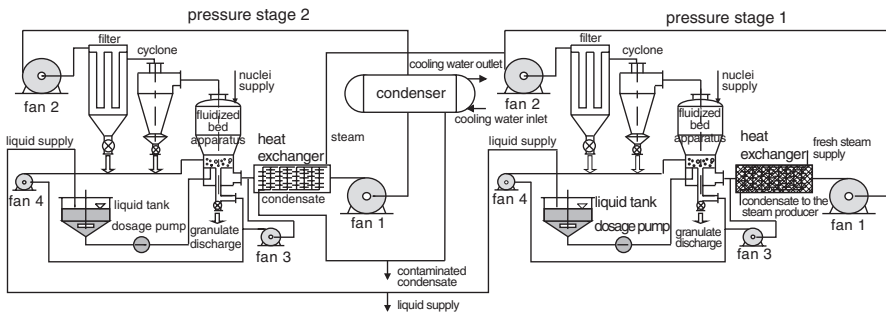
The concentrate leaving from this evaporator is supplied directly to the fluidized bed, while the steam from evaporator 2 is used as a heat supplier for a second upstream evaporator (evaporator 1) and so on. Besides, the pressure must be setting up in both evaporators so that the necessary driving force is given with regard to the temperatures.

Figure 109 shows that the condensation heat of the fed steam in the heat exchanger of the fluidized bed circulation is used three times, namely once in the fluidized bed even to the evaporation of the atomized solvent and two other times to increase the concentration of the liquid in the evaporator 1 and in the evaporator 2. In this manner, approximately 2.5 kg of water can be evaporated with 1 kg of fresh steam.





**Fig. 108.** Schematic representation of a fluidized bed spray granulation process for salt solutions with upstream evaporation and rejected heat utilization.

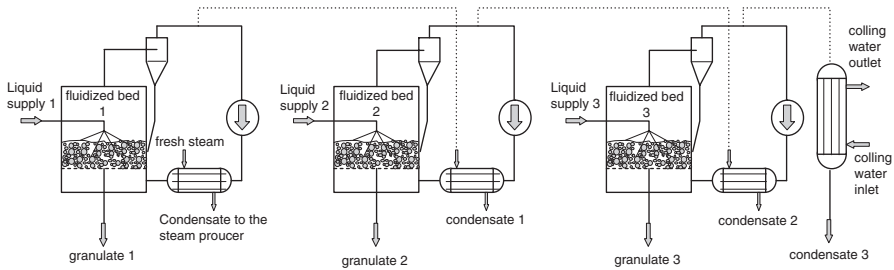


**Fig. 109.** Schematic representation of a two-stage fluidized bed spray granulation process with use of the condensation heat of the 1st stage.

The application of upstream evaporators which are heated with the rejected heat of the fluidized bed spray granulation process is advantageous only if the solid to be granulated is a product of low value and in low solid concentration in a solution or suspension. The classical case for such a product is, e.g., the granulation of landfill leachate.

**6.7. Concatenation of several closed systems**

In particular with big fluidized bed granulation plants with which big solvent streams, it is often suitable on the basis of scale up problems and also on the part



**Fig. 110.** Schematic representation of a three-stage coupled fluidized bed spray granulation process with use of the condensation heat.

of the flexibility of such arrangements to carry out the fluidized bed spray granulation process in several parallel lines. Then it is obvious to use the rejected heat of one plant for the heating of the second plant. This can be realized in various ways.

One of these possibilities in the closed solvent steam circulation is the use of different pressure levels as shown in Figs. 109 and 110.

The additive produced solvent steam in the fluidized bed plant 1 of pressure stage 1 (highest pressure stage) is supplied into the circulation heat exchanger of the downstream pressure stage with lower system pressure (pressure stage 2) and transfers its heat indirectly to the circulating steam etc. Theoretically many such plants can be coupled to each other with suitable pressure staging. The process has the advantage that with 1 kg of fresh steam several kg of water can be evaporated. The basic principle of this approach is applied successfully in the multistage evaporation of solutions. However, for fluidized bed plants this principle has not been proved up to now and the reasons must be looked at. Moreover, the high investment costs and also the discharge of granulate materials under superheated solvent steam conditions at high temperatures and high pressures causes difficulties.

## 7. PRODUCT EXAMPLES OF THE UNIVERSITY OF MAGDEBURG

The fluidized bed spray granulation research at the University Magdeburg started in the 1970s [41,45,47,48,56]. The main focus was on the granulation of different products as well as on the modelling of heat and mass transfer. The following section illustrates some product examples of particles, which was granulated in Magdeburg by using different excipients and process parameters. For the visual characterization of the morphology, SEM micrographs and photos are used, completed with tables characterizing the process and granule parameters.

**7.1. Granulation of sticky products**

*7.1.1. Maize swell water*

Maize swell water (or maize starch) is the extraction water during the converting of maize into starch. It could be demonstrated that fluidized bed granulation is able to produce storable, strong and free flowing granules from concentrated maize swell water with a solid content of 35 mass% with a diameter of 3–10 mm [57]. The stickiness of the product caused by the hygroscopicity was a problem, but controllable by the use of feed maize powders with a throughput of 20 mass% in respect to the total throughput of the product. The parameters of the granulation are listed in Table 8 and pictures of the granules are shown in Fig. 111.

*7.1.2. Raw flavour*

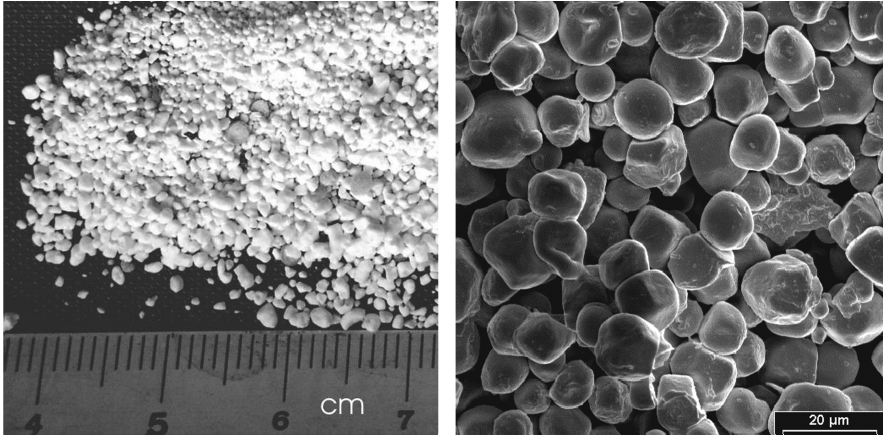
Raw flavour is needed in dry from for convenience foods. The raw flavour is also hygroscopic and thus very sticky. Therefore, a mechanical stirrer was used to prevent that particles sticking together. The raw flavour suspension with a solid

**Table 8.** Maize swell water – parameters and results of fluidized bed spray granulation

---

<i>Apparatus configuration:</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, lateral
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized Bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	6 m/s
Gas inlet temperature	95 °C
Gas outlet temperature	72 °C
Specific evaporation	90 kg/(cross section area hour), 0.56 kg/(kg bed mass hour)
Specific granulate throughput	50 kg/(cross section area hour)
Mean residence time	3.3 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	3000–10000 µm; spherical, light blackberry-like
Flowability	Good
Stability	Medium, dust-free
Moisture content	5–10 mass%
Solid density	1300 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	754 kg/m <sup>3</sup>

---



**Fig. 111.** Maize swell water – form and surface of granulates.

content of 35.5 mass% was continuous atomized onto salt crystals [58]. Table 9 illustrates the parameters and a list of results of the experiment, while Fig. 112 explains the morphology of the granulated particles.

### 7.1.3. *Cytosap*

The gentle drying of a concentrated cytosap suspension (solid content: 10–15 mass%) from plants and simultaneous granulation in a fluidized bed is very difficult, because the product is very hygroscopic and tends to be very sticky. Again, it was necessary to powder the granules with fodder lime and to use a mechanical stirrer [59]. A stable operation was realized with both measures, whereby the coating with external powders was more effective. Table 10 and Fig. 113 show the results.

## 7.2. Granulation of paste-like products

### 7.2.1. *Calcium lactate*

With the product calcium lactate, a fluidized bed granulation of a paste-like material was realized [60], based on the injection of an aqueous calcium lactate melt with 20 mass% solid content at 85°C. The parameters are listed in Table 11 and Fig. 114 shows the granules.

## 7.3. Granulation of microbiological products

### 7.3.1. *Fodder yeast*

The fermentation of molasses to fodder yeast is an example for a biological product, which was successfully granulated in a fluidized bed [61–64]. This

**Table 9.** Raw flavour – parameters and results of fluidized bed spray granulation

---

*Apparatus configuration*

Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, lateral
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube

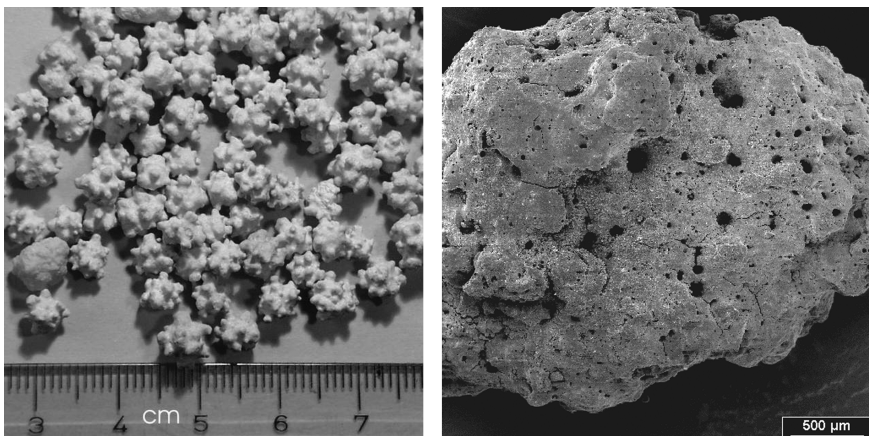
*Parameters*

Superficial gas velocity	3.2 m/s
Gas inlet temperature	93 °C
Gas outlet temperature	76 °C
Specific evaporation	45 kg/(cross section area × hour), 0.22 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput:	30 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time:	6.9 h

*Granulate:*

Particle size and form:	1000–14000 μm; spherical, blackberry-like
Flowability:	Medium
Stability:	Medium, dust-free
Moisture content:	5–10 mass%
Solid density:	1380 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density:	840 kg/m <sup>3</sup>

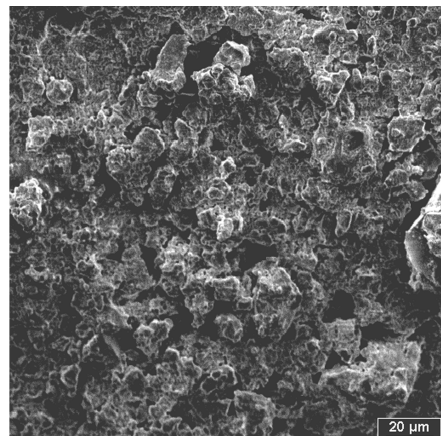
---



**Fig. 112.** Raw flavour – form and surface of granulates.

**Table 10.** Cytosap, powder-coated with lime – parameters and results of fluidized bed spray granulation

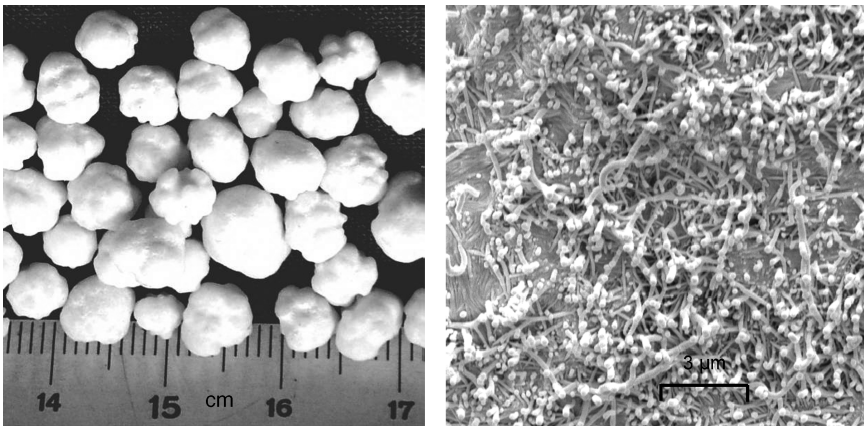
<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, lateral
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder) + lateral fodder
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	5.7 m/s
Gas inlet temperature	100 °C
Gas outlet temperature	35–40 °C
Specific evaporation	300 kg/(cross section area × x hour), 2.9 kg/(kg bed mass × x hour)
Specific granulate throughput	30–50 kg/(cross section area × x hour)
Mean residence time	2–3 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	3000–6000 μm; almost spherical
Flowability	Good
Stability:	Good, dust-free
Moisture content:	< 8 mass%
Solid density:	1200 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density:	720 kg/m <sup>3</sup>

**Fig. 113.** Cytosap, powder-coated with lime – form and surface of granulates.



**Table 11.** Calcium lactate – parameters and results of fluidized bed spray granulation

<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, top down
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards (22%, 10%, 5%)
Seeds supply	External seeds supply, top down
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	6–7 m/s
Gas inlet temperature	65–70 °C
Gas outlet temperature	40 °C
Specific evaporation	300–350 kg/(cross section area × hour), 1.5–2 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	70–90 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	2–2.5 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	5000–10000 μm, almost monodisperse; spherical, light blackberry-like
Flowability	Very good
Stability	Stiff, dust-free
Moisture content	26–28 mass%
Solid density	1387 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	635–697 kg/m <sup>3</sup>



**Fig. 114.** Calcium lactate – form and surface of granulates.

biomass was atomized as concentrated protein suspension with a content of 15–20 mass%. The granules were dust-free with a diameter between 3 and 15 mm, which is important because the produced enzymes are noxious. A certain temperature range was able to prevent the production of salmonella or other varmint. Table 12 and Fig. 115 summarize the parameters and pictures.

### 7.3.2. Rye starch

The obverse goal was the granulation of rye starch with a suspension solid content of 0.145 mass% to conserve the micro-organisms by adjusting a certain temperature range [65]. Fig. 116 shows granule pictures and Table 13 illustrates the experimental parameters and the granule properties.

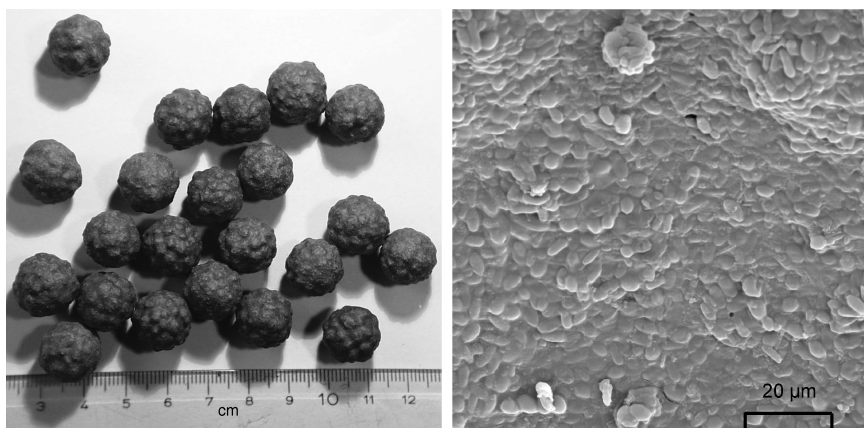
### 7.3.3. Lysine

Lysin can be used as fodder for animals. The lysine suspension was granulated with a solid content of 15–30 mass% onto wheat grains [66–68]. Again, the strong

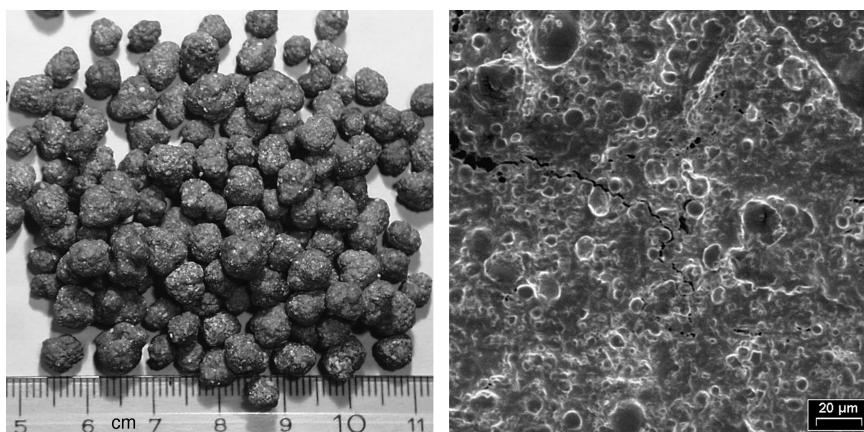
**Table 12.** Fodder yeast – parameters and results of fluidized bed spray granulation

<i>Apparatus configuration:</i>	
<i>Circulation</i>	Open
<i>Atomization</i>	Several two-fluid nozzles, bottom-up
<i>Gas distributor</i>	Opening ratio decreasing from the outside inwards
<i>Seeds supply</i>	External seeds supply, top down
<i>Waste gas purification</i>	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
<i>Discharge</i>	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
<i>Superficial gas velocity</i>	2–10 m/s (depending on particle size)
<i>Gas inlet temperature</i>	100–300 °C (due to the low thermal resistance of the product)
<i>Gas outlet temperature</i>	70–120 °C
<i>Specific evaporation</i>	330–720 kg/(cross section area × hour), 1.6–3.4 kg/(kg bed mass × hour)
<i>Specific granulate throughput</i>	40–120 kg/(cross section area × hour)
<i>Mean residence time</i>	1.5–5.5 h
<i>Granulate</i>	
<i>Particle size and form</i>	3000–20000 μm, almost monodisperse; almost spherical, blackberry-like
<i>Flowability</i>	Good
<i>Stability</i>	Stiff, dust-free
<i>Moisture content</i>	4–10 mass%
<i>Solid density</i>	1500 kg/m <sup>3</sup>
<i>Bulk density</i>	900 kg/m <sup>3</sup>





**Fig. 115.** Fodder yeast – form and surface of granulates.



**Fig. 116.** Rye starch – form and surface of granulates.

hygroscopicity was counteracted with powders of chalk or lime at simultaneously mechanical stirring. In a second step, the granules were coated with sodium silicate. The granulation parameters are listed in Table 14 and Fig. 117 characterizes the morphology.

#### 7.3.4. Biosludge

Biosludge was granulated with 90 mass% water coming from a fermentation of a liquid manure treatment [69–71]. The free flowing, dust-free and attrition-resistant as well as water-resistant granules (Fig. 118) with a high-bulk density can be used as animal feed or fertilizers. In a second step, the granules were treated by a temperature of 150°C and a residence time of >40 min to reduce the spore

**Table 13.** Rye starch – parameters and results of fluidized bed spray granulation

<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, lateral
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	4.6–5.3 m/s
Gas inlet temperature	65–126 °C
Gas outlet temperature	38–47 °C
Specific evaporation	130–350 kg/(cross section area × hour), 0.8–2.1 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	23–60 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	2.8–7.2 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	1000–5000 μm; spherical, light blackberry-like
Flowability	Good
Stability	Medium, dust-free
Moisture content	5–10 mass%
Solid density	1050 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	640 kg/m <sup>3</sup>

forming anaerobic and aerobic bacteria. The used granulation parameters can be found in Table 15.

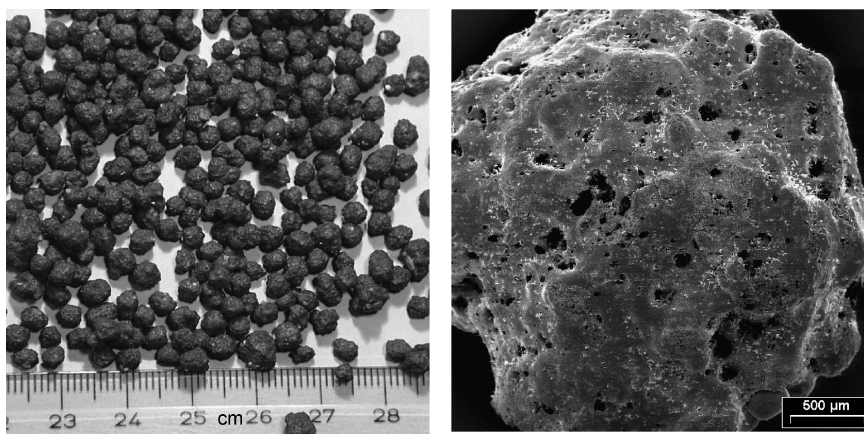
## 7.4. Granulation of hard metals and magnets

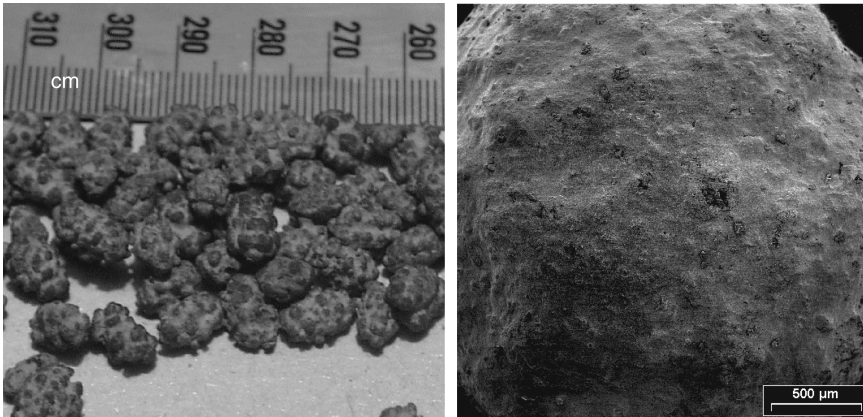
### 7.4.1. Titanium carbides

For the sintering of hard metals, strength and compact as well as free flowing carbide granules with a diameter between 0.1 and 1 mm are necessary. To get a very high bulk density, a broad particle size distribution was useful. Fluidized bed granulation experiments were carried out with an aqueous suspension (solid content of 50 mass%) by using an additional binder [72]. Granulation parameters are summarized in Table 16. A spray-dried product was used as hold-up material. Figure 119 draws pictures of the titanium carbide particles.

**Table 14.** Lysine – parameters and results of fluidized bed spray granulation

<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One single-fluid nozzle, top down
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	6.4 m/s
Gas inlet temperature	145–149 °C
Gas outlet temperature	120–130 °C
Specific evaporation	120–300 kg/(cross section area × hour), 0.7–1.8 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	26–106 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	1.5–6.3 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	3000–8000 μm; spherical, light blackberry-like
Flowability	Good
Stability	Medium, dust-free
Moisture content	5–10 mass%
Solid density	1190 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	715 kg/m <sup>3</sup>

**Fig. 117.** Lysine – form and surface of granulates.



**Fig. 118.** Biosludge – form and surface of granulates.

**Table 15.** Biosludge – parameters and results of fluidized bed spray granulation

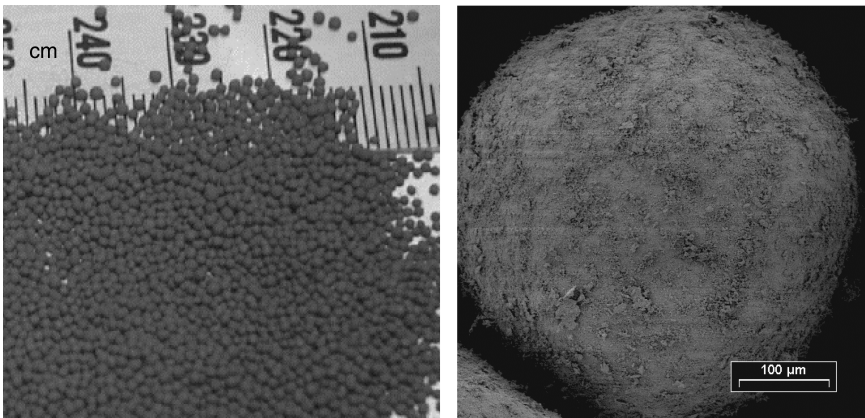
<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, lateral
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	6–10 m/s (depending on particle size)
Gas inlet temperature	140–150 °C
Gas outlet temperature	60–70 °C
Specific evaporation	1000 kg/(cross section area × hour), 6–7 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	90–140 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	1.1–1.8 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	3000–10000 μm, almost monodisperse; almost spherical, smooth surface
Flowability	Very good
Stability	Stiff, dust-free
Moisture content	4–10 mass%
Solid density	1050 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	630 kg/m <sup>3</sup>

**Table 16.** Titanium carbide – parameters and results of fluidized bed spray granulation

---

<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, lateral
Gas distributor	Constant opening ratio
Seeds supply	External seeds supply, top down (batchwise)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	7.2 m/s
Gas inlet temperature	156 °C
Gas outlet temperature	60–90 °C
Specific evaporation	540 kg/(cross section area × hour), 0.65 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	550 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	1.5 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	100–1500 μm, almost monodisperse; spherical
Flowability	Very good
Stability	Stiff, dust-free
Moisture content	< 1 mass%
Solid density	6000 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	3600 kg/m <sup>3</sup>

---



**Fig. 119.** Titanium carbide – form and surface of granulates.



**Table 17.** Ferrite – parameters and results of fluidized bed spray granulation

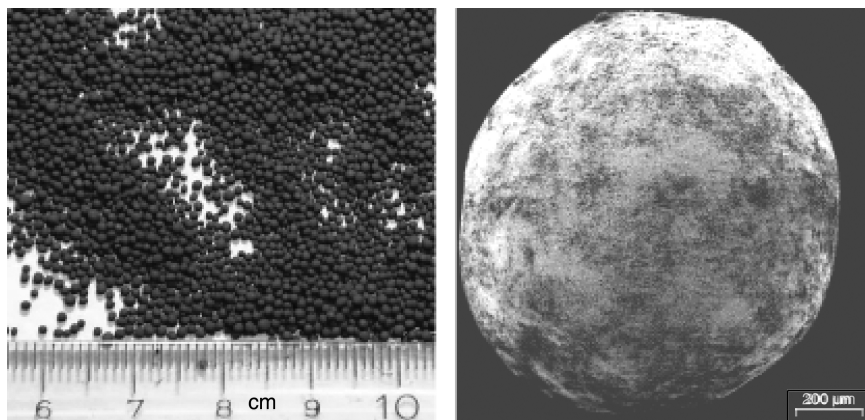
<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, top down
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification:	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	3.5–4.5 m/s
Gas inlet temperature	130 °C
Gas outlet temperature	60–70 °C
Specific evaporation	240–300 kg/(cross section area × hour), 0.45–0.6 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	130–180 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	3–4 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	200–2500 μm, almost monodisperse; spherical, smooth
Flowability	Very good
Stability	Stiff, dust-free
Moisture content	0.1–0.4 mass%
Solid density	3810 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	1800 kg/m <sup>3</sup>

#### 7.4.2. Ferrite

Analogous to the production of carbides, for the production of magnets it is essential to design particles with a very low porosity and a very high-bulk density. The fluidized bed granulation of ferrite suspensions (solid content: 35.5 mass%) was able to produce such granules. The granulated preforms have very good magnetic properties (high-electric field strength) [73]. Table 17 and Fig. 120 summarize the results.

### 7.5. Granulation of milk products

Milk contains 85–91 mass% water, 3.4–6.1 mass% fat, 2.8–3.7 mass% proteins, 4.5–5 mass% lactose and 0.68–0.77 mass% minerals and many trace elements.



**Fig. 120.** Ferrite – form and surface of granulates.

The fluidized-bed granulation of skim milk (solid content: 50 mass%) was realized to produce a free flowing, hydrophobic and storable (many years) animal feed [74,75]. As hold-up material during the start-up, hackled milk granulates or casein particles with a diameter between 1 and 3 mm were used. Table 18 presents the parameters and Fig. 121 shows granule pictures.

## 7.6. Granulation examples of chemical products

### 7.6.1. Potash

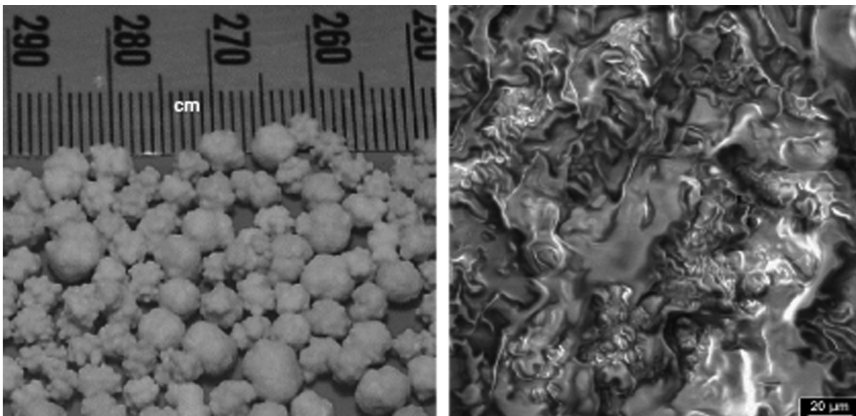
Potash or potassium carbonate ( $K_2CO_3$ ) is an important material for the glass industry. To prevent a demixing of the raw materials, a narrow particle size distribution is essential. Potash was atomized into a fluidized bed as aqueous solution with a solid content of 30–45 mass% [76–78]. The produced granules are monodisperse, attrition-resistant, free flowing and dust-free (Fig. 122). Again, Table 19 summarizes the parameters.

### 7.6.2. Activated carbon

The production of activated carbon from bones, wood or other renewable materials yields a fine activated carbon dust. We granulated this dust together with a binder suspension (solid content: 10–20 mass%) to get particles in a size range of 1–6 mm [79,80]. Table 20 explains the parameters, Fig. 123 shows the form of the granules. Subsequently, the activation of the granules was carried out by exclusion of air at temperatures between 600 and 1000 °C.

**Table 18.** Skim milk concentrate – parameters and results of fluidized bed spray granulation

<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, lateral
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity:	2.8–3.1 m/s (depending on particle size)
Gas inlet temperature	102–135 °C (due to the low thermal resistance of the product)
Gas outlet temperature	48–72 °C
Specific evaporation	100–110 kg/(cross section area × hour), 0.55–0.65 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	100–110 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	1.6–1.8 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	3000–8000 μm, almost monodisperse; spherical, light Blackberry-like
Flowability	Very good
Stability	Stiff, dust-free
Moisture content	1.5 mass%
Solid density	1263 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	758 kg/m <sup>3</sup>

**Fig. 121.** Skimmed milk concentrate – form and surface of granulates.



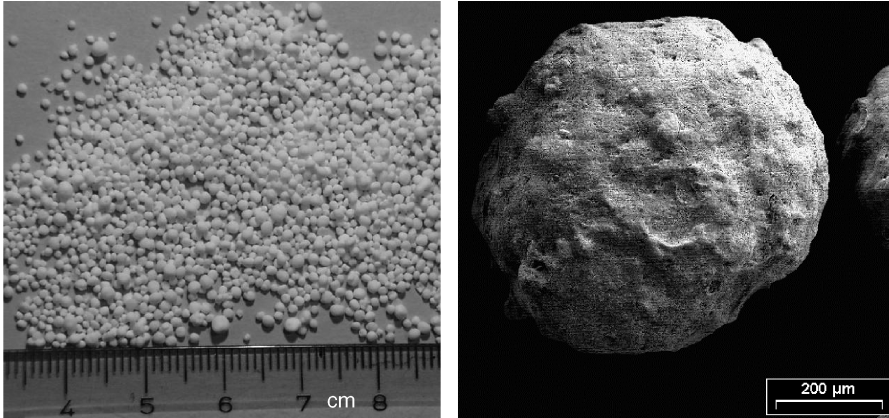


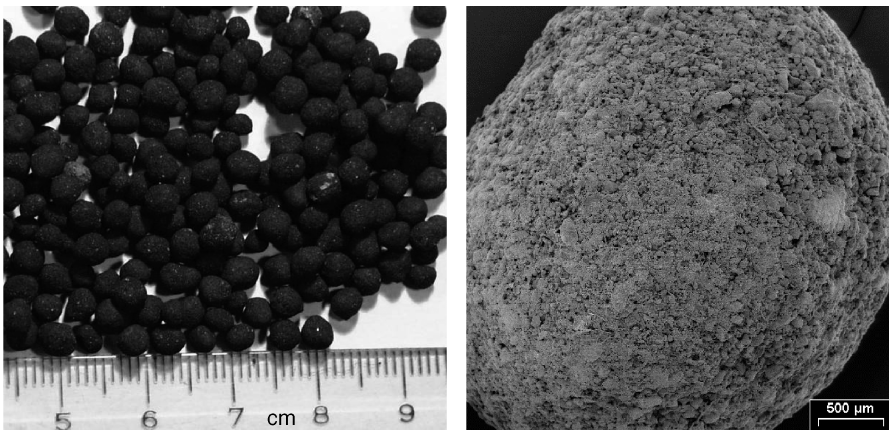
Fig. 122. Potash – form and surface of granulates.

Table 19. Potash – parameters and results of fluidized bed spray granulation

<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, top down
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	3.3 m/s
Gas inlet temperature	165 °C
Gas outlet temperature	80–90 °C
Specific evaporation	110–380 kg/(cross section area × hour), 0.4–1.4 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	60–250 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	1.1–4.5 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	1000–3150 µm, almost monodisperse; spherical
Flowability	Good
Stability	Stiff, dust-free
Moisture content	< 1 mass%
Solid density	1990 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	1194 kg/m <sup>3</sup>

**Table 20.** Activated carbon – parameters and results of fluidized bed spray granulation

<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, lateral
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	4.4 m/s
Gas inlet temperature	150–200 °C
Gas outlet temperature	60–90 °C
Specific evaporation	380–570 kg/(cross section area × hour), 2.5–3.7 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	50–130 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	1.2–3.2 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	1000–6000 μm, almost spherical
Flowability	Good
Stability	Good, dust-free
Moisture content	< 1 mass%
Solid density	1100 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	660 kg/m <sup>3</sup>

**Fig. 123.** Activated carbon – form and surface of granulates.

### 7.6.3. Lead sulphate

Lead sulphate is a stabilizer during the production of polyvinyl chloride. An aqueous suspension with a solid content of 50 mass% was injected into a fluidized bed granulator [81] to produce dust-free, free flowing and very strength granules. Table 21 contains the parameters and Fig. 124 shows the nearly ideal spherical particles with a narrow-size distribution. In a second step, a coating with stearate is possible.

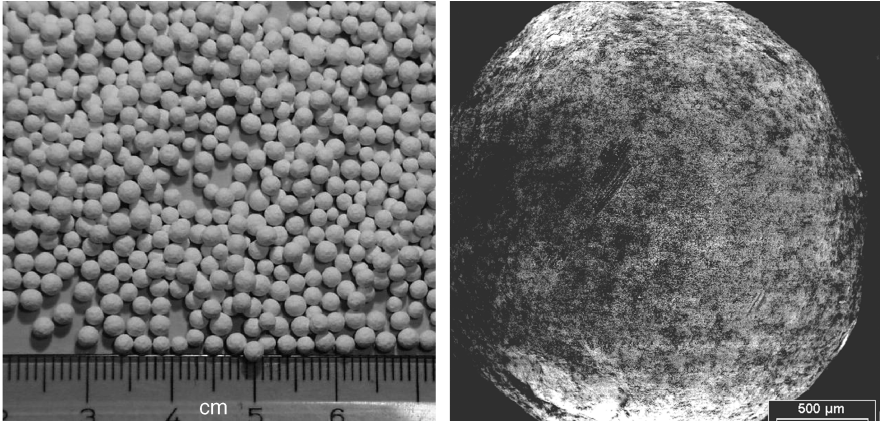
## 7.7. Granulation of animal food

### 7.7.1. Sunflower protein

The fluidized bed granulation of a suspension of proteins from a sunflowers suspension (solid content: 10–20 mass%) was realized in Refs. [44,49,82–84]. The large granules (2–20 mm) are spherical, storable (many decades) and water

**Table 21.** Lead sulphate – parameters and results of fluidized bed spray granulation

<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, top down
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	Without seeds supply, dust discharge, 50% dust production
Waste gas purification	Cyclone and filter with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	3–5 m/s (depending on particle size)
Gas inlet temperature	140–150 °C
Gas outlet temperature	90–100 °C
Specific evaporation	250–400 kg/(cross section area × hour), 0.5–0.8 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	250–400 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	1.1–1.9 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	100–3000 μm, almost monodisperse; spherical, smooth
Flowability	Very good
Stability	Stiff, dust-free
Moisture content	< 1 mass%
Solid density	3900 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	2260 kg/m <sup>3</sup>



**Fig. 124.** Lead sulphate – form and surface of granulates.

resistant. Spray dried proteins are water soluble and only few weeks storable. The granulation parameters can be found in Table 22. Photos are illustrated in Fig. 125.

### 7.7.2. *Swines blood*

In slaughterhouses, large masses of swine's blood accumulate with a high content of proteins and minerals. This blood is only storable for a few hours. For an application as animal food, a blood suspension with a solid content of 10–15 mass% was granulated in a fluidized bed [85]. Salmonella as well as pathogen sprouts was deadened. Table 23 and Fig. 126 show experimental parameters as well as granule photos.

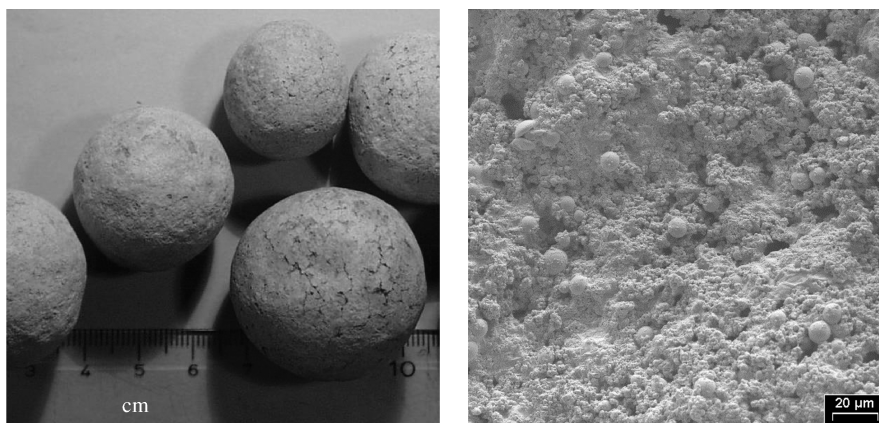
## 7.8. Granulation of fertilizers

### 7.8.1. *Urea*

Urea is an important nitrogen fertilizer and finds also application as animal food. The traditional use of prill towers (height: 40 m) for the solidification of urea melts (melting point 132.7 °C) produces only particles with 2 mm diameter. For fertilization by using an airplane, particles with a diameter of 4 mm are more suitable. The fluidized bed granulation of urea melts (95 °C) with a solid content of 90–95 mass% was successfully realized [5,50,86–91], (see Table 24, Fig. 127). To influence the solubility, the granules were coated with clay in a second step.

**Table 22.** Sunflowers protein – parameters and results of fluidized bed spray granulation

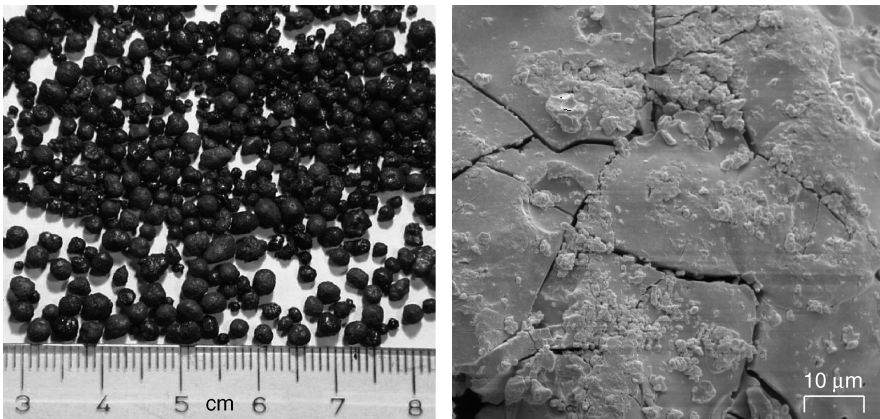
<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, top down
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards (18.45%, 8.33%, 5.33%)
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	2–10 m/s (depending on particle size)
Gas inlet temperature	100–180 °C (due to the low thermal resistance of the product)
Gas outlet temperature	60–90 °C
Specific evaporation	400–1000 kg/(cross section area × hour), 0.5–3 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	50–200 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	1–4.1 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	2000–20000 μm, almost monodisperse; spherical, smooth
Flowability	Good
Stability	Stiff, dust-free
Moisture content	4–10 mass%
Solid density	1500 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	900 kg/m <sup>3</sup>

**Fig. 125.** Sunflowers protein – form and surface of granulates.



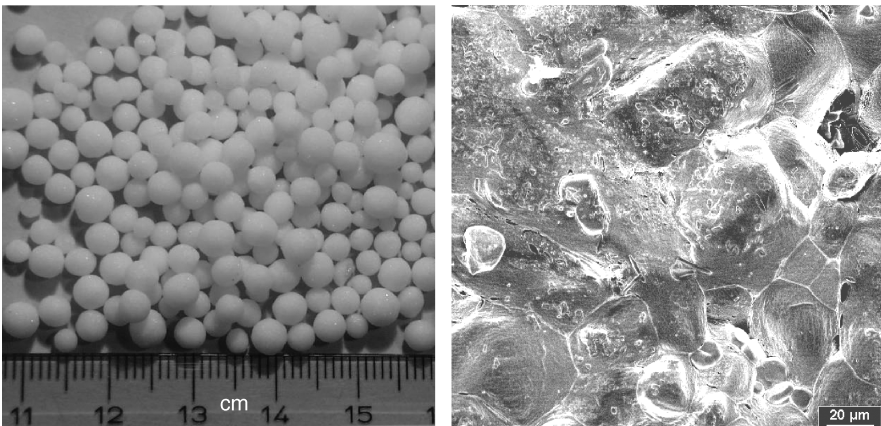
**Table 23.** Swines blood– parameters and results of fluidized bed spray granulation

<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, top down
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards (25%, 13%, 9.5%)
Seeds supply	Without seeds supply
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	5–10 m/s (depending on particle size)
Gas inlet temperature	140–160 °C (due to the low thermal resistance of the product)
Gas outlet temperature	100–130 °C
Specific evaporation	500–1000 kg/(cross section area × hour), 2–4 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	50–150 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	1.3–4.1 h
Granulate	
Particle size and form	1000–8000 μm; spherical, blackberry-like
Flowability	Good
Stability	Medium, dust-free
Moisture content	1–3 mass%
Solid density	1100 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	600 kg/m <sup>3</sup>

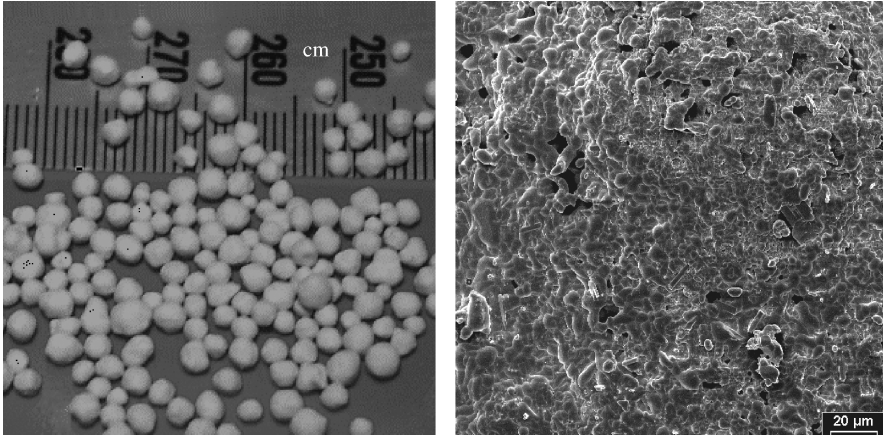
**Fig. 126.** Swines blood – form and surface of granulates.

**Table 24.** Urea– parameters and results of fluidized bed spray granulation

<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One single-fluid nozzle
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	4.4 m/s
Gas inlet temperature	35–60 °C
Gas outlet temperature	40–55 °C
Specific evaporation	15–55 kg/(cross section area × hour), 0.08–0.3 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	290–530 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	0.4–0.7 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	1500–7000 μm, almost monodisperse; spherical, smooth
Flowability	Very good
Stability	Stiff, dust-free
Moisture content	<0.5 mass%
Solid density	1500 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	900 kg/m <sup>3</sup>



**Fig. 127.** Urea – form and surface of granulates.



**Fig. 128.** Ammonium sulphate – form and surface of granulates.

### 7.8.2. Ammonium sulphate

Ammonium sulphate is also a nitrogen fertilizer, but more inactive than urea and will therefore be deployed before drilling. Ammonium sulphate was granulated in a fluidized bed by using an aqueous solution (solid content: 42 mass%) [92]. Figure 128 shows the form of the free flowing and dust-free granules, in Table 25 the parameters are summarized. The throughput could be increased when using higher temperatures.

## 7.9. Granulation of Glue sewage

Industrial glue sewages (solid content: 42 mass%) contain different ingredients, which may be obtained in concentrated form as dry substance due to fluidized bed granulation [93]. The produced particles are very stiff. The hold-up material was dry glue sewages powder as well sand spheres. Table 26 presents the parameters, and Fig. 129 illustrates photos of the granules.

## 8. CONCLUSIONS

Normally, the granulation of particles in fluidized beds involves different kinetics such as formation of seeds, growth, breakage and agglomeration. The equations of these kinetics are usually non-linear, and this property in combination with continuous product classification and recycling of particle fractions can lead to



**Table 25.** Ammonium sulphate – parameters and results of fluidized bed spray granulation

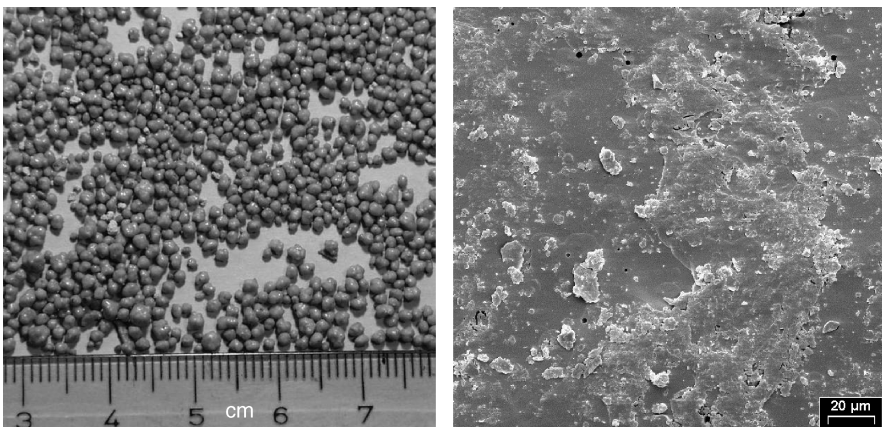
<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, top spray
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	6 m/s
Gas inlet temperature	145 °C (higher temperatures would be useful)
Gas outlet temperature	90–100 °C
Specific evaporation	160–250 kg/(cross section area × hour), 0.5–0.9 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	130–180 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	1.5–2.5 h
<i>Granulate</i>	
Particle size and form	2000–6000 μm, almost monodisperse; spherical, smooth
Flowability	Very good
Stability	Stiff, dust-free
Moisture content	0.1–0.4 mass%
Solid density	1770 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	1060 kg/m <sup>3</sup>

self-sustained oscillations of particle size distributions and temperature and concentration progressions of the gas and solid phase. However, the focus of this article is to analyze simple approximations for the pneumatic behaviour, particle growth, particle wetting and their influence on the operation area of fluidized-bed granulation

The aim is to show simple calculation procedures for scale-up of these types of granulator. The approximations are able to estimate particle residence times, particle surface areas, particle and gas temperatures, or time-dependent particle diameters, as well as pneumatic operation areas for both operation modes: discontinuous and continuous granulation. So we introduced a surface proportional granule growth kinetic as well as a surface proportional degree of wetting model.

**Table 26.** Glue sewage – parameters and results of fluidized bed spray granulation

<i>Apparatus configuration</i>	
Circulation	Open
Atomization	One two-fluid nozzle, lateral
Gas distributor	Opening ratio decreasing from the outside inwards
Seeds supply	External seeds supply, top down (star feeder)
Waste gas purification	Cyclone with recycle of the separated dust into the fluidized bed
Discharge	Classifying tube
<i>Parameters</i>	
Superficial gas velocity	5.6 m/s
Gas inlet temperature	148 °C (higher temperatures would be useful)
Gas outlet temperature	80 °C
Specific evaporation	400 kg/(cross section area × hour), 1.8 kg/(kg bed mass × hour)
Specific granulate throughput	80 kg/(cross section area × hour)
Mean residence time	3.5 h
Granulate	
Particle size and form	1000–4000 μm; spherical, light blackberry-like
Flowability	Very good
Stability	Very stiff, dust-free
Moisture content	< 1 mass%
Solid density	2000 kg/m <sup>3</sup>
Bulk density	1200 kg/m <sup>3</sup>

**Fig. 129.** Glue sewage – form and surface of granulates.

For continuous granulation, models for the ideal classifying particle discharge as well as for the non-classifying particle discharge were derived. For the first case, a discharge probability into a classifying tube was presented, using design parameters of the plant. The discontinuous granulation is described by case studies for the batch and semi-batch process, which are well applicable to the coating of particles, for the start-up phase as well as for the transition period between cycle process parameter changes. The time-dependent calculation of the layer thickness can help pharmacists to evaluate the quality of the coated layers. The mixing behaviour has an important influence onto the effectiveness of drying and thus on the granulation. Additionally, a model for the application of fluidized bed granulation with superheated steam has been developed. For the evaluation of operation modes, different closed or semi-closed systems were discussed.

## Notation

$A$	specific particle surface ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )
$A$	surface area ( $\text{m}^2$ )
$\Sigma A_p$	total surface area of all particles ( $\text{m}^2$ )
$\Sigma A_p^*$	dimensionless total surface area of all particles related to $t = 0$ s
$\bar{A}_p$	mean surface area of a particle ( $\text{m}^2$ )
$Ar$	Archimedes number ( $\text{m}^2$ )
$c_p$	specific heat capacity at constant pressure ( $\text{J}/(\text{kg K})$ )
$d, D$	diameter (m)
$\bar{d}_p$	mean surface based diameter of a particle (m)
$d_p^*$	dimensionless particle diameter
$F$	force (N)
$g$	acceleration of gravity ( $\text{m}/\text{s}^2$ )
$G$	growth rate ( $\text{m}/\text{s}$ )
$h$	specific enthalpy ( $\text{J}/\text{kg}$ )
$H$	height (m)
$H^*$	normalized height
$\Delta h_v$	specific heat of evaporation of the water ( $\text{J}/\text{kg}$ )
$\Delta h_{v0}$	specific heat of evaporation of the water at $0^\circ\text{C}$ ( $\text{J}/\text{kg}$ )
$K$	flow coefficient of the air distributor
$L$	length (m)
$Le$	Lewis number
$M$	mass (kg)
$\bar{M}_p$	mean mass of a particle (kg)
$M_p^*$	dimensionless particle mass
$\dot{m}$	mass flux ( $\text{kg}/(\text{s m}^2)$ )
$\dot{M}$	mass flow rate ( $\text{kg}/\text{s}$ )
$\dot{M}^*$	dimensionless mass flow rate
$\tilde{M}$	molar mass ( $\text{kg}/\text{mol}$ )
$n$	particle number

NTU	number of transfer units
$n_{\text{circ}}$	number of particle circulations
$\sum n_P$	total number of all particles
$\sum n_P^*$	dimensionless total number of all particles related to $t = 0$ s
$\dot{n}_P$	particle flow (1/s)
$q_0$	number density distribution (1/m)
$q_0^M$	mass-based number density distribution (1/(kg m))
$\bar{q}_0^M$	mass-based number density distribution in range $d_{P,0} \leq d_P < d_{P,\text{out}}$ (1/(kg m))
$q_0^* \sum n_P$	number density distribution related to the particle number (1/m)
$\bar{q}_2^M$	mass-based surface area density distribution ( $\text{m}^2/(\text{kg m})$ )
$q_3$	mass density distribution (kg/(kg m))
$q_3^M$	mass-based mass density distribution (kg/(kg m))
$q_{3,V}^M$	mass-based volume density distribution ( $\text{m}^3/(\text{kg m})$ )
$q_3^* \sum n_P$	mass density distribution related to the particle number (1/m)
$P$	collision probability
$P$	system pressure (Pa)
$p_v$	vapour pressure (Pa)
$p_v^*$	saturation vapour pressure (Pa)
$\Delta P$	pressure drop (Pa)
$R$	specific gas constant (kg/(kg K))
$\tilde{R}$	universal gas constant (J/(mol K))
Re	Reynolds number
$s$	thickness (m)
Sc	Schmidt number
Sh	Sherwood number
$s_S$	spacing (m)
$s_{\text{coat}}^*$	dimensionless thickness of the coated layer
$t$	time (s)
$T$	hit
$T$	temperature (K)
$t_v$	residence time (s)
$v$	velocity (m/s)
$V$	volume ( $\text{m}^3$ )
$\bar{v}$	mean velocity (m/s)
$\bar{v}^*$	dimensionless velocity related to $t = 0$ s
$\bar{V}_P$	mean volume of a particle ( $\text{m}^3$ )
$\dot{V}$	volume flow ( $\text{m}^3/\text{h}$ )
$x$	water content (mass%)
$y$	fraction of the sprayed solid which deposits on the granules (mass%)
$Y$	humidity (kg water/kg dry air)
$Y^*$	saturation humidity (kg water/kg dry air)
$z$	length coordinate (m)

**Greek symbols**

$\alpha$	heat transfer coefficient (W/(m <sup>2</sup> K))
$\alpha_{st}$	statistical fixed bed flow angle (°)
$\beta$	mass transfer coefficient (m/s)
$\delta$	diffusion coefficient (m <sup>2</sup> /s)
$\Delta$	difference
$\Delta h_F$	liquid film thickness (m)
$\varepsilon$	porosity of the fluidized bed or void volume (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
$\eta$	drying efficiency
$\eta^*$	modified drying efficiency
$\vartheta$	temperature (°C)
$\vartheta_0$	wet bulb temperature (°C)
$\bar{\vartheta}$	mean temperature (°C)
$\Theta$	time function (s)
$\Theta$	dimensionless temperature
$\bar{\Theta}$	mean dimensionless temperature
$\nu$	kinematic viscosity (m <sup>2</sup> /s)
$\rho$	density (kg/m <sup>3</sup> )
$\bar{\rho}_P$	mean particle density (kg/m <sup>3</sup> )
$\bar{\rho}_P^*$	dimensionless mean particle density
$\rho_P^*$	dimensionless particle density
$\nu$	bypass fraction
$\zeta$	drag coefficient
$\zeta_{bed}$	dimensionless bed height
$\sigma$	standard deviation (mm)
$\tau$	dimensionless time
$\varphi$	degree of wetting
$\phi_S$	shape factor of spheric form
$\phi_{SY}$	Stefan correction factor
$\psi$	opening ration of the sieve bottom

**Subscripts**

$a$	air
$A_c$	acceleration
$app$	apparatus
$b$	bubbles
$B$	width
$bed$	fluidized bed
$coat$	coated particle layer
$core$	core of particle
$CSTR$	continuous stirred tank reactor
$D$	drag
$distributor$	sieve bottom resp. air distributor

eff	effective
elu	elutriation
fed	added
G	gas
Gr	gravity
in	at inlet or input
L	liquid
Li	lift
max	maximal
mf	minimal fluidization
min	minimal
nuc	nuclei
out	at outlet or discharge
<i>P</i>	particle
PFTR	plug flow tubular reactor
S	solid
Sat	saturation
sep	classifying tube (separator)
St	steam
tot	total
<i>v</i>	vapour
<i>W</i>	water
0	state at time $t = 0$ or entry state

### Superscripts

bed	fluidized bed
fed	added
nuc	nuclei or seed

### REFERENCES

- [1] F. Winkler, Verfahren zum Herstellen von Wasserglas, German patent DE 437 970, 1922.
- [2] M. Banks, M.E. Aulton, *Ind. Pharm.* 17 (11) (1991) 1437–1463.
- [3] S.M. Iveson, J.D. Litster, K. Hapgood, B.J. Ennis, *Powder Technol.* 117 (2001) 3–39.
- [4] R. Turton, G.I. Tardos, B.J. Ennis, *Fluidized Bed Coating and Granulation, Fluidization, Solids Handling and Processing*, Chapter 7, W.C. Yang (Ed.), Noyes Publications, Westwood, NJ, 1999, 331–434.
- [5] J. Barutzki, Ein Beitrag zur Granulierung von Harnstofflösungen nach dem Wirbelschichtverfahren, Doctoral thesis A, Technische Universität Otto von Guericke Magdeburg, 1984.
- [6] H. Uhlemann, L. Mörl, *Wirbelschichtsprühgranulation*, Springer-Verlag, Berlin, 2000, ISBN 3-540-66985-X.
- [7] P.G. Smith, A.W. Nienow, *Chem. Eng. Sci.* 38 (1983) 1223–1231.

- [8] S. Watano, T. Fukushima, K. Miyanami, *Chem. Pharm. Bull.* 44 (1996) 572–576.
- [9] J. Drechsler, M. Peglow, S. Heinrich, M. Ihlow, L. Mörl, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 3817–3833.
- [10] S. Heinrich, M. Peglow, L. Mörl, *Eng. J.* 6 (2002) 1–2, 223–231.
- [11] S. Heinrich, M. Peglow, M. Ihlow, M. Henneberg, L. Mörl, *Chem. Eng. Sci.* 57 (20) (2002) 4369–4390.
- [12] S. Heinrich, M. Peglow, M. Ihlow, L. Mörl, *Powder Technol.* 130 (2003) 1–3, 154–161.
- [13] S. Heinrich, M. Henneberg, M. Peglow, J. Drechsler, L. Mörl, *Brazilian J. Chem. Eng.* 22 (2) (2005) 181–194.
- [14] R. Radichkov, T. Müller, A. Kienle, S. Heinrich, M. Peglow, L. Mörl, *Chem. Eng. Proc.* 45 (2006) 826.
- [15] M. Ihlow, J. Drechsler, M. Henneberg, M. Peglow, S. Heinrich, L. Mörl, *Reaction assisted granulation and agglomeration in fluidized beds, Integrated Chemical Processes – Synthesis, Operation, Analysis, and Control*, in: K. Sundmacher, A. Seidel-Morgenstern, A. Kienle (Eds.), Chapter 16, WILEY-VCH, Weinheim, 2005, pp. 453–534, ISBN 3-527-30831.
- [16] M. Peglow, *Beitrag zur Modellbildung eigenschaftsverteilter Feststoffsysteme am Beispiel der Wirbelschicht-Sprühagglomeration*, Doctoral thesis, University Magdeburg, 2005.
- [17] M. Peglow, J. Kumar, G. Warnecke, S. Heinrich, L. Mörl, *Chem. Eng. Sci.* 61 (1) (2006) 282–292; Special issue: advances in population balance modeling.
- [18] M. Peglow, J. Kumar, G. Warnecke, S. Heinrich, E. Tsotsas, L. Mörl, M.J. Hounslow, *Improved discretized tracer mass distribution of Hounslow et al.*, *AIChE J.* 54 (4) (2006) 1326–1332.
- [19] J. Kumar, M. Peglow, G. Warnecke, S. Heinrich, L. Mörl, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 3327–3342.
- [20] J. Kumar, M. Peglow, G. Warnecke, S. Heinrich, L. Mörl, *Comput. Chem. Eng.* 30 (2006) 1178–1292.
- [21] S. Heinrich, L. Mörl, *Chem. Eng. Process.* 38 (1999) 4–6, 635–663.
- [22] S. Heinrich, *Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation*, Doctoral thesis University Magdeburg, VDI-Fortschrittbericht Nr. 675, Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf, ISBN 3-18-367503-X, 2000.
- [23] S. Heinrich, J. Blumschein, M. Henneberg, M. Ihlow, M. Peglow, L. Mörl, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2003) 23–24, 5135–5160.
- [24] M. Ihlow, S. Heinrich, M. Henneberg, M. Peglow, L. Mörl, *Chem. Eng. Tech.* 24 (9) (2001) 897–903.
- [25] D. Geldart, *Powder Technol.* 7 (1973) 285–292.
- [26] L. Mörl, *Mehrstufige, mehrzonige Fließbettkolonne für adsorptive Trennverfahren in der Gasphase*, Doctoral thesis A, TH, Magdeburg, 1972.
- [27] S. Ergun, *Chem. Eng. Process.* 48 (1952) 89–94.
- [28] H. Martin, *Wärmeübergang in Wirbelschichten*, VDI-Wärmeatlas, 9. Auflage, Mf1–Mf8, VDI-Verlag Düsseldorf, ISBN 3-540-41201-8, 1994.
- [29] K.-E. Wirth, *Zirkulierende Wirbelschichten-Strömungsmechanische Grundlagen, Anwendung in der Feuerungstechnik*, Springer, Berlin, 1990.
- [30] W.G. Rohsdostwenski, A.A. Sokolov, *Tesi dokladov nauchno-technicheskoi konferenzii, MIXM, sekzia processov b psevdoooschischenom sloe*, Moskwa, 1967.
- [31] P.G. Romankov, N.B. Raschkovskaja, *isd. Chemiia*, Moskwa, 1968.
- [32] W.D. Gorosko, R.B. Rozenbaum, O.M. Todes, *Neftyanaga i Gazovaya* 1 (1958) 125.
- [33] C.G. Stokes, *Trans. Camb. Phil. Soc.* 9 (2) (1851) 8–106.
- [34] H. Kürten, J. Raasch, H. Rumpf, *Chem. Ing. Tech.* 38 (9) (1966) 941–948.
- [35] A.A. Kaskas, *Schwarmgeschwindigkeit in Mehrkornsuspensionen am Beispiel der Sedimentation*, Doctoral thesis, Technical University, Berlin, 1970.
- [36] W.I. Mushtejev, W.M. Uljanov, *Suschka dispersnich materialov, usd. Chimija*, Moskwa, 1988.



- [37] J.F. Richardson, W.N. Zaki, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 32 (1954) 35–53.
- [38] D. Sathiyamoorthy, C.S. Rao, *Powder Technol.* 30 (1981) 139–141.
- [39] C.D'A. Hunt, D.N. Hanson, C.R. Wilke, *AIChE j.* 1 (4) (1955) 441–451.
- [40] R.A. McAllister, P.H. McGinnis Jr., C.A. Plank, *Chem. Eng. Sci.* 9 (1958) 25–35.
- [41] L. Mörl, M. Mittelstraß, J. Sachse, *Chem. Technol.* 29 (10) (1977) 540–541.
- [42] L. Mörl, J. Sachse, L. Schuart, M. Mittelstraß, *Chem. Technol.* 31 (6) (1979) 295–297.
- [43] L. Mörl, *Wiss. Z. Technol. Hochsch. Magdeburg* 24 (6) (1980) 13–19.
- [44] L. Mörl, M. Mittelstraß, J. Sachse, *Chem. Technol.* 30 (5) (1978) 242–245.
- [45] L. Mörl, *Anwendungsmöglichkeiten und Berechnung von Wirbelschichtgranulationstrocknungsanlagen*, Doctoral thesis B, TH Magdeburg, 1980.
- [46] I. Jännert, *Ingenieurbeleg 77/24*, Technische Hochschule Otto-von-Guericke Magdeburg, Sektion Apparate- und Anlagenbau, 1977.
- [47] L. Mörl, H.-J. Künne, *Wiss. Z. Technol. Hochsch. Magdeburg* 26 (1) (1982) 5–8.
- [48] J. Sachse, L. Mörl, R. Schmidt, M. Mittelstrass, *Diskontinuierlich arbeitender Wirbelschichttrockner für die Trocknung von Lösungen oder Suspensionen*, *Chem. Technol.* 31 (11) (1979) 560.
- [49] J. Sachse, *Wirbelschichtgranulationstrocknung von Proteiinsuspensionen*, Doctoral thesis A, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1980.
- [50] N.A. Schachova, A.I. Ritschkov, *Chimitscheskoje Promischlennost* 11 (1963), Soviet Union, pp. 856–859.
- [51] N.A. Schachova, A.I. Ritschkov, *Chimitscheskoje Promischlennost* 6 (1967), Soviet Union, 459–462.
- [52] V. Gnielinski, *Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten*, VDI-Wärmeatlas, 9. Auflage, Gf1–Gf3, VDI-Verlag, Düsseldorf, ISBN 3-540-41201-8, 1980.
- [53] R. Schirmer, *Die Diffusionszahl von Wasserdampf-Luftgemischen und die Verdampfungsgeschwindigkeit*, VDI Beiheft Verfahrenstechnik 170, 1938.
- [54] W. Göhler, *Höhere Mathematik – Formeln und Hinweise*, Verlag Harri Deutsch Thun Frankfurt, ISBN 3-8171-1018-9, 12. Auflage, (1990) 63.
- [55] S. Heinrich, M. Ihlow, M. Henneberg, L. Mörl, E. Machnow, *Drying Technol.* 20 (1) (2002) 174–194.
- [56] L. Mörl, H.-J. Künne, L. Krell, J. Sachse, *Powder Technol.* 30 (1981) 99–104.
- [57] L. Mörl, L. Krell, H.-J. Künne, J. Sachse, J. Kliefoth, *Studie zur Granuliertrocknung von Mais-Quellwasser in der Wirbelschicht*, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1981.
- [58] L. Mörl, L. Krell, H.-J. Künne, J. Sachse, J. Kliefoth, *Studie zur Granuliertrocknung von Rohwürze in der Wirbelschicht*, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1981.
- [59] H.-J. Künne, L. Krell, L. Mörl, *Wirbelschichtgranulationstrocknung von Zellsaft mit und ohne Zugabe von Futterkalk*, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1980.
- [60] M. Mittelstraß, H.-J. Künne, L. Mörl, J. Sachse, L. Krell, *Studie zur Trocknung und Granulierung von Kalziumlaktat-Schmelzen in der Wirbelschicht*, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1979.
- [61] H. Bergmann, P. Löwe, P. Heinemann, A. Piehler, J. Grünzel, K. Leuschner, L. Mörl, L. Krell, *Chem. Techn.* 39 (10) (1987) 432–435.
- [62] H.-J. Künne, L. Krell, G. Krüger, J. Kliefoth, G. Grünzel, L. Mörl, *Neuervereinbarung zur Granulationstrocknung von Hefesahne in der Wirbelschicht*, Bericht VEB Gärungschemie Dessau, 1975.
- [63] H.-J. Künne, L. Krell, G. Krüger, J. Kliefoth, G. Grünzel, L. Mörl, *Studie zur Granulationstrocknung von Gärhaushefe in der Wirbelschicht*, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1984.



- [64] H.-J. Künne, L. Krell, L. Mörl, G. Krüger, J. Kliefoth, G. Grünzel, L. Mörl, Auslegung einer Anlage zur Granulationstrocknung von Futterhefe in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1979.
- [65] L. Mörl, L. Krell, H.-J. Künne, J. Kliefoth, Granulationstrocknung von Roggenstärkefugat in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1984.
- [66] M. Mittelstraß, L. Mörl, L. Krell, H.-J. Künne, J. Sachse, Zur Granulationstrocknung von Lysinkonzentrat in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1979.
- [67] A. Höfler, H. Alt, C. Klasen, F. Heinz, U. Hertz, L. Mörl, R. Schütte, Verfahren zur Herstellung eines Tierfuttermittelzusatzes auf Fermentationsbrühe-Basis, German Patent – DE 19 621 930 C1, DEGUSSA AG, Frankfurt/Main, 1996.
- [68] L. Mörl, L. Krell, H.-J. Künne, G. Krüger, J. Kliefoth, H. Grau, W. Behns, B. Ebenau, Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von L-Lysinfutterkonzentrat in granulierter Form, GDR Patent DD – WP A23K/262 813 1, Forschungszentrum Biotechnologie Berlin, 1984.
- [69] H.-J. Künne, L. Krell, L. Mörl, J. Sachse, Bericht zur Trocknung und Granulierung von Bioschlamm in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1979.
- [70] M. Mittelstraß, H.-J. Künne, L. Krell, L. Mörl, H. Koriath, K. Ebert, Trocknung, Granulierung und Hygienisierung von Bioschlamm nach dem Wirbelschichtverfahren, Gemeinsamer Forschungsbericht der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, dem Institut für Düngungsforschung der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Potsdam und dem Bezirksinstitut für Veterinärwesen Potsdam, 1979.
- [71] K. Ebert, H.-J. Künne, L. Mörl, G.J. Grünzel, R. Bergmann, R. Elspaß, M. Mittelstraß, J. Sachse, L. Krell, Verfahren zur Trocknung und Hygienisierung eiweißhaltiger Suspensionen, GDR Patent DD – WP F26B/216 251, Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, 1979.
- [72] L. Mörl, L. Krell, H.-J. Künne, J. Kliefoth, J. Schmidt, Studie zur Wirbelschichtgranulierung von Titancarbid und Wolframcarbid, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1986.
- [73] M. Mittelstraß, H.-J. Künne, L. Mörl, J. Sachse, L. Krell, Studie zur Trocknung und Granulierung von Ferritsuspensionen in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1976.
- [74] L. Krell, H.-J. Künne, L. Mörl, J. Sachse, S. Schmidt, Granulationstrocknung von Magermilchkonzentrat in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1982.
- [75] J. Schmidt, L. Krell, L. Mörl, H.-J. Künne, U. Wendler, L. Hartmann, Verfahren zur Herstellung und Verwendung granuliertetrockneter Magermilch, GDR Patent DD – WP A23C/2729 474, VEB Schwermaschinenbaukombinat Magdeburg, 1985.
- [76] R. Kohlschmidt, Inbetriebnahme einer großtechnischen Wirbelschichtanlage zur Granulation von Pottasche, Sektion Apparate- und Anlagenbau der Otto von Guericke-Universität Magdeburg, Ingenieurbeleg, 1983.
- [77] H.-J. Künne, L. Mörl, J. Sachse, L. Krell, Studie zur Granulierung von Pottasche in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1980.
- [78] H.-J. Künne, L. Krell, L. Mörl, J. Sachse, Wirbelschichtverfahren zur Herstellung kalzinierter und staubfreier Pottaschegranulate, GDR Patent DD – WP C01D/2407 802, Technische Universität Magdeburg, 1982.

- [79] H.-J. Künne, L. Krell, L. Mörl, A. Lehnert, K. Radecke, Verfahren zur Herstellung konditionierter Adsorbentien, GDR Patent DD – WP C01B/3148 864, VEB Leuna-Werke, 1988.
- [80] A. Lehnert, Granulierung von Aktivkohlepulvern in der Wirbelschicht, Diplomarbeit, TH Otto von Guericke Magdeburg, 1984.
- [81] M. Mittelstraß, H.-J. Künne, L. Mörl, L. Krell, Studie zur Trocknung und Granulierung von Bleisulfatsuspensionen in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1978.
- [82] L. Krell, H.-J. Künne, J. Kliefoth, L. Mörl, Verfahren zur Granuliertrocknung von Proteinhydrolysaten und Fleischaromakonzentraten, GDR Patent DD – WP A23L/2460 18116, Institut für Getreideverarbeitung der Akademie für Landwirtschaftswissenschaften der DDR Potsdam-Bornim, 1982.
- [83] H.-J. Künne, Zur Entwicklung und volkswirtschaftlichen Nutzung der Wirbelschichttechnik, Doctoral thesis B, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1986.
- [84] J. Sachse, R. Elspaß, L. Mörl, Trocknung von Proteinsuspensionen, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1972.
- [85] M. Mittelstraß, H.-J. Künne, L. Mörl, D. Schneider, J. Sachse, Trocknung von Blut in einem Wirbelschichtapparat, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1976.
- [86] S.M. Danov, Trocknung und Granulierung von Harnstofflösungen in der Wirbelschicht, Chimitscheskoje Promischlennost 6, Soviet Union, 1966, 453–456.
- [87] H.-J. Künne, M. Mittelstrass, L. Mörl, J. Barutzki, D. Braumann, M. Huth, Chem. Techn. Rundschau 12 (2) (1980) 13–23.
- [88] M. Mittelstraß, H.-J. Künne, L. Mörl, J. Sachse, Studie zur Granulierung von Harnstoff in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1977.
- [89] M. Mittelstraß, H.-J. Künne, L. Mörl, J. Sachse, L. Krell, Studie zur Granulierung von Harnstoffschmelzen in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1978.
- [90] M. Mittelstraß, H.-J. Künne, L. Mörl, J. Sachse, L. Krell, Studie zur Granulierung von Futterharnstoff, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1979.
- [91] M. Mittelstraß, H.-J. Künne, L. Mörl, J. Sachse, L. Krell, Studie zur Granulierung von Harnstoff mit Wirkstoffzusatz in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1979.
- [92] H.-J. Künne, L. Mörl, J. Sachse, L. Krell, Studie zur Granulierung von Ammoniumsulfat in der Wirbelschicht, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1980.
- [93] L. Mörl, L. Krell, H.-J. Künne, J. Kliefoth, J. Schmidt, Studie zur Wirbelschichtgranulation von Abwasser, Forschungsbericht an der Sektion Apparate- und Anlagenbau, Technische Hochschule Otto von Guericke Magdeburg, 1986.

# Modellierung und experimentelle Untersuchung der Wirbelschicht-Sprühgranulation im überhitzten Wasserdampf

Robert Hampel\*, Stefan Heinrich, Mirko Peglow und Lothar Mörl

Die Wirbelschichttechnik bietet die Möglichkeit, feindisperse Produkte durch Granulation in grobkörnige Produkte umzuwandeln und diesen dadurch veränderte Partikeleigenschaften aufzuprägen. Die Wirbelschicht-Sprühgranulation in Luft wird in vielen Bereichen der Industrie angewendet. Die Verwendung von Dampf als Fluidisationsmedium hat demgegenüber für bestimmte Stoffsysteme Vorteile. Der Prozess der Granulation im überhitzten Wasserdampf wird in diesem Beitrag theoretisch und experimentell untersucht.

**Neben Luft kann auch Lösungsmitteldampf als Fluidisationsgas verwendet werden, was Vorteile für die Behandlung spezieller Stoffe hat, die in der Wirbelschicht granuliert oder getrocknet werden.**

**Wird die Wirbelschicht in inerter Dampfatmosfera bzw. bei stark abgesenktem Sauerstoffanteil betrieben, stellt dies eine Erhöhung der Anlagensicherheit bei der Granulation oder Trocknung explosiver Güter dar.**

## 1 Einleitung

Beim Prozess der Wirbelschicht-Sprühgranulation werden fluidisierte Feststoffpartikel mit einer Lösung oder Suspension bedüst. Durch die Anlagerung des Feststoffes auf der Partikeloberfläche wird ein schalenartiges Wachstum der Partikel erzielt. Dieser Prozess wird meist unter Verwendung von Luft als Fluidisationsmedium betrieben und ist weitestgehend Stand der Technik. Neben Luft kann aber auch Lösungsmitteldampf als Fluidisationsgas verwendet werden, was Vorteile für die Behandlung spezieller Stoffe hat, die in der Wirbelschicht granuliert oder getrocknet werden. Darüber hinaus sind wesentliche Energieeinsparungen von bis zu 50 – 75 % im Vergleich zu anderen Trocknungsverfahren möglich [1]. Die Energierückgewinnung geschieht bei Kreislauffahrweise durch die Kondensation des überschüssigen Dampfes, wodurch ein Teil der Verdampfungswärme zurückgewonnen wird.

Aufgrund der vergleichsweise hohen Prozesstemperaturen, die stets oberhalb der Sättigungstemperaturen bei dem entsprechenden Druck liegen müssen, können bei der Behandlung bestimmter Produkte Emissionen entstehen, die umweltgerecht entsorgt werden müssen. Unter der Voraussetzung der Kreislauffahrweise des Prozessgases können diese Emissionen im Kreislauf aufkonzentriert und kontrolliert beseitigt werden, ohne Umweltschädigungen zu verursachen. Beispielhaft kann hier die von Krüger et al. [2, 3] durchgeführte Röstung von Kaffeebohnen im überhitzten Dampfkreislauf genannt werden. Bei diesem Prozess entstehen Röstgase, die sich im

Gaskreislauf über mehrere Prozesschargen ansammeln und nach der Kondensation des Prozessdampfes einer Abgasverbrennung zugeführt werden.

In günstigen Fällen können die entstehenden Emissionen zusammen mit dem Prozessdampf kondensiert und in flüssiger Form entsorgt werden. Neben Emissionen können bei Dampfprozessen auch Wertstoffe aus dem Produkt verdampft oder extrahiert werden. Durch die Kondensation des Prozessgases können diese Wertstoffe in flüssiger Form zurückgewonnen werden. Dieses Verfahren wird beispielsweise bei der Extraktion ätherischer Öle aus biologischen Produkten genutzt [4]. Wird die Wirbelschicht in inerter Dampfatmosfera bzw. bei stark abgesenktem Sauerstoffanteil betrieben, stellt dies eine Erhöhung der Anlagensicherheit bei der Granulation oder Trocknung explosiver Güter dar. Damit ist beispielsweise die Trocknung von Kohlenstaub in Wirbelschichten unter sicheren Betriebsbedingungen möglich [5].

Die ausbleibende Oxidation des Produktes erlaubt häufig die Erhöhung der Prozesstemperaturen, was für bestimmte Stoffsysteme eine Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit ermöglicht. Beispielhaft kann hier die Trocknung von Holzspänen genannt werden. Eine weitere Eigenschaft von Dampftrocknungsprozessen ist die Sterilisation des zu behandelnden Produktes. Dies ist laut Mörl [6] insbesondere bei der Granulation schädlicher Bioprodukte wie Abwässern oder Klärschlämmen von Bedeutung.

Granulations- bzw. Trocknungsverfahren mit überhitztem Wasserdampf haben neben den genannten Vorteilen auch Nachteile hin-

sichtlich des technologischen Aufwands, der Investitionskosten sowie des Anwendungsspektrums. Grundsätzlich können nur thermisch stabile Produkte behandelt werden, die durch Temperaturen oberhalb von 100 °C nicht geschädigt werden. Das bedeutet, dass biologische Produkte, deren biologische Aktivität erhalten werden soll, aus dem Anwendungsbereich von Dampftrocknungsprozessen entfallen. Um Dampfprozesse apparativ umzusetzen, sind im Vergleich zu luftbetriebenen Anlagen höhere Investitionen nötig. Auf Grund der besonderen Prozessanforderungen (hohe Temperatur) ist die Verwendung anspruchsvoller Mess- und Apparatechnik (Isolation, Begleitbeheizung der Apparate) erforderlich. Häufig ergeben sich Probleme durch Kondensation des Lösungsmitteldampfes in abgekühlten Anlagenbereichen.

Ziele der Granulationsuntersuchungen im überhitzten Wasserdampf sind die Demonstration der technischen Realisierbarkeit des Verfahrens und die Modellierung der Heißdampfgranulation sowie die experimentelle Validierung des Modells. Hierzu wurde am Institut für Apparate- und Umwelttechnik (IAUT) eine halbtechnische Versuchsanlage aufgebaut, mit der grundlegende Untersuchungen zum Wärme- und Stofftransport sowie zur Granulation durchgeführt werden können. Parallel ist ein physikalisches Modell zur Beschreibung des Wärme- und Stoffübergangs entwickelt worden. Auf Basis der experimentellen Validierung soll zukünftig eine Berechnungsgrundlage zur Vorausberechnung von Granulationsprozessen im überhitzten Lösungsmitteldampf erstellt werden.

## 2 Experimentelle Untersuchungen des Wärme- und Stoffübergangs

### 2.1 Beschreibung der Versuchsanlage

In Abb. 1 ist das Fließbild der halbtechnischen Versuchsanlage zur experimentellen Untersuchung der Wirbelschicht-Heißdampfgranulation dargestellt. Die Fluidisation der Partikel kann sowohl mit Wasserdampf als auch mit Luft erfolgen. Dadurch sind Vergleichsmessungen hinsichtlich der Produkteigenschaften bei Luft- bzw. Dampfgranulation möglich. Die Wirbelkammer der Versuchsanlage hat einen Durchmesser von 250 mm. Der maximale Dampfmassenstrom beträgt 550 kg/h. Somit können Stoffe mit hohen Dichten der Geldart-Klasse D fluidisiert werden [7]. Der eintretende Wasserdampf wird zuvor durch einen elektrischen Gaserhitzer mit einer Leistung von 60 kW auf die gewünschte Eintrittstemperatur überhitzt. Hierbei kann für den maximalen Dampfmassenstrom eine Dampfeintrittstemperatur von 350 °C realisiert werden.

Der aus der Schicht ausgetragene Feststoff wurde in einem nachgeschalteten Zyklon abgetrennt. Zurückbleibende Staubpartikel wurden anschließend in einem Nasskondensator abgeschieden. Hier wird der Gasstrom mit tief temperiertem Wasser (10 – 15 °C) bedüst, was zur Kondensation des Dampfes und zur Einbindung von Reststaub in die Flüssigkeit führt. Die Versuchsanlage arbeitet im Durchlaufbetrieb des Prozessdampfes, der nach dem Prozess abkondensiert wird. Dies ist für die Grundlagenuntersuchungen hinsichtlich des Wärme- und Stoffübergangs vorteilhaft.

Die Eindüsung der Suspension bzw. der Lösung erfolgte mittels einer konzentrisch auf die Wirbelschicht aufgesetzten Düse im Top-

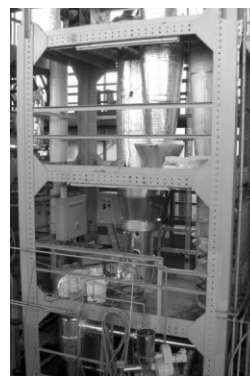
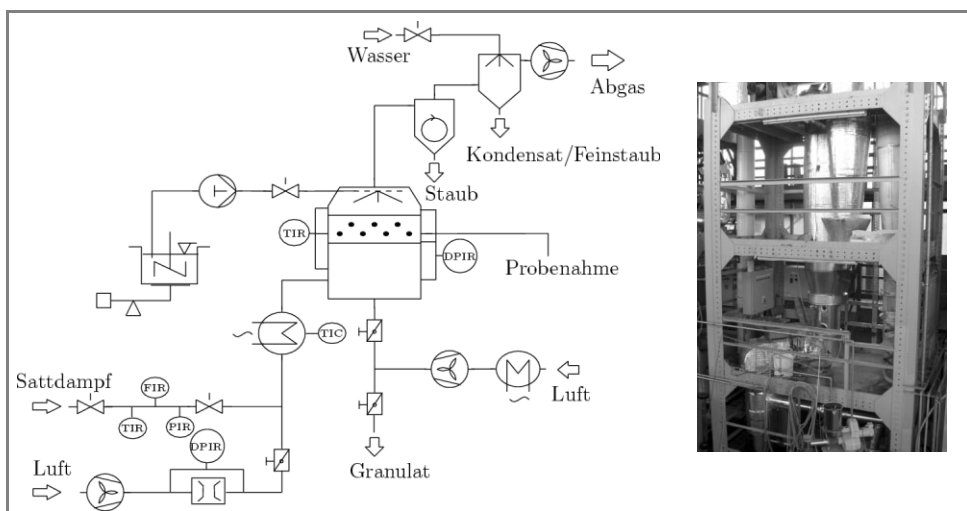
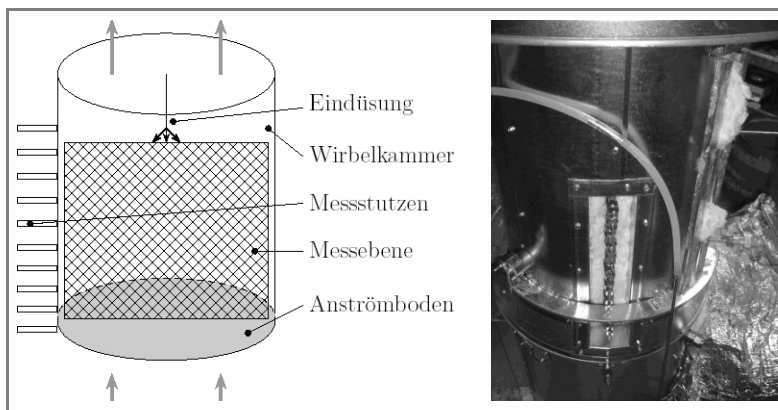


Abbildung 1. Fließbild und Abbildung der Heißdampf-wirbelschicht-Versuchsanlage WSA DN 250.

Spray. Es wurde eine Einstoffdüse mit einem Sprühwinkel von  $60^\circ$  und einer Lochweite von 0,6 mm verwendet, die von einer Kolbenosierpumpe gespeist wird. Die Versuchsanlage ist mit einer stationären Messwerterfassung ausgerüstet, die eine umfangreiche Auswertung der Prozessdaten ermöglicht.

## 2.2 Messung zweidimensionaler Temperaturverteilungen in der wasserbedühten Wirbelschicht

Henneberg [8] hat in seinen Untersuchungen bezüglich der Abscheide- und Verteilungswirkung von Düsen bei der luftbetriebenen Wirbelschicht-Sprühgranulation dreidimensionale Lufttemperaturfelder in großen, mit mehreren



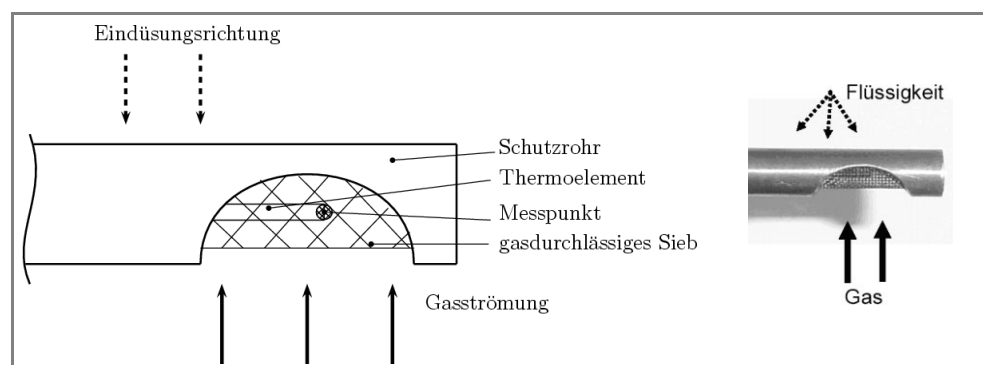
**Abbildung 2.** Wirbelschichtkammer mit Messstutzen zur Erfassung einer zweidimensionalen Temperaturverteilung in der Wirbelschicht.

Parameter	Wert	Einheit
Fluidisationsgeschwindigkeit	3,6	m/s
Eindüsungsmassenstrom	20	kg/h
Eintrittstemperatur Dampf	220	$^\circ\text{C}$
Schichthöhe (homogen)	300	mm

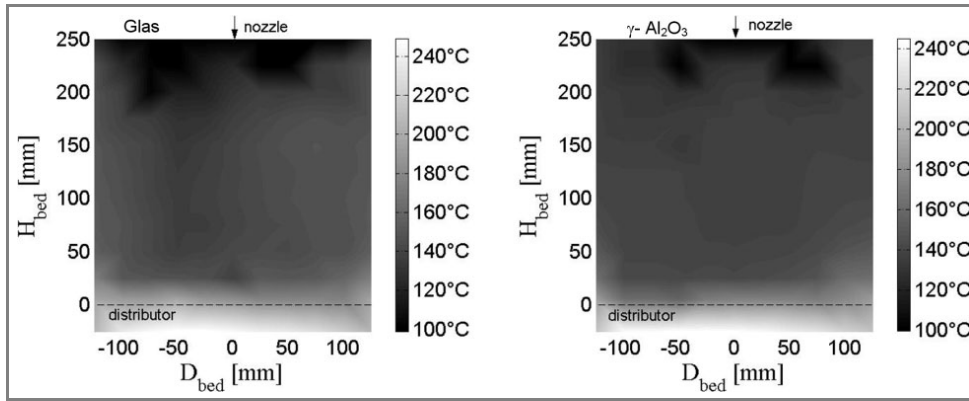
**Tabelle 1.** Identische Prozessparameter für Temperaturfeldmessungen in der wasserbedühten Dampf Wirbelschicht mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln und Glaspartikeln.

Düsen betriebenen Wirbelschichten gemessen. Mit Hilfe des Benetzungsgradmodells [9] entwickelte Henneberg ein Modell, das unter Berücksichtigung der Gas- und Feststoffdispersion die Berechnung des sich einstellenden Temperaturfeldes erlaubt. In Anlehnung an diese Arbeiten wurden im Rahmen dieser Studie erstmalig Temperaturfelder in einer flüssigkeitsbedühten Dampf Wirbelschicht ermittelt. Auf Grund der geringen Abmessung der Wirbelschicht sowie der rotationssymmetrischen Anordnung der Düse wurde im Gegensatz zu Henneberg [8] lediglich ein zweidimensionales Temperaturfeld vermessen (s. Abb. 2). Die Messung des Temperaturfeldes wurde mit gekapselten Thermoelementen (s. Abb. 3) durchgeführt, um eine Flüssigkeitsbenetzung des Sensors mit Eindüsungsfüssigkeit und den Wärmeübergang durch Partikelkonvektion auszuschließen. Die Messung der stationären Dampftemperaturverteilung erfolgte durch das horizontale Verschieben des Sensors.

Das gekapselte Thermoelement wurde mit Hilfe seitlich installierter Messstutzen senkrecht zur Strömungsrichtung in die Wirbelkammer eingeführt. Die Messpunkte des Gitters weisen einen Abstand von 25 mm auf. Damit ergibt sich ein ebenes Feld, das aus 121 Messpunkten besteht. Es wurden Messungen mit zwei Stoffsystemen vorgenommen. Zum einen wurden hochporöse  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel und zum anderen unporöse Glaspartikel verwendet. Abb. 4 stellt zwei gemessene Temperaturverteilungen für diese Stoffsysteme gegenüber. Die Messungen wurden unter identischen Versuchsparametern aufgenommen, die in Tab. 1 aufgeführt sind. Es sind geringe Unterschiede zwischen den beiden Schichtmaterialien erkennbar. Bei unporösen Glaspartikeln kommt es im Eindüsbereich zu einer deutlicheren Ausprägung des abgekühlten Bereiches. In dieser Zone sinkt die Gastemperatur auf Sättigungstemperatur ab. Bei porösen Partikeln hingegen ist der abgekühlte Eindüsbereich offensichtlich geringfügig ausgeprägter.



**Abbildung 3.** Aufbau eines gekapselten Thermoelements zur Messung von Gas-temperaturen in der Wirbelschicht.



**Abbildung 4.** Gegenüberstellung der 2-dimensionalen Temperaturmessung einer wasserbedühten Wirbelschicht für Glaspartikel (rechts,  $d_{32} = 2,3 \text{ mm}$ ) und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel (links,  $d_{32} = 1,8 \text{ mm}$ ) unter identischen Prozessbedingungen.

Grundsätzlich können bei beiden Temperaturverteilungen in Abb. 4 sehr geringe radiale Temperaturgradienten erkannt werden. Hingegen ergibt sich über der Wirbelschichthöhe eine wesentliche Temperaturabsenkung von der Eintrittstemperatur bis auf nahezu Sättigungsniveau. Nur wenige Millimeter oberhalb des Anströmbodens lässt sich aufgrund der intensiven Partikelkonvektion eine starke Absenkung der Gastemperatur erkennen. Im mittleren Wirbelschichtbereich wird eine relativ geringe Temperaturabsenkung gemessen, was zu der Schlussfolgerung führt, dass eine sehr intensive Vermischung in der Wirbelschicht vorherrscht.

Die durch den Dampf in die Wirbelschicht eingetragene Wärme wird nach wenigen Partikellagen an die fluidisierten Feststoffpartikel übertragen. Vergleichbare Vorgänge wurden von Heinrich [10] in luftbetriebenen Wirbelschichten beschrieben. Erst im oberen Wirbelschichtbereich wird der Einfluss der Flüssigkeitsabscheidung deutlich. Neben diesen Erkenntnissen kann festgestellt werden, dass die Eindüsung keine wesentliche Randgängigkeit aufweist und sich die Flüssigkeit effektiv auf der dispersen Phase abscheidet.

Hinsichtlich der Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs lässt sich mit Hilfe der gemessenen Temperaturverteilungen feststellen, dass hierfür eine eindimensionale Modellierung über der Wirbelschichthöhe geeignet erscheint, da nur sehr geringe radiale Temperaturgradienten ermittelt werden konnten.

### 3 Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs

Zur Beschreibung der Wärme- und Stoffübergänge werden folgende Modellannahmen getroffen:

- Die Wirbelschicht ist homogen fluidisiert.
- Die Partikel sind ideal sphärisch, unporös und monodispers.

- Das Fluidisationsgas befindet sich in Kolbenströmung.
- Die Flüssigkeit befindet sich als zusammenhängender Film auf der Oberfläche der Partikel.
- Die disperse Phase ist ideal durchmischt und homogen.
- Partikelinterne Temperaturprofile sind vernachlässigbar.
- Die Wandtemperatur des Apparates ist räumlich konstant.
- Eine Bypass-Strömung des Gases wird nicht berücksichtigt.
- Die Partikel sind auf ihrer Oberfläche partiell mit einem Flüssigkeitsfilm benetzt.

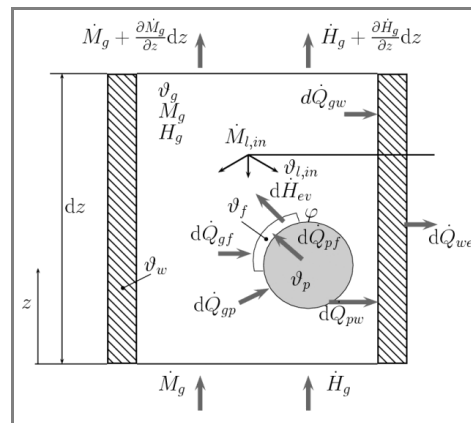
In Abb. 5 ist ein differentielles Bilanzelement mit sämtlichen Massen-, Wärme- und Enthalpieströmen dargestellt.

Um das System zu bilanzieren, werden die Energie- und Massenbilanzen für den betrachteten Bilanzraum aufgestellt. Die Bilanzierung der Energien erfolgt sowohl anhand der ein- und austretenden Enthalpieströme:

$$\dot{H} = \dot{M} c \Delta\vartheta \tag{1}$$

als auch anhand der zu- und abfließenden Wärmeströme:

$$\dot{Q} = a A \Delta\vartheta \tag{2}$$



**Abbildung 5.** Schematische Darstellung der Massen- und Energieströme für die Modellierung einer flüssigkeitsbedühten DampfWirbelschicht hinsichtlich des Wärme- und Stoffübergangs in einer bedühten DampfWirbelschicht.

Die Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten erfolgt mit den aus der Literatur bekannten Berechnungsmöglichkeiten, die im Anhang aufgeführt sind. Zunächst kann die Energiebilanz für den benetzenden Flüssigkeitsfilm geschrieben werden:

$$\frac{dH_f}{dt} = \dot{Q}_{pf} + \dot{Q}_{gf} - \dot{H}_{ev} + \dot{H}_{l,in} \quad (3)$$

Außerdem ergibt sich die Massenbilanz des Flüssigkeitsfilmes aus dem eingedüsten Flüssigkeitsmassenstrom und der verdampften Wassermenge:

$$\frac{dM_f}{dt} = \dot{M}_{l,in} - \dot{M}_{ev} \quad (4)$$

Hierbei folgt aus einer geometrischen Beziehung für den Flüssigkeitsfilm der temporäre Benetzungsgrad der homogen benetzten Wirbelschichtpartikel:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{A_p \Delta f \rho_l} (\dot{M}_{l,in} - \dot{M}_{ev}) \quad (5)$$

der die benetzte Partikelfläche mit der gesamten Partikelfläche ins Verhältnis setzt:

$$\varphi = \frac{A_{p,wet}}{A_{p,tot}} \quad (6)$$

Die Energiebilanz für ein differentielles Element der Gasphase ergibt sich folgendermaßen:

$$\frac{\partial}{\partial t} dH_g = - \frac{\partial \dot{H}_g}{\partial z} dz + \frac{\partial}{\partial z} (\dot{H}_{ev} - \dot{Q}_{gf} - \dot{Q}_{gp} - \dot{Q}_{gw}) dz \quad (7)$$

Die Änderung der Dampfmasse im Volumenelement resultiert aus dem in die Schicht eintretenden Dampfmassenstrom und dem durch den Stoffübergang hinzukommenden Verdampfungsanteil:

$$\frac{\partial}{\partial t} dM_g = - \frac{\partial \dot{M}_g}{\partial z} dz + d\dot{M}_{ev} \quad (8)$$

Hierbei wird die Annahme getroffen, dass sich der Dampf im differentiellen Element nicht akkumuliert – also quasistationär ist. Damit berechnet sich die Änderung des Dampfmassenstromes nur durch die verdampfte Flüssigkeitsmenge im entsprechenden differentiellen Element:

$$\frac{\partial}{\partial t} dM_g = d\dot{M}_{ev} \quad (9)$$

Um das System vollständig zu bilanzieren, ist die Ermittlung der Wandtemperatur und der Partikeltemperatur notwendig. Diese folgen aus den jeweiligen Energiebilanzen.

Die Energiebilanz der Apparatewand für die gesamte Wirbelschichthöhe lautet:

$$\frac{dH_w}{dt} = \dot{Q}_{pw} + \dot{Q}_{gw} - \dot{Q}_{we} - \dot{Q}_{rad} \quad (10)$$

Analog werden die Energieströme an die Partikel (s. Abb. 5) durch die folgende Bilanz beschrieben

$$\frac{dH_p}{dt} = \dot{Q}_{gp} - \dot{Q}_{pf} - \dot{Q}_{pw} \quad (11)$$

Die dargestellten Bilanzen sind für den Fall der Wirbelschicht-Sprühgranulation in Luft von Heinrich [11] validiert worden. Dampf- und Luftatmosphäre unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Verdampfungskinetik. In der hier beschriebenen Anwendung wird flüssiges Wasser in Form von Oberflächenwasser in einer überhitzten Dampfatmosfera verdampft. Um einen Verdampfungsmassenstrom für den Stoffübergang zu berechnen, wird angenommen, dass alle Energieströme, die an die Flüssigkeit übertragen werden, zur Verdampfung genutzt werden:

$$\dot{M}_V = \frac{\Delta \dot{Q}}{c_g \vartheta_g + \Delta h_{ev}} \quad (12)$$

Unter dieser Voraussetzung muss davon ausgegangen werden, dass sich die Enthalpie des Flüssigkeitsfilmes nicht ändert und dieser bei Sättigungstemperatur verhartet (s. Abb. 6).

Diese Modellannahme wird zur Bestimmung des Verdampfungsstromes aus der flüssigen in die gasförmige Phase verwendet:

$$\frac{\partial \dot{M}_{ev}}{\partial z} = \frac{1}{c_g \vartheta_g + \Delta h_{ev}} \left( \frac{\partial \dot{Q}_{gf}}{\partial z} + \frac{\partial \dot{Q}_{pf}}{\partial z} + \frac{\partial \dot{H}_{l,in}}{\partial z} \right) \quad (13)$$

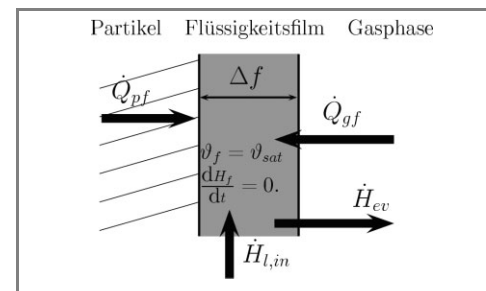


Abbildung 6. Modell zur Berechnung des Verdampfungsstromes.

### Vergleich von Simulation und Messung

Mit Hilfe der oben vorgestellten Bilanzgleichungen lässt sich der instationäre Dampfaustrittstemperaturverlauf der Wirbelschicht berechnen. Diese wurde als eine Sprungantwortfunktion für die Eindüsung von Wasser in die DampfWirbelschicht unter Variation der Flüssigkeitsbelastung berechnet und mit der Messung verglichen. In Abb. 7 sind diese Temperaturverläufe für Glaspartikel und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel dargestellt.

Der Vergleich zwischen gemessener und berechneter Austrittstemperatur ergibt eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Hierbei wurde der Parameter der Flüssigkeitsfilmdicke  $\Delta f$  auf einen Wert von 250  $\mu\text{m}$  angepasst. Dieser hat laut Heinrich [11] nur Einfluss auf den instationären Temperaturverlauf, jedoch nicht auf die Temperatur im stationären Zustand, und kann an den instationären Abschnitt für das vorliegende System angepasst werden. Die Prozessparameter des in Abb. 7 dargestellten Versuches sind in Tab. 2 aufgeführt.

#### 4 Experimentelle Untersuchungen zur Granulation

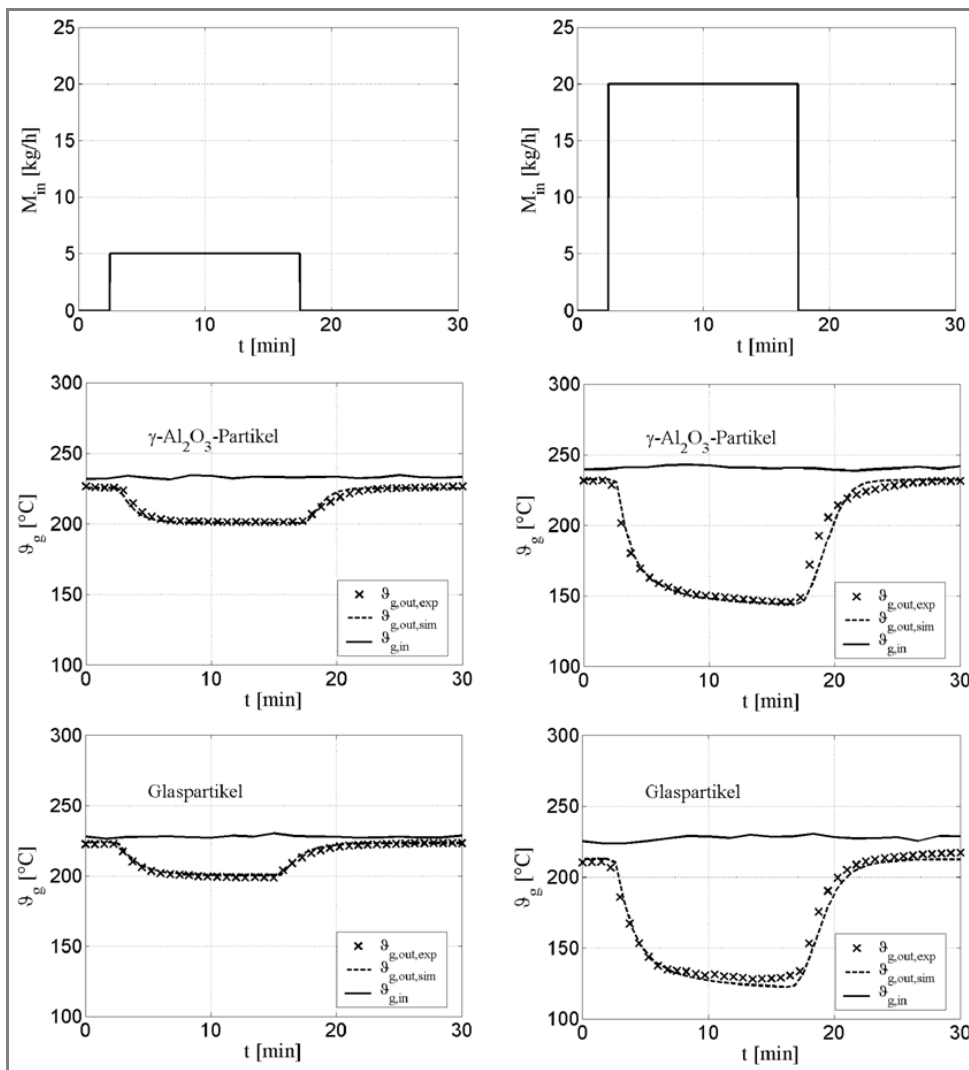
Um das Granulationsverhalten in dampfbetriebenen Wirbelschichten zu untersuchen, wurden zunächst diskontinuierliche Granulationsversuche unter Verwendung von Modellsubstanzen durchgeführt. Als Keimvorlage

Parameter	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Glas	Einheit
Fluidisationsgeschwindigkeit	3,6	3,6	m/s
Eindüsungsmassenstrom	5, 20	5, 20	kg/h
Eintrittstemperatur Dampf	220	220	$^{\circ}\text{C}$
Partikelgröße ( $d_{32}$ )	1,8	2,5	mm
Bettmasse	4	14	kg

**Table 2.** Prozessparameter für experimentelle Validierung des Wärme- und Stoffübergangs bei Verwendung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln und Glasparkeln.

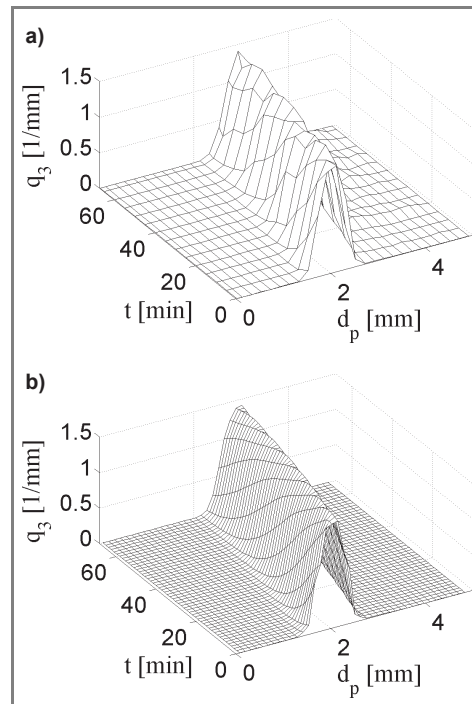
diente hier ein synthetischer Zeolith mit einer engen Partikelgrößenverteilung und einem Sauter-Durchmesser von  $d_{32} = 2,1$  mm. Die Nullfüllung wurde mit einer wässrigen Lösung aus Natriumbenzoat ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$ ) bedüst. Die wesentlichen Versuchsparameter des in Abb. 8 dargestellten Batch-Experiments sind in Tab. 3 aufgeführt.

Im Verlauf des Experimentes wurden Proben in konstanten Zeitintervallen aus der



**Abbildung 7.** Gegenüberstellung von Messung ( $\vartheta_{g,out,exp}$ ) und Simulation ( $\vartheta_{g,out,sim}$ ) für die instationären Dampfaustrittstemperaturen in Form von Sprungantwortfunktionen einer wasserbedüsten Dampf Wirbelschicht aus unporösen Glasparkeln und porösen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln bei Variation der Wassereindüsungsrate.





**Abbildung 8.** Vergleich der Entwicklung des Partikelspektrums zwischen experimentell ermittelten (a) und berechneten Partikelgrößenverteilungen (b).

**Die Verwendung von Lösungsmitteldampf, vorzugsweise Wasserdampf, als Betriebsmedium einer Wirbelschicht hat für verschiedene Produkte Vorteile und trägt sowohl zum sicheren Betrieb, zur Einsparung von Energiekosten als auch zur Minderung der Umweltbelastung durch Emissionen bei.**

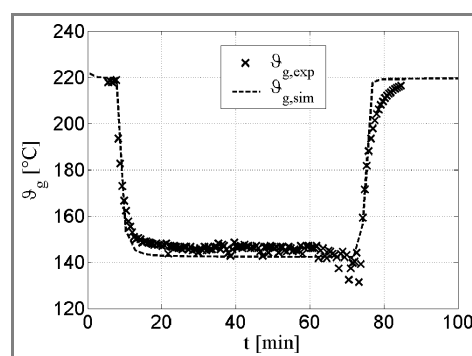
**Abbildung 9.** Gegenüberstellung von Messung und Simulation für die Dampfaustrittstemperatur der Wirbelschicht bei der diskontinuierlichen Granulation.

Parameter	Wert	Einheit
Fluidisationsgeschwindigkeit	3,6	m/s
Eindüsungsmassenstrom	24	kg/h
Feststoffkonzentration	31	Ma.-%
Eintrittstemperatur Dampf	220	°C
Bettmasse ( $t = 0$ )	4	kg

**Tabelle 3.** Versuchsparameter im diskontinuierlichen Granulationsexperiment mit Modellsubstanzen.

Wirbelschicht entnommen und diese mit dem Partikelgrößenanalysator CamSizer der Fa. Retzsch vermessen und statistisch ausgewertet (s. Abb. 8, links). Unter Verwendung der eindimensionalen Populationsbilanz bezogen auf die Eigenschaftskordinate Partikeldurchmesser  $d_p$ :

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = -G \frac{\partial N_i}{\partial d_p} \quad (14)$$



lässt sich die Entwicklung des Partikelspektrums im Granulationsprozess berechnen. Abb. 8 vergleicht den experimentell ermittelten Verlauf der normierten Massenverteilungsdichte mit dem der Simulationsrechnung. Unter Verwendung der oberflächenproportionalen Wachstumskinetik [9]:

$$G = \frac{2[\dot{M}_{l,in}(1-x) - \dot{M}_a]}{\rho_p A_p} \quad (15)$$

wie sie schon von Heinrich [12] verwendet wurde, lassen sich die experimentell ermittelten Ergebnisse mit zufriedenstellender Genauigkeit abbilden (s. Abb. 8).

Durch die Kopplung des vorher beschriebenen Modells für den Wärme- und Stoffübergang mit der Populationsbilanz ist die Berechnung der Dampfaustrittstemperatur für den Granulationsprozess möglich. Hier gehen der wachsende Sauter-Durchmesser der Wirbelschicht  $d_{32}$  und die sich damit ändernden Größen wie Partikeloberfläche, Schichthöhe, Porosität und Benetzungsgrad in die Berechnung des Wärme- und Stoffübergangs ein.

In Abb. 9 werden der experimentelle und der berechnete Temperaturverlauf am Wirbelschichtaustritt verglichen. Die gemessene Dampfaustrittstemperatur wird durch die Simulation mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben.

## 5 Zusammenfassung

Die Wirbelschicht-Sprühgranulation disperser Feststoffe in Luft wird bereits vielseitig angewendet und ist in weiten Anwendungsbereichen wie Lebensmittel- und Pharmatechnologie Stand der Technik. Die Verwendung von Lösungsmitteldampf, vorzugsweise Wasserdampf, als Betriebsmedium einer Wirbelschicht hat für verschiedene Produkte Vorteile und trägt sowohl zum sicheren Betrieb, zur Einsparung von Energiekosten als auch zur Minderung der Umweltbelastung durch Emissionen bei. Wird die Wirbelschicht-Sprühgranulation mit Lösungsmitteldampf betrieben, ist die Kreislauffahrweise des Prozessgases sinnvoll. Dieser Prozess ist hinsichtlich der technischen Machbarkeit und der theoretischen Durchdringung wenig untersucht worden. Dies war Anlass für die Durchführung des AiF-Forschungsvorhabens „Wirbelschicht-Heißdampfgranulation“ (14152 B/1) am Institut für Apparate- und Umwelttechnik der Universität Magdeburg.

Hierzu wurde zunächst eine Wirbelschicht-Versuchsanlage konstruiert und aufgebaut. Daran wurden zweidimensionale Temperaturverteilungen einer wasserbedühten Dampf-

wirbelschicht unter Verwendung von porösem und unporösem Schichtmaterial gemessen. Diese Untersuchungen führten zu der Schlussfolgerung, dass für die experimentelle Validierung mit der vorhandenen Versuchsanlage eine eindimensionale Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs ausreichend ist. Das Berechnungsmodell ist anhand von Sprung-Antwortfunktionen der Dampfaustrittstemperatur für poröse und unporöse Schichtmaterialien validiert worden.

Hinsichtlich des Granulationsprozesses im überhitzten Wasserdampf wurden diskontinuierliche Granulationsversuche an Modellmaterialien durchgeführt und mit einer eindimensionalen Populationsbilanz für den Partikeldurchmesser bei Verwendung einer oberflächenproportionalen Wachstumskinetik beschrieben. Außerdem konnte das Wärme- und Stoffübergangsmodell mit der Populationsbilanz gekoppelt werden.

Die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF - FLI) unterstützt und fördert das Forschungsvorhaben „Wirbelschicht-Heißdampfgranulation“ 14152 B/1.

Eingegangen am 13. September 2006

**Anhang**

Wärmeübergangskoeffizient Dampf-Wand nach Martin [13]:

$$a_{gw} = \frac{Nu_{gw} \lambda_g}{d_p} \tag{16}$$

$$Nu_{gw} = \left( 0,005 Re_s + 0,06 Re_s^{\frac{1}{2}} \right) Pr^{\frac{1}{3}} \tag{17}$$

$$Re_s = \frac{50}{3} \left( \sqrt{1 + \frac{1}{10} \sqrt{\frac{4}{3} Ar} - 1} \right)^2 \tag{18}$$

Wärmeübergangskoeffizient Dampf-Partikel nach Gnielinski [14]:

$$a_{gp} = \frac{Nu_{gp} \lambda_g}{d_p} \tag{19}$$

$$Nu_{gp} = Nu_{sph} [1 + 1,5(1 - \varepsilon)] \tag{20}$$

$$Nu_{sph} = 2 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \tag{21}$$

$$Nu_{lam} = 0,664 Pr^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{Re}{\varepsilon}} \tag{22}$$

$$Nu_{turb} = \frac{0,037 Pr \left( \frac{Re}{\varepsilon} \right)^{0,8}}{1 + 2,443 \left( \frac{Re}{\varepsilon} \right)^{-0,1} \left( Pr^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \tag{23}$$

Wärmeübergangskoeffizient Dampf-Film nach Gnielinski [14]:

$$a_{gf} = a_{gp} \tag{24}$$

Wärmeübergangskoeffizient Partikel-Film nach Reppmann [15]:

$$a_{pf} = f_a a_{gf} \tag{25}$$

Wärmeübergangskoeffizient Partikel-Wand nach Martin [13]:

$$Nu_{pw} = \frac{a_{pw} d_p}{\lambda_p} = (1 - \varepsilon) Z [1 - \exp(-N)] \tag{26}$$

$$Z = \frac{1}{6} \frac{\rho_p c}{\lambda_g} \sqrt{\frac{g d_p^3 (\varepsilon - \varepsilon_{mf})}{5(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \varepsilon)}} \tag{27}$$

$$N = \frac{Nu_{pw, max}}{C_K Z} \tag{28}$$

$$A = \sqrt{\frac{2\pi \bar{R}_g T}{\bar{M}_g}} \frac{\lambda_g}{p \left( 2c_g - \frac{\bar{R}_g}{M_g} \right)} \tag{29}$$

$$\gamma = \frac{1}{\left[ 10 \left( 0,6 - \frac{1000K}{c_A} + 1 \right) \right]} \tag{30}$$

$$C_A = 3,62 \tag{31}$$

$$C_K = 2,6 \tag{32}$$

Wärmeübergangskoeffizient Wand-Umgebung nach Churchill und Chu [16]:

$$a_{we} = \frac{Nu_{we} \lambda_g}{H_{bed}} \tag{33}$$

$$Nu_{we} = \left\{ 0,825 + 0,387 [Ra \cdot f_1(Pr)]^{\frac{1}{4}} \right\}^2 \tag{34}$$

$$Ra = Pr \frac{g H_{bed}^3}{\nu_g^3} \frac{\rho_{g,bulk} - \rho_{g,w}}{\rho_{g,bulk}} \tag{35}$$

$$f_1(Pr) = \left[ 1 + \left( \frac{0,492 \frac{9}{16}}{Pr} \right) \right]^{-\frac{16}{9}} \tag{36}$$

**Formelzeichen**

A	[m <sup>2</sup> ]	Oberfläche
c	[J/(kgK)]	Wärmekapazität
d	[m]	Partikeldurchmesser
D	[m]	Durchmesser
f <sub>a</sub>	[-]	Wärmeübergangsverhältnis
Δf	[m]	Filmstärke
G	[m/s]	Wachstumsrate
Δh <sub>ev</sub>	[J/kg]	Verdampfungsenthalpie
H	[J, m]	Enthalpie, Höhe

$M$	[kg]	Masse
$\dot{M}$	[kg/s]	Massenstrom
$\tilde{M}$	[g/mol]	molare Masse
$N$	[-]	Partikelanzahl
$Q$	[J]	Wärme
$\tilde{R}$	[J/(mol K)]	universelle Gaskonstante
$T$	[K]	Temperatur
$t$	[s]	Zeit
$x$	[Ma.-%]	Feststoffkonzentration
$z$	[m]	Höhenkoordinate

**griechische Buchstaben**

$a$	[W/(m <sup>2</sup> K)]	Wärmeübergangskoeffizient
$\gamma$	[-]	Akkommodationskoeffizient
$\Delta$	[-]	Differenz
$\varepsilon$	[-]	Porosität
$A$	[m]	mittlere freie Weglänge
$\lambda$	[W/(m K)]	Wärmeleitkoeffizient
$\nu$	[m <sup>2</sup> /s]	kinematische Viskosität
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte
$\varphi$	[-]	Benetzungsgrad

**Indices**

a	Abrieb
exp	Experiment
f	Flüssigkeitsfilm
g	Gas
i	Zählindex
l	flüssig
lam	laminar
bed	Wirbelschicht
ev	Verdampfung
gw	Gas-Film
gp	Gas-Partikel
gw	Gas-Wand
in	Eintritt
mf	Minimalfluidisation
p	Partikel
pw	Partikel-Wand
rad	Strahlung
sph	Einzelkugel
sim	Simulation
tot	total, gesamt
turb	turbulent
we	Wand-Umgebung
wet	flüssigkeitsbenetzt

**dimensionslose Kennzahlen**

Nu	Nusselt-Zahl
Ra	Rayleigh-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl

**R. Hampel**

([robert.hampel@vst.uni-magdeburg.de](mailto:robert.hampel@vst.uni-magdeburg.de)),

**M. Peglow,**

Institut für Verfahrenstechnik,  
Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg,  
Germany;

**S. Heinrich,****L. Mörl,**

Institut für Apparate- und Umwelttechnik,  
Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg,  
Germany.

**Literatur**

- [1] H. C. Van Deventer, Industrial Superheated Steam Drying, in *TNO-Report*, Forschungsvereinigung für Luft- und Trocknungstechnik, Frankfurt 2004.
- [2] G. Krüger, L. Mörl, S. Heinrich, L. Roebert, M. Rösler, *Chem. Ing. Tech.* **2000**, 72 (9), 1044.
- [3] L. Röbert, L. Mörl, G. Krüger, M. Winkelmann, S. Heinrich, A. Rösler, M. Arndt, Verfahren zur Kanderung von Kaffeebohnen, 199 02 786.2-44 DE P 199 02 786, 1999.
- [4] L. Mörl, H. Haida, C. Behns, W. Behns, S. Schlüsselburg, Fluidized Bed Extraction of Essential Oils using Superheated Steam, in *11th International Conference for Renewable Resources and Plant Biotechnology – NAROSSA*, Poznan/Poland 2005.
- [5] Z. Chen, W. Wu, P. K. Agarwal, *Fuel* **2000**, 79 (8), 961.
- [6] L. Mörl, L. Krell, H.-J. Künne, J. Kliefoth, W. Michel, *Studie zur Granulierung von Klärschlamm in der Wirbelschicht*, Sektion Apparate- und Anlagenbau, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg 1989.
- [7] D. Geldart, *Powder Technol.* **1973**, 7, 285.
- [8] M. Henneberg, *Untersuchung des Flüssigkeitseintrages auf die Temperaturverteilung in Gas/Feststoff-Wirbelschichten*, Institut für Apparate- und Umwelttechnik (IAUT), Otto-von-Guericke Universität Magdeburg 2004, 186.
- [9] L. Mörl, *Anwendungsmöglichkeiten und Berechnung von Wirbelschichtgranulationstrocknungsanlagen*, Institut für Apparate- und Umwelttechnik (IAUT), TH Magdeburg 1982.
- [10] S. Heinrich, J. Blumschein, M. Henneberg, M. Ihlow, M. Peglow, L. Mörl, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58 (23–24), 5135.
- [11] S. Heinrich, *Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation*, Institut für Apparate- und Umwelttechnik, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg 2000, 239.
- [12] S. Heinrich, M. Peglow, M. Ihlow, M. Henneberg, L. Mörl, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57 (20), 4369.
- [13] H. Martin, Wärmeübergang in Wirbelschichten, in *VDI-Wärmeatlas*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1994, Mf1.
- [14] V. Gnielinski, Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten, in *VDI-Wärmeatlas*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1980, Gf1.
- [15] D. Reppmann, Experimentelle und theoretische Untersuchung zur Eindüsung von Flüssigkeiten in eine Wirbelschicht, *Dissertation*, TU Magdeburg 1990.
- [16] S. Churchill, H. Chu, *Int. J. Heat Mass Transfer* **1975**, 18, 1049.

# Improved accuracy and convergence of discretized population balance for aggregation: The cell average technique

J. Kumar<sup>a,b,\*</sup>, M. Peglow<sup>c</sup>, G. Warnecke<sup>a</sup>, S. Heinrich<sup>b</sup>, L. Mörl<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute for Analysis and Numerics, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany*

<sup>b</sup>*Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany*

<sup>c</sup>*Institute for Process Engineering, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany*

Received 21 September 2005; received in revised form 1 December 2005; accepted 10 December 2005

Available online 30 January 2006

## Abstract

A new discretization method for aggregation equations is developed. It is compared to the fixed pivot technique proposed by Kumar and Ramkrishna (1996a). On the solution of population balance equations by discretization—I. A fixed pivot technique. *Chemical Engineering Science* 51, 1311–1332). The numerical results for aggregation problems by discretized population balances are consistently overpredicting and diverge before the gelling point in the case of a gelling kernel. The present work establishes a new technique which assigns the particles within the cells more precisely. This is achieved by taking first the average of the newborn particles within the cell and then assigning them to the neighboring nodes such that pre-chosen properties are exactly preserved. The new technique preserves all the advantages of the conventional discretized methods and provides a significant improvement in predicting the particle size distribution (PSD). In addition, it is found that the technique is a powerful tool for the computation of gelling problems. The effectiveness of the technique is illustrated by application to several aggregation problems for suitably selected aggregation kernels including physically relevant kernels.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Population balance; Discretization; Aggregation; Particle; Batch; Gelation

## 1. Introduction

Population balances are a widely used tool in engineering. Since analytical solutions to population balance equations (PBEs) can be found only in a number of simplified cases, numerical solutions are often needed. The different numerical methods include: the method of successive approximations, the method of Laplace transforms, the method of moments and weighted residuals, discrete formulations for solutions using point masses and Monte Carlo simulation methods. In a recent book Ramkrishna (2000) presented a short overview of all these methods. In these discretized methods, all particles within a cell which in some papers is called a class, section or interval are supposed to be of the same size. These methods divide the size range into small cells and then apply a balance

equation for each cell. The continuous population balances are reduced to a set of ordinary differential equations. They take the following form

$$\frac{dN_i}{dt} = B_i - D_i, \quad (1)$$

where  $N_i$  is the number concentration of particles within the cell. The birth and the death rates in  $i$ th cell are denoted by  $B_i$  and  $D_i$ . These are functions of the  $N_i$ 's, aggregation frequency and time. The resulting equations are simple to solve and have no explicit size dependency.

Kumar and Ramkrishna (1996a) proposed a very efficient technique to solve PBEs. The technique has been formulated such that the prediction of the desired quantities is very accurate. The technique has the advantage of allowing a general grid, but has the disadvantage of not being able to predict the particle size distributions (PSDs) accurately in the large size range when applied on a coarse geometric grid for solving PBEs with aggregation. The size distributions are consistently over-predicted in the size range where number densities decrease

\* Corresponding author. Department of Mathematics, Institute of Analysis and Numerics, University of Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany. Tel.: +49 0391 67 11629; fax: +49 0391 67 18073.

E-mail address: jitendra.kumar@student.uni-magdeburg.de (J. Kumar).

steeply. In this paper we first briefly look into the technique and the reasons for over-prediction in the method proposed by Kumar and Ramkrishna. Then we suggest a new way of improving the accuracy of the numerical results.

### 1.1. The population balance

The phenomenon of aggregation appears in a wide range of applications, e.g. in physics (aggregation of colloidal particles), meteorology (merging of drops in atmospheric clouds, aerosol transport, minerals), chemistry (reacting polymers, soot formation, pharmaceutical industries, fertilizers). The temporal change of particle number density in a spatially homogeneous physical system is described by the following well known PBE developed by Hulburt and Katz (1964)

$$\frac{\partial n(t, v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, v-u, u) n(t, v-u) n(t, u) du - n(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, u) n(t, u) du, \quad (2)$$

where  $t \geq 0$ . The first term represents the birth of the particles of size  $v$  as a result of the coagulation of particles of sizes  $(v-u)$  and  $u$ . In this paper, we shall refer to size as the particle volume. The second term describes the merging of particles of size  $v$  with any other particles. The second term is called as the death term. The extent of the process is governed by the coagulation kernel  $\beta$  representing properties of the physical medium. It is non-negative and satisfies the symmetry  $\beta(t, u, v) = \beta(t, v, u)$ .

### 1.2. The gelation point

Let us consider a kernel where the frequency of aggregation increases with the particle size. In this case new forming particles aggregate at a greater frequency than their parents. As aggregation proceeds, the size of the aggregates, and therefore their corresponding frequencies, increases rapidly. According to Ernst et al. (1994), a phase transition occurs at the so called *gelation point* where mass is lost from particles of finite size and appears in particles of infinite size. From a macroscopic point of view the gelation effect is represented by a loss of mass in the solution. In the direct simulation process gelation corresponds to the formation of a large particle, comparable in size to the size of the whole system, in finite time. Mathematically, the gelation point can be described in terms of the first moment, which is proportional to mass, as (Eibeck and Wagner, 2001)

$$t^{\text{gel}} = \inf[t \geq 0 : \mu_1(t) < \mu_1(0)]. \quad (3)$$

In applications, this phenomenon can be found for the aggregation of cross-linked polymers by Stockmayer (1943), colloids by Spanhel and Anderson (1991) and food-derived proteins by Fuke et al. (1985). In many applications, such as crystallization, granulation, pelletization and aerosol coalescence, the gelation phenomenon is not common, see Smit et al. (1994).

The prediction of mathematical gelation has been investigated by Smit et al. (1994) for both the continuous stirred tank (CST) and the batch mode of operation. According to their

study, the size-independent kernel is a non-gelling kernel for both modes of operation, while the sum kernel is a gelling kernel for CST operation but a non-gelling kernel for batch operation. Further, the product kernel is a gelling kernel for both batch and CST mode of operation. The exact values of  $t^{\text{gel}}$  for various cases can be found in Smit et al. (1994).

### 1.3. Previous work

Among numerical approaches for the solution of population balances the discretized methods using point mass distributions became attractive due to their simplicity and conservation properties. These discretized methods consider the particle population,  $N_i$ , in discrete size ranges,  $[v_i, v_{i+1}]$ , to be represented by pivotal sizes  $x_i^*$ 's. For the simplest case, let us consider that the particles are concentrated at the equidistant points  $ix_1$ , where  $x_1$  is the representative size of the first cell. The dynamics of the system can be modelled by the following system of ordinary differential equations (Costa, 1998)

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} N_j N_{i-j} \beta_{j,i-j} - N_i \sum_{j=1}^K N_j \beta_{i,j}, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

where  $K = \infty$ ,  $I - i$ , or  $I$  gives the infinite system,  $I$ -dimensional mass conserving system or  $I$ -dimensional mass non-conserving system of ordinary differential equation, respectively. The number  $I$ , in the latter case, has to be chosen large enough in order to satisfy the discrete mass conservation. The  $I$ -dimensional system means a system of  $I$  ordinary differential equations. Throughout this paper we will use, when needed, the non-conserving form of Eq. (4). This discretization provides a extremely accurate solutions for the complete size distribution and its moments. The drawback of this discretization is that it requires very high computational cost resulting from a large number of ordinary differential equations. To reduce the number of computations, it is more advantageous to divide up the particle-size domain such that the size of the cells are in a geometric grids:  $v_{i+1} = r v_i$ , where  $r$  is the geometric ratio. However, conserving mass or the number of particles becomes a problem in this case.

The right choice of grids is a very important factor in the computation of population balances. Batterham et al. (1981) divided the particle size domain into cells of equal sizes for the process of aggregation. They pointed out that covering a modest range of particle size domains results in a very large set of ordinary differential equations. Bleck (1970) proposed a geometric grid for the discretization of PBEs for aggregation. By using a geometric grid, the computational cost of course can highly be reduced, but on the other hand the prediction of numerical results becomes poorer. Moreover, the suitability of grid type also depends on the particular problem. Nevertheless, there is a trade-off between accuracy and computational cost and one has to find a compromise.



The foregoing discretization of the aggregation problem requires a uniform linear grid for the partition since each newborn particle due to aggregation has to find a position to which it has to be assigned. On the other hand, with non-uniform grids, if the size of the new particles does not match with any of the representative sizes, it has to be reassigned to the nearby pivots. Many possibilities for the reassignment of the new particles resulting in different discretizations can be found in the literature and have been reviewed in Kostoglou and Karabelas (1994). They concluded that the technique proposed by Hounslow et al. (1988) was at that time the best choice for the computation as it preserves mass and number of the population. The technique was formulated by considering constant particle density within the cells. Also, it was originally derived for a geometric grid of type  $v_{i+1}=2v_i$  and has been generalized by Litster et al. (1995) to a geometric grid of type  $v_{i+1}=2^{1/q}v_i$ . The disadvantage of this technique is that it cannot be applied to a general grid.

Kumar and Ramkrishna (1996a) developed a new technique which is more general and flexible than existing discretized techniques in the literature. This technique does not only preserve the number of particles and mass of the particles, but it can also be generalized for the preservation of many desired properties of the population. It is also independent of the discretization used for the numerical calculations. This technique divides the entire size range into small cells. The size range contained between two sizes  $v_i$  and  $v_{i+1}$  is called the  $i$ th cell. The particle population in this size range is represented by a size  $x_i$ , called grid point, such that  $v_i < x_i < v_{i+1}$ . A new particle of size  $v$  in the size range  $[x_i, x_{i+1}]$ , formed either due to breakup or aggregation, can be represented by assigning fractions  $a(v, x_i)$  and  $b(v, x_{i+1})$  to the populations at  $x_i$  and  $x_{i+1}$ , respectively. For the consistency with two general properties  $f_1(v)$  and  $f_2(v)$ , these fractions must satisfy the following equations:

$$a(v, x_i) f_1(x_i) + b(v, x_{i+1}) f_1(x_{i+1}) = f_1(v), \quad (5)$$

$$a(v, x_i) f_2(x_i) + b(v, x_{i+1}) f_2(x_{i+1}) = f_2(v). \quad (6)$$

Furthermore, these equations can be generalized for the consistency with more than two properties by assigning the particle size  $v$  to more than two grid points. The population at representative volume  $x_i$  gets a fractional particle for every particle that is born in size range  $[x_i, x_{i+1}]$  or  $[x_{i-1}, x_i]$ . For the consistency with numbers and mass, the discrete equations for aggregation are given by

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & \sum_{\substack{j \geq k \\ x_{i-1} \leq v < x_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \eta(v) \beta_{j,k} N_j N_k \\ & - N_i \sum_{k=1}^I \beta_{i,k} N_k, \end{aligned} \quad (7)$$

with  $\eta$  taken to be

$$\eta(v) = \begin{cases} \frac{x_{i+1} - v}{x_{i+1} - x_i}, & x_i \leq v < x_{i+1}, \\ \frac{v - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}, & x_{i-1} \leq v < x_i, \end{cases} \quad (8)$$

where  $v = x_j + x_k$ . Although the technique possesses many features of flexibility, Kumar and Ramkrishna (1996a), have shown that the proposed technique has the disadvantage of over-prediction of the number density in the large size range when applied on coarse grids. The authors also presented a moving pivot technique (Kumar and Ramkrishna, 1996b), to overcome the over-prediction. The later technique is more complex and gives difficulties to solve the resulting set of ordinary differential equations. The moving pivot approach of discretizing the PBE results in a system of stiff differential equations.

## 2. New formulation

As stated earlier, Hounslow's formulation as well as the Kumar and Ramkrishna fixed pivot (FP) technique have problems with over prediction of number density. The objective now is to develop a discretized scheme which is very effective, accurate and does not have the problem of over-prediction. Kumar and Ramkrishna (1996a) discussed the reasons for this over prediction. We will first briefly point out the source of error that causes the overprediction in numerical solutions and then propose a new strategy to overcome this problem. In many cases, the particle number density can be treated as a combination of steeply decreasing and increasing functions of size. For instance, let us consider a Gaussian distribution as shown in Fig. 1(a) as a number density distribution of particles. It has increasing behavior in the small size ranges and decreasing behavior in the large size ranges. Moreover, some part of the distribution can be treated as nearly uniform (in the middle and near to the end points). In order to explain overprediction, let us approximate the Gaussian distribution by the combination of exponentially increasing, nearly uniform and exponentially decreasing functions.

We begin with the same example of aggregation of particles in a volume size range  $[v_i, 2v_i]$  with each other as Kumar and Ramkrishna (1996a) considered. They considered the number density of particles in this size range as  $n(v) = 1/v_0 \exp(-v/v_0)$ , where  $v_0$  is a parameter. For  $v_0 \gg v_i$ , the number density can be considered as nearly uniform and for  $v_i$  of order  $v_0$  it decreases exponentially. We additionally take  $n(v) = 1/v_0 \exp(v/v_0)$ , for the increasing part of the distribution, which was not considered by Kumar and Ramkrishna (1996a). For a constant aggregation kernel, the number density of new particles in the size range  $[2v_i, 4v_i]$  can be calculated analytically. It has been plotted in Figs. 1(b,c) and (d) for each case.

If we consider the discretized version of the same event, the aggregation of  $N_i$  particles of size  $x_i$ , the representative size for size range  $[v_i, 2v_i]$ , forms  $N_i/2$  particles of size  $x_{i+1}(=2x_i)$ , the representative size for size range  $[2v_i, 4v_i]$ . As apparent from Fig. 1(c), the discrete version predicts well in case of uniform density. For exponential density, as shown in Figs. 1(b) and (d), almost all particles lie either near the lower boundary or near the upper boundary depending upon the initial distribution. For an exponentially decreasing density, most particles lie near the lower boundary causing an overprediction. Since the problems involving pure aggregation always have an

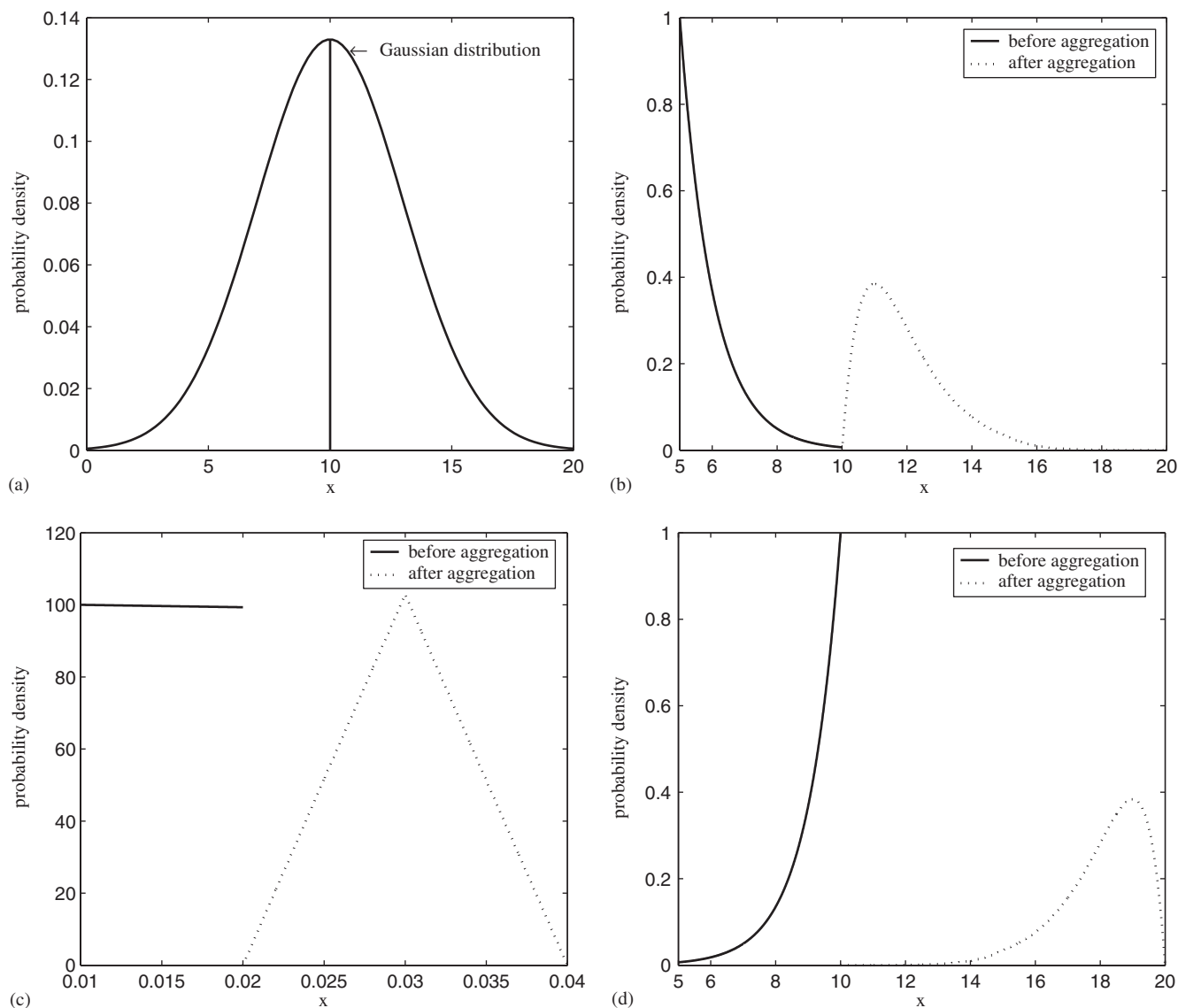


Fig. 1. Particles initially are distributed (a) Gaussian-like. (b) Exponentially decreasing. (c) Uniformly. (d) Exponentially increasing.

exponentially decreasing tail even if the initial distribution does not contain it, we frequently observe overprediction in such problems.

Furthermore, if we have an exponentially increasing part in the distribution, it is also possible to get an underprediction of the evaluation with these discretized methods, since most particles lie near the upper boundary in this case. Kumar and Ramkrishna (1996a) observed underprediction of number density for moderate size particles with the sum and the product kernel. This is evident from the preceding discussion, since the authors considered a Gaussian-like initial distribution which has an increasing density in small size range causing the underprediction. The underprediction observed by the authors was not considerably significant because of fine grids in small size ranges. This underprediction may well become significant in a new situation where we have coarse grids in an increasing part of the distribution.

Before we propose a new strategy to overcome overprediction, let us explain some basic facts of the FP technique. As described earlier, this technique divides the entire range into small cells,  $[v_i, v_{i+1}]$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$ . Each cell has its size representative denoted by  $x_i$  such that  $v_i < x_i < v_{i+1}$ . The population at representative size  $x_i$  gets a fractional particle for every particle that is born in size range  $[x_i, x_{i+1}]$  or  $[x_{i-1}, x_i]$ . If the new particle appears between  $x_{i-1}$  and  $x_i$ , it has to be assigned to the nearby representative sizes  $x_{i-1}$  and  $x_i$  in such a manner that certain moments are exactly preserved. The same holds if the new particle forms between  $x_i$  and  $x_{i+1}$ .

For better understanding of the method of Kumar and Ramkrishna (1996a), let us consider a simple example where our aim to preserve mass and total number of the distribution. Suppose a new particle of volume  $v$  appears between  $x_{i-1}$  and  $x_i$ . The new particle should be assigned partly to  $x_{i-1}$  and partly to  $x_i$  in such a manner that the mass, i.e., proportionally

volume, and the number of particles are preserved. If  $a$  and  $b$  denote fractions of the particle assigned to  $x_{i-1}$  and  $x_i$ , respectively, these fractions must satisfy the following equations

$$a + b = 1, \\ ax_{i-1} + bx_i = v.$$

It is clear, see Fig. 2, that the birth at  $x_i$ , due to newborn particle in  $(i - 1)$ th cell, takes place if the new particle is born in the size range  $[x_{i-1}, v_i]$ .

The new idea is based on the averaging of particles volume within the cells. Here we will formulate discrete equations which are consistent with number and mass but the idea can easily be generalized for any two other moments of the distribution. For the consistency of two moments, the net birth in  $i$ th cell is calculated using the volume average of all newborn particles due to aggregation within three cells,  $(i - 1)$ th,  $i$ th and  $(i + 1)$ th. The particles should be assigned to the nearby representative sizes depending upon the position of the average value. If the volume average of  $(i - 1)$ th cell lies between  $x_{i-1}$  and  $v_i$ , then only a part of birth will appear in  $i$ th cell. The same arguments can be made for the  $i$ th and  $(i + 1)$ th cells. Similar to Kumar and Ramkrishna (1996a), the total birth in a cell is given by

$$B_i = \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_0^v \beta(t, v - u, u) n(t, v - u) n(t, u) du dv. \quad (9)$$

Since the particles are assumed to be concentrated at representative sizes  $x_j$ 's, the number density can be expressed as

$$n(t, v) = \sum_{j=1}^I N_j(t) \delta(v - x_j). \quad (10)$$

Substituting  $n(t, v)$  in Eq. (9), see Appendix A, we obtain

$$B_i = \sum_{\substack{j \geq k \\ v_i \leq (x_j + x_k) < v_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} N_j N_k. \quad (11)$$

Thus,  $B_i$  is the net rate of addition of particles to cell  $i$  by coagulation of particles in lower cells. The net flux of volume  $M_i$  into cell  $i$  as a result of these coagulations is therefore given by

$$M_i = \sum_{\substack{j \geq k \\ v_i \leq (x_j + x_k) < v_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} N_j N_k (x_j + x_k). \quad (12)$$

Consequently, the average volume of all newborn particles in the  $i$ th cell  $\bar{a}_i$  can be evaluated as

$$\bar{a}_i = \frac{M_i}{B_i}. \quad (13)$$

Now we assume that the newborn particles  $B_i$  are assigned temporarily at  $\bar{a}_i$ . These particles have to be divided depending upon the value of  $\bar{a}_i$  to neighboring nodes in such a way that the formulation is consistent with the total number and mass. Suppose that the average value  $\bar{a}_i$  is greater than  $x_i$  and the

fractions  $a$  and  $b$  are the birth contribution assigned to  $x_i$  and  $x_{i+1}$ , respectively. For the consistency of the total number and the mass, these fractions follow

$$a + b = B_i, \\ ax_i + bx_{i+1} = B_i \bar{a}_i. \quad (14)$$

Solving the above equations, we get

$$a = B_i \lambda_i^+(\bar{a}_i), \\ b = B_i \lambda_{i+1}^-(\bar{a}_i), \quad (15)$$

where the functions  $\lambda_i^+$  and  $\lambda_i^-$  are defined as

$$\lambda_i^\pm(x) = \frac{x - x_{i\pm 1}}{x_i - x_{i\pm 1}}. \quad (16)$$

Collecting all contributions to the birth at  $x_i$ , the birth term can be modified as

$$B_i^{\text{mod}} = B_{i-1} \lambda_i^-(\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) \\ + B_i \lambda_i^-(\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) + B_i \lambda_i^+(\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) \\ + B_{i+1} \lambda_i^+(\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}). \quad (17)$$

The Heaviside step function is a discontinuous function also known as *unit step function* and is defined by

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ \frac{1}{2}, & x = 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (18)$$

The death term is the same as it was in Kumar and Ramkrishna (1996a) and is given as (see Appendix A)

$$D_i = N_i \sum_{k=1}^I \beta_{i,k} N_k. \quad (19)$$

Now the final set of discrete equations can be written as

$$\frac{dN_i}{dt} = B_{i-1} \lambda_i^-(\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) \\ + B_i \lambda_i^-(\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) + B_i \lambda_i^+(\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) \\ + B_{i+1} \lambda_i^+(\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}) \\ - N_i \sum_{k=1}^I \beta_{i,k} N_k. \quad (20)$$

For linear grids  $x_j + x_k = x_i$ , Eq. (13) gives the volume average within the cells as  $\bar{a}_i = x_i$  and thus Eq. (20) reduces to the same formula as Kumar and Ramkrishna's FP technique gives for linear grids.

This new formulation seems, however, computationally a little more expensive, but it balances the particles within the cell more appropriately. Furthermore, we shall later compare the computational time of both schemes for many problems and will observe that the computational time is comparable. Surprisingly, the new technique takes even less computational time for many problems, especially for the gelling–kernel problems. Nevertheless, the new technique retains all the advantages of the FP technique in that it predicts correctly any two moments of the population and can be applied to general grids.



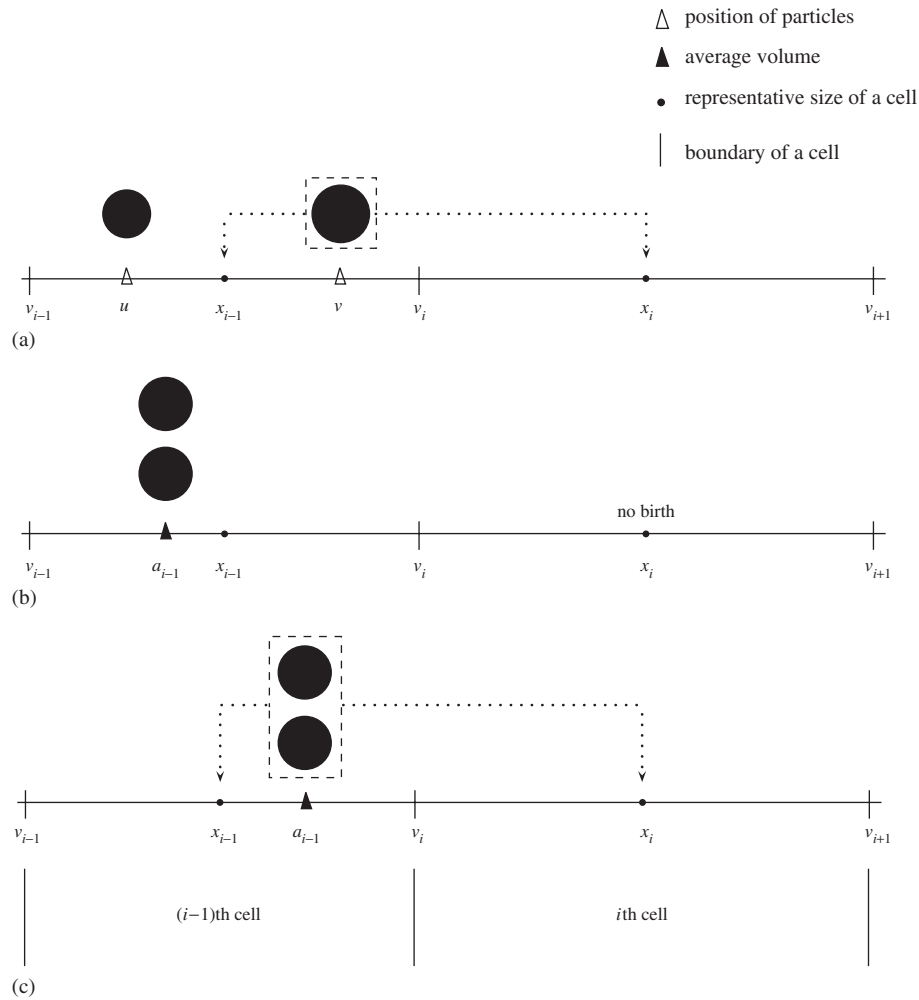


Fig. 2. Assignment of particles, born in  $(i-1)$ th cell, at the node  $x_i$ . (a) Fixed pivot technique. (b) New technique,  $a_{i-1} < x_{i-1}$ . (c) New technique,  $a_{i-1} > x_{i-1}$ .

Before we proceed to the numerical comparisons of the FP and the new technique, the difference between them should be clarified. We observe, as an example, the contribution of birth in  $i$ th cell due to the birth in  $(i-1)$ th cell. Let us consider that the two particles of sizes  $u$  ( $v_{i-1} < u < x_{i-1}$ ) and  $v$  ( $x_{i-1} < v < v_i$ ) are formed in  $(i-1)$ th cell due to aggregation of other particles. As stated earlier, only the particle of size  $v$  gives a contribution in birth at  $x_i$ , shown in Fig. 2. On the other hand, there are two possibilities with the new technique. First, if the volume average  $\bar{a}_{i-1} = (u + v)/2$ , lies between  $v_{i-1}$  and  $x_{i-1}$ , there will be no birth at  $x_i$  due to these newborn particles. This has been depicted in Fig. 2(b). The second possibility, the volume average  $\bar{a}_{i-1}$  falls between  $x_{i-1}$  and  $v_i$ , gives a birth contribution at  $x_i$  from both the particles. The assignment of particles has been shown in Fig. 2(c). It is clear now that the new scheme handles the variation of number density in a size range by averaging and thus minimizes the error associated with the discretization.

To summarize, the new technique concentrates the newborn particles temporarily at the average mean volume and then distributes them to neighboring nodes. For the consistency with two moments, particles have been assigned to two neighboring nodes. It should be evident that the choice of two moments

is arbitrary and the formulation can easily be extended for the consistency with more than two moments by assigning particles to more nodes. We call this new technique as cell average (CA) technique. We now proceed to compare the CA technique with the FP technique for certain aggregation problems.

### 3. Numerical results

In order to illustrate the improvements over FP technique provided by the CA technique, we compared our numerical results with the known analytical solutions and some physical relevant problems where analytical solutions are not possible. In particular, some physically relevant kernels have been considered and results are compared with the generalized approximation (GA) method by Piskunov and Golubev (2002). Piskunov et al. (2002) compared several methods and concluded that the GA method is more accurate and computationally more intensive.

All computations are carried out in the programming software MATLAB on a Pentium4 machine with 1.5 GHz and 512 MB RAM. The set of ordinary differential equations resulting from the discretized techniques is solved using a Runge–Kutta fourth and fifth order method with adaptive

step-size control based on the embedded Runge–Kutta formulas. It has been observed that the computation with MATLAB standard ODEs solvers produces the negative values at the tail of number density at a certain time. Furthermore, due to negative values the integration becomes unstable and yields large oscillations. In order to avoid such instabilities in our computations we force in our code the non-negativity of the solution by continuing the time integration with smaller step size.

In order to know the extent of aggregation in numerical computations, it is convenient to express the zeroth moment in dimensionless form. According to Hounslow (1990), the index of aggregation, dimensionless form of zeroth moment, is defined as  $I_{\text{agg}} = 1 - \mu_0(t)/\mu_0(0)$ , where  $\mu_0(t)$  is the total number of particles at time  $t$ . The value of aggregation mentioned in this work is reached at final time of computations.

### 3.1. Analytically tractable kernels

In this section we compare the CA technique with FP technique for the test problems where analytical results are known. We consider three types of kernels: size-independent, sum and product kernels. The analytical results can be found for various initial conditions and different kernels in Aldous (1999) and Scott (1968). The numerical results are obtained for very coarse geometric grids of the type  $v_{i+1} = 2v_i$  in all our comparisons since both schemes produce the same results for fine grids.

Computationally, it is more difficult to handle the gelling problems (Eibeck and Wagner, 2000). We consider both gelling and non-gelling problems to show the effectiveness of the CA technique developed here. In the gelling case, we will emphasize more the moments to show that the CA technique is able to predict results very near to the gelling point. For the non-gelling case, the complete evaluation of the number density along with its moments will be analyzed. It can be perceived that the formulation of the FP as well as the CA technique lead to the correct total number of particles and conservation of mass. In order to compare the accuracy of the numerical techniques, the second moment and the complete particle size distribution are of interest. As pointed out earlier, for the gelling kernel the first moment is not conserved and the second moment diverges in a finite time. It will be of interest to see how the numerical schemes perform near to the gelation point. A comparison of results by the numerical schemes with analytical results for the first and second moments have been depicted in the case of a gelling kernel.

#### 3.1.1. Size-independent kernel

In order to demonstrate the accuracy of the CA technique, two different types of initial distribution have been considered. First we take the initial particle size distribution as mono-disperse with dimensionless size unity. In Fig. 3, the complete size distribution and the corresponding second moment are shown for the size-independent kernel. The prediction of the particle size distribution as well as the second moment is excellent by the CA technique. At very short times the predictions of the second moment, shown in Fig. 3(a), by the FP technique

as well as by the CA technique are the same, but at later times prediction by the CA technique is considerably better than that predicted by the FP technique. The CA technique still predicts extremely accurate results. Fig. 3(b) shows the improvement of the over-prediction in PSD at large particle sizes by the CA technique over the FP technique.

We now consider the following exponential initial condition:

$$n(0, v) = \frac{N_0}{v_0} \exp(-v/v_0). \quad (21)$$

The values  $N_0$  and  $v_0$  are the initial number of particles per unit volume and initial mean volume of the particles. The volume of the smallest particle is considered to be  $10^{-6}$ . All the numerical results have been obtained for a geometric grid  $v_{i+1} = 2v_i$ . Fig. 4(a) shows the comparison of numerical and the analytical solution for the variation of second moment. The corresponding predictions for size distribution are shown in Fig. 4(b). Like previous case, once again excellent prediction of numerical results can be seen by the CA technique. The computation has been carried out in both the cases for a very large value of  $I_{\text{agg}} \sim (0.98)$ .

#### 3.1.2. Sum kernel

Since the numerical results for the mono-disperse and the exponential initial conditions reflect the identical behavior, the results have been plotted here only for the exponential initial condition (21) with the sum kernel. Fig. 5(a) includes a comparison of the analytical and numerical solutions for the variation of the second moments. Once more, the agreement is very good by the CA technique and the same diverging behavior is observed by the FP technique. Comparison of size distribution is made in Fig. 5(b). As for the case of size-independent aggregation, the prediction is poor at large particle sizes by the FP technique and the prediction by the CA technique is in good agreement with the analytical solutions. The degree of aggregation is taken to be 0.80.

The effectiveness of the CA scheme for the case when the PSD has an increasing behavior has been demonstrated by considering a Gaussian-like initial distribution. Let us consider the aggregation problem of the initial condition given by the following Gaussian-like distribution (Scott, 1968):

$$n(0, v) = \frac{N_0 a^{v+1}}{v_2 \Gamma(v+1)} \left(\frac{v}{v_2}\right)^v e^{-av/v_2}, \quad (22)$$

with  $v = 1$  and the sum kernel  $\beta(t, u, v) = \beta_0(u + v)$ . As mentioned earlier, the numerical results by the FP technique are underpredicted for this problem.

In the numerical computation, the initial mean volume is taken to be 1 and the smallest particle is of volume  $10^{-6}$ . The computation is carried out for a large degree of aggregation,  $I_{\text{agg}} = 0.96$ . The numerical results along with the analytical results for the number density have been plotted in Fig. 6. The numerical results by the FP technique for the moderate size range are underpredicted. The figure clearly shows that with the CA technique the number density even in this range is predicted very well. The underprediction is not significant due to the use of fine grids in the small size range.

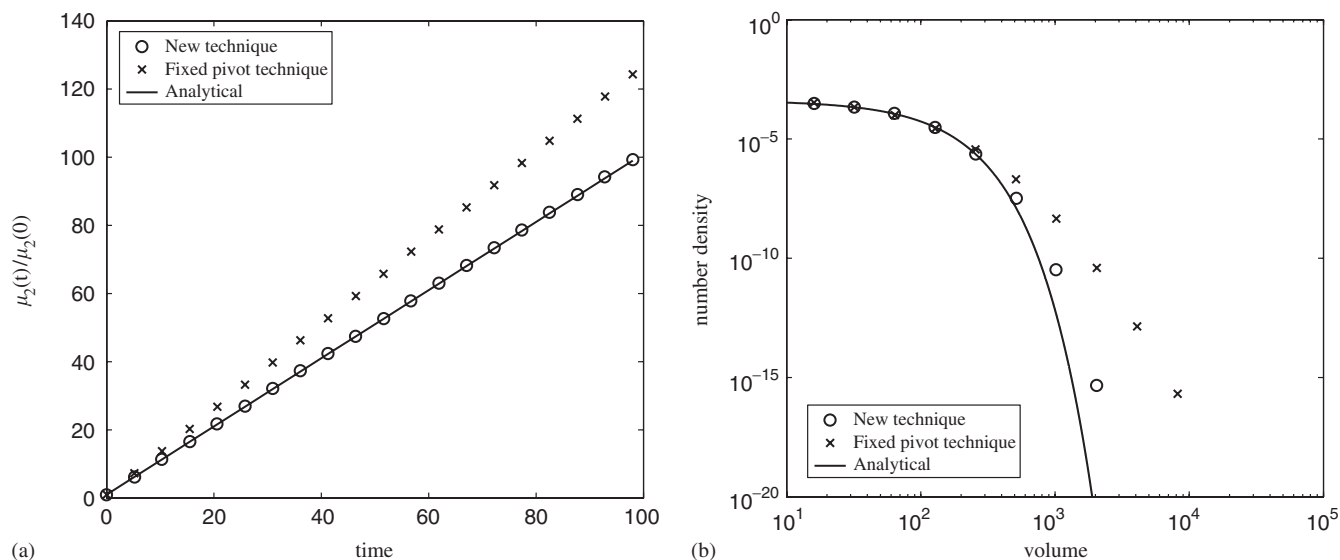


Fig. 3. A comparison of numerical results with analytical results for mono-disperse initial condition and constant kernel,  $I_{agg} = 0.98$ . (a) Comparison of second moment. (b) Comparison of particle size distribution.

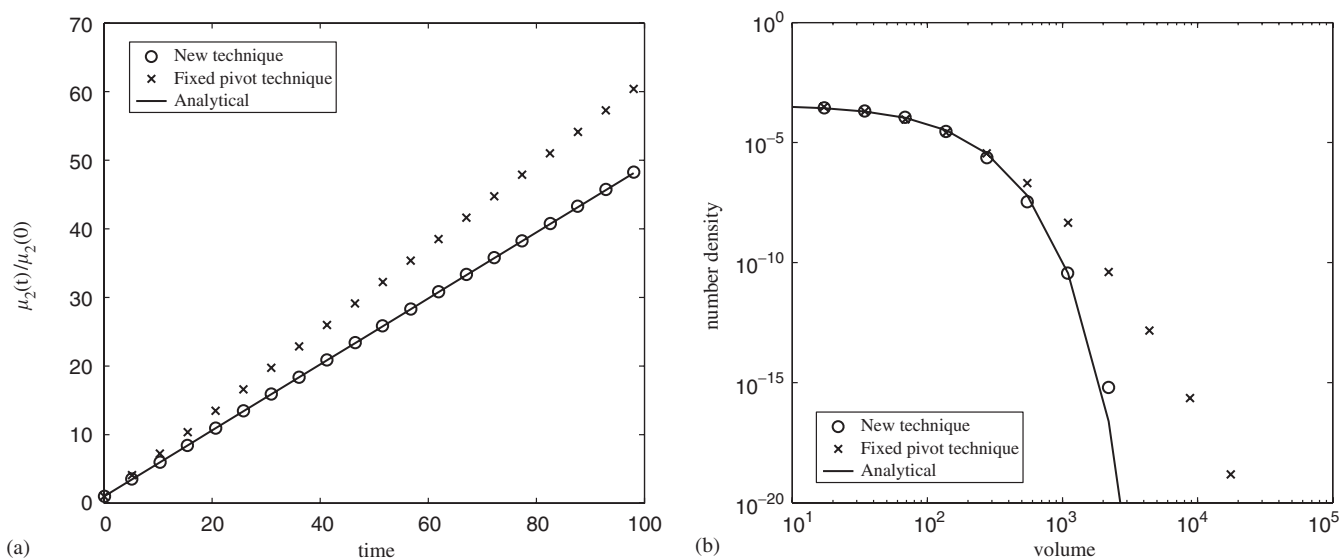


Fig. 4. A comparison of numerical results with analytical results for exponential initial condition and constant kernel,  $I_{agg} = 0.98$ . (a) Comparison of second moment. (b) Comparison of particle size distribution.

The results presented so far can be summarized as follows. The numerical results for each case indicate that taking average within the cells leads to a powerful technique which predicts results with great accuracy. The CA technique assigns the particles within the cells more accurately without increasing the complexity in numerics. This can be observed by the accurate prediction of PSD as well as of the second moment in each case.

### 3.1.3. Product kernel

The product kernel is a gelling kernel for any arbitrary charge PSD, see Smit et al. (1994), however,  $I_{agg}^{gel}$  depends on the shape of the charge PSD. In Fig. 7, the numerical solution

for first and second moments computed with both the schemes is compared with the analytical solution for a mono-disperse initial distribution. Since the degree of aggregation is more important in order to analyze the gelling behavior, moments have been plotted with respect to the degree of aggregation instead of time. For the product kernel, the relationship between time and degree of aggregation is linear. The degree of aggregation at the gelation point is 0.5 in this case, see Smit et al. (1994). Fig. 7(a), shows that after a certain degree of aggregation the FP technique starts losing mass while the CA technique conserves mass up to  $I_{agg} = 0.49$ , very close to the gelling point. The comparison of the second moments has been plotted in Fig. 7(b) up to the degree of aggregation of 0.3. The

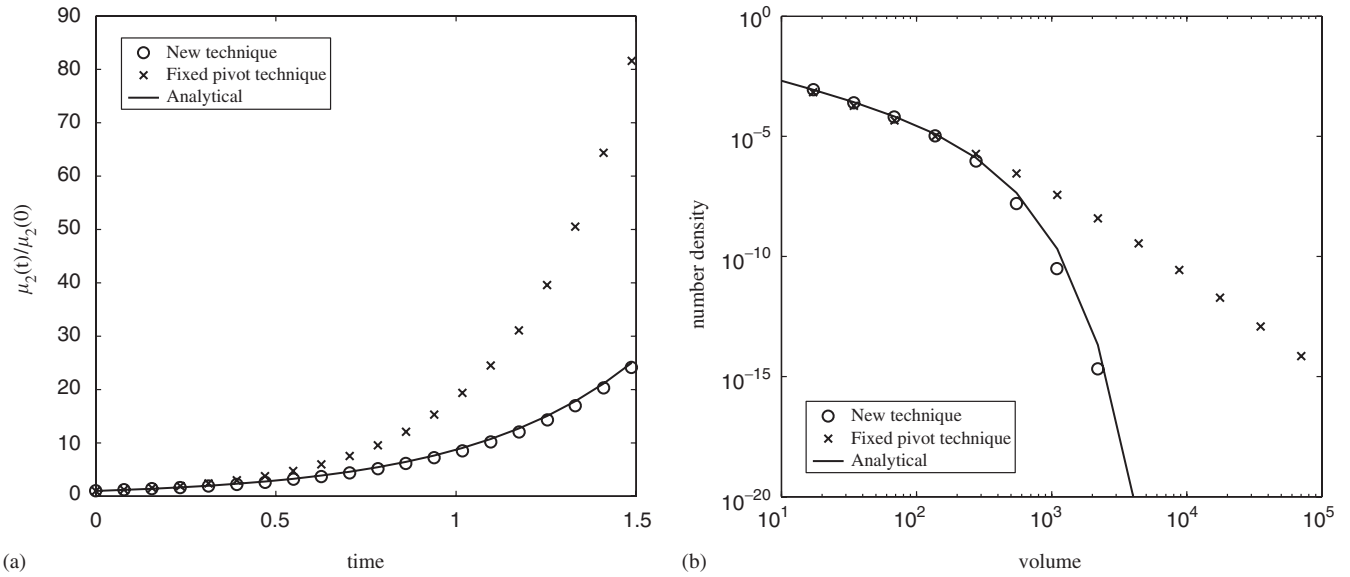


Fig. 5. A comparison of numerical results with analytical results for exponential initial condition and sum kernel,  $I_{agg} = 0.80$ . (a) Comparison of second moment. (b) Comparison of particle size distribution.

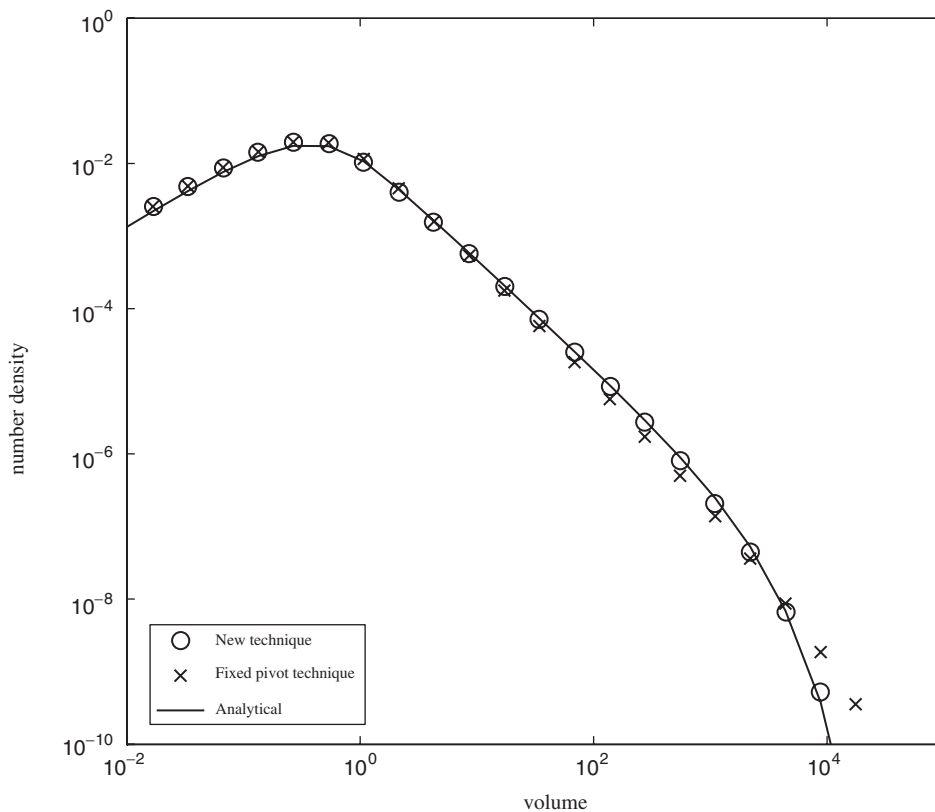
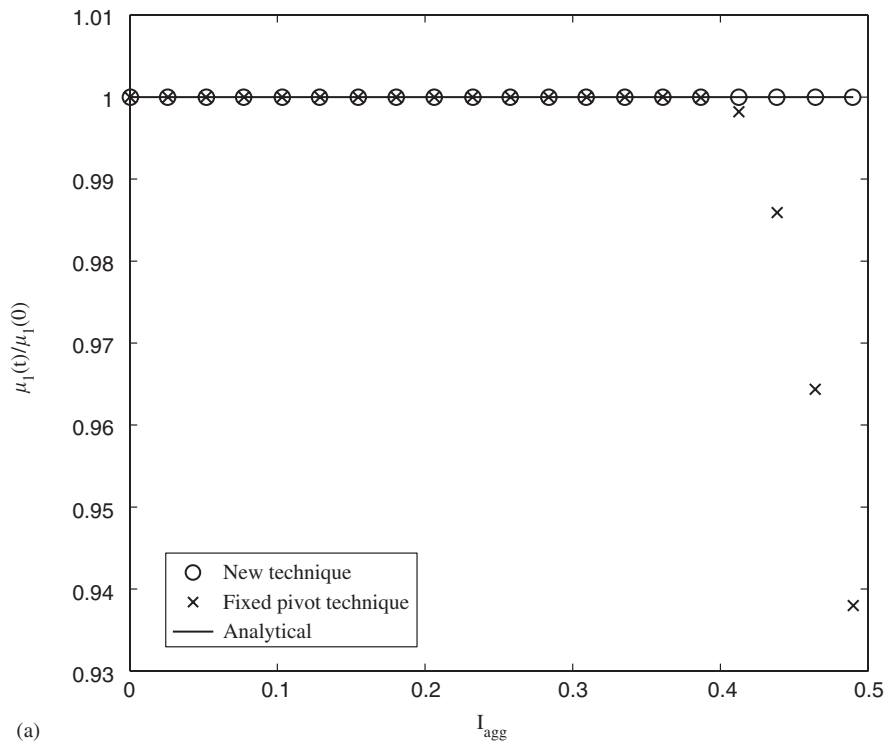


Fig. 6. A comparison of numerical and analytical size distribution, showing the recovery of underprediction,  $I_{agg} = 0.96$ .

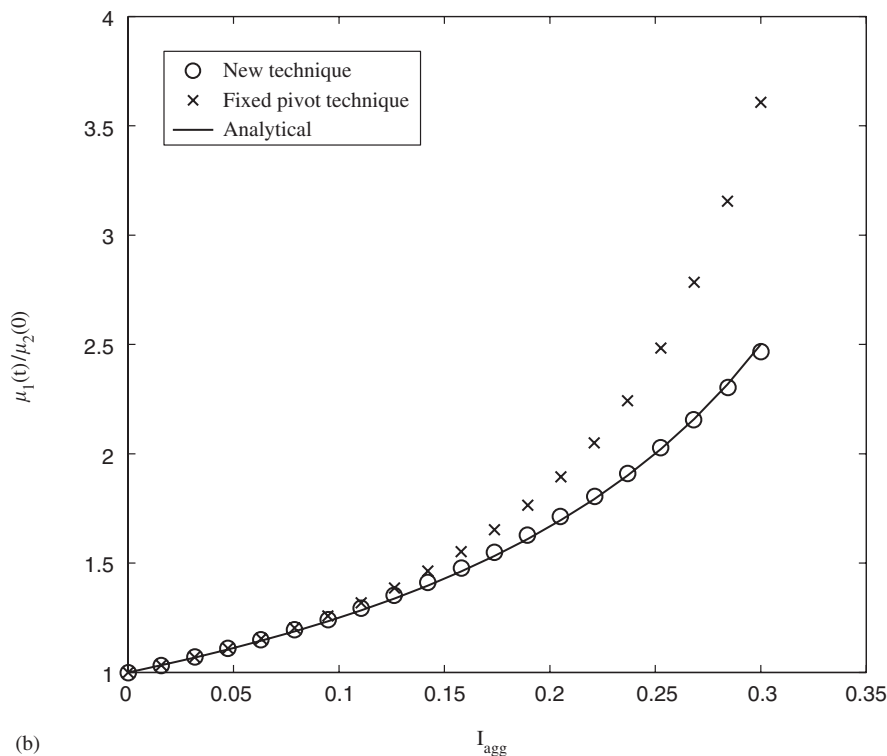
computation is made up to  $I_{agg} = 0.30$ , because after this point the FP technique begins to loose mass. Moreover, the results are not comparable after this point since the value of the moment diverges in the FP technique. The figure shows that the numerical results predicted by the CA technique are in excellent agreement with the analytical results in the entire range. The

numerical results obtained for bi-disperse, exponential and Gaussian-like initial conditions were almost identical and therefore we skip them here.

Additionally, we have plotted the prediction of PSD with the product kernel and the mono-disperse initial condition. The results are presented at the same extent of aggregation,



(a)



(b)

Fig. 7. A comparison of numerical results with analytical results for product kernel and mono-disperse initial condition,  $I_{agg}^{gel} = 0.5$ . (a) Variation of first moment,  $I_{agg} = 0.49$ . (b) Variation of second moment,  $I_{agg} = 0.30$ .

$I_{agg} = 0.30$ , as above. In Fig. 8, the number density versus volume for the mono-disperse initial distribution is depicted. The situation is different here than in the previous cases; the deviation of the numerical results from the analytical results is more

pronounced. This is expected because of the stronger dependence of the kernel on its argument giving a larger extent of overprediction. The prediction by the CA technique is reasonably close to the analytical distribution even for large sizes.

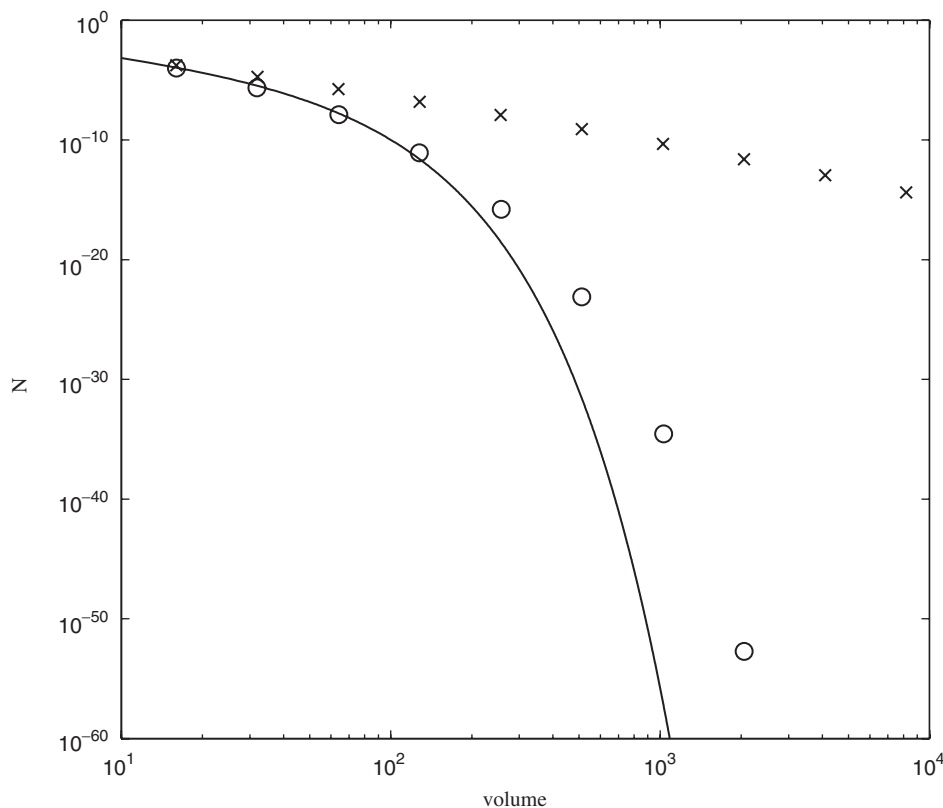


Fig. 8. A comparison of PSDs with analytical results by using both the schemes for product kernel and mono-disperse initial condition,  $I_{agg} = 0.30$ .

On the other hand, the prediction of PSD at large size ranges using the FP technique is very poor. It can be observed that a rather finer discretization is required for good agreement in comparison with the case of a non-gelling kernel.

In summary, the CA technique, in either case, provides an excellent prediction of the second moment as well as conservation of the first moment. The results are obtained with a coarse grid. A finer grid can obviously be used to improve the accuracy of the numerical results to any desired accuracy. Later we will show that the technique presented in this paper is adequate to compute moments and PSD very near to the gelation point at a low computational cost.

### 3.2. Physically relevant kernels

Now the remaining comparisons are analogous to Piskunov et al. (2002). They considered the following initial condition:

$$n(0, v) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi v\sigma}} \exp\left\{-\frac{\ln^2(v/v_0)}{2\sigma^2}\right\}, \quad (23)$$

with  $N_0 = 1$ ,  $v_0 = \sqrt{3}/2$  and  $\sigma = \sqrt{\ln(4/3)}$ . The volume domain has been discretized uniformly on a logarithmic scale. It should be mentioned here that Piskunov et al. (2002) calculated second moments by varying a set of parameters. We have chosen their best values of second moment for the comparison.

#### 3.2.1. Brownian coagulation kernel

We consider the following coagulation kernel for Brownian motion due to Smoluchowski (1917)

$$\beta_B(u, v) = \left(u^{1/3} + v^{1/3}\right) \left(u^{-1/3} + v^{-1/3}\right). \quad (24)$$

We compare numerical results obtained using FP technique, CA technique and GA method. Table 1 gives the second moment obtained by three methods at different dimensionless times and for different class numbers. As can be seen from the table, the CA technique converges very fast and the values of the second moments are close to the values obtained by the GA method. Moreover, we can observe that on coarse grids the difference between FP and CA are considerably larger at large times. As expected both the FP and CA techniques produce the same results on very fine grids.

#### 3.2.2. Coagulation kernel $\beta_+$

We now consider the following frequently used kernel:

$$\beta_+(u, v) = u^{2/3} + v^{2/3}. \quad (25)$$

This kernel is computationally more expensive than the Brownian kernel. The final distribution in this case is much wider than that for Brownian kernel as can be seen from the values of second moment. The numerical results for the second moment have been summarized in Table 2. Once again more or less the same observations as before have been found in this case. The values of second moments using CA are quite close

Table 1  
Comparison of second moments between FP, CA, and GA methods for kernel  $\beta_B$

$t$	$I = 68$		$I = 277$		$I = 346$		GA
	FP	CA	FP	CA	FP	CA	
0	1.35	1.35	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33
10	43.82	42.96	42.83	42.75	42.80	42.75	42.7
50	213.96	209.57	209.02	208.61	208.85	208.61	209
100	426.64	417.83	416.75	415.93	416.43	415.93	416

Table 2  
Comparison of second moments between FP, CA, and GA methods for kernel  $\beta_+$

$t$	$I = 85$		$I = 306$		$I = 337$		GA
	FP	CA	FP	CA	FP	CA	
0	1.36	1.36	1.34	1.34	1.33	1.33	1.33
10	398.72	370.26	369.30	366.92	368.86	366.86	367
50	3.33E + 4	3.06E + 4	3.05E + 4	3.03E + 4	3.05E + 4	3.03E + 4	3.02E + 4
100	2.51E + 5	2.32E + 5	2.30E + 5	2.29E + 5	2.30E + 5	2.29E + 5	2.29E + 5

Table 3  
Comparison of second moments between FP, CA, and GA methods for kernel  $\beta_C$

$t$	$I = 231$		$I = 461$		$I = 576$		GA
	FP	CA	FP	CA	FP	CA	
0	1.34	1.34	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33
0.1	1.65	1.65	1.64	1.64	1.64	1.64	1.62
0.2	2.20	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.12
0.3	3.33	3.25	3.26	3.24	3.26	3.24	3.10
0.4	34.31	6.64	6.21	5.82	6.01	5.80	5.41
0.5	51948.44	4113.97	2275.64	521.81	1392.88	455.67	12.6

to that obtained by GA method. Table 2 clearly shows the over-prediction of the FP technique.

### 3.2.3. A kernel leading to critical phenomena

Here we consider the following coagulation kernel

$$\beta_C(u, v) = \left(u^{1/3} + v^{1/3}\right)^2 \left|u^{2/3} - v^{2/3}\right|. \quad (26)$$

Like the product kernel, certain moments of the distribution diverge at a finite time  $t^{\text{gel}}$  for this kernel. The value of critical time depends on the initial distribution. Similar to Piskunov et al. (2002), we consider two types of initial conditions here. First we take the same initial condition (23) as before. Table 3 gives the values of second moment obtained using FP and CA techniques for different grids. The values have been compared with the values obtained by GA method. The results are comparable only up to  $t = 0.4$ . At later times the second moment seems to diverge by both FP and CA technique. However, the values obtained using the FP and CA techniques differ significantly at later times and the FP values are much larger as usual.

As mentioned earlier the value of  $t^{\text{gel}}$  depends on the initial condition, now we consider the same coagulation kernel with

the following initial condition:

$$n(0, v) = 0.5\delta(v - 1) + 0.25\delta(v - 2). \quad (27)$$

The values of the second moment at different times have been summarized in Table 4. The variation of second moment is the same as that obtained by Piskunov et al. (2002). The values of the second moment increase rapidly after  $t = 0.6$ , this indicates the appearance of critical time. The overall CA values of the second moment are slightly larger than that obtained from the GA method but smaller than the FP values.

Finally we can conclude that the CA technique gives better results than the FP technique in each case. The results by the CA technique are comparable with the GA method. However, comparison with the GA method is not the main concern of this paper.

### 3.2.4. Computational time

As mentioned earlier, the computations for both the FP and CA techniques were carried out in the programming software MATLAB on a Pentium4 machine with 1.5 GHz and 512 MB RAM. We have realized computations for several cases: three different kernels and two different initial conditions.



Table 4  
Comparison of second moments between FP, CA, and GA methods for kernel  $\beta_C$

$t$	$I = 177$		$I = 581$		$I = 870$		GA
	FP	CA	FP	CA	FP	CA	
0	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
0.1	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
0.2	2.05	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04
0.3	2.73	2.72	2.71	2.71	2.71	2.71	2.70
0.4	4.27	4.19	4.18	4.17	4.17	4.17	4.11
0.5	33.26	9.26	8.23	8.17	8.18	8.16	7.91
0.6	39546.75	5195.11	228.89	133.07	112.56	73.64	23.27

Table 5  
Computation time in seconds for both techniques (Programming software MATLAB, Pentium4 machine with 1.5 GHz and 512 MB RAM)

Case	Kernel	Initial condition	$I$	$I_{agg}$	FP technique	CA technique
1	Constant	Mono-disperse	15	0.98	1.18	0.39
		Exponential	45	0.98	1.24	1.28
2	Sum	Mono-disperse	22	0.85	0.56	0.76
		Exponential	48	0.85	0.95	1.65
3	Product	Mono-disperse	22	0.40	0.72	0.28
		Exponential	51	0.18	0.64	0.56

A comparison of CPU time taken by both the schemes for same demands on accuracy and other conditions is drawn in Table 5. Although the average computation time for one step is higher for the CA technique, the table indicates that the total computation times are comparable. It shows the faster convergence toward the final solution by the CA technique in comparison to the FP technique. However, for the sum kernel the computation time by the CA technique is larger. On the other hand in case of the product kernel the FP technique takes more time. The FP technique takes more time for both initial conditions, because of the numerical problems near mathematical gelation. Nevertheless, the difference between computational times varies less than by a factor of 1.5. The CA technique takes considerably more time in the case of the exponential initial distribution with the sum kernel than for any of the other cases. But, this is reasonable because of the highly precise prediction of the results by the CA technique in this case. If we take a look at the Fig. 5, the prediction of the size distribution as well as the second moment by the CA technique is extremely accurate and the deviation between the numerical results by the techniques is more pronounced.

It should be noted that due to the large over-prediction of large particles by the FP technique we have to take a very large range of volume in order to cover all the particles and conserve mass. The number of particles produced by the CA technique in the large volume range is insignificant and we may take a smaller computational domain without losing mass. The larger volume range of the FP technique, of course, generates more equations and thus more computation time. The computation time that we give can therefore still be reduced by the CA technique by taking a smaller range of volumes, i.e., fewer

equations. Here we have not done this in order to compare results on the same computational domain.

### 3.2.5. Relative error

As pointed out before, in all previous sections we have always made computations on coarse grids of the type  $v_{i+1} = 2v_i$ . In this section we study the effect of discretizations on numerical results. We choose a family of geometric discretizations of the type  $v_{i+1} = 2^{1/q} v_i$ . By varying the value of  $q$  we can get different discretizations of the domain. We computed the second moment for different  $q$  using both the FP and CA techniques. The relative error has been calculated by dividing the error  $\|\mu_2^{ana} - \mu_2^{num}\|$  by  $\|\mu_2^{ana}\|$ , where  $\|\cdot\|$  is the  $L_2$  norm. The  $L_2$  norm of a vector  $x = (x_1, x_2, x_3 \dots x_n)$ , is given as  $(\sum_{k=0}^n x_k^2)^{1/2}$ . The values  $\mu_2^{ana}$  and  $\mu_2^{num}$  are the analytical and numerical values of the second moment, respectively.

We calculated the relative error for the mono-disperse and the exponential initial distributions for the case of the sum kernel. The degree of aggregation in both cases is taken to be 0.85. Tables 6 and 7 show the relative error in the second moment using different grid points for the mono-disperse and exponential initial distributions respectively. As can be seen from both tables, the difference between the two techniques is considerable. Moreover the tables clearly show that both techniques produce nearly the same results for fine grids.

### 3.2.6. Experimental order of convergence

To prove the correctness of the technique, the experimental order of convergence (EOC) is calculated. It measures the numerical order of convergence by comparing computations on



Table 6

Comparison of relative error of second moment for mono-disperse initial distribution and sum kernel,  $I_{\text{agg}} = 0.85$

Grid points	Relative error	
	FP technique	CA technique
20	2.16	6.42E-2
40	0.33	3.57E-2
60	0.14	4.14E-3
120	3.49E-2	1.74E-3
240	7.93E-3	7.36E-4

Table 7

Comparison of relative error of second moment for exponential initial distribution and sum kernel,  $I_{\text{agg}} = 0.85$

Grid points	Relative error	
	FP technique	CA technique
40	4.23	0.28
80	0.49	1.67E-2
120	0.19	6.99E-3
240	4.51E-2	5.07E-3
400	1.75E-2	2.44E-3

Table 8

EOC of FP technique for exponential initial distribution and sum kernel,  $I_{\text{agg}} = 0.95$

Grid points	Error, $L_1$	EOC	Error, $L_2$	EOC
30	2.43E-2	—	9.20E-3	—
60	1.16E-2	1.06	3.71E-3	1.30
120	6.31E-3	0.87	1.51E-3	1.30
240	2.84E-3	1.14	6.77E-4	1.15

Table 9

EOC of CA technique for exponential initial distribution and sum kernel,  $I_{\text{agg}} = 0.95$

Grid points	Error, $L_1$	EOC	Error, $L_2$	EOC
30	2.54E-2	—	2.01E-2	—
60	9.38E-3	1.44	3.06E-3	1.73
120	2.93E-3	1.68	7.04E-4	2.03
240	7.63E-4	1.94	1.53E-4	2.29

two meshes. For two meshes where one has cells that are half the size of the other, the EOC is defined by

$$\text{EOC} = \ln(E_{r1}/E_{r2}) / \ln(2),$$

where  $E_{r1}$  and  $E_{r2}$  is the error defined by  $L_2$  or  $L_1$  ( $|N^{\text{ana}} - N^{\text{num}}|$ ) norm of PSD. The symbols  $I$  and  $2I$  correspond to the degrees of freedom. For the case  $2I$ , each cell of case  $I$  was divided into two equal parts. This doubles the number of degrees of freedom. The variable  $N$  describes the number distribution of particles. Tables 8 and 9 contain EOC tests for  $L_1$  and  $L_2$  norms. The computation is made for the exponential

initial condition and the sum coagulation kernel. The degree of aggregation is chosen to be 0.95. As can be seen from the table, the convergence of the two methods differ significantly. The FP method is only of first order whereas the CA method is clearly of second order.

#### 4. Conclusions

This paper presents a new technique for solving PBE for aggregation. The technique is based on the FP technique. The technique follows a two step strategy—one to calculate average size of the newborn particles in a class and the other to assign them to neighboring nodes such that the properties of interest are exactly preserved. The main significance from the applicational point of view of the improved efficiency is that it can be used as a tool for the calculation up to (or near to) the gelation point, as we have already seen that the FP technique diverges before the gelation point due to the overprediction. A comparison of the numerical results for the FP and the new technique with the analytical results indicates that the new technique improves the underprediction in the moderate size range and the overprediction in the large size range. Furthermore, we applied the new technique to physically relevant problems and the results have been compared with the FP and GA techniques. The numerical results for these problems are comparable to the GA method while the FP technique gives overprediction in each case.

This new technique allows the convenience of using geometric- or equal-size cells. Depending on the problem, a linear grid may be preferred over a geometric grid. Furthermore, our new scheme is consistent with the zeroth and first moments, the same procedure can be used to provide consistency with any two or more than two moments. Consistency with more than two moments can be achieved by distributing particles to more grid points. Note that we are not computing moments but the complete distribution function. The numerical results have shown the ability of the new technique to predict very well the time evolution of the second moment as well as the complete particle size distribution.

#### Notation

$a, b$	fraction of particles
$\bar{a}$	volume average of newborn particles
$B, D$	birth and death terms
$E_r$	relative error
$H$	Heaviside step function
$I$	total number of cells
$I_{\text{agg}}$	the index of aggregation
$I_{\text{agg}}^{\text{gel}}$	the index of aggregation at gelation
$K$	a parameter used for the truncation of Eq. (4)
$M$	volume flux
$n$	number density
$N$	number of particles per unit volume

$q$  adjustable parameter determining the geometric discretization ratio  
 $t$  time  
 $u, v$  volume coordinate  
 $v_0$  initial average volume  
 $x$  representative volume a cell

*Greek letters*

$\beta$  agglomeration rate  
 $\delta$  Dirac-delta distribution  
 $\eta$  a function defined by Eq. (8)  
 $\lambda$  a function defined by Eq. (16)  
 $\mu$  moments of the PSD

*Subscripts*

agg agglomeration  
 $i$  index for interval  
 $j$  index for moment

*Superscripts*

ana analytical  
 gel gelation  
 in feed to a CST  
 mod modified  
 num numerical

**Acknowledgements**

This work was supported by the DFG-Graduiertenkolleg-828, ‘Micro-Macro-Interactions in Structured Media and Particle Systems’, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. The authors gratefully thank for funding through this Ph.D. program.

**Appendix A.**

*A.1. Birth term*

The birth rate in the  $i$ th cell is given as

$$B_i = \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_0^v \beta(t, v-u, u) n(t, v-u) n(t, u) du dv.$$

The parameter  $t$  is not important here, we omit it in our derivation. Assuming  $v_1 = 0$ , this term can be rewritten as follows:

$$B_i = \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{j=1}^{i-1} \int_{v_j}^{v_{j+1}} \beta(v-u, u) n(v-u) n(u) du dv + \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_{v_i}^v \beta(v-u, u) n(v-u) n(u) du dv. \quad (A.1)$$

Substituting  $n(v) = \sum_{k=1}^I N_k \delta(v-x_k)$  in Eq. (A.1), we obtain

$$B_i = \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{j=1}^{i-1} \int_{v_j}^{v_{j+1}} \beta(v-u, u) \sum_{k=1}^I [N_k \delta(v-u-x_k)] \times \sum_{k=1}^I [N_k \delta(u-x_k)] du dv + \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_{v_i}^v \beta(v-u, u) \sum_{k=1}^I [N_k \delta(v-u-x_k)] \times \sum_{k=1}^I [N_k \delta(u-x_k)] du dv. \quad (A.2)$$

Using the definition of Dirac–delta distribution in the first term and changing the order of integration in the second term, we get

$$B_i = \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{j=1}^{i-1} \beta(v-x_j, x_j) \sum_{k=1}^I [N_k \delta(v-x_j-x_k)] N_j dv + \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_u^{v_{i+1}} \beta(v-u, u) \sum_{k=1}^I [N_k \delta(v-u-x_k)] \times \sum_{k=1}^I [N_k \delta(u-x_k)] dv du. \quad (A.3)$$

The foregoing equation can be further simplified to

$$B_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} N_j \int_{v_i}^{v_{i+1}} \beta(v-x_j, x_j) \sum_{k=1}^I [N_k \delta(v-x_j-x_k)] dv + \frac{1}{2} \int_{x_i}^{v_{i+1}} \beta(v-x_i, x_i) \times \sum_{k=1}^I [N_k \delta(v-x_i-x_k)] N_i dv. \quad (A.4)$$

Again, applying the definition of Dirac–delta in both the terms, we get

$$B_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} N_j \sum_{v_i \leq (x_j+x_k) < v_{i+1}} \beta(x_k, x_j) N_k + \frac{1}{2} \sum_{(x_i+x_k) < v_{i+1}} \beta(x_k, x_i) N_k N_i. \quad (A.5)$$

All terms in Eq. (A.5) which appear twice except for  $j=k$  can be eliminated by rewriting the equation in the following way:

$$B_i = \sum_{v_i \leq (x_j+x_k) < v_{i+1}}^{j \geq k} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta(x_j, x_k) N_j N_k. \quad (A.6)$$

*A.2. Death term*

The derivation of the discrete death term can be derived in the similar way. The rate of death in  $i$ th cell is the

following:

$$D_i = \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v) \int_0^\infty \beta(v, u) n(u) du dv. \quad (\text{A.7})$$

Eq. (A.7), truncated up to  $v_{I+1}$ , can be rewritten as follows:

$$D_i = \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v) \sum_{j=1}^I \int_{v_j}^{v_{j+1}} \beta(v, u) n(u) du dv. \quad (\text{A.8})$$

Again using the Dirac–delta distribution, we obtain

$$\begin{aligned} D_i &= \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{k=0}^I [N_k \delta(v - x_k)] \\ &\quad \times \sum_{j=1}^I \int_{v_j}^{v_{j+1}} \beta(v, u) \sum_{k=0}^I [N_k \delta(u - x_k)] du dv \\ &= \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{k=0}^I [N_k \delta(v - x_k)] \sum_{j=1}^I \beta(v, x_j) N_j dv \\ &= \sum_{j=1}^I N_j \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{k=0}^I [N_k \delta(v - x_k)] \beta(v, x_j) dv \\ &= \sum_{j=1}^I \beta(x_i, x_j) N_j N_i. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

## References

- Aldous, D.J., 1999. Deterministic and stochastic models for coalescence (aggregation and coagulation): a review of the mean-field theory for probabilists. *Bernoulli* 5, 3–48.
- Batterham, R.J., Hall, J.S., Barton, G., 1981. Pelletizing kinetics and simulation of full-scale balling circuits. *Proceedings of the Third International Symposium on Agglomeration*, Nürnberg, Germany, pp. A136–A151.
- Bleck, R., 1970. A fast, approximate method for integrating the stochastic coalescence equation. *Journal of Geophysics Research* 75, 5165–5171.
- Costa, F.P. da, 1998. A finite-dimensional dynamical model for gelation in coagulation processes. *Journal of Nonlinear Science* 8, 619–653.
- Eibeck, A., Wagner, W., 2000. An efficient stochastic algorithm for studying coagulation dynamics and gelation phenomena. *SIAM Journal on Scientific Computing* 22, 802–821.
- Eibeck, A., Wagner, W., 2001. Stochastic particle approximations for Smoluchowski's coagulation equation. *The Annals of Applied Probability* 11, 1137–1165.
- Ernst, M.H., Ziff, R.M., Hendriks, E.M., 1994. Coagulation processes with a phase transition. *Journal of Colloid and Interface Science* 97, 266–277.
- Fuke, Y., Sekiguchi, M., Matsuoka, H., 1985. Nature of stem bromelain treatments on the aggregation and gelation of soybean proteins. *Journal of Food Science* 50, 1283–1288.
- Hounslow, M.J., 1990. A discretized population balance for continuous systems at steady state. *A.I.Ch.E. Journal* 36, 106–116.
- Hounslow, M.J., Ryall, R.L., Marshall, V.R., 1988. A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation. *A.I.Ch.E. Journal* 38, 1821–1832.
- Hulburt, H.M., Katz, S., 1964. Some problems in particle technology. A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science* 19, 555–578.
- Kostoglou, M., Karabelas, A.J., 1994. Evaluation of zero order methods for simulating particle coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science* 163, 420–431.
- Kumar, S., Ramkrishna, D., 1996a. On the solution of population balance equations by discretization—I. A fixed pivot technique. *Chemical Engineering Science* 51, 1311–1332.
- Kumar, S., Ramkrishna, D., 1996b. On the solution of population balance equations by discretization—II. A moving pivot technique. *Chemical Engineering Science* 51, 1333–1342.
- Litster, J.D., Smit, D.J., Hounslow, M.J., 1995. Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. *A.I.Ch.E. Journal* 41, 591–603.
- Piskunov, V.N., Golubev, A.I., 2002. The generalized approximation method for modeling coagulation kinetics—Part 1: justification and implementation of the method. *Journal of Aerosol Science* 33, 51–63.
- Piskunov, V.N., Golubev, A.I., Barrett, J.C., Ismailova, N.A., 2002. The generalized approximation method for modeling coagulation kinetics—Part 2: comparison with other methods. *Journal of Aerosol Science* 33, 51–63.
- Ramkrishna, D., 2000. *Population Balances*. Academic Press, San Diego, USA.
- Scott, W.T., 1968. Analytic studies of cloud droplet coalescence. *Journal of the Atmospheric Sciences* 25, 54–65.
- Smit, D.J., Hounslow, M.J., Paterson, W.R., 1994. Aggregation and gelation-I. Analytical solutions for CST and batch operation. *Chemical Engineering Science* 49, 1025–1035.
- Smoluchowski, 1917. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 92, 129–168.
- Spanhel, L., Anderson, M.A., 1991. Semiconductor clusters in the sol-gel process—quasi-aggregation, gelation and crystal growth in concentrated ZNO colloids. *Journal of American Chemical Society* 113, 2826–2833.
- Stockmayer, W.H., 1943. Theory of molecular size distributions and gel formulation in polymerization. *Journal of Chemical Physics* 11, 45–55.

# An Improved Discretized Tracer Mass Distribution of Hounslow et al.

M. Peglow, J. Kumar, G. Warnecke, S. Heinrich, E. Tsotsas, and L. Mörl

Institute for Processing Engineering, Institute for Analysis and Numerics, Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Germany

M. J. Hounslow

Particle Products Group, Dept. of Chemical and Process Engineering, The University of Sheffield, Sheffield, U.K.

DOI 10.1002/aic.10748

Published online December 29, 2005 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

*The discretized tracer population balance equations (DTPBE) for aggregation problems is discussed and modified. It is shown that the original version was not entirely consistent with the associated discretized population balance equation (DPBE). These inconsistencies are remedied in a new formulation that retains the advantages of the original DTPBE, such as conservation of total tracer mass, prediction of tracer-weighted mean particle volume, and so on. Furthermore, the DTBE has been extended to an adjustable discretization. Numerous comparisons are made of the validity of the extended and modified formulation. © 2005 American Institute of Chemical Engineers AIChE J, 52: 1326–1332, 2006*

*Keywords: aggregation, discretization, population balance*

## Introduction

In order to describe the temporal change of a particle-size distribution (PSD), one-dimensional (1-D) population balances for growth, agglomeration and breakage of particles are frequently used to describe processes, such as crystallization, granulation and agglomeration. Usually, the only significant property considered for the dispersed phase is particle size. In many applications, however, besides knowledge of the particle size, other properties of populations are of interest. In a fluidized-bed granulation, for example, in addition to the temporal change of granule size, the amount of water or binder within a granule, the enthalpy of a granule and number of primary particles within a granule are also important. From the numerical point of view, the complete two (or higher) dimensional formulation is quite difficult to solve. To decrease the computational efforts Hounslow et al.<sup>1</sup> reduced a 2-D population

balance equation to two 1-D population balance equations. They proposed a discretized population balance for both 1-D equations, and calculated the temporal change of PSD and tracer-mass distribution (TMD) simultaneously.

Frequently, the state of a dispersed phase is described in terms of extensive properties. Extensive properties, such as mass, mole number or enthalpy, are defined as the properties which depend directly on the size of a thermodynamic system. If such a system is divided into several parts, the extensive property changes according to the size of these parts. It is often useful to give an extensive property in a form which is not directly proportional to the size of system, in other words, to convert an extensive property into an intensive property. For certain applications it might be necessary to determine intensive properties of the disperse phase, such as density, concentration, or temperature. For example, to model the mass transfer between disperse and gas phase, the temperature of the disperse phase is necessary to calculate the equilibrium state at the phase boundary. In general an intensive property is defined as the quotient of an extensive property with respect to another extensive property.

Correspondence concerning this article should be addressed to M. Peglow at mirko.peglow@vst.uni-magdeburg.de.

### Problems with the existing formulation

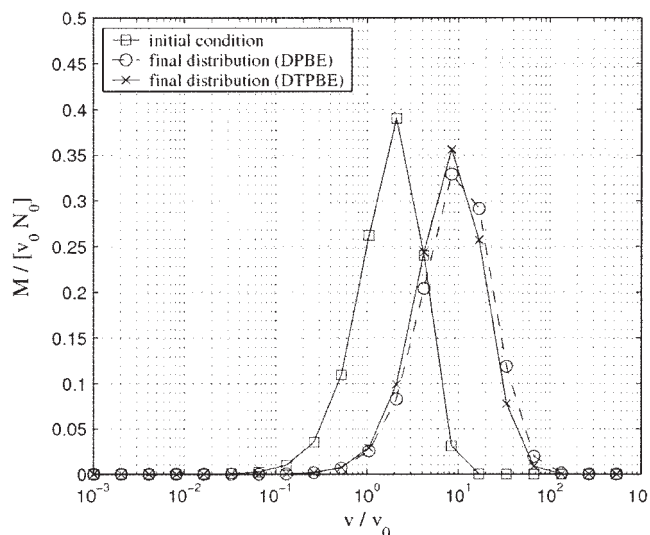
One can use the DTPBE of Hounslow et al.<sup>1</sup> for the computation of various extensive properties (amount of water within the particle, enthalpy of particles, and so on) of aggregating systems. The equations predict the total amount of extensive properties exactly but it fails to predict intensive properties which are proportional to the ratio of extensive properties and mass of granules. For the purpose of illustration, let us consider an example where a particle system is described by the two properties: volume of particles and amount of water within the particles. Our interest is to calculate the particle moisture content as the ratio of water mass to solid particle mass — an intensive property. We assume that the solid density is constant and solid particle volume is equal to the solid particle mass. For simplicity, let us assume that initially the water mass inside a particle is equal to the solid particle mass. In other words, the ratio between water mass and solid particle mass or equivalently particle moisture content is constant over the particle size range and is equal to one. Since agglomeration is the only governing mechanism which changes the particle size, the particle moisture content should be constant throughout the process.

Let us consider the following initial condition for the PSD with volume as the distributed property

$$n(v) = \frac{N_0}{v_0} \exp\left(-\frac{v}{v_0}\right) \quad (1)$$

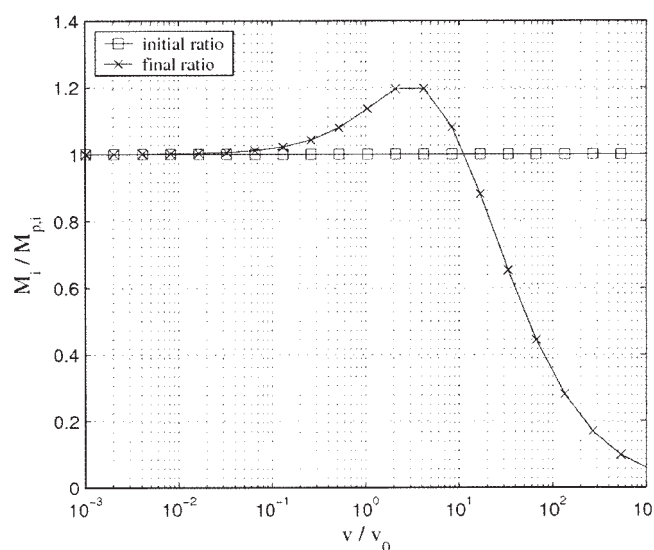
In the DTPBE (Hounslow et al.<sup>1</sup>), the particle size domain is divided into discrete size ranges using a geometric discretization of the type

$$\frac{v_{i+1}}{v_i} = 2 \quad (2)$$



**Figure 1. Initial and final distribution for size independent aggregation of a charge given by Eq. 1.**

Results for particle mass calculated using the DBPE and for water mass calculated using the DTPBE of Hounslow et al. (2001):  $I_{agg} = 4/5$ .



**Figure 2. Initial and final ratio of particle mass and water mass distribution for the results of Figure 1.**

Integration of Eq. 1 over an interval  $[v_i, v_{i+1}]$  gives the total number of particles within the interval

$$N_i = \frac{N_0}{2} \left[ \exp\left(-\frac{v_i}{v_0}\right) - \exp\left(-\frac{v_{i+1}}{v_0}\right) \right] \quad (3)$$

The mass of particles in an interval  $[v_i, v_{i+1}]$  is approximated as

$$M_{p,i} = N_i \left( \frac{v_i + v_{i+1}}{2} \right) \quad (4)$$

Here we make an assumption of constant solid density, so that the solid mass could be replaced by solid volume. The initial condition for water mass distribution is chosen in such a way that the total mass of water  $M_{w,i}$  within the particles in the interval  $[v_i, v_{i+1}]$  is equal to the total solid mass of particles in this interval

$$M_{w,i} = M_{p,i} \quad (5)$$

The computation is made for a size independent kernel. We calculated the particle mass and the water content within the particles as a function of particle volume using Hounslow's discrete population balance equation (Hounslow et al.<sup>2</sup>) and Hounslow's DTPBE (Hounslow et al.<sup>1</sup>), respectively. The numerical results at  $I_{agg} = 0.8$  together with initial condition have been plotted in Figure 1. Clearly the DTPBE fails to predict the water distribution within the particles correctly since both water distribution and mass distribution must be the same during the process. Furthermore, Figure 2 includes initial and final ratio of water mass and particle mass within the intervals. It can be seen from the figure that the final ratio is not constant. However, it should be pointed out that both discretized formulations conserve mass.



## Modifications

Let us discuss this ratio problem in detail. Consider that  $N_j N_k$  is the birth contribution in the  $i$ th interval due to collision of particles between  $j$ th and  $k$ th intervals. In DTPBE this birth contribution is replaced by  $N_j M_k + M_j N_k$  as a tracer mass-birth contribution, which is the actual amount of tracer coming from  $j$ th and  $k$ th intervals. The cause for the nonconstant ratio is that the assignment of the tracer mass is different from that of granule mass in the  $i$ th interval. Let us observe the actual amount of granule mass corresponding to  $N_j N_k$  birth in the  $i$ th interval. If  $\bar{v}$  represents the mean volume (or mass) of an interval then  $N_j N_k (\bar{v}_j + \bar{v}_k)$  is the total mass carried with  $N_j N_k$  particles from  $j$ th and  $k$ th intervals. On the other hand, corresponding to  $N_j N_k$  particles in  $i$ th interval we assign  $N_j N_k \bar{v}_i$  mass to  $i$ th interval. Clearly

$$N_j N_k (\bar{v}_j + \bar{v}_k) \neq N_j N_k \bar{v}_i \quad \text{for all } i, j, k \quad (6)$$

The authors did not assign the mass of tracer in the same ratio as granule mass. This inconsistency can be repaired by introducing some correction factors. For instance, a correction factor  $K$  in this case can be introduced in the following way

Assigned tracer mass

Actual tracer mass

$$= \frac{\text{Assigned granule mass}}{\text{Actual granule mass}} = \frac{\bar{v}_i}{\bar{v}_j + \bar{v}_k} = K \quad (7)$$

By introducing correction factors in each term of the DTPBE, we obtain the following set of equations

$$\begin{aligned} \frac{dM_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} (M_{i-1} N_j + N_{i-1} M_j) K_1 \\ & + N_i \sum_{j=1}^{i-1} (1 - 2^{j-i}) \beta_{i,j} M_j K_2 + \beta_{i-1,i-1} N_{i-1} M_{i-1} \\ & - M_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j K_3 - M_i \sum_{j=i}^M \beta_{i,j} N_j \quad (8) \end{aligned}$$

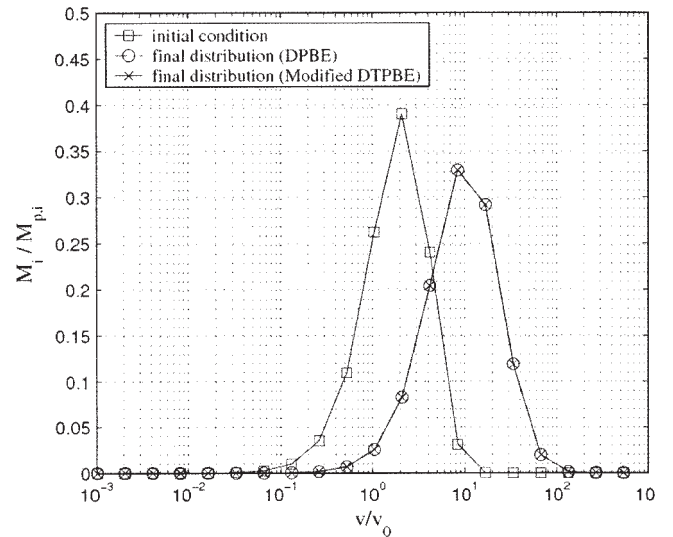
with correction factors

$$K_1 = \frac{2}{2^{j-i+1} + 1}, \quad K_2 = \frac{1}{2^{j-i} + 1}, \quad K_3 = \frac{2}{2^{j-i} + 1} \quad (9)$$

The correction factors corresponding to the third and the last terms of Eq. 8 are 1. It can be shown easily that the total tracer mass is still conserved, see Appendix A.

This modified formulation has been now applied to the same problem as before. As expected, Figure 3 shows the same prediction by both the DPBE and the modified DTPBE.

The DTPBE can easily be extended to adjustable discretization of the type  $v_{i+1} = 2^{1/q} v_i$ , see Litster et al.<sup>3</sup> and Wynn<sup>4</sup>



**Figure 3. Initial and final distribution for size independent aggregation of a charge given by Eq. 1.**

Results for particle mass calculated using the DPBE and for water mass calculated using the modified DTPBE:  $I_{\text{agg}} = 4/5$ .

$$\begin{aligned} \frac{dM_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-S_1} \frac{2^{(j-i+1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-1,j} (M_{i-1} N_j + N_{i-1} M_j) K_1 \\ & + \beta_{i-q,i-q} N_{i-q} M_{i-q} + \sum_{p=1}^{q-1} \sum_{j=i+1-S_p}^{i+1-S_{p+1}} \frac{2^{1/q} - 2^{(j-i)/q} - 2^{-p/q}}{2^{1/q} - 1} \\ & \times \beta_{i-p,j} (M_{i-p} N_j + N_{i-p} M_j) K_2 + \sum_{p=2}^q \sum_{j=i-S_{p-1}}^{i-S_p} \\ & \times \frac{2^{(j-i+1)/q} - 1 + 2^{-(p-1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-p,j} (M_{i-p} N_j + N_{i-p} M_j) K_3 \\ & + \sum_{j=1}^{i-S_1+1} \left( 1 - \frac{2^{(j-i)/q}}{2^{1/q} - 1} \right) \beta_{i,j} N_i M_j K_4 - \sum_{j=1}^{i-S_1+1} \frac{2^{(j-i)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i,j} M_i N_j K_5 \\ & - \sum_{j=i-S_1+2}^i \beta_{i,j} M_i N_j \quad (10) \end{aligned}$$

where

$$S_p = \text{INT} \left( 1 - \frac{q \ln(1 - 2^{-p/q})}{\ln 2} \right) \quad (11)$$

and

$$K_1 = \frac{2^{(i-j)/q}}{1 + 2^{(j-i)/q}} \quad (12)$$

$$K_2 = K_3 = \frac{2^{(i-j)/q}}{1 + 2^{(j-i-p)/q}} \quad (13)$$

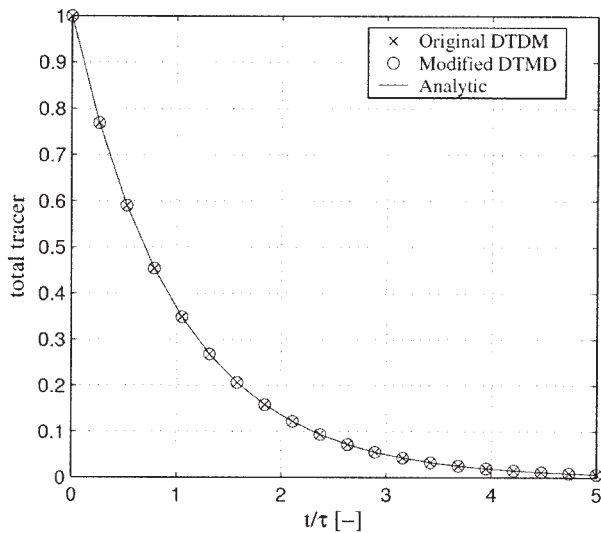


Figure 4. Progress of total tracer mass for size-independent aggregation in Ilievski and Hounslow's problem,  $I_{agg} = 1/4$ .

$$K_4 = \frac{1}{1 + 2^{(j-i)/q}} \quad (14)$$

$$K_5 = \frac{2^{1/q} - 1}{2^{(j-i)/q}} - \frac{-2^{i/q} + 2^{(2i-j)/q}(2^{1/q} - 1)}{2^{i/q} + 2^{j/q}} \quad (15)$$

The inclusion of the correction factors allows us to predict the change of the mass of tracer according to the change of mass of particles (see Eq. 7). In Hounslow's previous approach, Hounslow et al.<sup>1</sup>, the change of number of particles within an interval was considered to determine the change of tracer. Setting all corrections factors  $K_1$ – $K_5$  to 1, the set of Eqs. 8 and 10 reduces exactly to that given by Hounslow et al.<sup>1</sup> and its

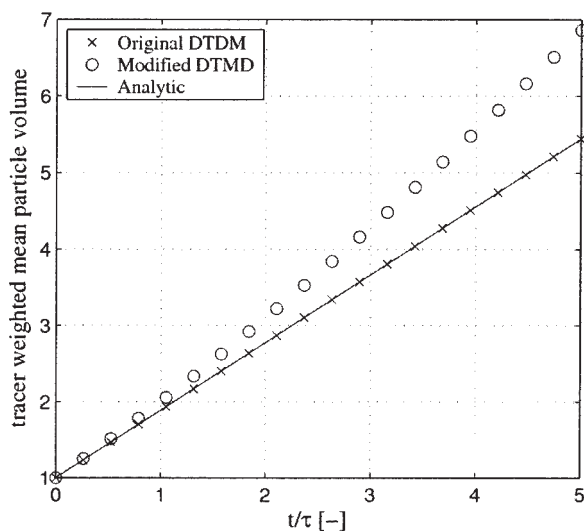


Figure 5. Progress of tracer-weighted particle volume for size-independent aggregation in Ilievski and Hounslow's problem,  $I_{agg} = 1/4$ .

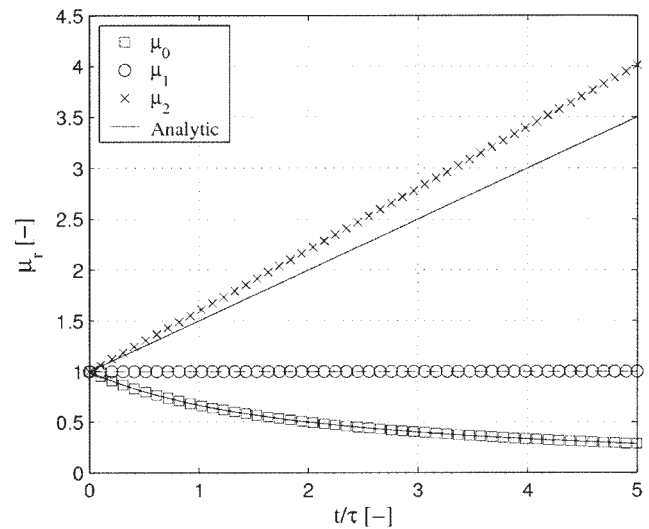


Figure 6. Progress of moments in a batch aggregation with size independent kernel,  $I_{agg} = 5/7$ .

extended version for geometric grid of the type,  $v_{i+1} = 2^{1/q}v_i$ , respectively.

In order to validate the extended and modified formulation we consider the same problem which was considered in Hounslow et al.<sup>1</sup> for a CST with size-independent aggregation. Ilievski and Hounslow<sup>5</sup> have also presented analytical solutions for sum and product kernels. They considered a well-mixed continuous process initially at steady state to which a spike of monodisperse tracer was added. Figure 4 compares the total tracer mass calculated using both formulations. The prediction of total tracer mass is exactly the same for both in each case. A comparison of tracer-weighted mean particle volumes, as drawn in Figure 5, illustrates that a good prediction is only possible by the original version. It should be pointed out, that

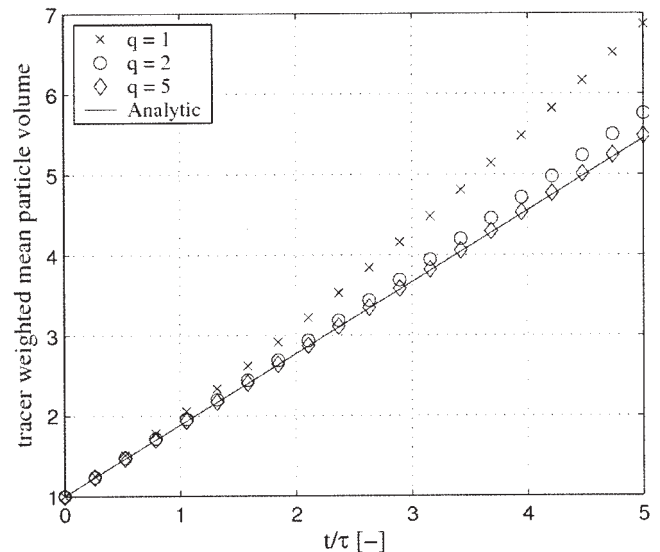
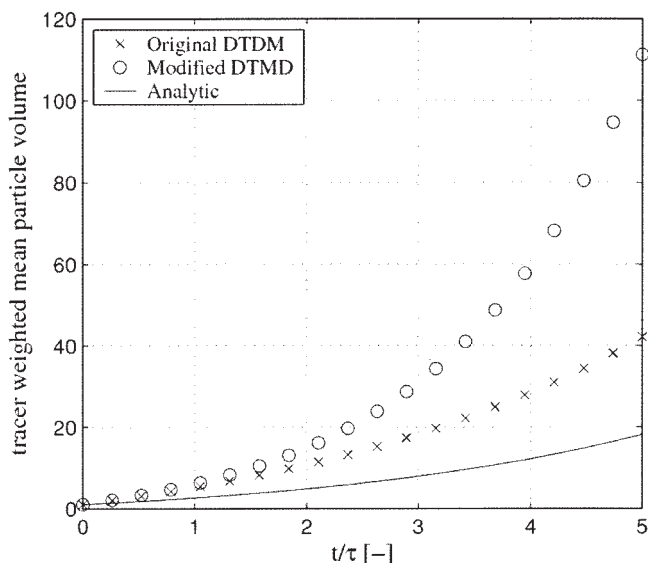


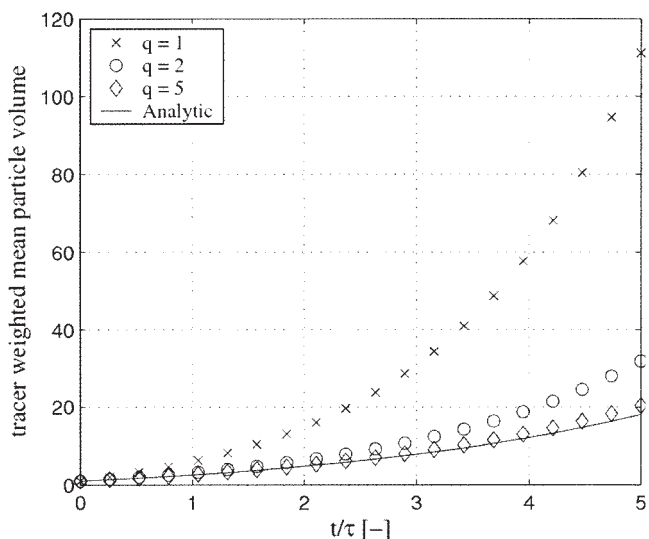
Figure 7. Progress of mean weighted tracer mass for size independent kernel and different geometric discretizations, for Ilievski and Hounslow's problem,  $I_{agg} = 1/4$ .



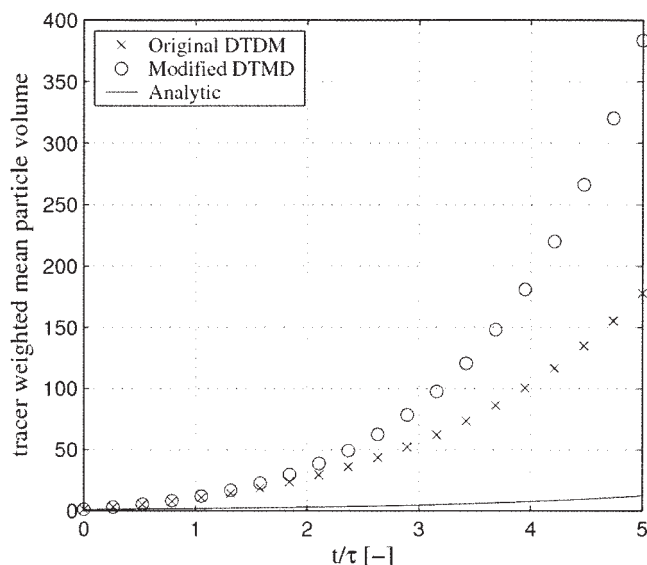
**Figure 8.** Progress of total tracer mass for sum kernel in Ilievski and Hounslow's problem,  $I_{agg} = 1/4$ ,  $\beta = u+v$ .

this over prediction of tracer-weighted mean particle volume is a consequence of the assumption in Eq. 7. Since the tracer-weighted mean particle volume is similar to the second moment of PSD, and the DPBE gives an over prediction of the second moment, we have this over prediction in tracer-weighted mean particle volume. In Figure 6, the progress of the first three moments of the PSD

$$\mu_r = \int_0^{\infty} v^r n(v) dv \quad (16)$$



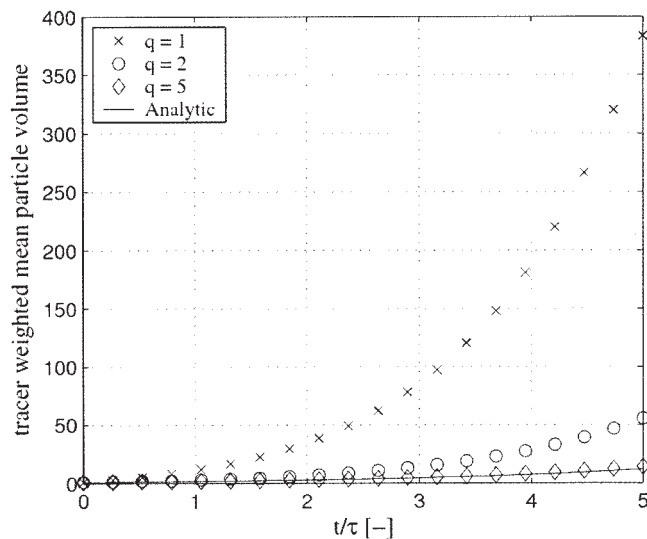
**Figure 9.** Progress of total tracer mass for constant kernel and different geometric discretisations for Ilievski and Hounslow's problem,  $I_{agg} = 1/4$ ,  $\beta_0 = u+v$ .



**Figure 10.** Progress of total tracer mass for product kernel for Ilievski and Hounslow's problem  $I_{agg} = 1/8$ ,  $\beta = u v$ .

for a simple batch aggregation process with size independent kernel are presented. As one can see, the 2<sup>nd</sup> moment of particle number deviates from the analytical solution in the same manner as the tracer-weighted mean particle volume obtained from our new formulation of the DTPBE, Eqs. 8 and 10, respectively. For a better prediction of numerical results we have to use a finer grid. This is true for the DTPBE and for the DBPE as well. The numerical solutions obtained for different discretizations are plotted in Figure 7. However, by  $q = 5$ , the results are in good agreement with the analytical solutions.

In Figure 8 and Figure 9, a similar comparison of tracer-weighted mean particle volumes for the size-dependent sum



**Figure 11.** Progress of total tracer mass for the product kernel and different geometric discretizations in Ilievski and Hounslow's problem,  $I_{agg} = 1/8$ ,  $\beta = u v$ .



kernel is made. The decay of total tracer mass is the same in each case, we refrain from plotting this comparison here. For this kernel both formulations deviate significantly from the analytical solutions, see Figure 8. The effectiveness of the grid for different values of  $q$  has been shown in Figure 9. Once again the numerical results are satisfactory by  $q = 5$ . A similar observation has been made for the product kernel shown in Figures 10 and 11.

## Conclusions

In this work we presented a new formulation of the DTPBE of Hounslow et al.<sup>1</sup>. The new version retains all the advantages of the original version. It has been tested for a simple aggregation problem in a batch system. Contrary to the original version, the new version predicts a constant ratio of tracer mass and granule mass during aggregation in a batch system. It has been shown that both versions predict the same results for total tracer mass, while the original version is more accurate for tracer-weighted mean particle volume. Moreover, the DTPBE has been extended for the geometric grid of the type  $v_{i+1} = 2^{1/q}v_i$ , and validated by many problems where analytical solutions are available.

## Acknowledgments

This work was supported by the Graduiertenkolleg-828, "Micro-Macro-Interactions in Structured Media and Particles Systems", Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. The authors gratefully acknowledge for funding through this PhD program.

## Notation

$I_{agg}$  = index of aggregation  
 $K$  = correction factor  
 $M$  = tracer mass, mass, kg/m<sup>3</sup>  
 $n$  = number density, 1/m<sup>3</sup>.m<sup>3</sup>  
 $N$  = number of particles, 1/m<sup>3</sup>  
 $N_0$  = initial number of particles, 1/m<sup>3</sup>  
 $q$  = adjustable parameter for grids  
 $t$  = time, 1/s  
 $v$  = volume, m<sup>3</sup>  
 $v_0$  = initial average volume, m<sup>3</sup>  
 $\bar{v}$  = mean volume of an interval, m<sup>3</sup>

## Greek symbols

$\beta$  = agglomeration rate, 1/s  
 $\tau$  = dimensionless time, m/s  
 $\mu_r$  =  $r$ -th -moment of particle-size distribution, M<sup>3r</sup>

## Subscripts

$i$  = interval  
 $p$  = particle  
 $w$  = water

## Acronyms

DPBE = A discretized population balance equation  
DTPBE = A discretized tracer population balance equation

## Literature Cited

- Hounslow MJ, Pearson JMK, Instone T. Tracer studies of high shear granulation: II. Population balance modeling. *AIChE J.* 2001;47:1984-1999.
- Hounslow MJ, Ryall RL, Marshall VR. A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation. *AIChE J.* 1988;34:1821-1831.
- Litster JD, Smit DJ, Hounslow MJ. Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. *AIChE J.* 1995;41:591-603.
- Wynn EJW. Improved accuracy and convergence of discretized population balance of Lister et al. *AIChE J.* 1996;42:2084-2086.
- Ilievski D, Hounslow MJ. Agglomeration during precipitations: II. Mechanism deduction from tracer data. *AIChE J.* 1995;41:525-535.

## Appendix A

Mass conservation in modified discretized tracer mass distribution

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{dM_i}{dt} &= \sum_i \sum_{j=1}^{i-2} \frac{2^{j-i+2}}{2^{j-i+1} + 1} \beta_{i-1,j} (M_{i-1}N_j + N_{i-1}M_j) \\ &+ \sum_i N_i \sum_{j=1}^{i-1} (1 - 2^{j-i}) \beta_{i,j} M_j \frac{1}{2^{j-i} + 1} + \sum_i \beta_{i-1,i-1} N_{i-1} M_{i-1} \\ &- \sum_i M_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{2^{j-i+1}}{2^{j-i} + 1} \beta_{i,j} N_j - \sum_i M_i \sum_{j=i} \beta_{i,j} N_j \end{aligned}$$

expanding the terms, we get

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{dM_i}{dt} &= \sum_i M_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} \frac{2^{j-i+2}}{2^{j-i+1} + 1} \beta_{i-1,j} N_j \\ &- \sum_i M_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{2^{j-i+1}}{2^{j-i} + 1} \beta_{i,j} N_j + \sum_i N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} \frac{2^{j-i+2}}{2^{j-i+1} + 1} \beta_{i-1,j} M_j \\ &- \sum_i N_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{2^{j-i}}{2^{j-i} + 1} \beta_{i,j} M_j + \sum_i \beta_{i-1,i-1} N_{i-1} M_{i-1} \\ &+ \sum_i N_i \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{i,j} M_j \frac{1}{2^{j-i} + 1} - \sum_i M_i \sum_{j=i} \beta_{i,j} N_j \end{aligned}$$

splitting the third term into two parts, we obtain

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{dM_i}{dt} &= \sum_i M_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} \frac{2^{j-i+2}}{2^{j-i+1} + 1} \beta_{i-1,j} N_j - \sum_i M_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{2^{j-i+1}}{2^{j-i} + 1} \beta_{i,j} N_j + \sum_i N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} \frac{2^{j-i+1}}{2^{j-i+1} + 1} \beta_{i-1,j} M_j \\ &+ \sum_i N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} \frac{2^{j-i+1}}{2^{j-i+1} + 1} \beta_{i-1,j} M_j - \sum_i N_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{2^{j-i}}{2^{j-i} + 1} \beta_{i,j} M_j + \sum_i \beta_{i-1,i-1} N_{i-1} M_{i-1} + \sum_i N_i \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{i,j} M_j \frac{1}{2^{j-i} + 1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\sum_i M_i \sum_{j=i} \beta_{i,j} N_j &= \sum_i M_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} \frac{2^{j-i+2}}{2^{j-i+1} + 1} \beta_{i-1,j} N_j - \sum_i M_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{2^{j-i+1}}{2^{j-i} + 1} \beta_{i,j} N_j + \sum_i N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} \frac{2^{j-i+1}}{2^{j-i+1} + 1} \beta_{i-1,j} M_j \\
&\quad - \sum_i N_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{2^{j-i}}{2^{j-i} + 1} \beta_{i,j} M_j + \sum_i \beta_{i-1,i-1} N_{i-1} M_{i-1} + \sum_i N_i \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{i,j} M_j - \sum_i M_i \sum_{j=i} \beta_{i,j} N_j = 0.
\end{aligned}$$

---

*Manuscript received Apr. 17, 2005, and revision received Nov. 4, 2005.*

# A discretized model for tracer population balance equation: Improved accuracy and convergence

J. Kumar<sup>a,c,\*</sup>, M. Peglow<sup>b</sup>, G. Warnecke<sup>a</sup>, S. Heinrich<sup>c</sup>, L. Mörl<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institute for Analysis and Numerics, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

<sup>b</sup> Institute for Process Engineering, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

<sup>c</sup> Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

Received 3 June 2005; received in revised form 16 February 2006; accepted 27 February 2006

Available online 12 May 2006

## Abstract

A new discretization for tracer population balance equation is developed. It is compared to the modified discretized tracer population balance equation of Peglow et al. [Peglow, M., Kumar, J., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L., Hounslow, M. J. (2006). Improved discretized tracer mass distribution of Hounslow et al. *American Institute of Chemical Engineers*, 52, 1326–1332]. The new formulation provides excellent prediction of the tracer mass distribution in all test cases. Furthermore, the new formulation is more efficient from a computational point of view, it takes less computational effort and is able to give a very good prediction for a coarser grid. Additionally, it is independent of the type of grid chosen for computation. For finer grids, both formulations tend to produce the same results. The performance of the new formulation is illustrated by the comparison with various analytically tractable problems. Moreover, the new formulation preserves all the advantages of the modified discretized tracer population balance equation of Peglow et al. [Peglow, M., Kumar, J., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L., Hounslow, M. J. (2005). Improved discretized tracer mass distribution of Hounslow et al. *American Institute of Chemical Engineering* (published online: 29 December 2005)] and provides a significant improvement in predicting tracer mass distribution and tracer-weighted mean particle volume during aggregation process.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Population balance; Discretization; Aggregation; Particle; Tracer; Batch

## 1. Introduction

Tracer studies have become an important tool in the experimental and computational study of disperse phase population dynamics. Ilievski and Hounslow (1995) estimated the agglomeration kinetics parameters from tracer data. Pearson, Hounslow, and Instone (2001) performed some tracer experiments and observed the breakage rate dependence on the size and the age of the granules. Further, Hounslow, Pearson, and Instone (2001) developed a two internal coordinate population balance equation (PBE). The two-dimensional PBE has been reduced to two one-dimensional PBEs: one for granule size distribution (GSD) and the other for tracer mass distribution (TMD). They also presented a discretized PBE for tracer.

In this work, we develop a new framework for the discretization of tracer population balance equation (TPBE). The discretized tracer population balance equation (DTPBE) presented in Hounslow et al. (2001) which was later modified by Peglow et al. (2006), predicts good results only for a size independent kernel. For sum and product kernels it leads to significant overprediction over exact

*Abbreviations:* DTPBE, discretized tracer population balance equation; GSD, granule size distribution; PBE, population balance equation; TMD, tracer mass distribution; TPBE, tracer population balance equation

\* Corresponding author. Tel.: +49 391 67 12329; fax: +49 391 67 12129.

*E-mail address:* [jitendra.kumar@student.uni-magdeburg.de](mailto:jitendra.kumar@student.uni-magdeburg.de) (J. Kumar).

**Nomenclature**

$\bar{a}$	volume average of newborn particles
$B, D$	birth and death terms
$c$	volume of tracer in a granule
$E_r$	relative error
$H$	Heaviside step function
$I$	total number of intervals
$I_{\text{agg}}$	the index of aggregation
$K$	correction factor
$n$	number density
$N$	number of particles per unit volume
$M$	mass density
$q$	adjustable parameter determining the geometric discretization ratio
$S_p$	a parameter defined by Eq. (14)
$t$	time
$u, v$	volume coordinate
$v_0$	initial average volume
$x$	representative volume an interval

*Greek symbols*

$\beta$	agglomeration rate for reduced one-dimensional problem
$\hat{\beta}$	agglomeration rate for complete two-dimensional problem
$\delta$	Dirac-delta distribution
$\eta$	a function defined by Eq. (29)
$\lambda$	a function defined by Eq. (22)
$\mu$	moments of the PSD
$\tau$	dimensionless time

*Subscripts*

agg	agglomeration
$i$	index for interval
$p$	primary particle
T	tracer

*Superscripts*

ana	analytical
in	feed to a CST
mod	modified

solutions. Also, the presented model has limitations for the grid type and can be implemented only for special geometric grids. Now the objective is to get a discretized model which is more accurate and can be applied on general grids.

**2. Theory**

A two-dimensional particle size distribution is defined as  $f(t, v, c)$ , where  $v$  and  $c$  are two distinct properties, granule volume (size) and tracer volume, respectively. We assume that the density is constant and mass is replaced by volume. Thus, the total number in a domain  $D$  is given by

$$\int_D f(t, v, c) dv dc. \quad (1)$$

It should be noted that granule volume  $v$  contains volume of tracer and volume of particles, that is,  $c \leq v$ . Fig. 1 shows this two-dimensional particle space. The two-dimensional population balance equation can be obtained by extending the classical one-

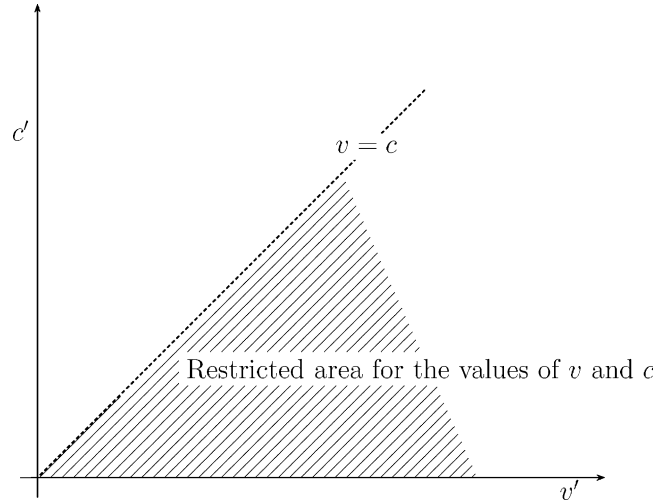


Fig. 1. Two-dimensional space.

dimensional PBE (Hulburt & Katz, 1964) to two-dimensional space as

$$\frac{\partial f(t, v, c)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \int_{\max(0, c-v+\epsilon)}^{\min(c, \epsilon)} \hat{\beta}(t, v - \epsilon, \epsilon, c - \gamma, \gamma) f(t, v - \epsilon, c - \gamma) f(t, \epsilon, \gamma) d\gamma d\epsilon - \int_0^\infty \int_0^\epsilon \hat{\beta}(t, v, \epsilon, c, \gamma) f(t, v, c) f(t, \epsilon, \gamma) d\gamma d\epsilon. \tag{2}$$

The integral limits corresponding to  $\epsilon$  are trivial. To fix the limits of  $\gamma$  we consider the following apparent relations  $c - \gamma \leq v - \epsilon$ ,  $\gamma \leq \epsilon$  and obviously  $0 < \gamma \leq c$ . Clearly these relations provide the integral limits in the formulation (2).

The limits of integration can also easily be perceived from Fig. 2. The above 2D PBE must be supplemented with an initial condition:

$$f(0, v, c) = f_0(v, c). \tag{3}$$

The first and the second terms on the right-hand side of Eq. (2) account for the formation and the loss of the particles with the properties  $v$  and  $c$ . Let us assume that the aggregation kernel  $\hat{\beta}$  depends only on time and size of the granules, but not on the tracer contents within the granules, i.e.  $\hat{\beta} = \beta(t, v, \epsilon)$ . Then the 2D PBE can be converted into two 1D PBEs corresponding to the conventional number density  $n(t, v)$  and mass of tracer within granules  $M(t, v)$ . The number density  $n(t, v)$ , may be obtained from  $f$  by integrating over all possible tracer masses:

$$n(t, v) = \int_0^v f(t, v, c) dc. \tag{4}$$

The mass of tracer within the granules of size  $v$  is given analogously by

$$M(t, v) = \int_0^v cf(t, v, c) dc. \tag{5}$$

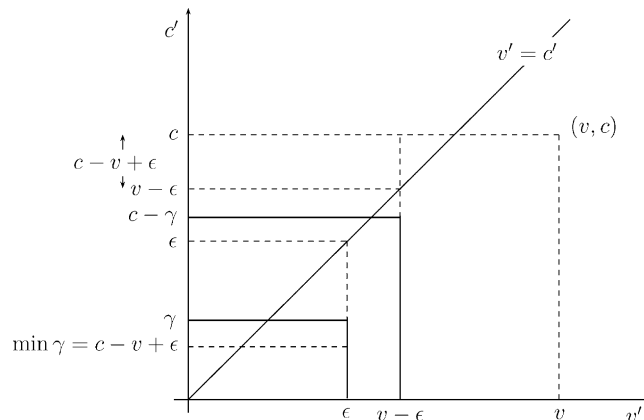


Fig. 2. Limits of integrals in 2D PBE.

### 2.1. Reduction to 1D PBE for granule size distribution

Integrating Eq. (2) over all possible values of  $c$ , we have

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(t, v)}{\partial t} &= \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^v \int_{\max(0, c-v+\epsilon)}^{\min(c, \epsilon)} \hat{\beta}(t, v - \epsilon, \epsilon, c - \gamma, \gamma) f(t, v - \epsilon, c - \gamma) f(t, \epsilon, \gamma) d\gamma d\epsilon dc \\ &\quad - \int_0^v \int_0^\infty \int_0^\epsilon \hat{\beta}(t, v, \epsilon, c, \gamma) f(t, v, c) f(t, \epsilon, \gamma) d\gamma d\epsilon dc. \end{aligned} \tag{6}$$

Reversing the order of integration, we obtain

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(t, v)}{\partial t} &= \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^\epsilon \int_\gamma^{v-\epsilon+\gamma} \hat{\beta}(t, v - \epsilon, \epsilon, c - \gamma, \gamma) f(t, v - \epsilon, c - \gamma) f(t, \epsilon, \gamma) dc d\gamma d\epsilon \\ &\quad - \int_0^\infty \int_0^\epsilon \int_0^v \hat{\beta}(t, v, \epsilon, c, \gamma) f(t, v, c) f(t, \epsilon, \gamma) dc d\gamma d\epsilon. \end{aligned} \tag{7}$$

If we assume that the aggregation kernel depends only on time and the size of both granules, i.e.  $\hat{\beta}(t, v, \epsilon, c, \gamma) = \beta(t, v, \epsilon)$ , then by substituting  $c - \gamma = p$  and using the definition of density function  $n$ , we get

$$\frac{\partial n(t, v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, v - \epsilon, \epsilon) n(t, v - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - n(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon. \tag{8}$$

### 2.2. Reduction to 1D PBE for tracer mass distribution

Proceeding as before, multiplication of Eq. (2) by  $c$  and integrating over all possible values of  $c$  yields:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M(t, v)}{\partial t} &= \frac{1}{2} \int_0^v c \int_0^v \int_{\max(0, c-v+\epsilon)}^{\min(c, \epsilon)} \hat{\beta}(t, v - \epsilon, \epsilon, c - \gamma, \gamma) f(t, v - \epsilon, c - \gamma) f(t, \epsilon, \gamma) d\gamma d\epsilon dc \\ &\quad - \int_0^v c \int_0^\infty \int_0^\epsilon \hat{\beta}(t, v, \epsilon, c, \gamma) f(t, v, c) f(t, \epsilon, \gamma) d\gamma d\epsilon dc. \end{aligned} \tag{9}$$

Again, reversing the order of integration and some simple substitution gives

$$\frac{\partial M(t, v)}{\partial t} = \int_0^v \beta(t, v - \epsilon, \epsilon) M(t, v - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - M(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon. \tag{10}$$

Eqs. (8) and (10) are ordinary integro-differential equations which have to be solved numerically. Hounslow, Ryall, and Marshall (1988) developed a discretized method for solving GSD and Hounslow et al. (2001) extended the same idea for the TMD. The discretized PBE was applicable only for special geometric grid. In the next section we first briefly discuss the discretization of TMD and then propose a new idea for the better accuracy and implementation.

The preceding population balance equation for the tracer mass can also directly be obtained from the classical one-dimensional population balance equation (8). Note that the tracer mass distribution  $M(t, v)$ , which represent the total tracer mass contained in particles size  $v$ , can be defined as the product of the number density of particles size  $v$  with the mass of tracer  $c(t, v)$  in each particle:

$$M(t, v) = c(t, v)n(t, v). \tag{11}$$

It follows that the rate of change of total tracer mass contained in particles of size  $v$  as a results of coagulation is therefore given by

$$\frac{\partial M(t, v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, v - \epsilon, \epsilon) [c(t, v - \epsilon) + c(t, \epsilon)] n(t, v - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - n(t, v) c(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon. \tag{12}$$

Using the definition of  $M(t, v)$  we obtain the required population balance equation (10).

### 3. Previous work

Hounslow et al. (2001) proposed a discretized PBE for tracer which was based on discretized PBE for GSD (Hounslow et al., 1988). The discretized model could be applied only for fixed geometric grid of the type  $v_{i+1} = 2v_i$ . Moreover, the proposed discretization for TMD was not consistent with granule mass. In a recent paper, Peglow et al. (2006) overcame this inconsistency in discretized model by introducing some correction factors and extended it for the adjustable grids of the type  $v_{i+1} = 2^{1/q}v_i$ . Peglow et al. (2006) used the approach of Litster, Smit, and Hounslow (1995) and Wynn Ed (1996) for the extension to adjustable grids.

Noting  $N_i = \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(t, v) dv$  and  $M_i = \int_{v_i}^{v_{i+1}} M(t, v) dv$ , the final extended and consistent model is given by

$$\begin{aligned} \frac{dM_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-S_1} \frac{2^{(j-i+1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-1,j} (M_{i-1} N_j + N_{i-1} M_j) K_1 + \beta_{i-q,i-q} N_{i-q} M_{i-q} \\ & + \sum_{p=1}^{q-1} \sum_{j=i+1-S_p}^{i+1-S_{p+1}} \frac{2^{1/q} - 2^{(j-i)/q} - 2^{-p/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-p,j} (M_{i-p} N_j + N_{i-p} M_j) K_2 \\ & + \sum_{p=2}^q \sum_{j=i-S_{p-1}}^{i-S_p} \frac{2^{(j-i+1)/q} - 1 + 2^{-(p-1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-p,j} (M_{i-p} N_j + N_{i-p} M_j) K_3 \\ & + \sum_{j=1}^{i-S_1+1} \left( 1 - \frac{2^{(j-i)/q}}{2^{1/q} - 1} \right) \beta_{i,j} N_i M_j K_4 - \sum_{j=1}^{i-S_1+1} \frac{2^{(j-i)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i,j} M_i N_j K_5 - \sum_{j=i-S_1+2}^I \beta_{i,j} M_i N_j, \end{aligned} \quad (13)$$

where

$$S_p = \text{Int} \left[ 1 - \frac{q \ln(1 - 2^{-p/q})}{\ln 2} \right] \quad (14)$$

and

$$K_1 = \frac{2^{(i-j)/q}}{1 + 2^{(i-j-1)/q}}, \quad (15)$$

$$K_2 = K_3 = \frac{2^{(i-j)/q}}{1 + 2^{(i-j-p)/q}}, \quad (16)$$

$$K_4 = \frac{1}{1 + 2^{(j-i)/q}}, \quad (17)$$

$$K_5 = \frac{2^{1/q} - 1}{2^{(j-i)/q}} - \frac{-2^{i/q} + 2^{(2i-j)/q} (2^{1/q} - 1)}{2^{i/q} + 2^{j/q}}. \quad (18)$$

The function  $\text{Int}[x]$  gives the integer part of  $x$ . Let us call this formulation as modified DTPBE. The corresponding discretization of the GSD equation (8), proposed by Litster et al. (1995) and corrected by Wynn Ed (1996), has been summarized as follows:

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-S_1} \frac{2^{(j-i+1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j + \sum_{p=2}^q \sum_{j=i-S_{p-1}}^{i-S_p} \frac{2^{(j-i+1)/q} - 1 + 2^{-(p-1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-p,j} N_{i-p} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-q,i-q} N_{i-q}^2 \\ & + \sum_{p=1}^{q-1} \sum_{j=i+1-S_p}^{i+1-S_{p+1}} \frac{2^{1/q} - 2^{(j-i)/q} - 2^{-p/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-p,j} N_{i-p} N_j - \sum_{j=1}^{i-S_1+1} \frac{2^{(j-i)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i,j} N_i N_j - \sum_{j=i-S_1+2}^I \beta_{i,j} N_i N_j. \end{aligned} \quad (19)$$

Eqs. (13) and (19) can be used to calculate  $M_i$  and  $N_i$  simultaneously. In the next section, we propose a new discretization for the computation of these quantities.

#### 4. New formulation

The new discretized model is based on the *cell average technique* by Kumar, Peglow, Warnecke, Heinrich, and Mörl (2005). The entire size domain in this technique is divided into several small sections. The particles within a section are assumed to be concentrated at a representative size. The idea was to take the average of all new born particles within the section and then assign them to the neighboring nodes such that pre-chosen properties are exactly preserved. The final set of discretized equations is given by

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & B_{i-1} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) + B_i \lambda_i^- (\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) + B_i \lambda_i^+ (\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) \\ & + B_{i+1} \lambda_i^+ (\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}) - N_i \sum_{k=1}^I \beta_{i,k} N_k. \end{aligned} \quad (20)$$

Here our variant of the Heaviside step function  $H$ , as well as  $\lambda_i$ ,  $B_i$  and  $\bar{a}_i$  are given as follows

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ \frac{1}{2}, & x = 0 \\ 0, & x < 0, \end{cases} \quad (21)$$

$$\lambda_i^\pm(a) = \frac{a - x_{i\pm 1}}{x_i - x_{i\pm 1}}, \quad (22)$$

$$B_i = \sum_{\substack{j \geq k \\ v_i \leq (x_j + x_k) < v_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} N_j N_k \quad (23)$$

and

$$\bar{a}_i = \frac{1}{B_i} \sum_{\substack{j \geq k \\ v_i \leq (x_j + x_k) < v_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} N_j N_k (x_j + x_k). \quad (24)$$

The same idea can be adapted for the discretization of TPBE. Since all the particles are assumed to be concentrated at representatives sizes  $x_i$ 's, the number and tracer mass density can be expressed as

$$n(t, v) = \sum_{j=1}^I N_j(t) \delta(v - x_j) \quad (25)$$

and

$$M(t, v) = \sum_{j=1}^I M_j(t) \delta(v - x_j). \quad (26)$$

*Birth term.* Substitution of  $n$  and  $M$  in the birth term of Eq. (10) gives

$$B_{i,T} = \sum_{\substack{j \geq k \\ v_i \leq (x_j + x_k) < v_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} (M_j N_k + N_j M_k). \quad (27)$$

Analogous to particle birth term in the formulation (20), the assignment of a fraction of this tracer birth and collection of all birth contributions form neighboring cells, the modified tracer birth rate at  $x_i$  is given by

$$B_{i,T}^{\text{mod}} = B_{i-1,T} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1}) \eta_i (\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) + B_{i,T} \lambda_i^- (\bar{a}_i) \eta_i (\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) + B_{i,T} \lambda_i^+ (\bar{a}_i) \eta_i (\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) + B_{i+1,T} \lambda_i^+ (\bar{a}_{i+1}) \eta_i (\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}), \quad (28)$$

where

$$\eta_i(a) = \frac{x_i}{a}. \quad (29)$$

The factor  $\eta$  assigns the tracer mass in the same ratio as granule mass. This factor can be illustrated by a simple example, consider the birth contribution of granules  $B_{i-1} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1})$  from the cell  $i - 1$  to the cell  $i$ . The total volume (mass) fraction carried with these particle is given as  $B_{i-1} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1}) \bar{a}_{i-1}$ . On the other hand, corresponding to  $B_{i-1} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1})$  particles we assign  $B_{i-1} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1}) x_i$  volume to the cell  $i$ . Now we wish to distribute the tracer mass same as granule mass:

$$\frac{\text{assigned granule mass}}{\text{actual granule mass}} = \frac{B_{i-1} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1}) x_i}{B_{i-1} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1}) \bar{a}_{i-1}} = \frac{\text{assigned tracer mass}}{\text{actual tracer mass}}.$$

It follows

$$\frac{\text{assigned tracer mass}}{\text{actual tracer mass}} = \frac{x_i}{\bar{a}_{i-1}} := \eta_i(\bar{a}_{i-1}).$$

Similarly we can construct other two factors appearing in the formulation (28). A detailed discussion about this factor can also be found in Peglow et al. (2006).



*Death term.* Substituting  $n$  and  $M$  in the death term of Eq. (10), we obtain

$$D_{i,T} = M_i \sum_{j=1}^I \beta(x_i, x_j) N_j. \quad (30)$$

The detailed calculations of tracer birth and death terms term has been put in [Appendix A](#). The final set of discrete equations for tracer mass is given as

$$\frac{dM_i}{dt} = B_{i,T}^{\text{mod}} - D_{i,T}. \quad (31)$$

Now the discretized equations (20) and (31) will be used for the calculation of GSD and TMD. These new discretized equations will be compared with the Hounslow's discretized model by application to several analytically tractable problems in the next section.

## 5. Numerical results

In order to show the effectiveness of the new discretization of TPBE we consider two different types of problems, aggregation in a batch mode of operation and the problem which was considered in [Hounslow et al. \(2001\)](#) for a mixed-suspension mixed-product removal (MSMPR) system. In order to measure the extent of aggregation, the index of aggregation is defined in [Hounslow \(1990\)](#) as

$$I_{\text{agg}} = \begin{cases} 1 - \frac{\mu_0(t)}{\mu_0^{\text{in}}(t)} & \text{continuous systems,} \\ 1 - \frac{\mu_0(t)}{\mu_0(0)} & \text{batch systems,} \end{cases} \quad (32)$$

where  $\mu_0(t)$  is the total number of particles at time  $t$  (zeroth moment) and  $\mu_0^{\text{in}}$  is the zeroth moment of the feed.

### 5.1. Aggregation in a batch system

We consider two properties of the system: granule volume and the concentration of primary particles in a granule. For the sake of simplicity and the availability of analytical solutions let us take the discrete problem of mono-disperse charge particles with dimensionless size unity. [Aldous \(1999\)](#) provides the particle size distribution for size-independent kernel  $\beta_{i,j} = 1$  and  $N_0 = 1$  as

$$N_i(t) = \frac{4}{(t+2)^2} \left( \frac{t}{t+2} \right)^{i-1}. \quad (33)$$

Here  $N_i$  is the number concentration of clusters containing  $i$  primary particles. Here the size of a granule  $v$  is identified by the number of primary particles  $i$  in the granule. The total number of primary particles in clusters containing  $i$  primary particles, say  $N_{p,i}$  which corresponds to  $M(t, v)$  in continuous setting, is trivial in this case and given by

$$N_{p,i}(t) = iN_i(t). \quad (34)$$

The mean volume size of the primary particle distribution in this case is computed by

$$\bar{v}_p(t) = \frac{\sum_i i N_{p,i}}{\sum_i N_{p,i}} = 1 + t, \quad \text{for all } t. \quad (35)$$

Now  $N_i$ 's and  $N_{p,i}$  have been calculated simultaneously using discretized PBE for GSD and TMD, respectively. Although the analytical solution of  $N_{p,i}$  is trivial and there is no need to use DTPBE for this case, we just consider this case in order to check the ability of the new scheme. A comparison of primary particle number distribution has been depicted in [Fig. 3](#). The numerical results are obtained for a coarse geometric grid of the type  $v_{i+1} = 2v_i$  in this section since both the formulations produce the same results for a fine grid. The degree of aggregation is chosen to be 0.98 in this case. The modified DTPBE gives overprediction at large size range. This overprediction can clearly be seen once again in corresponding [Fig. 4](#). The mean volume size of the primary particle is shown in this figure. The figures conclude that both the formulations differ significantly to each other. The ratio of primary particle mass to granule mass is plotted in [Fig. 5](#). The ratio, as expected, is the same and constant for both the formulations.

Since for a large degree of aggregation analytical solutions for a sum and a product kernel are difficult to calculate, we are plotting only mean volume size in these cases. For the sum kernel  $\beta_{i,j} = i + j$ , the mean volume size takes the following form:

$$\bar{v}_p(t) = \frac{\sum_i i N_{p,i}}{\sum_i N_{p,i}} = e^{2t}, \quad \text{for all } t. \quad (36)$$

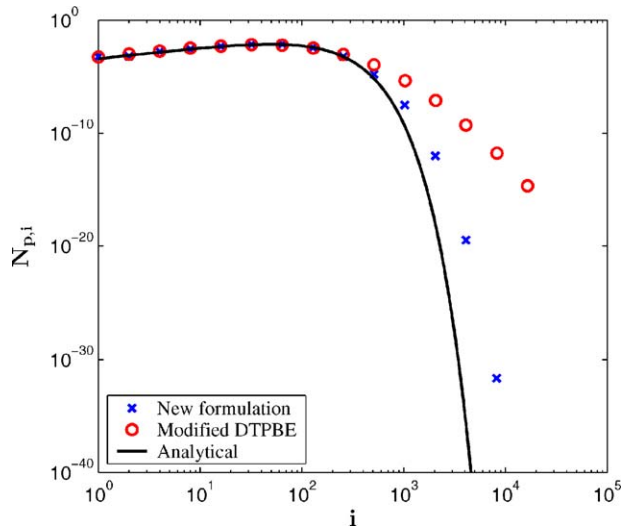


Fig. 3. Comparison of primary particle number distribution for constant kernel,  $I_{agg} = 0.98$ .

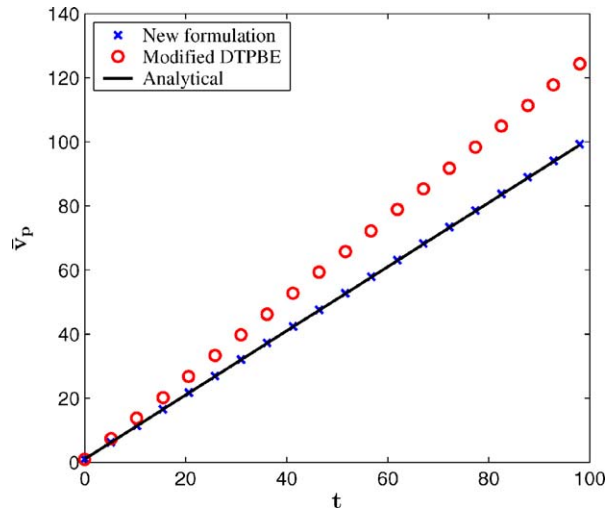


Fig. 4. Progress of tracer-weighted mean particle volume for size-independent aggregation in a batch system,  $I_{agg} = 0.98$ .

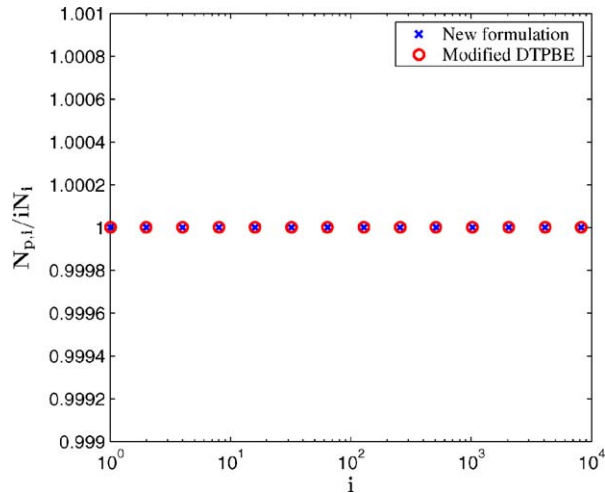


Fig. 5. Final ratio of primary particles computed using the DTPBE and discretized PBE for aggregation in a batch system,  $I_{agg} = 0.98$ .

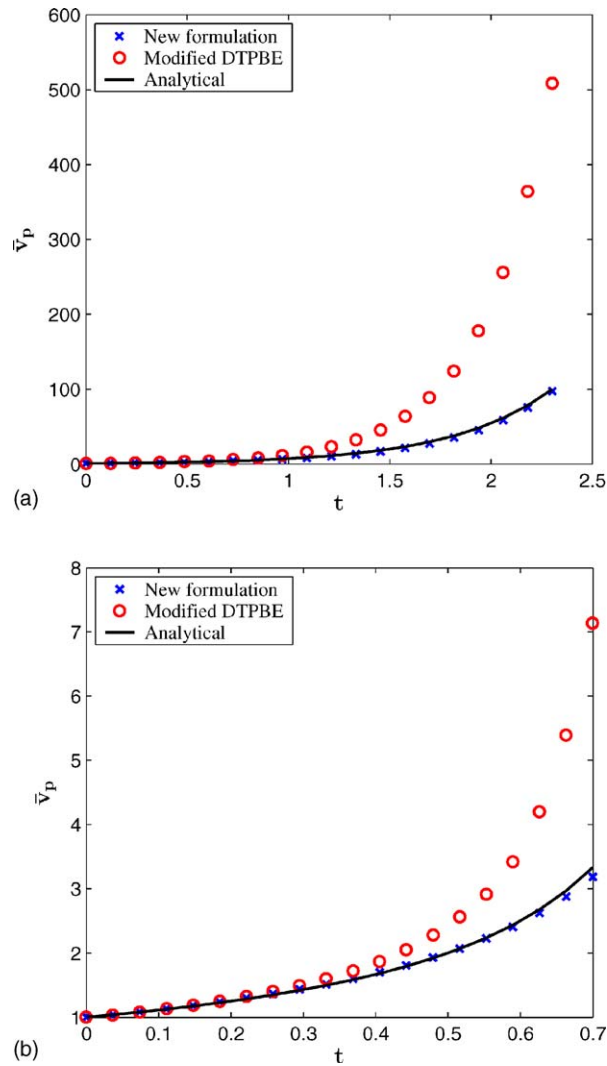


Fig. 6. Progress of tracer-weighted mean particle volume for aggregation in a batch system (a) sum kernel,  $I_{\text{agg}} = 0.90$  and (b) product kernel,  $I_{\text{agg}} = 0.35$ .

For the product kernel  $\beta_{i,j} = ij$ , the mean volume is given by

$$\bar{v}_p(t) = \frac{\sum_i i N_{p,i}}{\sum_i N_{p,i}} = \frac{1}{1-t}, \quad 0 \leq t < 1. \quad (37)$$

The temporal change of the primary particle mean volume for the sum kernel  $\beta_{i,j} = i + j$ , has been drawn in Fig. 6(a). The computation has been carried out for a degree of aggregation  $I_{\text{agg}} = 0.90$ . The figure shows that the prediction at very short times is the same for both formulations, but at later times prediction by the new formulation is considerably better than that predicted by the modified DTPBE. In Fig. 6(b), the same comparison is made for a product kernel  $\beta_{i,j} = i \times j$ . The results have been obtained for  $I_{\text{agg}} = 0.35$ . A similar conclusion can be reached for this case.

Table 1  
Computation time (s) for both techniques (batch problem)

Case	Kernel	$q$	Hounslow's technique	New technique
1	Constant	1	1.04	0.68
		2	3.42	1.28
		3	7.34	2.04
2	Sum	1	1.09	1.07
		2	4.10	1.67
		3	9.18	5.01
3	Product	1	0.92	0.60
		2	4.12	1.57
		3	8.34	2.65

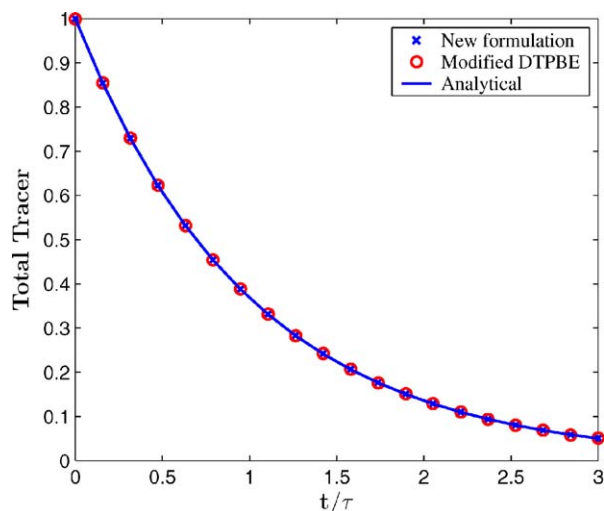
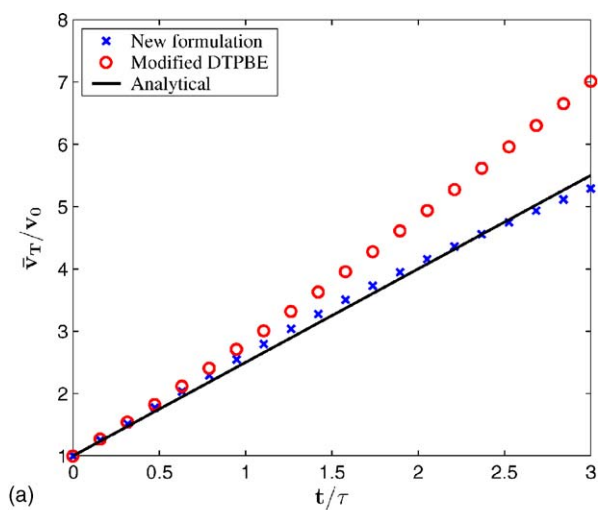
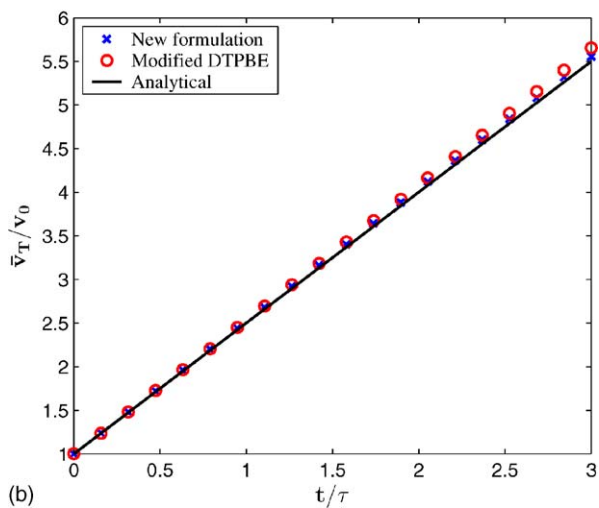


Fig. 7. Decay of total tracer mass for size-independent aggregation in Ilievski and Hounslow's problem,  $I_{agg} = 1/3$ .



(a)



(b)

Fig. 8. Progress of tracer-weighted mean particle volume for a size-independent aggregation kernel in Ilievski and Hounslow's problem,  $I_{agg} = 1/3$ , (a)  $q = 1$  and (b)  $q = 3$ .

Table 2  
Analytical solutions of tracer-weighted mean particle volume

$\beta$	$\bar{v}_T/v_0$
$\beta_0$	$1 + \frac{t}{\tau} \frac{2I_{agg}}{(1 - I_{agg})^2}$
$(u + v)$	$\frac{1 - I_{agg}}{3I_{agg} - 1} + \frac{4I_{agg} - 2}{3I_{agg} - 1} \exp\left[\frac{t}{\tau} \frac{I_{agg}}{1 - I_{agg}}\right]$
$(u \cdot v)$	$\exp\left[\frac{t}{\tau} \frac{1 - \sqrt{1 - 8I_{agg}}}{2}\right]$

The computations were carried out in the programming software MATLAB on a Pentium-M processor with 1.6 GHz and 1024 MB RAM. The set of ordinary differential equations resulting from the discretized formulation is solved by a Runge–Kutta fourth order method with adaptive step-size control. We have considered several cases in order to check the computation time for both formulations. A comparison of CPU time taken by both formulations for the same demand of accuracy and other conditions is concluded in Table 1. The table indicates that the computation times are comparable for coarse grids but the modified DTPBE takes considerably more time for fine grids in each case.

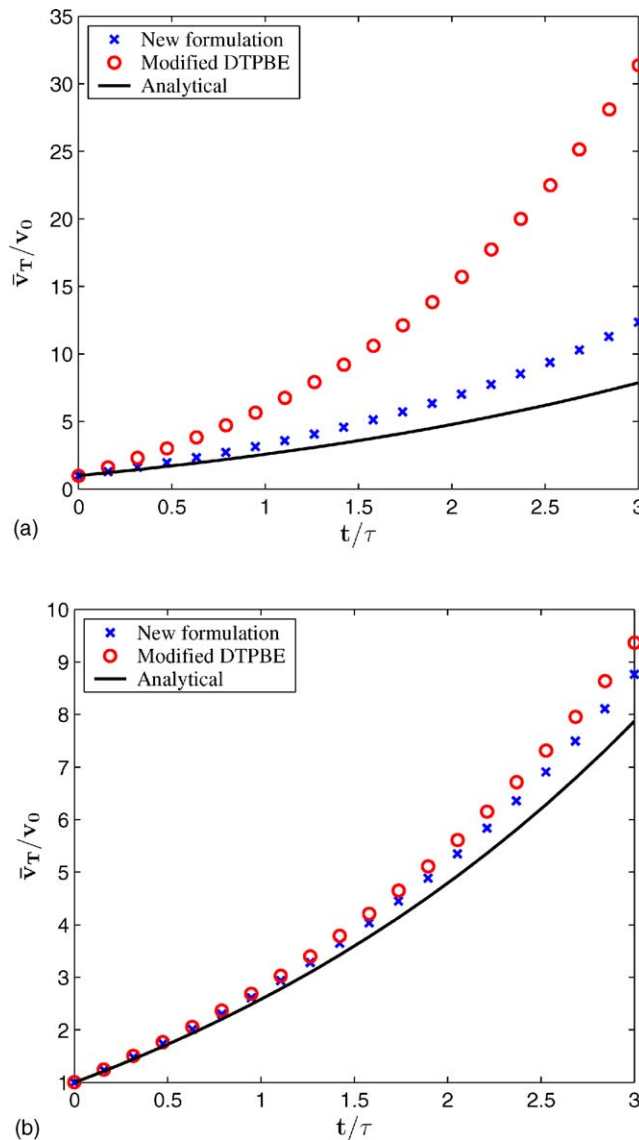


Fig. 9. Progress of tracer-weighted mean particle volume for a sum aggregation kernel in Ilievski and Hounslow's problem,  $I_{agg} = 1/4$ , (a)  $q = 1$  and (b)  $q = 3$ .

5.2. Aggregation of a mono-disperse feed in MSMPR

Hounslow et al. (2001) considered the following problem for the testing of their discretization:

$$\frac{\partial n(t, v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, v - \epsilon, \epsilon) n(t, v - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - n(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon + B^0 \delta(v) - \frac{n(t, v)}{\tau}, \quad n(t, 0^-) = 0, \quad \left. \frac{\partial n(t, v)}{\partial t} \right|_{t=0} = 0, \tag{38}$$

$$\frac{\partial M(t, v)}{\partial t} = \int_0^v \beta(t, v - \epsilon, \epsilon) M(t, v - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - M(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - \frac{M(t, v)}{\tau}, \quad M(t, 0^-) = 0, \quad M(0, v) = \delta(v - v_0). \tag{39}$$

Ilievski and Hounslow (1995) provided the solutions of decay of total tracer mass and tracer-weighted mean particle volume  $\bar{v}_T$  for the size-independent kernel  $\beta(u, v) = \beta_0$ , the sum kernel  $\beta(u, v) = \beta_0 \times (u + v)$ , and the product kernel  $\beta(u, v) = \beta_0 \times u \times v$ . The mean volume  $\bar{v}_T$  is defined as

$$\bar{v}_T(t) = \frac{\int_0^\infty v M(t, v) dv}{\int_0^\infty M(t, v) dv}. \tag{40}$$

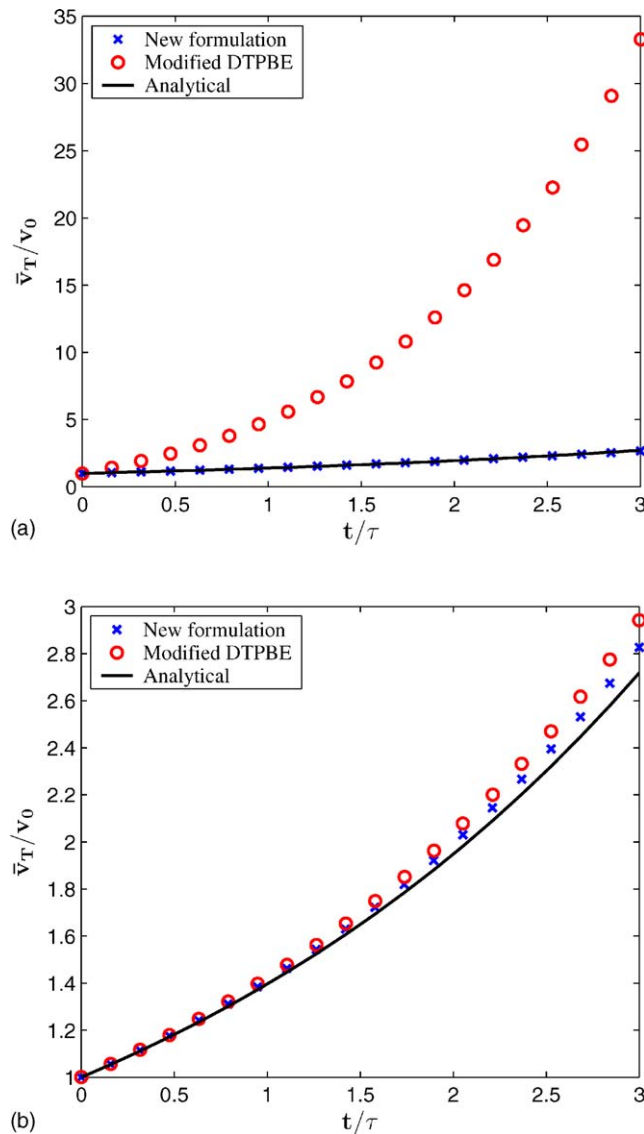


Fig. 10. Progress of tracer-weighted mean particle volume for a product aggregation kernel in Ilievski and Hounslow’s problem,  $I_{agg} = 1/9$ , (a)  $q = 1$  and (b)  $q = 3$ .

The analytical solution of  $\bar{v}_T$  for these kernels have been collected in Table 2. They mentioned that  $\bar{v}_T$  gives meaningful values up to one-third degree of aggregation for a sum kernel and is valid up to one-eighth degree of aggregation for a product kernel. The decay of total mass of tracer in each case takes the following form:

$$M_T = M_0 \exp(-t/\tau). \quad (41)$$

The numerical computations have been made with  $B_0 = \tau = v_0 = \beta_0 = 1$ . The degree of aggregation in case of the size-independent constant kernel is taken to be 1/3. Fig. 7 shows that both formulations predict exactly the same total tracer mass and are in excellent agreement with analytical results. The prediction of the total tracer mass is similar and is in excellent agreement with analytical results for all other kernels. In Fig. 8(a), the numerical and analytical temporal change of  $\bar{v}_T$  have been compared. The numerical solutions by the new technique are in very close agreement with analytical results while the modified DTPBE gives overprediction at large times. A similar comparison has been made in Fig. 8(b) for a fine grid  $v_{i+1} = 2^{1/q}v_i$ ,  $q = 3$ . We can conclude from the figure that both formulations predict almost the same results.

Figs. 9 and 10 compare the prediction of tracer-weighted mean particle volume for the sum and the product kernels respectively. Similar findings as before have been observed in this case. The numerical results by the new formulation are in good agreement with analytical results. The prediction is very poor by the modified DTPBE even at small times and a diverging behavior of solution can be observed at large times. The prediction by both formulations get close to each other for fine grids, shown in Figs. 9(b) and 10(b).

## 6. Conclusions

We developed a new discretization for the TPBE which can be applied to any type of grid. Moreover, we compared our new discretization with the modified DTPBE of Peglow et al. (2006) for several problems. It has been found in each case that the new discretization predicts better results than the modified DTPBE. It is more efficient on coarse grids. Furthermore, it has been shown that for a fine grid both formulations predict the same results. Additionally, a comparison of CPU time taken by both formulations concludes that the new technique takes less computational time.

## Acknowledgements

This work was supported by the Graduiertenkolleg-828, ‘Micro–Macro-Interactions in Structured Media and Particle Systems’, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. The authors gratefully thank for funding through this PhD program.

## Appendix A

All steps in the calculation of birth and death term follows Kumar et al. (2005).

### A.1. Birth term

The birth rate in the  $i$ th interval is given as

$$B_{i,T} = \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_0^v \beta(t, v - \epsilon, \epsilon) M(t, v - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon dv.$$

The parameter  $t$  is not important here, we omit it in our derivation. Assuming  $v_1 = 0$ , this term can be rewritten as follows

$$B_{i,T} = \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{j=1}^{i-1} \int_{v_j}^{v_{j+1}} \beta(v - \epsilon, \epsilon) M(v - \epsilon) n(\epsilon) d\epsilon dv + \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_{v_i}^v \beta(v - \epsilon, \epsilon) M(v - \epsilon) n(\epsilon) d\epsilon dv. \quad (A.1)$$

Substituting  $n(v) = \sum_{k=1}^I N_k \delta(v - x_k)$  and  $M(v) = \sum_{k=1}^I M_k \delta(v - x_k)$  in Eq. (A.1), we obtain

$$\begin{aligned} B_{i,T} &= \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{j=1}^{i-1} \int_{v_j}^{v_{j+1}} \beta(v - \epsilon, \epsilon) \sum_{k=1}^I [M_k \delta(v - \epsilon - x_k)] \sum_{k=1}^I [N_k \delta(\epsilon - x_k)] d\epsilon dv \\ &+ \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_{v_i}^v \beta(v - \epsilon, \epsilon) \sum_{k=1}^I [M_k \delta(v - \epsilon - x_k)] \sum_{k=1}^I [N_k \delta(\epsilon - x_k)] d\epsilon dv. \end{aligned} \quad (A.2)$$

Using the definition of Dirac-delta distribution in the first term and changing the order of integration in the second term, we get

$$\begin{aligned}
 B_{i,T} &= \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{j=1}^{i-1} \beta(v - x_j, x_j) \sum_{k=1}^I [M_k \delta(v - x_j - x_k)] N_j \, dv \\
 &+ \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_{\epsilon}^{v_{i+1}} \beta(v - \epsilon, \epsilon) \sum_{k=1}^I [M_k \delta(v - \epsilon - x_k)] \sum_{k=1}^I [N_k \delta(\epsilon - x_k)] \, dv \, d\epsilon.
 \end{aligned}
 \tag{A.3}$$

The foregoing equation can be further simplified to

$$B_{i,T} = \sum_{j=1}^{i-1} N_j \int_{v_i}^{v_{i+1}} \beta(v - x_j, x_j) \sum_{k=1}^I [M_k \delta(v - x_j - x_k)] \, dv + \int_{x_i}^{v_{i+1}} \beta(v - x_i, x_i) \sum_{k=1}^I [M_k \delta(v - x_i - x_k)] N_i \, dv.
 \tag{A.4}$$

Again, applying the definition of Dirac-delta in both the terms, we get

$$B_{i,T} = \sum_{j=1}^{i-1} N_j \sum_{v_i \leq (x_j + x_k) < v_{i+1}} \beta(x_k, x_j) M_k + \sum_{(x_i + x_k) < v_{i+1}} \beta(x_k, x_i) M_k N_i.
 \tag{A.5}$$

Since each term  $M_j N_k$  in Eq. (A.5) have a corresponding term  $M_k N_j$  except for  $j = k$ , Eq. (A.5) can be rewritten in the following way:

$$B_{i,T} = \sum_{v_i \leq (x_j + x_k) < v_{i+1}}^{j \geq k} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k} \right) \beta(x_j, x_k) (M_j N_k + M_k N_j).
 \tag{A.6}$$

### A.2. Death term

Analogous to Kumar et al. (2005):

$$D_{i,T} = \int_{v_i}^{v_{i+1}} M(v) \int_0^{\infty} \beta(v, \epsilon) N(\epsilon) \, d\epsilon \, dv.
 \tag{A.7}$$

Eq. (A.7), truncated up to  $v_{I+1}$ , can be rewritten as follows

$$D_{i,T} = \int_{v_i}^{v_{i+1}} M(v) \sum_{j=1}^I \int_{v_j}^{v_{j+1}} \beta(v, \epsilon) N(\epsilon) \, d\epsilon \, dv.
 \tag{A.8}$$

Again using the Dirac-delta distribution, we obtain

$$\begin{aligned}
 D_{i,T} &= \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{k=0}^I [M_k \delta(v - x_k)] \sum_{j=1}^I \int_{v_j}^{v_{j+1}} \beta(v, \epsilon) \sum_{k=0}^I [N_k \delta(\epsilon - x_k)] \, d\epsilon \, dv = \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{k=0}^I [M_k \delta(v - x_k)] \sum_{j=1}^I \beta(v, x_j) N_j \, dv \\
 &= \sum_{j=1}^I N_j \int_{v_i}^{v_{i+1}} \sum_{k=0}^I [M_k \delta(v - x_k)] \beta(v, x_j) \, dv = \sum_{j=1}^I \beta(x_i, x_j) N_j M_i.
 \end{aligned}
 \tag{A.9}$$

### References

Aldous, D. J. (1999). Deterministic and stochastic models for coalescence (aggregation and coagulation): A review of the mean-field theory for probabilists. *Bernoulli*, 5, 3–48.

Hounslow, M. J. (1990). A discretized population balance for continuous systems at steady state. *American Institute of Chemical Engineering*, 36, 106–116.

Hounslow, M. J., Pearson, J. M. K., & Instone, T. (2001). Tracer studies of high shear granulation. II. Population balance modelling. *American Institute of Chemical Engineering*, 47, 1984–1999.

Hounslow, M. J., Ryall, R. L., & Marshall, V. R. (1988). A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation. *American Institute of Chemical Engineering*, 38, 1821–1832.

Hulburt, H. M., & Katz, S. (1964). Some problems in particle technology. A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, 19, 555–578.

Ilievski, D., & Hounslow, M. J. (1995). Agglomeration during precipitations. II. Mechanism deduction from tracer data. *American Institute of Chemical Engineering*, 41, 525–535.

Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., & Mörl, L. (2005). Improved accuracy and convergence of discretized population balance for aggregation: The cell average technique. *Chemical Engineering Science*, 61, 3327–3342.



- Litster, J. D., Smit, D. J., & Hounslow, M. J. (1995). Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. *American Institute of Chemical Engineering*, 41, 591–603.
- Pearson, J. M. K., Hounslow, M. J., & Instone, T. (2001). Tracer studies of high shear granulation. I. Experimental results. *American Institute of Chemical Engineering*, 47, 1978–1983.
- Peglow, M., Kumar, J., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L., Hounslow, M. J. (2006). Improved discretized tracer mass distribution of Hounslow et al. *American Institute of Chemical Engineers*, 52, 1326–1332.
- Wynn Ed, J. W. (1996). Improved accuracy and convergence of discretized population balance of Lister et al. *American Institute of Chemical Engineering*, 22, 2084–2086.

# NUMERICAL SOLUTIONS OF A TWO-DIMENSIONAL POPULATION BALANCE EQUATION FOR AGGREGATION

Jitendra Kumar<sup>a,c</sup>, Mirko Peglow<sup>b</sup>, Gerald Warnecke<sup>a</sup>, Stefan Heinrich<sup>c</sup>, Evangelos Tsotsas<sup>b</sup>  
and Lothar Mörl<sup>c</sup>

a-Institute for Analysis and Numerics,

b-Institute for Process Engineering,

c-Institute of Process Equipment and Environmental Technology,

Otto-von-Guericke University, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

## ABSTRACT

A new discretization for a two dimensional aggregation population balance equation is developed. The discretization is an extension of the cell average technique proposed by the authors (J. Kumar et al. 2006, Chem. Eng. Sci. **61**, 3327–3342) for one dimensional aggregation problems. The scheme is based on an exact prediction of certain moments of the population. The formulation is quite simple to implement, computationally less expensive than previous approaches and highly accurate. Numerical diffusion is a common problem with many numerical methods while applied on coarse grids. The presented technique nearly eliminates numerical diffusion and predicts three moments of the population at high accuracy. This is achieved by taking the average of all newborn particles in a cell and then assigning them to neighboring cells according to the cell average and the distance to neighboring nodes. The technique may be implemented on any type of grid. The accuracy of the scheme has been analyzed by comparing analytical and numerical solutions of a test problem. The numerical results are in excellent agreement with the analytical results and show the ability to predict higher moments very precisely. Additionally, an extension of the proposed technique to higher dimensional problems has been discussed.

KEYWORDS: Population Balance, Discretization, Aggregation, Particle.

## I. INTRODUCTION

There are several particle properties which influence the particle density distribution in many aggregation processes. Therefore, a one-dimensional population balance equation (PBE) where the most appropriate particle property, namely particle size, is assumed to be the only particle property is not adequate to simulate such processes. The two dimensional PBE for aggregation which is an extension of the one dimensional PBE is given as [1]

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^c \beta(t, v - \varepsilon, \varepsilon, c - \gamma, \gamma) f(t, v - \varepsilon, c - \gamma) f(t, \varepsilon, \gamma) d\gamma d\varepsilon - \int_0^v \int_0^c \beta(t, v, \varepsilon, c, \gamma) f(t, v, c) f(t, \varepsilon, \gamma) d\gamma d\varepsilon, \quad (1)$$

where  $v$  and  $c$  are the two extensive properties of the particle and  $\beta$  is an aggregation kernel. The first term is corresponding to the birth of particles  $(v, c)$  due to aggregation of smaller particles. The last term describes the death of particles  $(v, c)$  due to collision and adhesion to particles.

Numerical solution of the above PBE is difficult due to the double integral and the non-linear behavior of the equation. Several numerical techniques can be found in the literature [2], [3], [4] and [5] but all of them either have problems regarding the preservation of properties of the distribution or they are computationally very expensive. In order to overcome this problem, Hounslow et al. [6] reduced this model into a system of two one dimensional equations. The reduced model is, of course, computationally less expensive but it is not possible to capture the complete two dimensional behavior of the population with the model. In the reduced model, it has been assumed that particles of the same size contain the same amount of the second property. Therefore the objective of this work is to calculate the complete two dimensional distribution of the population at relatively low computational cost.

We present a new numerical technique to solve the two dimensional PBE (1). The numerical technique is an extension of *the cell average technique* which was proposed by J. Kumar et al. [7] for solving the one dimensional PBE for aggregation. This is based on taking averages of all newborn particles in cells. The entire property domain is first divided into small cells. The division may be inhomogeneous, for example geometric or any other appropriate choice. Each cell will have its representative where all the particles of this cell are assumed to be concentrated. The center of each cell is the simplest choice for representatives. The solution strategy follows two steps: one to calculate averages of the properties of the newborn particles in a cell and the other to assign them to the neighboring 4 nodes such that some properties of the distribution are exactly preserved.

## II. MATHEMATICAL FORMULATION

The new formulation is based on the cell average technique by J. Kumar et al. [7]. The entire properties domain is divided into small cells  $C_{ij}$ . A typical domain discretization has been shown in Figure 1. The particles within a cell are assumed to be concentrated at a representative node  $p_{i,j}$  of the cell  $C_{ij}$ . The idea is to take the average of all newborn particles within the cell and then assign them to the neighboring nodes such that pre-chosen properties are exactly preserved.

Let us define the discrete number density,  $N_{ij}$ , i.e. the total number of particles in a cell by integrating number density over both the properties as

$$N_{ij} = \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_{c_j}^{c_{j+1}} f(t, v, c) dv dc. \quad (2)$$

Integrating equation (1) with respect to  $v$  and  $c$  we obtain

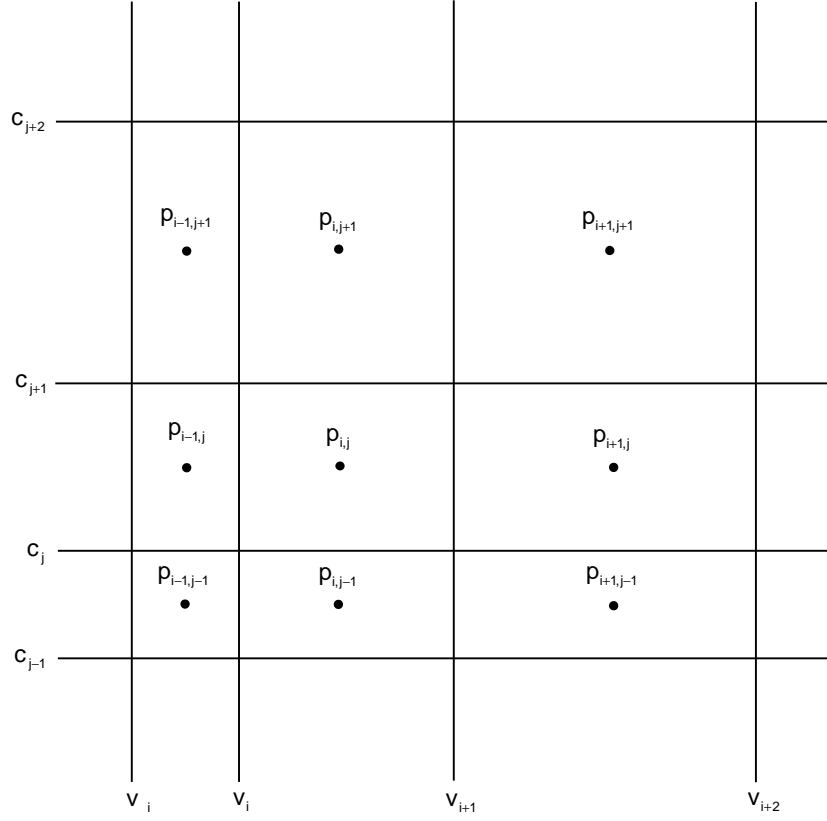


Fig. 1: Domain discretization

$$\begin{aligned} \frac{dN_{ij}}{dt} = & \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_{c_j}^{c_{j+1}} \int_0^v \beta(t, v - \varepsilon, c - \gamma, \varepsilon, \gamma) f(t, v - \varepsilon, c - \gamma) f(t, \varepsilon, \gamma) d\gamma d\varepsilon dc dv \\ & - \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_{c_j}^{c_{j+1}} \int_0^\infty \beta(t, v, c, \varepsilon, \gamma) f(t, v, c) f(t, \varepsilon, \gamma) d\gamma d\varepsilon dc dv, \end{aligned} \quad (3)$$

Since the particles within a cell  $C_{ij}$  are assumed to be concentrated at the representative node  $p_{i,j}(x_i, y_j)$ , the number density can be expressed using Dirac point masses as

$$f(t, v, c) = \sum_{i=1}^{I_v} \sum_{j=1}^{I_c} N_{ij} \delta(v - x_i) \delta(c - y_j). \quad (4)$$

Here  $I_v$  and  $I_c$  are the total number of cells in the  $v$  and  $c$  property directions respectively. Putting the value of  $f$  from equation (4) into equation (3), we get

$$\frac{dN_{ij}}{dt} = \sum_{\substack{k,l \\ v_i \leq (x_k + x_l) < v_{i+1} \\ c_j \leq (y_m + y_n) < c_{j+1}}} \sum_{\substack{m \geq n \\ m,n}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{kl} \delta_{mn} \right) \beta_{km,ln} N_{km} N_{ln} - \sum_{k=1}^{I_v} \sum_{l=1}^{I_c} \beta_{ij,kl} N_{ij} N_{kl}, \quad (5)$$

The equation (5) is the discrete analogue of the continuous equation (1) and predicts excellent results in the case of a linear grid in both directions. Due to the high computational costs of linear grids, other inhomogeneous such as geometric grids are preferred. Inhomogeneity in the grids causes inconsistency of moments in this formulation. In order to resolve this problem, the birth term has to be modified so that the formulation becomes consistent with certain moments. This issue has been detailed in [7] and [8] for one dimensional problems.

We denote the birth rate of particles, the first term on the right hand side of equation (5), by  $B_{i,j}$ . Thus,  $B_{i,j}$  is the rate of addition of particles to cell  $C_{ij}$  by coagulation of smaller

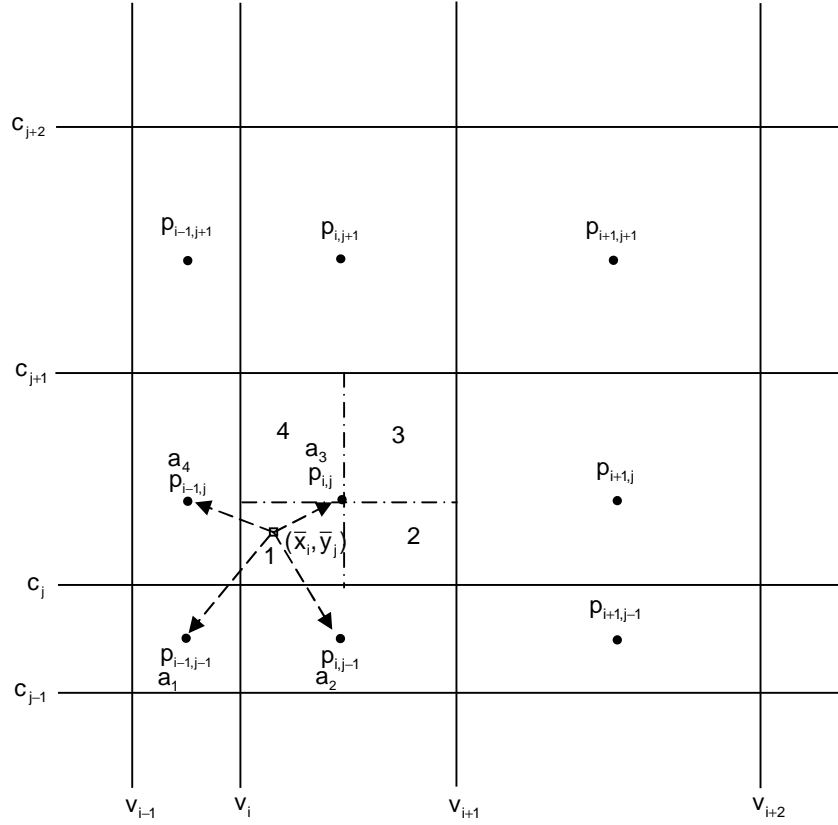


Fig. 2: Distribution of particles to neighboring cells

particles. The net flux of one property  $M_{x,i}$  into cell  $i$  as a result of these coagulations is therefore given by

$$M_{x,i} = \sum_{\substack{k \geq l \\ v_i \leq (x_k + x_l) < v_{i+1}}} \sum_{\substack{m \geq n \\ c_j \leq (y_m + y_n) < c_{j+1}}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{kl} \delta_{mn} \right) \beta_{km,ln} N_{km} N_{ln} (x_k + x_l). \quad (6)$$

Similarly, the net flux of second property  $M_{y,j}$  can be computed as

$$M_{y,j} = \sum_{\substack{k \geq l \\ v_i \leq (x_k + x_l) < v_{i+1}}} \sum_{\substack{m \geq n \\ c_j \leq (y_m + y_n) < c_{j+1}}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{kl} \delta_{mn} \right) \beta_{km,ln} N_{km} N_{ln} (y_m + y_n). \quad (7)$$

Consequently, the average property values of all newborn particles in the  $i$ th cell,  $\bar{x}_i$  and  $\bar{y}_j$ , can be evaluated as

$$\bar{x}_i = \frac{M_{x,i}}{B_{i,j}}, \quad (8)$$

$$\bar{y}_j = \frac{M_{y,j}}{B_{i,j}}. \quad (9)$$

If these average values  $\bar{x}_i$  and  $\bar{y}_j$  are different from  $x_i$  and  $y_j$ , particles have to be assigned to the neighboring nodes. Note that in case of linear grids in both directions  $\bar{x}_i$  and  $\bar{y}_j$  are always equal to  $x_i$  and  $y_j$ . Therefore in that case all particles will be assigned to the same cell they belong to without any assignment to neighboring nodes. The choice of neighboring nodes depends on the position of  $(\bar{x}_i, \bar{y}_j)$  in the cell  $C_{ij}$ . These are 4 different sets of nodes for the assignment of particles corresponding to 4 different sub-cells shown in Figure 2. For example, if  $(\bar{x}_i, \bar{y}_j)$  lies in sub-cell 1 then choice of nodes for particles assignment will be

$P_{i-1,j-1}, P_{i,j-1}, P_{i,j}$  and  $p_{i-1,j}$ , see Figure 2. Similarly other nodes depending upon the position of  $(\bar{x}_i, \bar{y}_j)$  in sub-cell 2, 3 or 4 can be chosen analogously. Let us consider the case where  $a_1, a_2, a_3$ , and  $a_4$  are the fractions assigned to the neighboring representatives  $P_{i-1,j-1}, P_{i,j-1}, P_{i,j}$  and  $p_{i-1,j}$  respectively. For the consistency of zeroth and first (with respect to each component) moments these fractions must satisfy the following relations

$$\begin{aligned} a_1 + a_2 + a_3 + a_4 &= 1, \\ a_1 x_{i-1} + a_2 x_i &= (a_1 + a_2) \bar{x}_i, \\ a_3 x_i + a_4 x_{i-1} &= (a_3 + a_4) \bar{x}_i, \\ a_1 y_{j-1} + a_4 y_j &= (a_1 + a_4) \bar{y}_j, \\ a_2 y_{j-1} + a_3 y_j &= (a_2 + a_3) \bar{y}_j. \end{aligned} \quad (10)$$

The above system of equations has a unique solution. The last four equations are dependent equations. This system of equations can be easily solved, it gives

$$a_1 = \frac{(x_i - \bar{x}_i)(y_j - \bar{y}_j)}{(x_i - x_{i-1})(y_j - y_{j-1})}, \quad (11)$$

$$a_2 = \frac{(\bar{x}_i - x_{i-1})(y_j - \bar{y}_j)}{(x_i - x_{i-1})(y_j - y_{j-1})}, \quad (12)$$

$$a_3 = \frac{(\bar{x}_i - x_{i-1})(\bar{y}_j - y_{j-1})}{(x_i - x_{i-1})(y_j - y_{j-1})}, \quad (13)$$

$$a_4 = \frac{(x_i - \bar{x}_i)(\bar{y}_j - y_{j-1})}{(x_i - x_{i-1})(y_j - y_{j-1})}. \quad (14)$$

Furthermore, we can also show that the above assignment of particles is also consistent with the first moment  $\mu_{11}$  with respect to each component. Thus, we can easily prove the following equality

$$a_1 x_{i-1} y_{j-1} + a_2 x_i y_{j-1} + a_3 x_i y_j + a_4 x_{i-1} y_j = \bar{x}_i \bar{y}_j. \quad (15)$$

It should be noted that the particles assignment process is consistent with  $\mu_{11}$  moment but we have lost it during averaging process. It is evident from the following relation

$$\sum_{\substack{k \geq l \\ v_i \leq (x_k + x_l) < v_{i+1}}} \sum_{\substack{m \geq n \\ c_j \leq (y_m + y_n) < c_{j+1}}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{kl} \delta_{mn} \right) \beta_{km,ln} N_{km} N_{ln} (x_k + x_l)(y_m + y_n) \neq B_{i,j} \bar{x}_i \bar{y}_j. \quad (16)$$

Now the aim is to collect all contributions coming from neighboring cells and the cell  $C_{ij}$  itself. There are 8 neighboring cells which may give rise to birth in cell  $C_{ij}$ . If the cell average of a neighboring cell lies in a region shown in Figure 3, a birth fraction from that cell will be added in  $C_{ij}$ . It is convenient to express the birth fraction in terms of a function  $\lambda$  which is defined as

$$\lambda_{i,j}^{\pm,\pm}(x, y) = \frac{(x - x_{i\pm 1})(y - y_{j\pm 1})}{(x_i - x_{i\pm 1})(y_j - y_{j\pm 1})}, \quad (17)$$

Now  $a_1, a_2, a_3$ , and  $a_4$  can be rewritten using  $\lambda$ 's according to equation (17) as

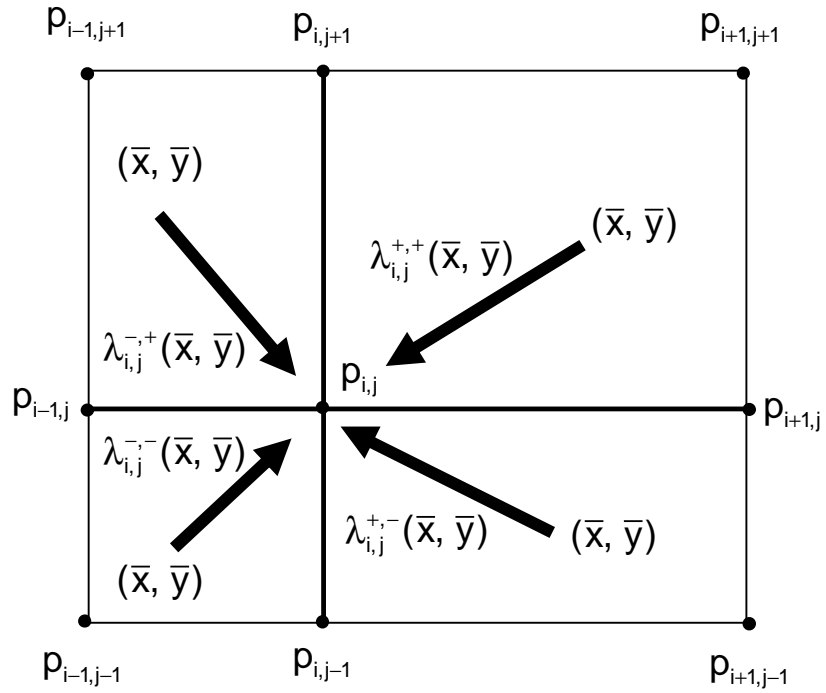


Fig. 3: Complete contribution domain to cell (i, j) from neighboring cells

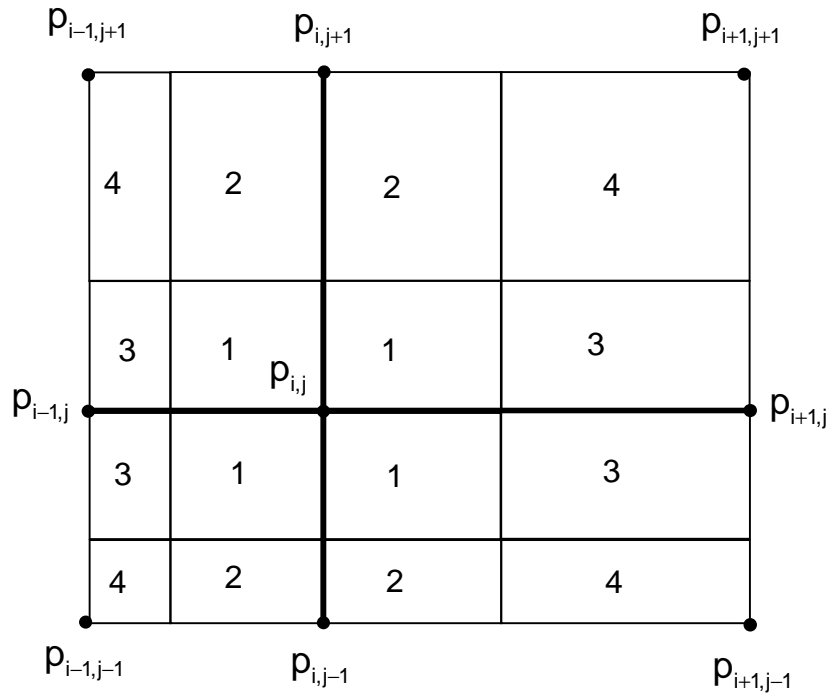


Fig. 4: Part of cells involved giving contribution to cell (i, j)

$$\begin{aligned}
a_1 &= \lambda_{i-1,j-1}^{+,+}(\bar{x}_i, \bar{y}_j), \\
a_2 &= \lambda_{i,j-1}^{-,+}(\bar{x}_i, \bar{y}_j), \\
a_3 &= \lambda_{i,j}^{-,-}(\bar{x}_i, \bar{y}_j), \\
a_4 &= \lambda_{i-1,j}^{+,-}(\bar{x}_i, \bar{y}_j).
\end{aligned} \tag{18}$$

Collecting all birth contributions to  $i$ th cell from neighboring cells, the final modified formulation is given as

$$\begin{aligned}
\frac{dN_{ij}}{dt} &= \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i-p,j-q} \lambda_{i,j}^{-,-}(\bar{x}_{i-p}, \bar{y}_{j-q}) H\left[(-1)^p (x_{i-p} - \bar{x}_{i-p})\right] H\left[(-1)^q (y_{j-q} - \bar{y}_{j-q})\right] \\
&+ \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i-p,j+q} \lambda_{i,j}^{-,+}(\bar{x}_{i-p}, \bar{y}_{j+q}) H\left[(-1)^p (x_{i-p} - \bar{x}_{i-p})\right] H\left[(-1)^{q+1} (y_{j+q} - \bar{y}_{j+q})\right] \\
&+ \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i+p,j+q} \lambda_{i,j}^{+,+}(\bar{x}_{i+p}, \bar{y}_{j+q}) H\left[(-1)^{p+1} (x_{i+p} - \bar{x}_{i+p})\right] H\left[(-1)^{q+1} (y_{j+q} - \bar{y}_{j+q})\right] \\
&+ \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i+p,j-q} \lambda_{i,j}^{+,-}(\bar{x}_{i+p}, \bar{y}_{j-q}) H\left[(-1)^{p+1} (x_{i+p} - \bar{x}_{i+p})\right] H\left[(-1)^q (y_{j-q} - \bar{y}_{j-q})\right] \\
&- \sum_{p=1}^{I_v} \sum_{q=1}^{I_c} \beta_{ij,pq} N_{ij} N_{pq},
\end{aligned} \tag{19}$$

where  $H$  the Heaviside function is defined by

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 1/2, & x = 0 \\ 0, & x \leq 0. \end{cases} \tag{20}$$

Figures 3 and 4 explain the total contribution of birth in the above formulation. Four major terms (double sum in each) in the birth are corresponding to the four different domains in Figure 3. Each major term has a contribution from four cells shown in Figure 4, i.e. each major term has four terms again. There are a total 16 terms and many of them may be zero at a particular time depending upon the average values in each cell.

It is also of interest to mention the formulation proposed by J. Kumar et al. [7] for the one dimensional case and observe the similarity between them

$$\begin{aligned}
\frac{dN_i}{dt} &= \sum_{p=0}^1 B_{i-p} \lambda_i^{-}(\bar{x}_{i-p}) H\left[(-1)^p (x_{i-p} - \bar{x}_{i-p})\right] + \sum_{p=0}^1 B_{i+p} \lambda_i^{+}(\bar{x}_{i+p}) H\left[(-1)^{p+1} (x_{i+p} - \bar{x}_{i+p})\right] \\
&- \sum_{q=1}^I \beta_{iq} N_i N_q.
\end{aligned} \tag{21}$$

Here the parameter  $\lambda$  is given as

$$\lambda_i^{\pm}(x) = \frac{(x - x_{i\pm 1})}{(x_i - x_{i\pm 1})}. \tag{22}$$

Clearly the two dimensional formulation is a direct extension of the one dimensional case. We have written the formulation (19) in such a way that it could be easily extended to higher dimensional (more than two) problems. For example in three dimensional case each birth term will be extended corresponding to the third  $z$  variable and the total major birth term (triple sum in each) will be 8 in that case. Nevertheless the formulation will become computationally very expensive and therefore some other dimensionality reduction methods or Monte Carlo methods would be preferred for higher dimensional cases.



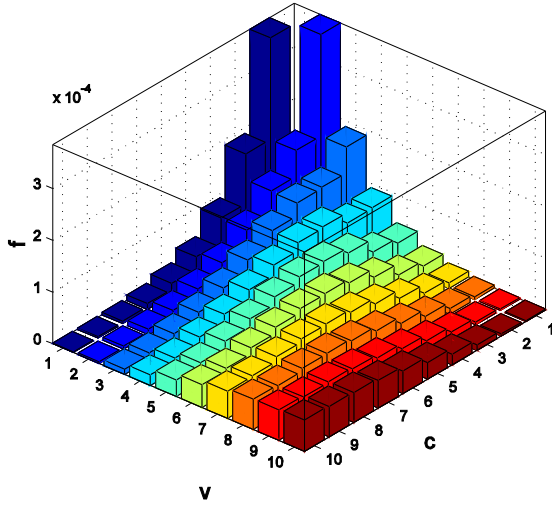


Fig. 5: Evolution of particle size distribution

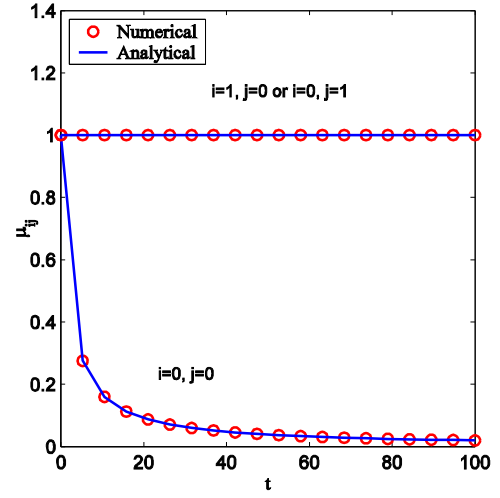


Fig. 6: Temporal change of total number and mass

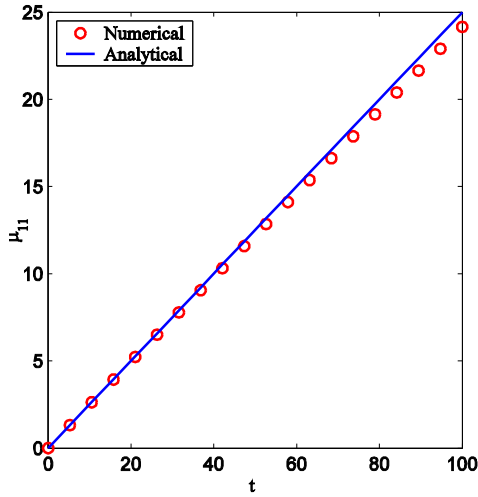


Fig. 7: Temporal change of moments

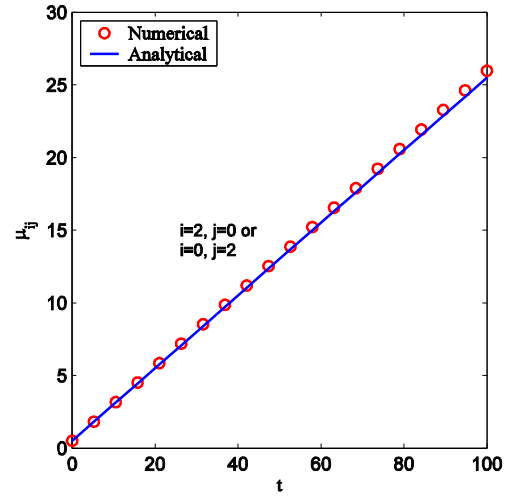


Fig. 8: Temporal change of moments

### III. RESULTS AND DISCUSSION

In this section we test the proposed numerical formulation for the problems where analytical results are available. Analytical solutions for some simple cases can be found in [1], [5] and [9]. We consider an initial condition with two types of mono-disperse particles. Two types of aggregation kernels, the constant kernel  $\beta(t, v, \varepsilon, c, \gamma) = \beta_0$  and the sum kernel  $\beta(t, v, \varepsilon, c, \gamma) = \beta_0(v + \varepsilon + c + \gamma)$  have been considered. Since the numerical results for these two kernels show a similar behavior we present them here only for the constant kernel.

Two different types of mono-disperse particles with the same initial concentration have been considered as an initial condition. The aggregation kernel is taken to be constant. The computation has been made to a high degree of aggregation 0.98. The number of grid points in each property direction has been taken to be 20. A low order MATLAB ode23 solver is used for integration. The numerical result for the complete number size distribution is shown in Figure 5. Numerical results are symmetrical since we have taken the same initial

concentration of both different types of particles. The prediction of different moments has been plotted in Figures 6, 7 and 8. Clearly a good agreement between the analytical and numerical results has been observed. As we know that the formulation is consistent only with the two moments,  $\mu_{00}$  and  $\mu_{10}$  or  $\mu_{01}$ , we expect the correct prediction of those moments in the numerical results. The prediction of  $\mu_{00}$  and  $\mu_{10}$  or  $\mu_{01}$ , see Figure 6, is excellent while a slight under prediction has been observed in  $\mu_{11}$  shown in Figure 7. This is due to the fact that we loose  $\mu_{11}$  during averaging. Figure 5, the temporal change of second moment clearly reflects the ability of the scheme to predict higher moments with good accuracy.

As mentioned earlier that a low order integrator, explicit Runge-Kutta (2,3) has been used for integration. It had to be taken since higher order methods, like explicit Runge-Kutta (4,5), produce negative values. A more sophisticated higher order method which preserves positivity must be used.

#### IV. CONCLUSIONS

We presented a new numerical scheme for the two dimensional aggregation population balance equation. The scheme is based on the exact prediction of some selected moments. We have considered the exact prediction of the total number and total mass of each component of the population. This is done by collecting all of the particles in a cell and then distributing them to neighboring cells so that the scheme is consistent with the total number and mass. The accuracy of numerical results has been shown by comparing the particle size distribution and its moments for a test problem. The numerical results show that the scheme has potential to predict particle size distribution as well as higher moments with great accuracy.

#### V. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Graduiertenkolleg-828, 'Micro-Macro-Interactions in Structured Media and Particle Systems', Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. The authors gratefully thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for funding through this PhD program.

#### VI. NOMENCLATURE

$a_1, a_2, a_3, a_4$	particle fractions
$c, v$	internal coordinates
$f$	two dimensional number density
$I$	total number of cells in one dimensional problem
$I_x$	number of cells along x-coordinate
$H$	Heaviside function
$N_{ij}$	number of particles in a cell (i, j)
$M_{x,i}$	mass birth of newborn x-component particles in a cell (i, j)
$p$	representative node of a cell
$t$	time
$x_i$	representative of x-component of a cell (i, j)

$\bar{x}_i$  mean volume of x-component in a cell (i, j)

#### *Greek Symbols*

$\beta$  agglomeration rate

$\lambda$  a function defined by equation (17)

$\mu_{ij}$  moment of particle size distribution

#### *Subscripts*

i, j represent a cell

#### *Acronyms*

PBE population balance equation

## **VII. REFERENCES**

- [1] A.A. Lushnikov, Evolution of coagulating systems. III. Coagulating mixtures, *J. Colloid Interface Sci.* **54** (1976) 94-101.
- [2] C.D. Immanuel and F.J. Doyle, Solution technique for a multi-dimensional population balance model describing granulation processes, *Powder Technol.* **156** (2005) 213-225.
- [3] Y. Xiong and S.E. Pratsinis, Formation of agglomerate particles by coagulation and sintering – Part I. A two-dimensional solution of the population balance equation, *J. Aerosol Sci.* **24** (1993) 282-300.
- [4] T. Trautmann and C. Wanner, A fast and efficient modified sectional method for simulating multicomponent collisional kinetics, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 1631-1640.
- [5] I.J. Laurenzi, J.D. Bartels and S.L. Diamond, A general algorithm for exact simulation of multicomponent aggregation processes, *J. Comput. Phy.* **177** (2002) 418-449.
- [6] M.J. Hounslow, J.M.K. Pearson, T. Instone, Tracer studies of high shear granulation: II. Population balance modelling, *AIChE J.* **47** (2001) 1984-1999.
- [7] J. Kumar, M. Peglow, G. Warnecke, S. Heinrich, L. Mörl, Improved accuracy and convergence of discretized population balance for aggregation: The cell average technique, *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 3327–3342.
- [8] S. Kumar, D. Ramkrishna, On the solution of population balance equation by discretization-I. A fixed pivot technique, *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996) 1311-1332.
- [9] F. Gelbard, J.H. Seinfeld, Coagulation and growth of a multidimensional aerosol, *J. Colloid. Interface Sci.* **63** (1978) 472-479.

Modern Drying Technology - Volume 1  
Chapter 6: Numerical Methods on Population Balances

Mirko Peglow, Jitendra Kumar, Gerald Warnecke, Stefan Heinrich,  
Evangelos Tsotsas, Mike Hounslow, Gavin Reynolds

# Contents

<b>6</b>	<b>Numerical Methods on Population Balances</b>	<b>5</b>
6.1	Introduction . . . . .	5
6.2	Pure Breakage . . . . .	10
6.2.1	Population Balance Equation . . . . .	10
6.2.2	Numerical Methods . . . . .	10
6.3	Pure Aggregation . . . . .	22
6.3.1	Population Balance Equation . . . . .	22
6.3.2	Numerical Methods . . . . .	22
6.4	Pure Growth . . . . .	29
6.4.1	Population Balance Equation . . . . .	29
6.4.2	Numerical Methods . . . . .	29
6.5	Combined Aggregation and Breakage . . . . .	34
6.6	Combined Aggregation and Nucleation . . . . .	39
6.7	Combined Growth and Aggregation . . . . .	41
6.8	Combined Growth and Nucleation . . . . .	41
6.9	Multi-Dimensional Population Balances . . . . .	43
6.9.1	Reduced Model . . . . .	44
6.9.2	Complete Model . . . . .	47

## List of Symbols

### Latin Symbol

$a_1, a_2, a_3, a_4$	Fraction of particles	—
$b$	Breakage function	$m^{-3}$
$B$	Birth rate	$m^{-6} \cdot s^{-1}$
$D$	Death rate	$m^{-6} \cdot s^{-1}$
$f$	Multi-dimensional number density function	$m^{-3} \cdot \left( \prod_j [i_j] \right)^{-1}$
$F$	Mass flux	$s^{-1}$
$g$	Volume density function	—
$G_j$	Growth rate along internal coordinate $j$	$[i_j]/s$
$h$	Enthalpy	$J$
$H$	Heaviside function	—
$I$	Total number of cells	—
$I_{agg}$	Degree of aggregation	—
$l$	Mass of liquid	$kg$
$n$	Number density function	$m^{-6}$
$N$	Number	$m^{-3}$
$q$	Discretization parameter	—
$r$	Ratio $x_{i+1}/x_i$	—
$S$	Selection function	$s^{-1}$
$t$	Time	$s$
$u, v, x$	Volume of particles	$m^3$
$V$	Rate of change of volume	$s^{-1}$
$\mathbf{V}$	Velocity	$([i]/s, [e]/s)$
$\mathbf{x}$	Phase space	$([i], [e])$
$\mathbf{x}_e$	Vector of external coordinates	$[e]$
$\mathbf{x}_e^j$	Component $j$ of external coordinates	$[e_j]$
$\mathbf{x}_i$	Vector of internal coordinates	$[i]$
$\mathbf{x}_i^j$	Component $j$ of internal coordinates	$[i_j]$

### Greek Symbols

$\alpha$	Integer	—
$\beta$	Aggregation kernel	$m^3 s^{-1}$
$\delta(x)$	Dirac-delta distribution	—
$\delta_i$	A function defined by the equation (6.8.3)	—
$\delta_{ij}$	Kronecker delta	—
$\eta$	Particle distribution function	—

$\theta$	A function defined by the equation (6.4.7)	—
$\mu_r$	The $r$ th moment	$m^{3r} \cdot m^{-3}$
$\tau$	Age of particles	$s$
$\phi$	Limiter function	—

## Subscripts

agg	Aggregation
break	Breakage
$i, j$	Index
in	Inlet
nuc	Nucleation
out	Outlet
$T$	Tracer

## Superscripts

—	Mean or average values
$\hat{\phantom{x}}$	Numerical approximations
ana	Analytical
num	Numerical

## Acronyms

CA	Cell Average
DTPBE	Discretized Tracer Population Balance Equation
EOC	Experimental Order of Convergence
FP	Fixed Pivot
MOL	Method of Line
ODE	Ordinary Differential Equation
PBE	Population Balance Equation
PSD	Particle Size Distribution

# Chapter 6

## Numerical Methods on Population Balances

### 6.1 Introduction

Most commercial processes in drying technology are concerned with discrete or particulate materials. In these processes individual particles will vary in properties and, as a consequence, also vary in drying behavior. The most obvious example is that the particles may vary in size and, as a consequence, dry at different rates. The purpose of this chapter is to explain how problems of this type can be posed and solved. The first task is to identify a method of representation for processes where discrete particles are present and each particle can have a variety of properties. The method we adopt is to describe the distribution of particle properties by a population density function. So if particle size,  $x$ , is the distributed property, then the distribution of particle sizes would be given by  $n(t, x)$ , where the number of particles per unit volume (or some other basis) with sizes in the range  $(x, x + dx)$  is  $n(t, x)dx$ . It follows that the total number of particles smaller than some size  $x$  is

$$N(t, x) = \int_0^x n(t, \epsilon) d\epsilon. \quad (6.1.1)$$

As Hulburt and Katz [1] have shown, this method may readily be extended to situations where the particles have multiple properties - termed by them multiple internal coordinates. So, for example, each particle might be characterized by its size and its moisture content. The choice of how many internal coordinates might be considered is essentially a practical one. If a system can be described by one coordinate only, then there is no need to add further coordinates. If, however, the drying behavior is a complex function of material properties and particles states, then a longer list of coordinates might be desirable. In this case practical computational limits usually mean that two or at most three coordinates are considered.

It is also possible that the distribution of properties will vary in space. In this way the population density will be a function of spatial - or in Hulburt and Katz's language



external - coordinates. If these are given by a vector  $\mathbf{x}_e$ , and the internal coordinates by a vector  $\mathbf{x}_i$ , the total coordinate space is given by  $\mathbf{x} = (\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_e)$ .

The next step is to recognise that it is possible to write a conservation statement - or Population Balance Equation (PBE) - that describes how the number density varies with time and in space. Various derivations of such an equation can be found, most famously by Hulburt and Katz [1], Randolph and Larson [2] and Ramkrishna [3]. In essence, for a small volume in the space of internal and external coordinates the rate of change of the number density must match the divergence in the flux of particles and source and sink terms (called birth and death terms,  $B$  and  $D$ ). The flux is, of course, the local product of velocity

$$\mathbf{V} = \frac{d\mathbf{x}}{dt} \quad (6.1.2)$$

and number density. The velocity components related to the external coordinates give the conventional speeds, while those related to the internal coordinates describe, for example, the rate of change of size, or moisture content. The population balance equation is then

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}n) = B(t, \mathbf{x}) - D(t, \mathbf{x}). \quad (6.1.3)$$

In order to use the PBE it is necessary that the velocities are known as functions of position in space and that rate laws can be found for the birth and death terms. Finally, numerical techniques are required for their solution.

In order to illustrate the significance of population balances in drying, two applications are considered, namely drying of particles in a continuous fluidized bed and simultaneous particle size enlargement and drying.

*Application 1:* The first example is a continuous fluidized bed dryer. The wet solid material can be conveyed into the dryer by adequate equipment such as a star feeder. At the same time the dried product is discharged so that the total mass of solid in the apparatus remains constant (Figure 6.1). A traditional approach for modeling of this process considers the dispersed solids as a phase with average properties like particle size, moisture content and enthalpy. Such a model will always predict a uniform moisture content for the solids in the dryer. However, Kettner et. al [4] demonstrated that uniform properties do not occur in practice. They have measured the moisture content of single particles in a lab scale dryer using a combination of NMR and coulometric techniques. Some typical results of these measurements are presented in Figure 6.2. It can be seen, that the moisture of dried solids is not uniform, but widely distributed. Kettner et. al [4] claim that different residence times, or in other words the age of the particles, cause such broad distributions. One might also argue that spatial distributions may have an impact, which is certainly the case for large scale fluidized bed dryers with horizontal product transport. This does not apply to lab scale equipment. By tracer experiments Burgschweiger and Tsotsas [5] proved that such small fluidized bed dryers can be treated as a well mixed system where spatial distributions of the solid phase can be neglected. Thus, we concentrate on the residence time or, respectively, the age of particles as the only additional particle property.

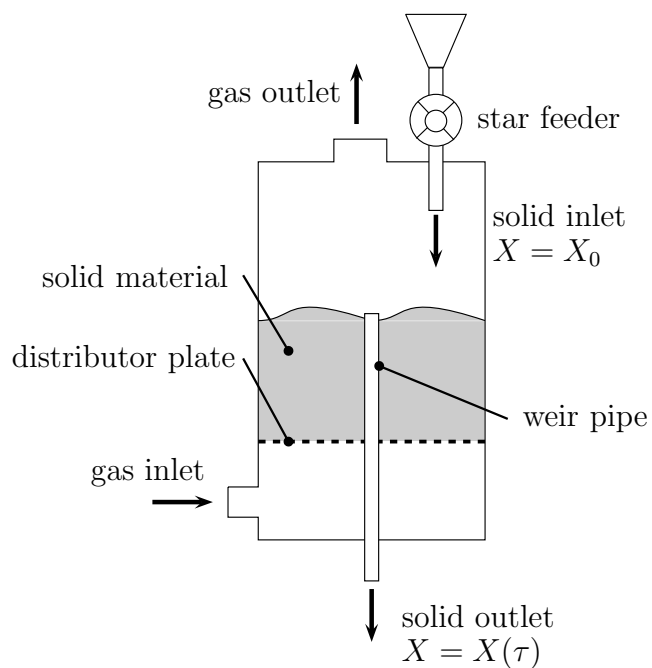


Figure 6.1: Scheme of a continuous fluidized bed dryer.

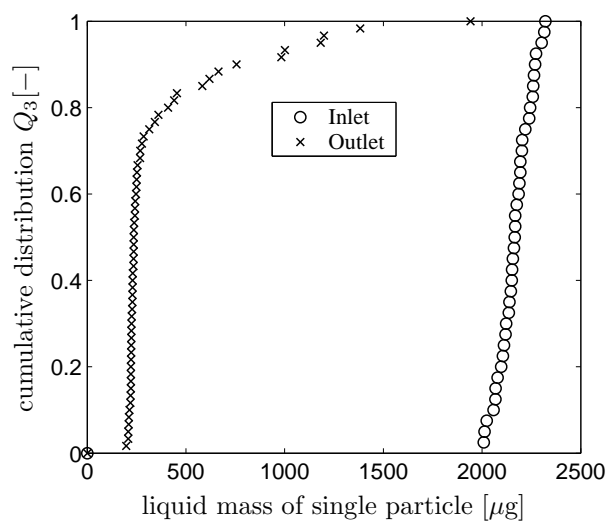


Figure 6.2: Measured moisture distribution of single particles at the solid inlet and outlet of a continuous fluidized bed dryer.

As soon as the age is introduced as a new property of solids, the moisture and enthalpy need to be considered as distributed properties, because they depend directly on the age of particles. Thus, a number of internal coordinates have been identified which are required to be incorporated in a more precise drying model. They are the moisture of solids  $l$ , the enthalpy  $h$  and the age of particles  $\tau$ .

The population balance approach allows now to combine the distributed properties of the solid phase in one equation. For a well mixed system the temporal change of number density distribution of the solid phase can be derived to

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial G_\tau \cdot f(\tau, l, h)}{\partial \tau} + \frac{\partial G_l \cdot f(\tau, l, h)}{\partial l} + \frac{\partial G_h \cdot f(\tau, l, h)}{\partial h} = \dot{f}_{in} - \dot{f}_{out}. \quad (6.1.4)$$

In this equation the parameter  $f$  indicates the number density distribution of particles. The second term on the left hand side represents the aging of particles with  $G_\tau = 1$ , the third term symbolizes the drying, where the variable  $G_l$  indicates the drying rate of particles in  $kg/s$ . The fourth expression corresponds to the change of enthalpy due to heat and mass transfer, whereby  $G_h$  denotes the rate of change of enthalpy. The two variables on the right hand side are a source and a sink for particles being conveyed and discharged, respectively. Burgschweiger and Tsotsas [5] have shown that an extended model based on population balances predicts the performance of a fluid bed dryer more precisely than traditional models.

*Application 2:* The second example concerns the process of particle formulation in fluidized beds. Generally there are three main mechanisms, growth, agglomeration and breakage, that influence the size of particles. For simplicity only agglomeration will be considered in this example. The size enlargement by agglomeration transforms fine primary particles into an instant, free-flowing and dust-less product. The fluidized bed technology offers the possibility to combine agglomeration and drying in a single apparatus. In literature, many attempts can be found to describe particle formation in fluidized beds in terms of population balances, but usually particle size or particle volume has been considered as the only significant internal coordinate. The influence of operating conditions on the evolution of particle size has been investigated by various authors (Adetayo et al. [6]; Watano et al. [7]; Schaafsma [8]). Watano et al. [7] point out that moisture content is one of the most important particle properties to control the agglomeration process. It is obvious that such a significant particle property needs to be incorporated in a more complex model of the solid phase.

Figure 6.3 depicts exemplarily, how the mechanisms of agglomeration, drying and wetting are coupled. Let us consider two primary particles with a dry solid volume  $u$  and  $v - u$ . Both particles contain a certain amount of liquid denoted by  $\gamma$  and  $l - \gamma$ , respectively. It is clear that the solid volume and the amount of liquid of a new born particle are  $v$  and  $l$ , respectively. Thus, the agglomeration influences not only the particle size but also the moisture distribution. During the agglomeration process the particles are wetted with a liquid binder solution. Thus, the particle moisture will be increased. In addition to that the particles will be dried due to contact with the hot fluidization gas. Therefore the amount of liquid within a particle is influenced by drying and wetting but not by the

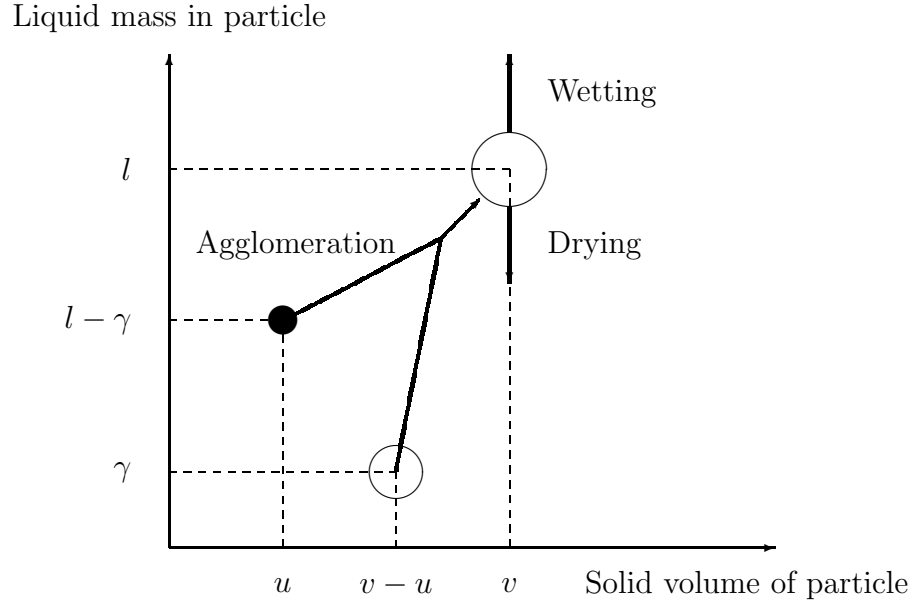


Figure 6.3: Coupled mechanisms of agglomeration, drying and wetting.

particle size. However, drying and wetting rates may depend on the size of particles. The consequence of a size dependant drying rate is non-uniform distribution of moisture within the disperse phase. Similarly to the moisture content, the enthalpy will not only change by the agglomeration of particles, but also by the size dependent heat and enthalpy transfer rates. The population balance approach can be used to model the combined processes of agglomeration and drying as

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f(t, v, l, h)}{\partial t} + \frac{\partial G_l \cdot f(t, v, l, h)}{\partial l} + \frac{\partial G_h \cdot f(t, v, l, h)}{\partial h} = \\
 \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^l \int_0^h \beta \cdot f(t, v-u, l-\gamma, h-\varepsilon) \cdot f(t, u, \gamma, \varepsilon) d\varepsilon d\gamma du \\
 - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \beta \cdot f(t, v, l, h) \cdot f(t, u, \gamma, \varepsilon) d\varepsilon d\gamma du.
 \end{aligned} \tag{6.1.5}$$

Again,  $f$  denotes the number density distribution. The advection terms on the left hand side of the equation represent the change of mass of liquid and enthalpy, respectively. The parameter  $G_l$  indicates the rate of change of liquid mass. Positive and negative values of  $G_l$  correspond to wetting and drying. The expression on the right hand side represents the birth and death of particles due to agglomeration. The triple integral explains that three independent particle properties are considered. The above equation provides the possibility to incorporate additional particle properties in the agglomeration kinetics  $\beta$ . Thus, the function  $\beta$  might not only depend on particle size but also on moisture content, which is certainly the case in practice.

These and other applications will be analyzed in detail in the other parts of the Modern Drying Technology series. In the present chapter, we will try to provide the background necessary for this analysis by systematically discussing numerical methods for the solution of population balance equations.

## 6.2 Pure Breakage

### 6.2.1 Population Balance Equation

Population balances for breakage are widely known in high shear granulation, comminution, crystallization and atmospheric science. The general form of population balance equation (PBE) for breakage is

$$\frac{\partial n(t, x)}{\partial t} = \int_x^\infty b(t, x, \epsilon) S(t, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - S(t, x) n(t, x). \quad (6.2.1)$$

The breakage function  $b(t, x, \epsilon)$  is the probability density function for the formation of particles of size  $x$  from particles of size  $\epsilon$ . The selection function  $S(t, x)$  describes the rate at which particles of size  $x$  are selected to break. Equation (6.2.1) can only be solved analytically for very simple forms of the breakage and the selection functions [9–11]. Therefore, numerical methods are needed and fall into several categories: stochastic [12, 13], finite element [14], sectional [15, 16], and moment methods [17, 18].

The stochastic methods (Monte-Carlo) are very efficient for solving multi-dimensional population balance equations, since other techniques become computationally very expensive in such cases. A wide variety of finite element, weighted residual, orthogonal collocation, and Galerkin methods are also used for solving population balance equations. In these methods, the solution is approximated as a linear combination of basis functions over a finite number of sub-domains. In recent times, the sectional methods have become computationally very attractive [19]. In moment methods, the fragmentation equation is transformed into a system of ODEs describing the evolution of the moments of the particle size distribution. These only give severely limited information on the distribution function.

### 6.2.2 Numerical Methods

Sectional methods are the most important alternative for solving PBEs since they are simple to implement and predict particle properties accurately. Several sectional methods have been recently proposed by Hill and Ng [20], Kumar and Ramkrishna [15, 16], as well as Vanni [21]. Our objective is to first briefly discuss previous discretized methods and then propose a new approach which is more accurate and general.

Hounslow et al. [22] proposed for aggregation problems the first discretized method that preserves the first two moments. Following this, Hill and Ng [20] developed a discretized method for the general breakage PBE. They used two correction factors in the discretized equation and imposed two conditions in order to calculate them: the correct evaluation

of total mass (the first moment) and the correct evaluation of total number (the zeroth moment). Since the calculation of the correction factors was not possible for the general case, they considered three different forms of the breakage function and a special form of the selection function  $S(x) = S_0x^\alpha$ . Afterwards, Vanni [21] modified the method of Hill and Ng [20] to make it more general. Keeping the entire formulation the same, he changed the second condition to calculate the correction factor. He considered the correct evaluation of the death term while Hill and Ng [20] imposed the correct prediction of the total number of particles. The method becomes more general but leads to less accurate solutions.

Following the approach of Eyre [23], Hounslow et al. [24] investigated a new discretization for breakage PBE. They calculated the selection and the breakage functions by imposing the condition of correct evaluation of the total number and the movement of granule volume from one interval to another. The formulation predicts the total number and the total mass correctly, but the selection and the breakage functions require computation of many single and double integrals. Later, Tan et al. [25], used this discretization on fluidized bed melt granulation.

Kumar and Ramkrishna [15] developed the so-called fixed pivot method which is more general than previously existing techniques. This method divides the entire range into small sections of variable size, each section having its representative size. It relies on assigning the particles which do not appear at the representative size of any section to the neighboring representatives. The technique does not only preserve the number and mass of the particles, but it can also be generalized for the preservation of many desired properties of the population.

The main advantage of the fixed pivot technique besides simplicity is its generality and consistency with selected moments. Moreover, it can easily be formulated for consistency of any two desired properties of the population. Kumar and Ramkrishna considered that particles with number concentrations  $N_i, i = 1, 2, 3 \dots, I$  are sitting at sizes  $x_i, i = 1, 2, 3 \dots, I$  respectively. Mathematically the number density function can be represented in terms of Dirac-delta distribution as

$$n(t, x) = \sum_{i=1}^I N_i \delta(x - x_i) \quad (6.2.2)$$

Their final set of discretized equations for the exact preservation of number and mass take the form

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_{k=i}^I \eta_{i,k} S_k(t) N_k(t) - S_i(t) N_i(t) \quad (6.2.3)$$

where

$$\eta_{i,k} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{x_{i+1} - x}{x_{i+1} - x_i} b(x, x_k) dx + \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{x - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} b(x, x_k) dx \quad (6.2.4)$$

The fundamental concept behind the fixed pivot technique can be summarized as follows. Suppose a new particle of a size which is not a representative of any cell appears due to breakage of larger particles. The particle has to be divided to neighboring representatives in such a way that number and mass are conserved. In this process numerical diffusion is possible due to the assignment of particles to representatives to whom they do not really belong. In the next section we present a new approach to reduce the numerical diffusion based on taking average of all newborn particles in a cell. If the average value does not belong to the representative of the cell, then the particles have to be divided into neighboring cells in order to have a scheme consistent with moments. We will see that the fixed pivot method is a first order method whereas our new method is of second order.

We will present two new approaches for solving breakage PBE. One is based on the cell average technique recently proposed by J. Kumar et al. [26] for aggregation problems. The other is based on a very general finite volume scheme. This approach was originally applied by Filbet and Laurençot [27] for aggregation problems by transforming the number density PBE to a mass based conservation law. Then the idea of finite volume schemes can easily be implemented.

### The cell average technique

The fixed pivot technique can be improved by taking the volume average of all the particles coming from a breakage event within a cell. J. Kumar et al. [26] proposed the cell average technique for aggregation problems. It was shown that instead of assigning each particle immediately to neighboring nodes, it is better to take first the average of all particles appearing within the cell and then assign them to the nodes neighboring the average value. The mathematical formulation of the cell average technique for breakage problems can be established in the following way. The total birth rate of particles in an interval is calculated as

$$B_{\text{break},i} = \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \int_x^\infty b(t, x, \epsilon) S(t, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon dx. \quad (6.2.5)$$

Substitution of  $n(t, x)$  from equation (6.2.2) gives

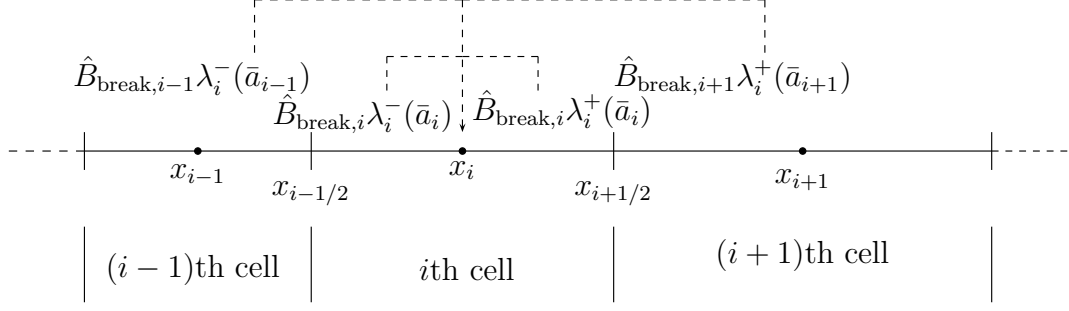
$$\hat{B}_{\text{break},i} = \sum_{k \geq i} N_k(t) S_k(t) \int_{x_{i-1/2}}^{p_k^i} b(t, x, x_k) dx, \quad (6.2.6)$$

where  $p_k^i = x_i$  for  $k = i$  and  $p = v_{i+1}$  elsewhere. Similarly, the volume flux into this cell is

$$\hat{M}_{\text{break},i} = \sum_{k \geq i} N_k(t) S_k(t) \int_{x_{i-1/2}}^{p_k^i} x b(t, x, x_k) dx. \quad (6.2.7)$$

Now the volume average of all the particles can be evaluated as

$$\bar{a}_i = \frac{\hat{M}_{\text{break},i}}{\hat{B}_{\text{break},i}} \quad (6.2.8)$$

Figure 6.4: Assignment of particles at  $x_i$  from all possible cells.

We assume that the newborn particles  $B_{\text{break},i}$  are assigned temporarily at  $\bar{a}_i$ . These particles have to be divided depending upon the value of  $\bar{a}_i$  to neighboring nodes in such a way that the formulation is consistent with the total number and mass. Suppose that the average value  $\bar{a}_i$  is greater than  $x_i$  and the fractions  $a$  and  $b$  are the birth contribution assigned to  $x_i$  and  $x_{i+1}$  respectively. For the consistency of the total number and mass, these fractions must satisfy

$$\begin{aligned} a + b &= \hat{B}_{\text{break},i} \\ ax_i + bx_{i+1} &= \hat{B}_{\text{break},i}\bar{a}_i. \end{aligned} \quad (6.2.9)$$

Solving the above equations, we get

$$\begin{aligned} a &= \hat{B}_{\text{break},i}\lambda_i^+(\bar{a}_i) \\ b &= \hat{B}_{\text{break},i}\lambda_{i+1}^-(\bar{a}_i), \end{aligned} \quad (6.2.10)$$

where the functions  $\lambda_i^+$  and  $\lambda_i^-$  are defined as

$$\lambda_i^\pm(x) = \frac{x - x_{i\pm 1}}{x_i - x_{i\pm 1}}. \quad (6.2.11)$$

The birth contribution at  $x_i$  from all possible cells is shown in Figure 6.4. Collecting all contributions, the birth term can be modified as

$$\begin{aligned} \hat{B}_{\text{break},i}^{\text{CA}} &= \hat{B}_{\text{break},i-1}\lambda_i^-(\bar{a}_{i-1})H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) + \hat{B}_{\text{break},i}\lambda_i^-(\bar{a}_i)H(x_i - \bar{a}_i) \\ &\quad + \hat{B}_{\text{break},i}\lambda_i^+(\bar{a}_i)H(\bar{a}_i - x_i) + \hat{B}_{\text{break},i+1}\lambda_i^+(\bar{a}_{i+1})H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}). \end{aligned} \quad (6.2.12)$$

The discontinuous Heaviside function or *unit step function* is here defined by

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ \frac{1}{2}, & x = 0 \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (6.2.13)$$



The death term  $S(x)n(t, x)$  can be discretized by substituting  $n(t, x)$  from equation (6.2.2), to give

$$D_{\text{break},i}^{\text{CA}} = S_i N_i. \quad (6.2.14)$$

Now the final set of discrete equations can be written as

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & \hat{B}_{\text{break},i-1} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) + \hat{B}_{\text{break},i} \lambda_i^- (\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) \\ & + \hat{B}_{\text{break},i} \lambda_i^+ (\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) + \hat{B}_{\text{break},i+1} \lambda_i^+ (\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}) - S_i N_i, \\ & i = 1, 2, \dots, I. \end{aligned} \quad (6.2.15)$$

The formulation (6.2.15) is a mathematical model for the assignment of particles at the  $i$ th representative size from neighboring cells. The first and the fourth terms describe the particle birth coming from the  $(i-1)$ th and the  $(i+1)$ th cells respectively. The second or the third term is the fraction of the particle birth in the  $i$ th cell.

**Discussion:** Consider the example of a uniform binary breakage function with mono-disperse particles of size unity as initial condition. Now we compute the rate of change of particles in a cell  $j < I$  at time  $t = 0$  using the fixed pivot technique (FP) and the cell average technique (CA) calculating all the integrals appearing in the schemes exactly. Note that  $I$  is the total number of cells and  $x_I = 1$ . The rate of change of particles in  $j$ th cell according to the fixed pivot technique is given by

$$\left( \frac{dN_j}{dt} \right)_{\text{FP}} = N_I S_I (x_{i+1} - x_{i-1}). \quad (6.2.16)$$

Since the cell averages lies exactly at the center in this case, i.e.  $\bar{a}_j = x_j$  for  $j = 1, 2, \dots, I-1$ , the cell average technique gives

$$\left( \frac{dN_j}{dt} \right)_{\text{CA}} = 2N_I S_I (x_{i+1/2} - x_{i-1/2}) \quad (6.2.17)$$

The analytical birth rate at  $t = 0$ , that is

$$\left( \frac{dN_j}{dt} \right)_{\text{Ana}} = 2N_I S_I (x_{i+1/2} - x_{i-1/2}) \quad (6.2.18)$$

and the numerical solution by the cell average technique are, in this case, the same. This is because the cell averages lie exactly on the pivots, so that no division is made in order to be consistent with the first two moments. Though it seems logical not to divide particles that are already concentrated at the representative size of a cell, the fixed pivot technique always distributes particles to the neighboring cells, independently of available local information.

Consider now a more general example shown in Figure 6.5. As a result of aggregation, breakage or any other event, particles  $N_1, N_2, \dots, N_n$  appear at the positions  $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$

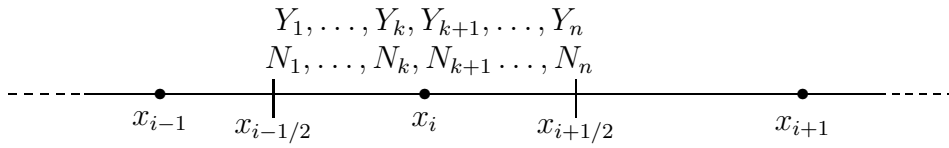


Figure 6.5: Birth of particles in a cell.

in cell  $i$ , with  $Y_k < x_i$  and  $Y_{k+1} > x_i$ . In order to assign them to the pivot in such a way that particle number and mass remain conserved, we use the fixed pivot and the cell average mechanisms. The particles assigned to  $x_i$  by the fixed pivot mechanism are

$$N_{\text{FP}} = \sum_{j=1}^k \left( \frac{Y_j - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \right) N_j + \sum_{j=k+1}^n \left( \frac{x_{i+1} - Y_j}{x_{i+1} - x_i} \right) N_j \quad (6.2.19)$$

According to the cell average mechanism, the total number of particles assigned to  $x_i$  is calculated by either

$$N_{\text{CA}} = \left( \frac{\bar{a} - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \right) \sum_{j=1}^n N_j, \quad \text{if } \bar{a} \leq x_i, \quad (6.2.20)$$

or

$$N_{\text{CA}} = \left( \frac{x_{i+1} - \bar{a}}{x_{i+1} - x_i} \right) \sum_{j=1}^n N_j, \quad \text{if } \bar{a} \geq x_i \quad (6.2.21)$$

depending upon the position of  $\bar{a}$  which is defined as

$$\bar{a} = \frac{\sum_{j=1}^n Y_j N_j}{\sum_{j=1}^n N_j}. \quad (6.2.22)$$

It is easy to verify that  $N_{\text{CA}} \geq N_{\text{FP}}$ . Equality holds if all particles appear at the same side of the representative  $x_i$ , i.e.  $N_j = 0$  for all  $j \geq k + 1$  or  $N_j = 0$  for all  $j \leq k$ .

From the preceding discussion it is evident that the cell average technique keeps more information about original particles that belong to the cell during the consistency process. When the average of particles is equal to the representative size no distribution to neighboring cells takes place. Assignment of particles to neighboring cells causes numerical diffusion. Since the cell average technique maintains consistency with less particle distribution to neighboring cells, we expect the technique to be more accurate with respect to local moments (particle size distribution) and less diffusive. In the next section we will compare cell average with fixed pivot for two test cases where analytical results are available.

**Numerical results:** The following problems have been considered for the comparison

- binary breakage,  $b(u, v) = 2/v$  with selection function,  $S(v) = v$ , and

Table 6.1: Binary Breakage, CA and  $S(v) = v$ ,  $t = 1000$ 

Grid Points, $I$	Error, $L_1$	OC
61	32.8591	-
122	11.6129	1.50
244	3.4487	1.75
488	0.9378	1.88

Table 6.2: Binary Breakage, FP and  $S(v) = v$ ,  $t = 1000$ 

Grid Points, $I$	Error, $L_1$	OC
61	173.4532	-
122	89.7167	0.95
244	45.2410	0.99
488	22.6329	0.99

- binary breakage,  $b(u, v) = 2/v$  with selection function,  $S(v) = v^2$ .

In both problems, mono-disperse particles with size unity are taken as initial data. The analytical solutions can be found in [10]. For numerical computation, the volume domain has been divided by the rule  $x_{i+1/2} = 2^{1/q}x_{i-1/2}$ .

In order to check the efficiency of the schemes we first calculate the experimental order of convergence (EOC). Here, EOC measures the numerical order of convergence by comparing computations on two meshes and is set to:

$$\text{EOC} = \ln(E_{r_I}/E_{r_{2I}})/\ln(2),$$

where  $E_{r_I}$  and  $E_{r_{2I}}$  are the errors defined by the  $L_1$  norm  $|N^{\text{ana}} - N^{\text{num}}|$ . The symbols  $I$  and  $2I$  correspond to the degrees of freedom. For the case  $2I$ , each cell of case  $I$  was divided into two equal parts, doubling the degrees of freedom. The variable  $N$  describes the number distribution of particles. Tables 6.1 and 6.2 contain EOC tests by both the schemes for the first problem. The EOC for the second problem has been summarized in Tables 6.3 and 6.4 by the cell average and the fixed pivot technique, respectively. This shows clearly that the cell average technique is of second order while the fixed pivot technique is only first order accurate.

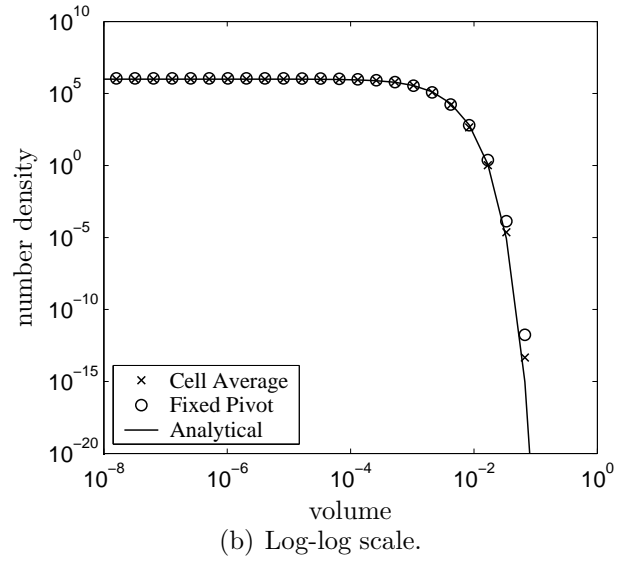
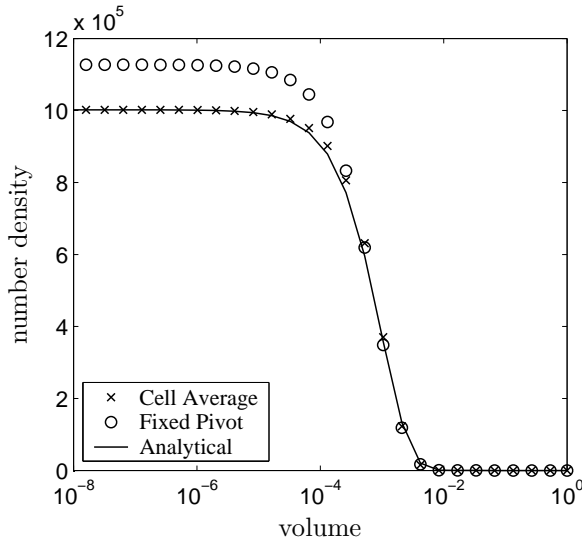
Since the numerical results for the first two moments by both techniques are the same, we now compare the complete particle size distribution. Similar behavior is observed for both problems so that we show results only for the first problem in Figure 6.6. Sub-figures 6.6(a) and 6.6(b) have been plotted on semi-log and log-log scale, respectively. A small over-prediction is observed by the fixed pivot technique. On the other hand, excellent agreement between the numerical results obtained by the cell average technique and the analytical results can be seen in the figure. For very fine grids the numerical results by both techniques come close to each other.

Table 6.3: Binary Breakage, CA and  $S(v) = v^2$ ,  $t = 2000$ 

Grid Points, $I$	Error, $L_1$	OC
61	2.5326	-
122	0.7733	1.71
244	0.2226	1.80
488	0.05954	1.90

Table 6.4: Binary Breakage, FP and  $S(v) = v^2$ ,  $t = 2000$ 

Grid Points, $I$	Error, $L_1$	OC
61	13.8570	-
122	7.0647	0.97
244	3.5574	0.98
488	1.7826	0.99

Figure 6.6: Comparison of particle size distribution in binary breakage,  $S(v) = v$ , grid points = 31.

### The finite volume scheme

Finite volume schemes are a class of discretizations highly successful in approximating the solution of a wide variety of conservation law systems. A typical conservation law in one dimension takes the form

$$\frac{\partial}{\partial t}u(t, x) + \frac{\partial}{\partial x}f(u(x, t)) = 0. \quad (6.2.23)$$

Here, conservation means that the quantity  $\int_{-\infty}^{\infty} u(t, x)dx$  is constant with respect to  $t$ . Conservation laws are involved in many practical problems in science and engineering. The finite volume schemes are popular for solving the PDEs of this class since they automatically conserve the quantity  $\int_{-\infty}^{\infty} u(t, x)dx$ . To build a general setup of the finite volume scheme for equation (6.2.23), let us first fix a finite domain  $[0, R]$  for the computation. We discretize space into  $I$  cells  $\Lambda_i = [x_{i-1/2}, x_{i+1/2}]$  and time in discrete level  $t_n$ . Integrating the conservation law (6.2.23) on a cell in space-time  $\Lambda_i \times [t_n, t_{n+1}]$  we obtain

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} u(t_{n+1}, x)dx = \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} u(t_n, x)dx - \int_{t_n}^{t_{n+1}} (f(t, x_{i+1/2}) - f(t, x_{i-1/2}))dt. \quad (6.2.24)$$

The preceding equation can be approximated as

$$u_i^{n+1} = u_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x_i} (f_{i+1/2}^n - f_{i-1/2}^n), \quad (6.2.25)$$

where  $u_i^n$  denotes an approximation of the cell average of  $u(t^n, x)$  on cell  $i$  at time  $t_n$ , and  $f_{i+1/2}^n$  approximates the flux at the boundary of the cell. It is the so-called numerical flux. The accuracy of the finite volume scheme is determined by the accuracy with which  $u$  is reconstructed in each cell and the flux function at the boundary is evaluated.

**Breakage in the form of a conservation law:** In a batch system the breakage process can be defined as the flow of mass from bigger to smaller particles and can be modelled by the mass conservation law

$$\frac{\partial xn(t, x)}{\partial t} + \frac{\partial F(t, x)}{\partial x} = 0, \quad (6.2.26)$$

where  $n(t, x)$  is the number density and  $F(t, x)$  is the mass flux across mass  $x$ . Now the objective is to model the flux function  $F$  and to solve the preceding equation using the idea of finite volume schemes.

As mentioned earlier, the breakage function  $b(t, \epsilon, u)$  is the probability density function for the formation of particles of size  $u$  from particle of size  $\epsilon$ . The selection function  $S(t, \epsilon)$  gives the death rate of particles of size  $\epsilon$  as  $n(t, \epsilon)S(t, \epsilon)$ . Clearly this death results in flow of mass towards smaller particles. So the total mass flux at  $x$  for  $x < \epsilon$ , resulting from this death is

$$- \int_0^x ub(t, \epsilon, u)S(t, \epsilon)n(t, \epsilon)du. \quad (6.2.27)$$

The negative sign appears due to the negative direction of mass flow. Considering all the breakage events which produce a flux at  $x$ , we obtain the mass flux as

$$F(t, x) = - \int_x^\infty \int_0^x ub(t, \epsilon, u)S(t, \epsilon)n(t, \epsilon)d\epsilon du. \quad (6.2.28)$$

Putting the value of  $F(t, x)$  in equation (6.2.26), we get

$$\frac{\partial xn(t, x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \int_x^\infty \int_0^x ub(t, \epsilon, u)S(t, \epsilon)n(t, \epsilon)d\epsilon du. \quad (6.2.29)$$

This equation can easily be transformed to the standard form of PBE (6.2.1) using Leibnitz integration rule. Note that here we get an unusual form of the conservation law (6.2.26) due to the fact that the flux function is non-local and given by an integral operator.

**Discretization:** Noting  $g_i^n$  as an approximation of the cell average of the mass  $g(t^n, x) = xn(t^n, x)$  on cell  $i$  at time  $t^n$ , the finite volume formulation (6.2.25) can be written as

$$g_i^{n+1} = g_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x_i} (F_{i+1/2}^n - F_{i-1/2}^n), \quad (6.2.30)$$

where  $F_{i+1/2}^n$  is the numerical flux which approximates the flux  $F$  at the boundary. The numerical flux may be approximated as

$$\begin{aligned} F_{i+1/2}^n &= - \int_{x_{i+1/2}}^R \int_0^{x_{i+1/2}} ub(t, \epsilon, u)S(t, \epsilon)n(t, \epsilon)d\epsilon du \\ &= - \sum_{k=i+1}^I \int_{\Lambda_k} S(t, \epsilon)n(t, \epsilon) \int_0^{x_{i+1/2}} ub(t, \epsilon, u)d\epsilon du \\ &\approx - \sum_{k=i+1}^I g_k^n \int_{\Lambda_k} \frac{S(t, \epsilon)}{\epsilon} d\epsilon \int_0^{x_{i+1/2}} ub(t, x_k, u)du. \end{aligned} \quad (6.2.31)$$

The integrals coming in the computation of numerical flux can explicitly be evaluated by any second or higher order quadrature formula. The formulation (6.2.30) is easy to implement. It can also be rewritten in semi-discrete form as

$$\frac{dg_i}{dt} = \frac{1}{\Delta x_i} (F_{i-1/2} - F_{i+1/2}), \quad (6.2.32)$$

where

$$F_{i+1/2} = \sum_{k=i+1}^I g_k \int_{\Lambda_k} \frac{S(t, \epsilon)}{\epsilon} d\epsilon \int_0^{x_{i+1/2}} ub(t, x_k, u)du. \quad (6.2.33)$$

Any second or higher order ODE solver can be used for the time discretization. This formulation is second order accurate.

Table 6.5: Binary Breakage with the finite volume scheme and  $S(v) = v$ ,  $t = 1000$ 

Grid Points, $I$	Error, $L_1$	OC
61	33.8559	-
122	8.8548	1.93
244	2.2363	1.98
488	0.5612	1.99

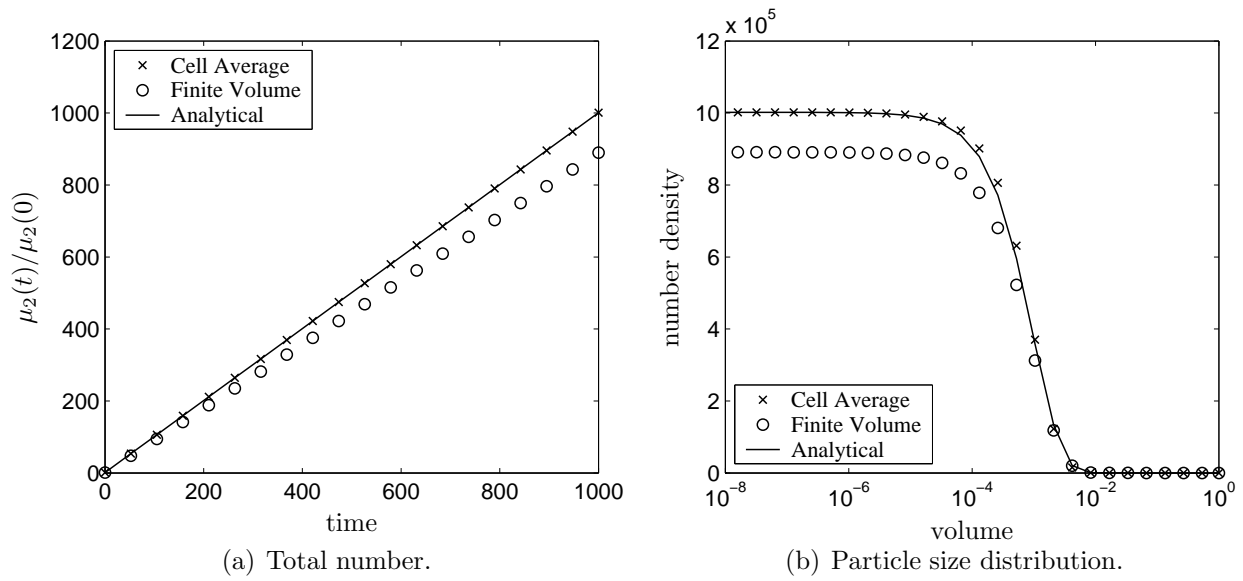
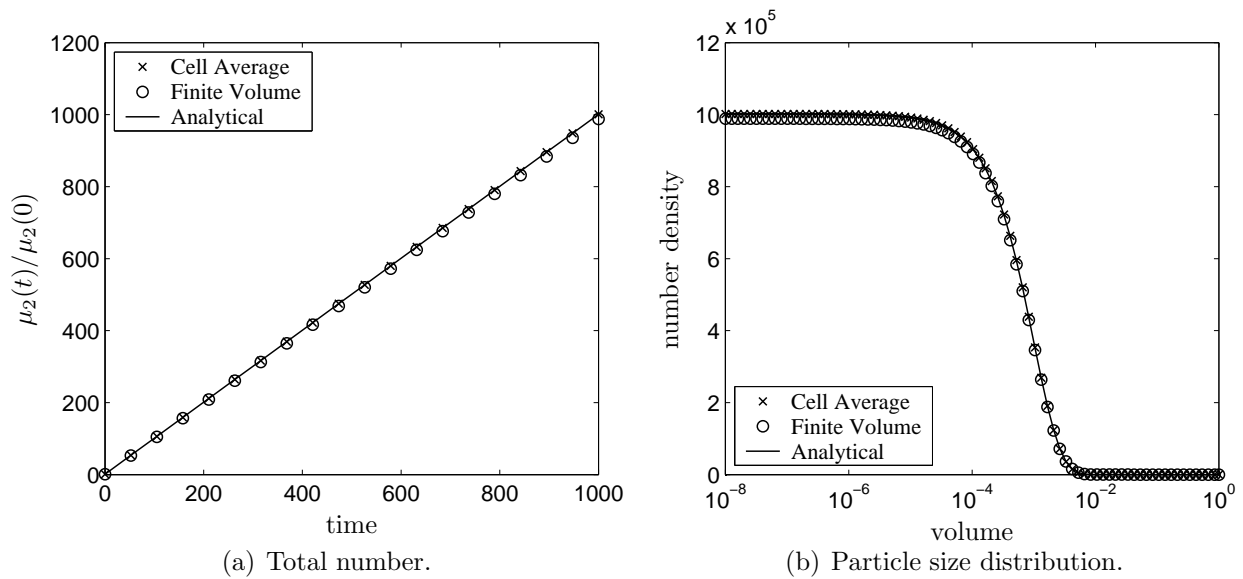
Table 6.6: Binary Breakage with the finite volume scheme and  $S(v) = v^2$ ,  $t = 2000$ 

Grid Points, $I$	Error, $L_1$	OC
61	0.8526	-
122	0.2200	1.95
244	0.0551	2.00
488	0.0138	2.00

**Numerical results:** We tested the scheme on our test problems stated above. The ode45 MATLAB solver has been used for the time integration. Geometric grids of the type  $x_{i+1/2} = 2^{1/q}x_{i-1/2}$  are used for the spatial discretization. Tables 6.5 and 6.6 clearly show that the scheme is second order accurate.

We now compare the numerical results obtained by the cell average and the finite volume techniques. Note that the cell average technique predicts the zeroth and the first moments of the PSD exactly, irrespective of the number of grid points chosen for the discretization. While finite volume schemes conserve the mass, no constraints are imposed on the prediction of number.

The numerical results reflect the same behavior for both test cases, therefore we show here the comparisons for the first case only. We consider binary breakage with mono-disperse particles of size unity as an initial condition and a linear selection function. Accuracy is assessed by direct comparison of the total number and particle number density in Figures 6.7(a) and (b), respectively. The computation has been performed by dividing the volume domain into 31 sections with the rule  $v_{i+1} = 2 \cdot v_i$ . As expected, due to the preserving properties of the cell average technique, the prediction of the total number by the cell average technique is highly accurate while the prediction by the finite volume technique is poor. Figure 6.7(b) shows the underprediction of the number density by the finite volume scheme at the small volumes. Even with comparable or smaller absolute errors in PSD by the finite volume scheme, the prediction of total number was still poorer. This does not change in principle by grid refinement to  $I = 91$  (Figures 6.8(a) and (b)).

Figure 6.7: Comparison of numerical results, grid points = 31,  $S(v) = v$ ,  $t = 1000$ .Figure 6.8: Comparison of numerical results, grid points = 91,  $S(v) = v$ ,  $t = 1000$ .



## 6.3 Pure Aggregation

### 6.3.1 Population Balance Equation

In this section we turn to numerical techniques for solving aggregation population balance equations. Aggregation appears in physics (colloidal particles), meteorology (drops in atmospheric clouds, aerosols), chemistry (reacting polymers, soot, pharmaceuticals, fertilizers). The temporal change of particle number density in a spatially homogeneous physical system is described by the population balance equation developed by Hulburt and Katz [1]

$$\frac{\partial n(t, x)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^x \beta(t, x - \epsilon, \epsilon) n(t, x - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - n(t, x) \int_0^\infty \beta(t, x, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon, \quad (6.3.1)$$

where  $t \geq 0$ . The first term represents the birth of particles of size  $x$  as a result of the coagulation of particles of sizes  $(x - \epsilon)$  and  $\epsilon$ . Here we shall refer to size as the particle volume. The second term (death term) describes the merging of particles of size  $x$  with any other particles. The process is governed by the coagulation kernel  $\beta$  representing properties of the physical medium. It is non-negative and satisfies the symmetry condition  $\beta(t, \epsilon, x) = \beta(t, x, \epsilon)$ . Analytical solutions of the PBE are scarce, but very useful in order to assess the accuracy of numerical schemes.

### 6.3.2 Numerical Methods

Among various numerical techniques (successive approximations, Laplace transforms, moments, weighted residuals, discrete formulations using point masses, finite volume Monte Carlo), we discuss here only the point mass formulation of the PBE and the finite volume scheme. The point mass formulations are well known in process engineering because they are simple to implement and produce exact numerical results for selected properties. On the other hand, the finite volume schemes are well suited for solving conservation laws.

#### The fixed pivot technique

As already mentioned, the fixed pivot technique [15] does not only preserve the number and mass of particles, but it can also be generalized for the preservation of any two desired properties of the population. It divides the entire size range into small cells of arbitrary size. The range contained between two sizes  $x_{i-1/2}$  and  $x_{i+1/2}$  is called the  $i$ th cell. The particle population in this size range is represented by a size  $x_i$ , called grid point, such that  $x_{i-1/2} < x_i < x_{i+1/2}$ . A new particle of size  $x$  in the range  $[x_i, x_{i+1}]$ , formed either by breakup or aggregation, can be represented by assigning fractions  $a(x, x_i)$  and  $b(x, x_{i+1})$  to the populations at  $x_i$  and  $x_{i+1}$ , respectively. For consistency with two general properties  $f_1(x)$  and  $f_2(x)$ , these fractions must satisfy the equations

$$a(x, x_i) f_1(x_i) + b(x, x_{i+1}) f_1(x_{i+1}) = f_1(x) \quad (6.3.2)$$

$$a(x, x_i) f_2(x_i) + b(x, x_{i+1}) f_2(x_{i+1}) = f_2(x). \quad (6.3.3)$$

These equations can be generalized for consistency with more than two properties by assigning the particle size  $x$  to more than two grid points. The population at representative volume  $x_i$  gets a fractional particle for every particle that is born in size range  $[x_i, x_{i+1}]$  or  $[x_{i-1}, x_i]$ . For consistency with numbers and mass, the discrete equations for aggregation are given by

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{\substack{j \geq k \\ j, k \\ x_{i-1} \leq x < x_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2}\delta_{j,k}\right) \eta(x) \beta_{j,k} N_j N_k - N_i \sum_{k=1}^I \beta_{i,k} N_k, \quad (6.3.4)$$

with

$$\eta(x) = \begin{cases} \frac{x_{i+1} - x}{x_{i+1} - x_i}, & x_i \leq x < x_{i+1} \\ \frac{x - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}, & x_{i-1} \leq x < x_i, \end{cases} \quad (6.3.5)$$

where  $x = x_j + x_k$ . The technique is flexible, but has the disadvantage of over-prediction of the number density in the large size range when applied on coarse grids. Therefore, Kumar and Ramkrishna [16] also presented a moving pivot technique. The latter is more complex and results in a system of stiff differential equations, which is difficult to solve.

### The cell average technique

The cell average technique is based on the exact prediction of any two moments of the distribution and has originally been developed [26] for conservation of total number and mass in aggregation processes. Application to breakage PBE has already been treated in the previous section. Here we focus on aggregation, starting with a formulation which exactly predicts the zeroth and the first moment.

First, we discretize the computational domain into small contiguous cells. The size of cells can be chosen arbitrarily. Then, we fix a representative size for each cell, e.g. the center of the cell as easiest choice. The next step is to compute the total birth rate in each cell and the volume average of particles. The total birth and the death in a cell are given by

$$B_{\text{agg},i} = \frac{1}{2} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \int_0^x \beta(t, x - \epsilon, \epsilon) n(t, x - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon dx, \quad (6.3.6)$$

and

$$D_{\text{agg},i} = \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} n(t, x) \int_0^\infty \beta(t, x, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon dx. \quad (6.3.7)$$

Since particles are assumed to be concentrated at representative sizes  $x_i$ , the number density can be expressed as

$$n(t, x) = \sum_{j=1}^I N_j(t) \delta(x - x_j). \quad (6.3.8)$$

Substituting  $n(t, x)$  into equation (6.3.6) we obtain

$$\hat{B}_{\text{agg},i} = \sum_{\substack{j \geq k \\ j,k \\ x_{i-1/2} \leq (x_j + x_k) < x_{i+1/2}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} N_j N_k. \quad (6.3.9)$$

Thus,  $B_{\text{agg},i}$  is the net rate of addition of particles to cell  $i$  by coagulation of particles in lower cells. The net flux of volume  $M_i$  into cell  $i$  as a result of these coagulations is therefore given by

$$\hat{M}_{\text{agg},i} = \sum_{\substack{j \geq k \\ j,k \\ x_{i-1/2} \leq (x_j + x_k) < x_{i+1/2}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} N_j N_k (x_j + x_k). \quad (6.3.10)$$

Consequently, the average volume of all newborn particles in the  $i$ th cell can be evaluated as

$$\bar{a}_i = \frac{\hat{M}_{\text{agg},i}}{\hat{B}_{\text{agg},i}}. \quad (6.3.11)$$

The remaining steps are now the same as in the previous section. The modified birth term takes the form

$$\begin{aligned} \hat{B}_{\text{agg},i}^{\text{CA}} = & \hat{B}_{\text{agg},i-1} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) + \hat{B}_{\text{agg},i} \lambda_i^- (\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) \\ & + \hat{B}_{\text{agg},i} \lambda_i^+ (\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) + \hat{B}_{\text{agg},i+1} \lambda_i^+ (\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}). \end{aligned} \quad (6.3.12)$$

The corresponding expression for the death is simple and can be obtained by substituting number density (6.3.8) into the death term (6.3.7) to give

$$\hat{D}_{\text{agg},i}^{\text{CA}} = N_i \sum_{k=1}^I \beta_{i,k} N_k. \quad (6.3.13)$$

The final set of discrete equations can be written as

$$\frac{dN_i}{dt} = \hat{B}_{\text{agg},i}^{\text{CA}} - \hat{D}_{\text{agg},i}^{\text{CA}}. \quad (6.3.14)$$

The Heaviside function  $H$  and the fractions  $\lambda_i^\pm$  are the same as previously defined. The above formulation gives the exact prediction of the zeroth and the first moments. It should be noted that the choice of two properties is not trivial in the cell average technique. Let us therefore also consider the more general case of exact prediction of the zeroth and the  $r$ th moment. In this case it is easy to modify the equations (6.3.10), (6.3.11) to

$$\hat{M}_{\text{agg},i} = \sum_{\substack{j \geq k \\ j,k \\ x_{i-1/2} \leq (x_j + x_k) < x_{i+1/2}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} N_j N_k (x_j + x_k)^r, \quad (6.3.15)$$

$$\bar{a}_i = \left( \frac{\hat{M}_{\text{agg},i}}{\hat{B}_{\text{agg},i}} \right)^{1/r}. \quad (6.3.16)$$

Assuming that the average value  $\bar{a}_i$  is bigger than  $x_i$ , the fractions must be calculated from

$$\begin{aligned} a + b &= \hat{B}_{\text{agg},i} \\ ax_i^r + bx_{i+1}^r &= \hat{B}_{\text{agg},i} \bar{a}_i^r. \end{aligned} \quad (6.3.17)$$

Solving these equations,  $\lambda$ 's will be given as

$$\lambda_i^\pm(x) = \frac{x^r - x_{i\pm 1}^r}{x_i^r - x_{i\pm 1}^r}. \quad (6.3.18)$$

The final formulation (6.3.14) remains the same. Up to now we have considered the zeroth and one extra moment. The arbitrary choice of both moments or more moments gives serious difficulties in calculating averages of particles and assigning them to neighboring nodes. Nevertheless, the first two moments are of special interest for many applications, so that we refrain here from discussion of the exact prediction of more moments.

**Numerical results:** In this section we compare the cell average with the fixed pivot technique for analytically solvable test problems. With reference to [26], only a few comparisons are presented. All computations were carried out in the programming software MATLAB on a Pentium4 machine with 1.5 GHz and 512 MB RAM. The set of ordinary differential equations resulting from the discretized techniques is solved using a Runge-Kutta fourth and fifth order method with adaptive step-size control.

Tables 6.7(a) and 6.7(b) show the EOC test of the cell average and fixed pivot techniques, respectively. It is computed for a test problem with exponential initial condition and the sum coagulation kernel. The degree of aggregation is chosen to be 0.95. As it can be seen from the tables, the convergence of the two methods differs significantly. The FP method is only of first order whereas the CA method is clearly of second order also for this problem.

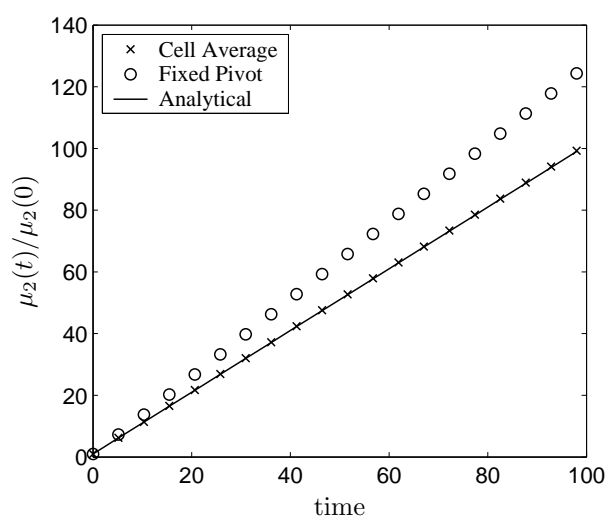
Furthermore, the complete particle size distribution and the second moment have been compared (Figure 6.9). To this purpose, we take the initial particle size distribution as mono-disperse with dimensionless size unity and the size-independent kernel. The prediction of the particle size distribution as well as of the second moment is excellent by the cell average technique. At very short times the predictions of the second moment, shown in Figure 6.9(a), by the FP technique as well as by the cell average technique are the same, but at later times prediction by the cell average technique is considerably better. Figure 6.9(b) shows the improvement of the over-prediction in PSD at large particle sizes by the cell average technique.

### The finite volume scheme

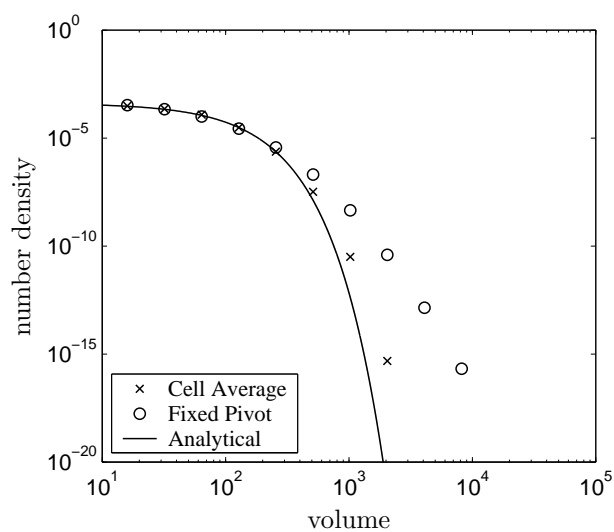
Filbet and Laurençot [27] applied the finite volume scheme for solving the aggregation PBE. This is performed ([28], [29]) by changing the form of the PBE (6.3.1) to the mass

Table 6.7: EOC of the cell average and fixed pivot techniques for exponential initial distribution and sum kernel,  $I_{\text{agg}} = 0.95$ 

(a) The fixed pivot technique			(b) The cell average technique		
Grid Points, $I$	Error, $L_1$	EOC	Grid Points, $I$	Error, $L_1$	EOC
30	2.43E-2	-	30	2.54E-2	-
60	1.16E-2	1.06	60	9.38E-3	1.44
120	6.31E-3	0.87	120	2.93E-3	1.68
240	2.84E-3	1.14	240	7.63E-4	1.94



(a) Second moment.



(b) Particle size distribution.

Figure 6.9: Comparison of numerical results with analytical results for mono-disperse initial condition and constant kernel,  $I_{\text{agg}} = 0.98$ .

conservation law

$$x \frac{\partial n(t, x)}{\partial t} = - \frac{\partial J(n(t, x))}{\partial x} \quad (6.3.19)$$

where the flux is given as

$$J(n)(x) = \int_0^x \int_{x-u}^{\infty} u \beta(t, u, v) n(t, u) n(t, v) dv du. \quad (6.3.20)$$

Now equation (6.3.19) can be solved using the finite volume approach as

$$g_i^{n+1} = g_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x_i} (F_{i+1/2}^n - F_{i-1/2}^n) \quad (6.3.21)$$

where  $g_i^n$  is an approximation of the mean value of mass  $g(t^n, x) = xn(t^n, x)$  in cell  $i$ . The numerical flux function  $F_{i+1/2}^n$  is given by

$$F_{i+1/2}^n = \sum_{k=0}^i \Delta x_k g_k^n \left[ \sum_{j=\alpha_{i,k}}^I \int_{x_{j-1/2}}^{x_{j+1/2}} \frac{\beta(x', x_k)}{x'} dx' g_j^n + \int_{x_{i+1/2}-x_k}^{x_{\alpha_{i,k}-1/2}} \frac{\beta(x', x_k)}{x'} dx' g_{\alpha_{i,k}-1}^n \right] \quad (6.3.22)$$

where the integer  $\alpha_{i,k}$  corresponds to the index of the cell such that  $x_{i+1/2} - x_k$  belongs to the cell  $\alpha_{i,k} - 1$ . The scheme is second order accurate in the volume coordinate.

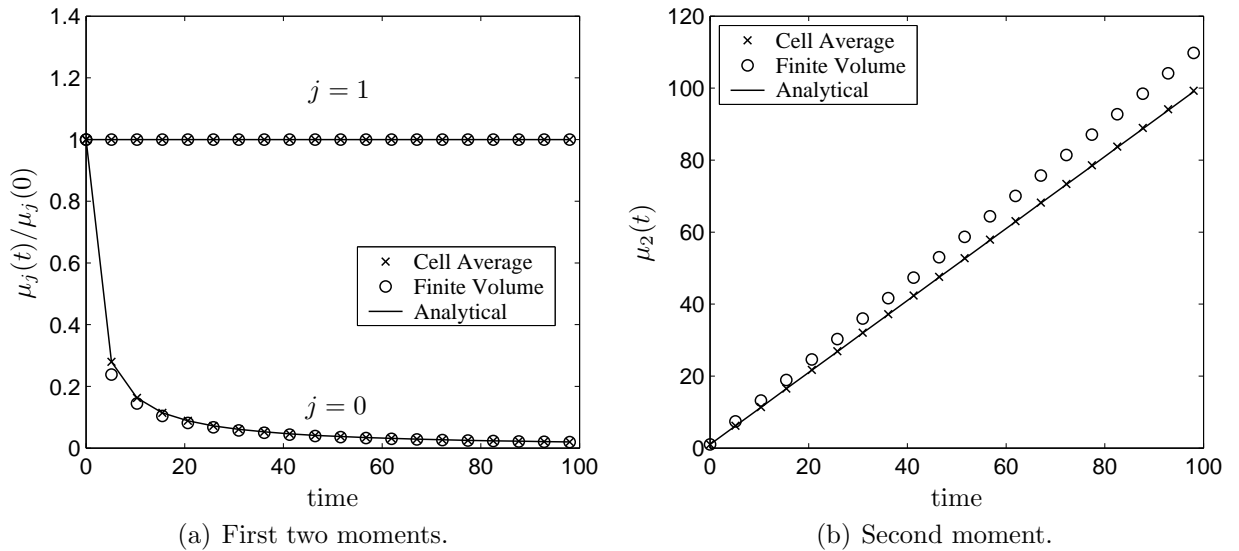


Figure 6.10: A comparison of numerical results with analytical results for mono-disperse initial condition and constant kernel,  $I_{agg} = 0.98$ .

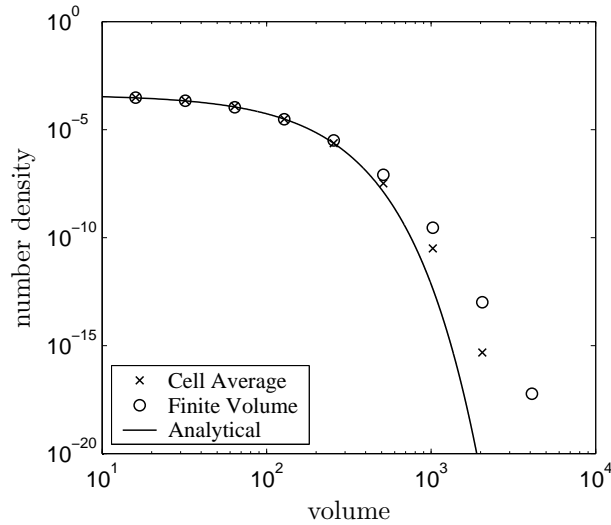


Figure 6.11: A comparison of complete particle size distribution for mono-disperse initial condition and constant kernel,  $I_{\text{agg}} = 0.98$ .

**Numerical results:** In order to check the accuracy of the scheme we tested it with the same problem as in Figure 6.9. A coarse grid,  $x_{i+1/2} = 2x_{i-1/2}$ , is chosen for the computation. The numerical results obtained from the finite volume scheme are compared with the analytical results and the numerical results by the cell average technique. Figure 6.10 presents the first three moments of the PSD. As expected, the prediction of the first two moments by the cell average technique is exact, see Figure 6.10(a). The prediction of the first moment by the finite volume scheme is good, while a small under prediction is observed in the zeroth moment at the beginning of the simulation. The temporal change of second moment is plotted in Figure 6.10(b). Once again, the prediction of the second moment by the cell average technique is excellent while the finite volume scheme gives poor results. A comparison of the complete PSD at the final time is depicted in Figure 6.11 with advantages for the cell average technique. For fine grids, the numerical results of both techniques come very close to each other.

It may be concluded that the cell average technique is a simple, accurate and general method for solving aggregation or breakage equations. The technique is independent of the grid, provides excellent predictions of the first three moments and PSD and is easy to programm. We will see in the following that the coupling of aggregation and breakage processes is a trivial task for the cell average technique.

## 6.4 Pure Growth

### 6.4.1 Population Balance Equation

The population balance equation for pure growth is

$$\frac{\partial n(t, x)}{\partial t} + \frac{\partial [G(x)n(t, x)]}{\partial x} = 0. \quad (6.4.1)$$

a first order hyperbolic PDE well known for causing serious difficulties in numerical solution.

### 6.4.2 Numerical Methods

Finite volume schemes are a good approach to such equations, since they automatically incorporate conservation of number in the growth process. After a brief discussion of the finite volume schemes numerical problems with these methods will be mentioned. Our interest is in formulating a semi-discretized form of the above equation so that the method of lines (MOL) can easily be applied. The reasons for the MOL approach are ease of coupling with further processes like aggregation, breakage etc. and availability of ODE integrators. We discretize the domain into equal spatial cells  $\Omega_i = [x_{i-1/2}, x_{i+1/2}]$  and define as nodes  $x_i = (x_{i-1/2} + x_{i+1/2})/2$  the centers of the cells. Direct integration of equation (6.4.1) over each cell gives the semi-discrete formulation

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = G(x_{i-1/2})n(t, x_{i-1/2}) - G(x_{i+1/2})n(t, x_{i+1/2}), \quad i = 1, \dots, I. \quad (6.4.2)$$

Various methods for the numerical solution of equation (6.4.1) can be obtained from different choices of the approximation of  $n(t, x_{i-1/2})$  and  $n(t, x_{i+1/2})$  in terms of  $N_i(t)$ . The easiest approximation  $n(t, x_{i+1/2}) \approx N_i(t)/h$  gives the first order upwind difference discretization

$$\frac{d\hat{N}_i(t)}{dt} = \frac{1}{h} \left( G(x_{i-1/2})\hat{N}_{i-1} - G(x_{i+1/2})\hat{N}_i \right). \quad (6.4.3)$$

Here the numerical approximations of  $N_i$  are denoted by  $\hat{N}_i$ . The choice

$$n(t, x_{i+1/2}) \approx \frac{1}{2h} (N_i(t) + N_{i+1}(t))$$

gives the second order central discretization

$$\frac{d\hat{N}_i(t)}{dt} = \frac{1}{2h} \left( G(x_{i-1/2})(\hat{N}_{i-1}(t) + \hat{N}_i(t)) - G(x_{i+1/2})(\hat{N}_i(t) + \hat{N}_{i+1}(t)) \right). \quad (6.4.4)$$

The PBE (6.4.1) is solved using the first order upwind discretization and the second order central discretization for  $G(v) = 1$  and

$$n(0, x) = \begin{cases} 1, & 2 \leq x \leq 4, \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (6.4.5)$$



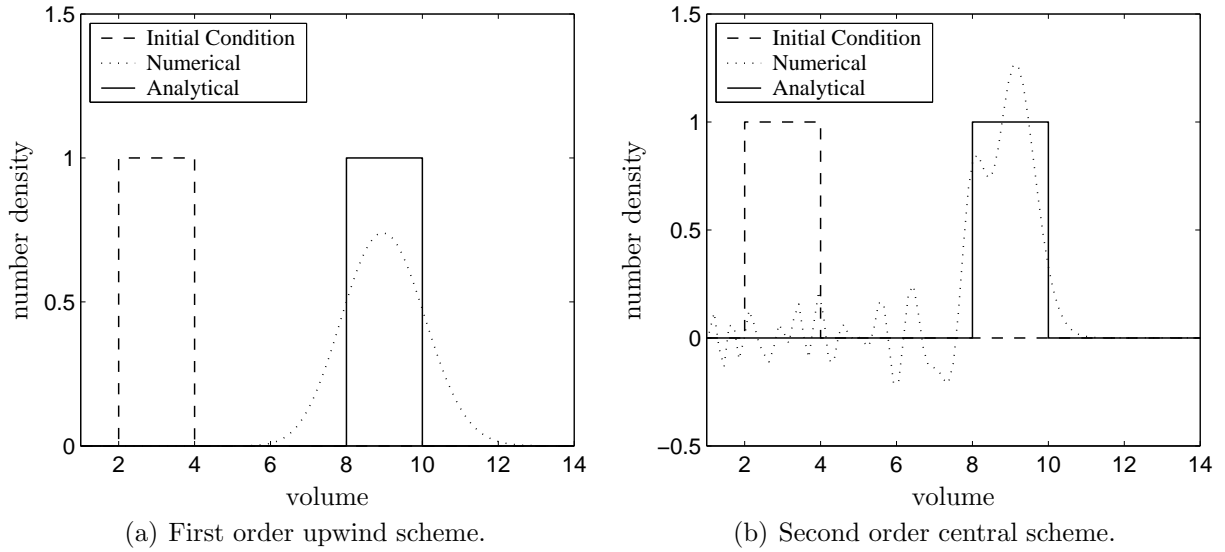


Figure 6.12: PSDs for pure growth with constant growth rate at  $t = 6$  obtained on 100 uniform fixed grid.

Computation is carried out on 100 uniform fixed cells at  $t = 6$ . For the integration of both discrete formulations, the MATLAB ode45 solver has been used. This is a one step solver based on an explicit Runge-Kutta (4,5) formula. The results are plotted in Figure 6.12. The first order upwind scheme smears, the second order scheme produces oscillations and seems to be unstable. The second order scheme is more accurate than the first order scheme only for very smooth solutions. Most of the higher order schemes suffer from oscillations and produce negative values that are unrealistic. The first order upwind scheme is a non-oscillatory alternative simple scheme, but it is also very diffusive and too inaccurate for real application.

A class of more sophisticated discretization methods that preserve positivity and are the so-called *flux limiting methods*. These methods, also known as *high resolution schemes*, are obtained by modifying the fluxes of a higher order discretization. The idea is to apply a high order flux in smooth regions and a low order flux near discontinuities. This is achieved by measuring the smoothness of the data. High resolution methods can be found in Koren [32], LeVeque [33], Hundsdorfer [34] and Kurganov [35]. Here we present one example introduced by Koren [32]. In this method the number density at the boundary is approximated as

$$n(t, x_{i+1/2}) \approx \frac{1}{h} \left( N_i(t) + \frac{1}{2} \phi(\theta_{i+1/2}) (N_i(t) - N_{i-1}(t)) \right). \quad (6.4.6)$$

The limiter function  $\phi$  is set to

$$\phi(\theta) = \max \left( 0, \min \left( 2\theta, \min \left( \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\theta, 2 \right) \right) \right), \quad (6.4.7)$$

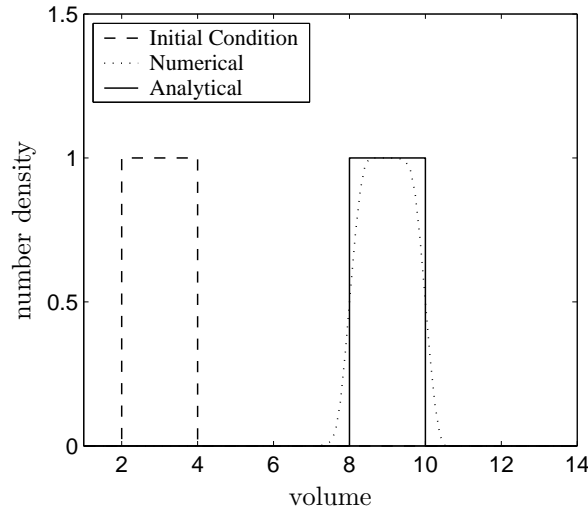


Figure 6.13: PSDs for pure growth with constant growth rate at  $t = 6$  obtained on 100 uniform fixed grid using flux limiter method.

where the parameter  $\theta$  is defined as

$$\theta_{i+1/2} = \frac{N_{i+1} - N_i + \epsilon}{N_i - N_{i-1} + \epsilon}, \quad (6.4.8)$$

with a very small constant  $\epsilon$  to avoid division by zero. Using this method we computed the solution of equation (6.4.1) for the test problem under the same conditions as before, see Figure 6.13. The scheme gives a better accuracy than the first order upwind without producing negative values. Some other high resolution schemes for growth PBE are applied in [36] and [37]. It is known that finite volume methods may be even more efficient for hyperbolic problems. However, our choice of such methods is restricted by our interest in the MOL approach. Additionally, we would like to exchange the homogeneous grid used till now by non-homogeneous grids, as in the previous cases of breakage and aggregation. Unfortunately, the extension of finite volume scheme to non-uniform grids is not a trivial task [34].

Complexity of the finite volume scheme on non-homogeneous grids and restricted MOL motivate us to discuss a different class of discretized methods that rely on the correct prediction of selected moments. Hounslow et al. [22] seem to have been the first to propose a method which is consistent with the first three moments with respect to particle length. Their discrete formulation for equation (6.4.1) considering volume as the internal coordinate can be expressed [38] as

$$\frac{d\hat{N}_i}{dt} = \frac{aG_{i-1}\hat{N}_{i-1}}{x_{i-1}} + \frac{bG_i\hat{N}_i}{x_i} + \frac{cG_{i+1}\hat{N}_{i+1}}{x_{i+1}}; \quad (6.4.9)$$

$a$ ,  $b$  and  $c$  are constants chosen so that the discretization predicts correctly the first three

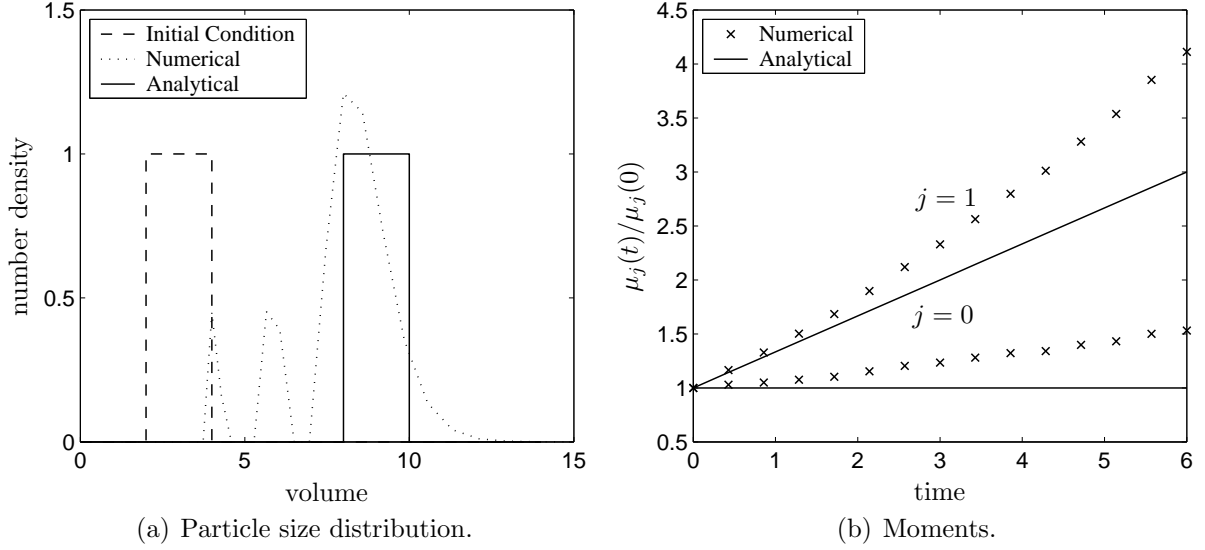


Figure 6.14: Pure growth with constant rate at  $t = 6$  obtained from equation (6.4.10) on 40 non-uniform logarithmic fixed grid.

moment. The final equation is

$$\frac{d\hat{N}_i}{dt} = \frac{1}{x_i} \left( \frac{r}{r^2 - 1} G_{i-1} \hat{N}_{i-1} + G_i \hat{N}_i - \frac{r}{r^2 - 1} G_{i+1} \hat{N}_{i+1} \right), \quad (6.4.10)$$

where  $r = x_{i+1}/x_i$  and  $G_i = G(x_i)$ . We have tested this discretization on our model problem (6.4.5) under the same conditions as in Figures 6.12 and 6.13. As suggested in [22] negative values are set to zero, which causes an increase of total number and mass. Unstable behavior of the model and inaccurate particle size distribution can be seen in Figure 6.14(a). The temporal overprediction of total number and volume due to suppressing negative values is evident in Figure 6.14(b).

Following Hounslow et al. [22], an effort to overcome these difficulties has been made by Park and Rogak [38] based on the formulation

$$\frac{d\hat{N}_i}{dt} = \frac{a_{i-1} G_{i-1} \hat{N}_{i-1}}{x_{i-1}} + \frac{b_i G_i \hat{N}_i}{x_i} + \frac{c_{i+1} G_{i+1} \hat{N}_{i+1}}{x_{i+1}}, \quad (6.4.11)$$

$G_i = G(x_i)$  and the coefficients  $a_i$ ,  $b_i$  and  $c_i$  have been calculated by imposing conditions of correct prediction of the first two moments and the slope of the size distribution to

$$b_i = \begin{cases} -\frac{r}{r-1} \operatorname{erf} \left( \frac{1}{4} \frac{d \ln \hat{N}_i}{d \ln x_i} \right), & \frac{d \ln \hat{N}_i}{d \ln x_i} \leq 0, \\ -\frac{1}{r-1} \operatorname{erf} \left( \frac{1}{4} \frac{d \ln \hat{N}_i}{d \ln x_i} \right), & \frac{d \ln \hat{N}_i}{d \ln x_i} > 0, \end{cases} \quad (6.4.12)$$

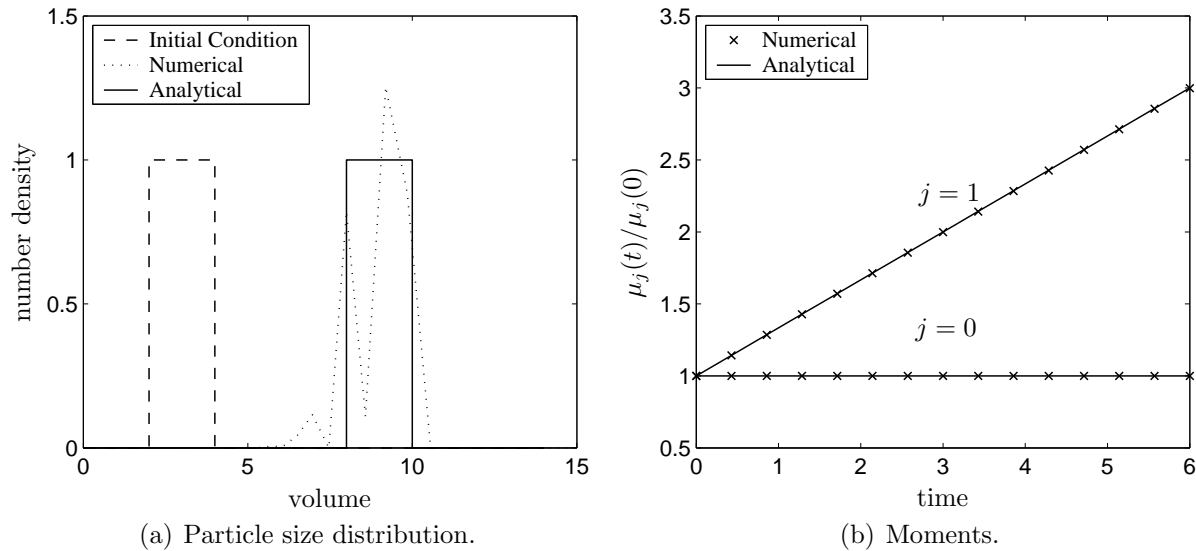


Figure 6.15: Pure growth with constant rate at  $t = 6$  obtained from equation (6.4.15) on 40 non-uniform logarithmic fixed grid.

$$a_i = \frac{r - b_i(r - 1)}{r^2 - 1}, \quad (6.4.13)$$

and

$$c_i = -(a_i + b_i). \quad (6.4.14)$$

The term  $d \ln \hat{N}_i / d \ln x_i$  in  $b_i$  has been calculated using the second order central scheme. Equation (6.4.11) can also be rewritten in conservative form as

$$\frac{d\hat{N}_i}{dt} = \frac{a_{i-1}G_{i-1}\hat{N}_{i-1} - c_iG_i\hat{N}_i/r}{x_{i-1}} - \frac{a_iG_i\hat{N}_i - c_{i+1}G_{i+1}\hat{N}_{i+1}/r}{x_i}. \quad (6.4.15)$$

We have implemented also this model on our test problem. Similar to the results obtained by the technique of Hounslow et al., the prediction of PSD, Figure 6.15(a), shows oscillations and some overshoot. Nevertheless, this model improves the prediction of moments, as shown in Figure 6.15(b).

Due to serious difficulties like inaccuracy, diffusive nature, instability, restriction to special grids etc., it is difficult to recommend the best method for a general growth problem. There are of course still more sophisticated methods in the literature, but they are hard to implement and to couple with other processes. Nevertheless, the flux limiter method (6.4.6) seems an acceptable choice for uniform grids. On the other hand, as mentioned before, geometric grids are preferable for aggregation-breakage problems.

All the difficulties in numerical solutions stated above can be overcome by the *moving sectional methods* proposed by Gelbard [39] as well as Kim and Seinfeld [40]. They can

be classified as Lagrangian type methods. In the moving sectional method all particles initially within a section remain there during computation, i.e.

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = 0, \quad (6.4.16)$$

and the section boundaries move as particles grow. Therefore, we have the following governing equations for the boundaries

$$\frac{dx_{i\pm 1/2}(t)}{dt} = G(x_{i\pm 1/2}). \quad (6.4.17)$$

In order to be consistent with moments, the section representative has to move as

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = G(x_i). \quad (6.4.18)$$

For simple growth functions like  $G(x) = x$  or  $G(x) = G_0$  the representative (cell center) can be calculated as

$$x_i(t) = \frac{x_{i-1/2} + x_{i+1/2}}{2} \quad (6.4.19)$$

without setting the differential equation (6.4.18).

This technique is free of diffusion and instability independently of the type of grid. Numerical results are extremely accurate and very close to analytical solutions. Our test problem with a constant growth rate is rather trivial for moving sectional methods. Hence, the numerical results are the same as the analytical solution, as shown in Figure 6.16, where only 15 uniform grids have been used for the computation. For other applications of moving sectional methods to model and practical problems see [41], [39], [40], [42], [43] and [44]. The moving sectional method is the easiest approach to solve pure growth problems. However, its combination with nucleation, aggregation and breakage is not a trivial task. We will discuss this issue in the next sections.

A slightly different idea of hybrid grids was formulated by Jacobson [45], [46] who fixed the boundaries of the sections and moved their representative size. By fixing boundaries other processes like nucleation, aggregation etc. can easily be treated. If the representative crosses the upper boundary, then all particles in the section are moved and averaged with the particles of the next section. Numerical diffusion is low and satisfactory results can be obtained. However, cells emptying at a particular time can cause fluctuations in PSD. To overcome this difficulty one may delete such cells by extending their neighbors, for the price of more complexity in the implementation.

## 6.5 Combined Aggregation and Breakage

In this section we will apply the cell average technique to simultaneous aggregation and breakage. Conventionally, the easiest way to couple the processes is just to add the both

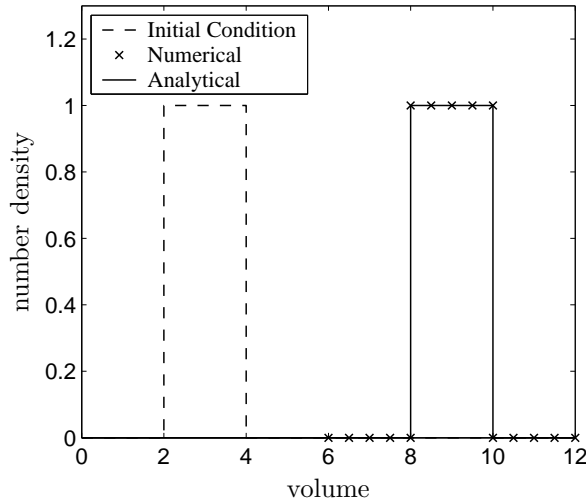


Figure 6.16: PSDs for pure growth with constant growth rate at  $t = 6$  obtained on 15 uniform moving grid points.

discretizations to

$$\frac{dN_i}{dt} = \hat{B}_{\text{agg},i}^{\text{CA}} + \hat{B}_{\text{break},i}^{\text{CA}} - \hat{D}_{\text{agg},i}^{\text{CA}} - \hat{D}_{\text{break},i}^{\text{CA}}, \quad (6.5.1)$$

where CA, Agg, and Break stand for cell average, aggregation and breakage, respectively. This formulation is of course consistent with the first two moments, since this holds for breakage and aggregation separately. However, efficiency and accuracy can further be improved by using the idea of cell average for the combined problem and considering only the total birth and death. Thereby, we treat both processes together in a similar way as we have treated the individual processes. First we collect all the new born particles in a cell independently of the events that make them appear in a cell, namely aggregation or breakage. Then we take the volume average of all new born particles in the cell. The remaining steps are the same as for the individual processes. Mathematically, we construct the discrete formulation for the coupled problem as

$$\frac{dN_i}{dt} = \hat{B}_{\text{agg+break},i}^{\text{CA}} - \hat{D}_{\text{agg+break},i}^{\text{CA}}. \quad (6.5.2)$$

Here the terms  $B_{\text{agg+break},i}^{\text{CA}}$  and  $D_{\text{agg+break},i}^{\text{CA}}$  represent the birth and death of particles in the cell  $i$  due to both aggregation and breakage. Thus, the birth term for the cell average technique will be computed as

$$\begin{aligned} \hat{B}_{\text{agg+break},i}^{\text{CA}} = & \hat{B}_{\text{agg+break},i-1} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) + \hat{B}_{\text{agg+break},i} \lambda_i^- (\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) \\ & + \hat{B}_{\text{agg+break},i} \lambda_i^+ (\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) + \hat{B}_{\text{agg+break},i+1} \lambda_i^+ (\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}), \end{aligned} \quad (6.5.3)$$

where

$$\hat{B}_{\text{agg+break},i} = \hat{B}_{\text{agg},i} + \hat{B}_{\text{break},i}. \quad (6.5.4)$$

The death term is simply given by

$$\hat{D}_{\text{agg+break},i}^{\text{CA}} = \hat{D}_{\text{agg},i} + \hat{D}_{\text{break},i} \quad (6.5.5)$$

The truly new ingredient is that the average value  $\bar{a}_i$  will be computed as

$$\bar{a}_i = \frac{\hat{M}_{\text{agg},i} + \hat{M}_{\text{break},i}}{\hat{B}_{\text{agg},i} + \hat{B}_{\text{break},i}} \quad (6.5.6)$$

The terms  $\hat{B}_{\text{agg},i}$ ,  $\hat{B}_{\text{break},i}$ ,  $\hat{D}_{\text{agg},i}$ ,  $\hat{D}_{\text{break},i}$ ,  $\hat{M}_{\text{agg},i}$ ,  $\hat{M}_{\text{break},i}$  and also the  $\lambda_i$  are the same as in the previous sections. Next we will test the coupled formulation and see that it is not only more accurate but also computationally less expensive. This is evident since we are distributing particles only once while in the conventional approach particles are distributed twice; once for aggregation and once for breakage.

**Numerical results:** We compare the fixed pivot and the cell average technique with analytically solvable problems proposed by Patil and Andrews [30] using the solutions provided by Lage [31]. These refer to a special case of simultaneous aggregation and breakage where the number of particles stays constant with uniform binary breakage  $b(u, v) = 2/v$ , linear selection function  $S(v) = S_0 v$  and constant aggregation kernel  $\beta(u, v) = \beta_0$ . Two types of initial conditions are applied

$$n(x, 0) = N_0 \left[ 2 \frac{N_0}{v_0} \right]^2 x \exp \left( -2 \frac{N_0}{v_0} x \right), \quad (6.5.7)$$

and

$$n(x, 0) = N_0 \frac{N_0}{v_0} \exp \left( -\frac{N_0}{v_0} x \right). \quad (6.5.8)$$

Note that apart from conservation of mass these problems have the special property of balancing aggregation and breakage to also conserve the total number. The data (6.5.8) are a steady state solution.

Figures 6.17(a) and 6.17(b) compare particle size distributions for the initial condition (6.5.7) at times  $t = 0.4$  and  $t = 6$  and show that the cell average technique is very accurate. In contrast, an over prediction is observed at small volumes by the fixed pivot technique.

Let us now consider the steady state data (6.5.8) in Figure 6.18. The prediction by the cell average technique is both excellent and stable. On the contrary, the over prediction by the fixed pivot technique grows with time, revealing that this technique is not stable with respect to steady states. The same numerical results for both the initial conditions at the final time are plotted on a log-log scale in Figure 6.19.

We shall now confront conventional coupling (6.5.1) by cell average with the new cell average coupling (6.5.2), without considering anymore the fixed pivot technique. Since the numerical results are indistinguishable from the analytical results for the steady state

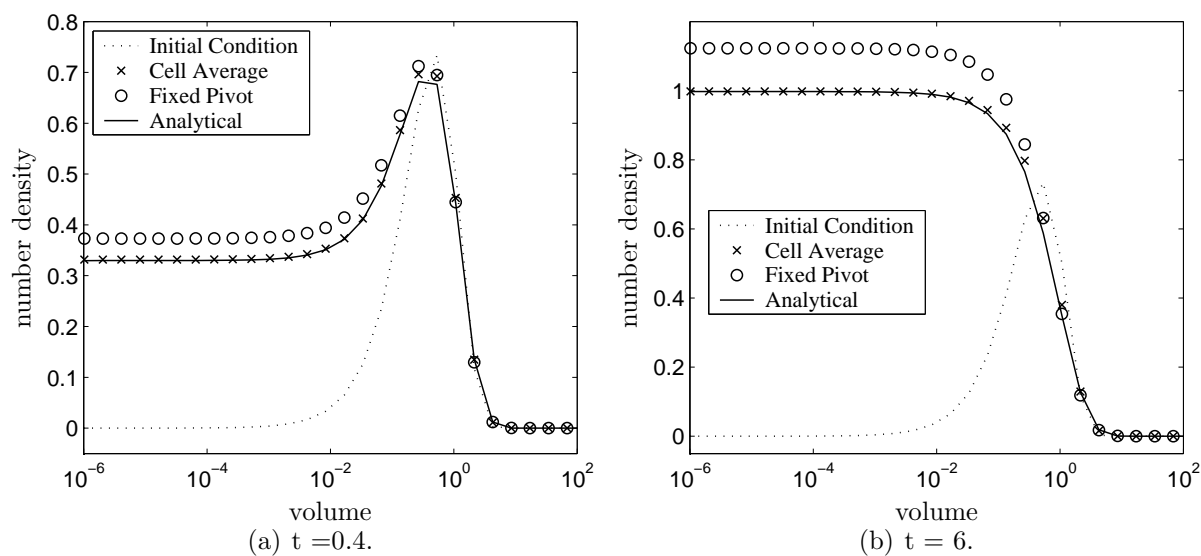


Figure 6.17: A comparison of particle size distribution for binary breakage and aggregation at constant number of particles for initial condition (6.5.7).

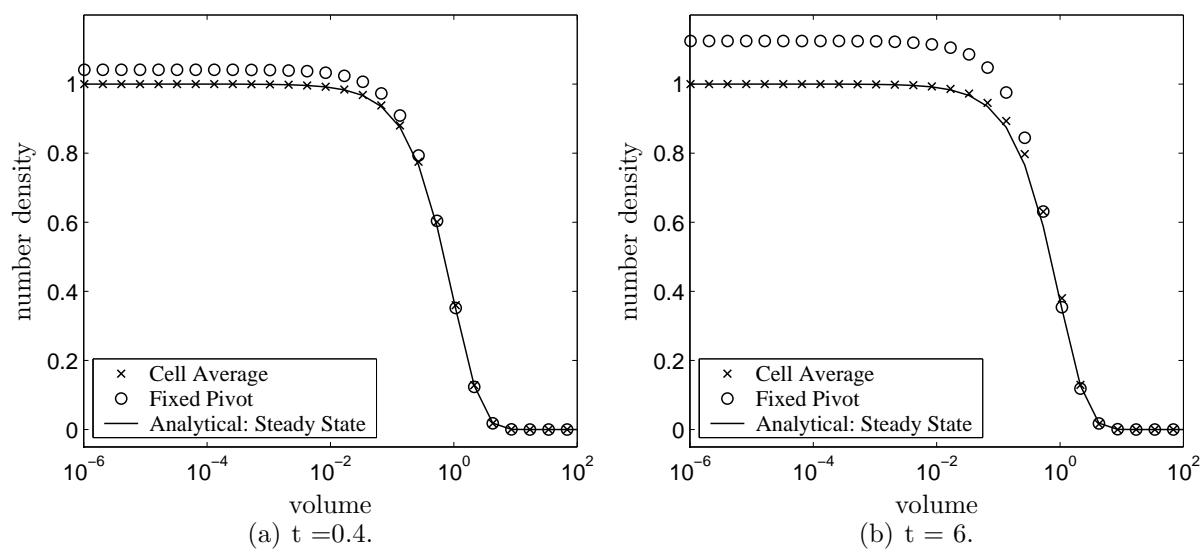


Figure 6.18: A comparison of particle size distribution for binary breakage and aggregation at constant number of particles for initial condition (6.5.8).



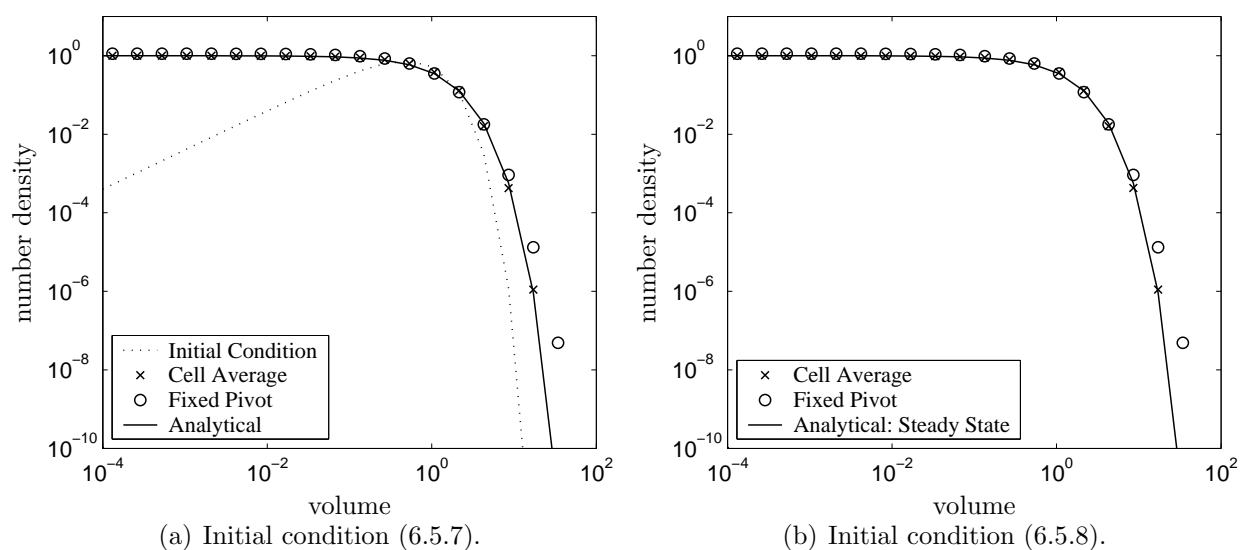


Figure 6.19: A comparison of particle size distribution at  $t = 6$  for binary breakage and aggregation at constant number of particles plotted on log-log scale.

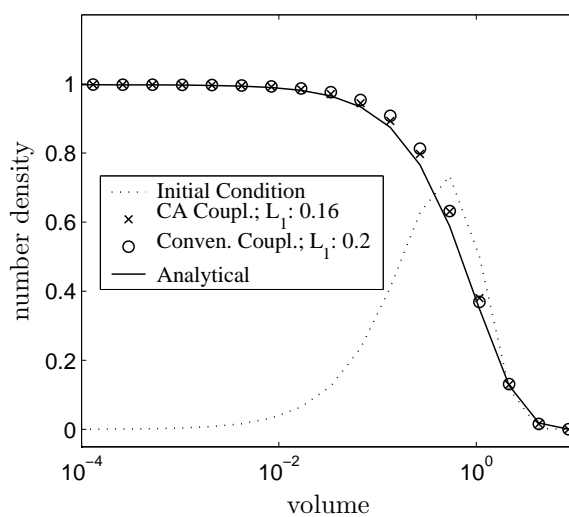


Figure 6.20: Comparison between conventional coupling and new cell average coupling for the test case.

initial condition (6.5.8), we only compare for the first unsteady initial condition (6.5.7). The respective results are plotted in Figure 6.20. There, the  $L_1$  error between numerical and analytical results of PSD is reported. Due to the simplicity of the test problem, the difference between the two types of coupling is not significant, apart from somewhat better results in the steep part of the PSD and from a lower  $L_1$  error by cell average type coupling (6.5.2). However, a considerable difference has been observed in computational time. The cell average type coupling (6.5.2) takes about 38 s CPU time, while conventional coupling (6.5.1) takes 52 s CPU time on a Pentium4 machine with 1.5 GHz and 512 MB RAM.

To summarize, the cell average technique provides accurate results on even coarse grids. The new coupling makes the technique not only more accurate, but also computationally less expensive for combined aggregation and breakage.

## 6.6 Combined Aggregation and Nucleation

In section 6.5 we have considered particles appearing in cells independently of the processes to couple aggregation and breakage. A similar approach will be applied here for simultaneous aggregation and nucleation. The process of nucleation may be introduced into the modeling in two ways. A common approach is via a boundary condition at particle size 0. Here we want to consider the alternative of a source located near particle size 0. In a continuum theory both are valid approaches.

Conventional coupling of the processes after Kumar and Ramkrishna [41] leads to

$$\frac{dN_i}{dt} = \text{discretization due to aggregation} + \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} B^{\text{nuc}}(t, x) dx. \quad (6.6.1)$$

In this formulation we may gain or loose mass if the nucleation does not take place exactly at the representative sizes  $x_i$ . The fixed pivot technique is now applicable. However, to use the advantages of cell average techniques we have to, instead, discretize as

$$\frac{dN_i}{dt} = B_{\text{agg+nuc},i}^{\text{CA}} - D_{\text{agg},i}^{\text{CA}}. \quad (6.6.2)$$

Since nucleation is the birth of particles, there is no nucleation term to be considered in the death term. An analogous contribution to the death term would come by harvesting of certain particle sizes. Now, the birth by nucleation and aggregation can be described as

$$\begin{aligned} B_{\text{agg+nuc},i}^{\text{CA}} = & \hat{B}_{\text{agg+nuc},i-1} \lambda_i^-(\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) + \hat{B}_{\text{agg+nuc},i} \lambda_i^-(\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) \\ & + \hat{B}_{\text{agg+nuc},i} \lambda_i^+(\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) + \hat{B}_{\text{agg+nuc},i+1} \lambda_i^+(\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}), \end{aligned} \quad (6.6.3)$$

where

$$\hat{B}_{\text{agg+nuc},i} = \hat{B}_{\text{agg},i} + \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} B^{\text{nuc}}(t, x) dx. \quad (6.6.4)$$

The average values are computed as

$$\bar{a}_i = \frac{\hat{M}_{\text{agg},i} + \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} x B^{\text{nuc}}(t, x) dx}{\hat{B}_{\text{agg},i} + \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} B^{\text{nuc}}(t, x) dx}. \quad (6.6.5)$$

All other notation has already been defined in previous sections. Treating both nucleation and aggregation as particle birth in cells in a similar fashion we conserve the mass and are consistent with number. If nucleation is mono-disperse and produces the smallest particles, then the smallest representative can be chosen to match exactly the size of the the mono-disperse nuclei and the above formulation can be rewritten as

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= \hat{B}_{\text{agg},1}^{\text{CA}} - \hat{D}_{\text{agg},1}^{\text{CA}} + B^{\text{nuc}}(t, x_1) \\ \text{and} \\ \frac{dN_i}{dt} &= \hat{B}_{\text{agg},i}^{\text{CA}} - \hat{D}_{\text{agg},i}^{\text{CA}}, \quad i = 2, 3, \dots, I. \end{aligned} \quad (6.6.6)$$

The formulation (6.6.2) may be used for a general poly-disperse nucleation and the formulation (6.6.6) for mono-disperse nucleation.

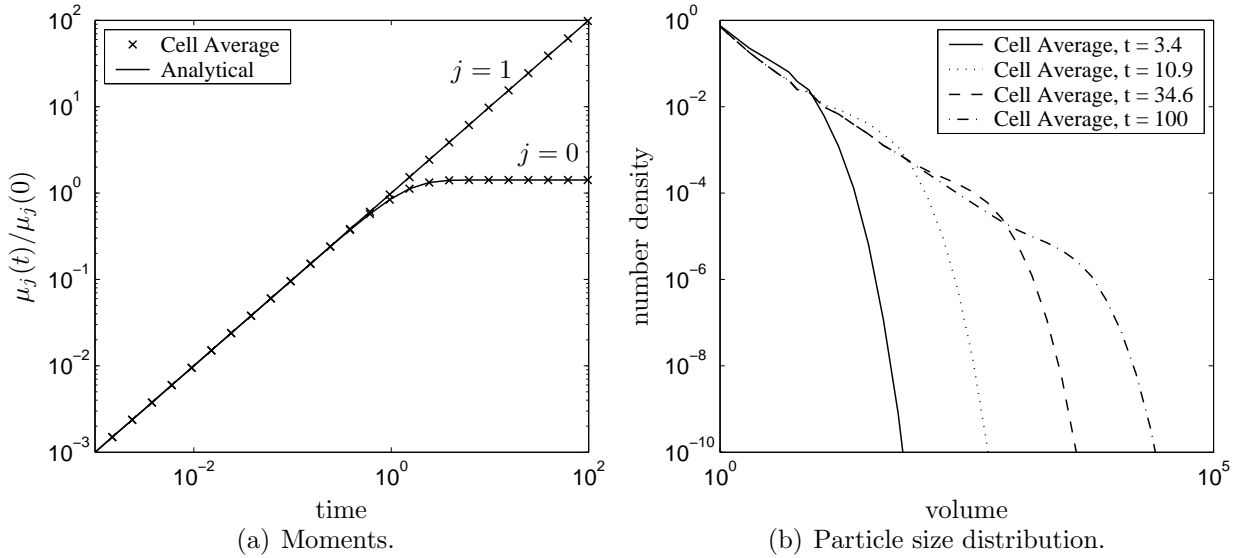


Figure 6.21: A comparison of moments with simultaneous nucleation and aggregation.

**Numerical results:** We have tested the formulation for simultaneous nucleation and aggregation on a simple case of zero initial population with constant aggregation kernel and mono-disperse nucleation. For this case, analytical solutions for the first two moments have been reported by Alexopoulos and Kiparissides [47]. The numerical solutions of the

first two moments, plotted in Figure 6.21(a), are in excellent agreement with the analytical results. Since an analytical solution for the complete PSD is not available, only numerical results have been depicted in Figure 6.21(b).

## 6.7 Combined Growth and Aggregation

For simultaneous aggregation and growth, we use the cell average technique for aggregation and a Lagrangian approach for growth. Although the growth process can be coupled in a similar fashion like breakage and nucleation, the numerical diffusion becomes so significant that we prefer the moving cells approach. The final formulation for growth with aggregation, breakage or simultaneous aggregation and breakage takes the form

$$\frac{dN_i}{dt} = \text{discretized form of Agg/Break/Agg+Break} \quad (6.7.1)$$

together with

$$\frac{dx_i}{dt} = G(x_i) \quad (6.7.2)$$

and

$$\frac{dx_{i+1/2}}{dt} = G(x_{i+1/2}). \quad (6.7.3)$$

The first equation is for the rate of change of particles due to aggregation or breakage, while the last two equations describe the motion of representatives and boundaries, respectively.

**Numerical results:** We have tested the scheme with an exponential initial condition

$$n(0, x) = \frac{N_0}{v_0} \exp\left(-\frac{x}{v_0}\right), \quad (6.7.4)$$

combined with the constant aggregation kernel  $\beta(u, v) = \beta_0$  and the linear growth rate  $G(x) = G_0x$ . The analytical solution for this problem has been derived by Ramabhadran et al. [48]. Not only the numerically calculated moments (Figure 6.22), but also the complete PSD (Figure 6.23), are in excellent agreement with the analytical results.

## 6.8 Combined Growth and Nucleation

We have seen in previous sections that the coupling of growth with other processes produces excellent results, just by inclusion of extra ODEs to describe the growth of particles. This is not the case when nucleation is present, because smallest representative sizes together with their boundaries will move and there may not be a cell to place subsequently formed nuclei.

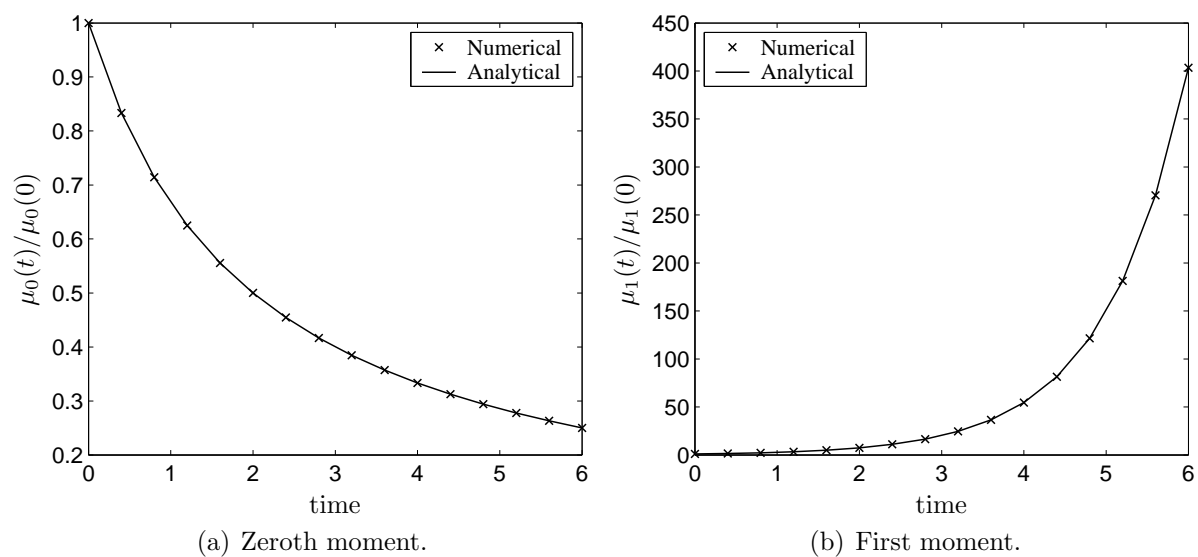


Figure 6.22: A comparison of moments with simultaneous growth and aggregation,  $\beta(u, v) = \beta_0$  and  $G(v) = G_0v$ .

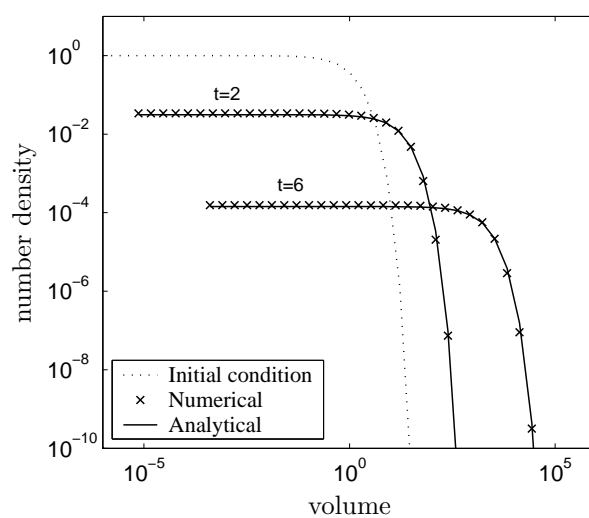


Figure 6.23: A comparison of PSD with simultaneous growth and aggregation,  $\beta(u, v) = \beta_0$  and  $G(v) = G_0v$ .

This definitely forces us to add more cells as the PSD moves to the right and therefore leads to serious difficulties in numerics. An effort in this direction was made by Kumar and Ramkrishna [41]. Their formulation was later improved by Spicer [42] by considering the effect of the mass of newly formed nuclei on the movement of cell representatives. The final set of equations for consistency of first two moments is

$$\frac{dN_i}{dt} = B^{\text{nuc}}\delta_i, \quad (6.8.1)$$

and

$$\frac{dx_i}{dt} = G(x_i) + \frac{1}{N_i} (x_{\text{nuc}} - x_i) B^{\text{nuc}}\delta_i. \quad (6.8.2)$$

where

$$\delta_i = \begin{cases} 1, & x_{\text{nuc}} \in [x_{i-1/2}, x_{i+1/2}] \\ 0, & \text{elsewhere.} \end{cases} \quad (6.8.3)$$

For further details of numerical implementation and comparison with analytical results, readers are referred to [41] and [42].

## 6.9 Multi-Dimensional Population Balances

In many aggregation processes there are several important properties which may be described by particle density distribution. Therefore, a one-dimensional population balance equation where particle size is assumed to be the only significant particle property is not adequate to simulate such processes. A two-dimensional PBE for aggregation which is an extension of the one-dimensional PBE is given as [49]

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^x \int_0^y \beta(t, x - \epsilon, \epsilon, y - \gamma, \gamma) f(t, x - \epsilon, y - \epsilon) f(t, \epsilon, \gamma) d\gamma d\epsilon \\ & - \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(t, x, \epsilon, y, \gamma) f(t, x, y) f(t, \epsilon, \gamma) d\gamma d\epsilon, \end{aligned} \quad (6.9.1)$$

where  $x$  and  $y$  are the two extensive properties of the particle and  $\beta$  is an aggregation kernel. The two dimensional particle number density is denoted by  $f$ . The first term corresponds to the birth of particles due to aggregation and the last term describes the death by collision and adhesion to other particles.

Numerical solution of the above PBE is difficult due to the double integral and non-linear behavior. Several numerical techniques can be found in the literature [50], [51], [52] and [53], but either have problems regarding the preservation of properties of the distribution or they are computationally very expensive. In order to overcome this problem, Hounslow et al. [24] reduced the model into a system of two one dimensional equations. The reduced model is computationally less expensive. However, it cannot capture the

complete two-dimensional behavior of the population, since it assumes that particles of the same size contain the same amount of the second property. First we summarize here the numerical methods for the reduced model. Then the extension of the cell average technique for the complete two dimensional case will be presented.

### 6.9.1 Reduced Model

Hounslow et al. [24] consider two density functions to be computed: the number density  $n$  as a function of the first variable  $x$  and the total amount  $m$  of the second property  $y$  as a function of  $x$  by

$$n(t, x) = \int_0^x f(t, x, y) dy, \quad (6.9.2)$$

and

$$m(t, x) = \int_0^x y f(t, x, y) dy. \quad (6.9.3)$$

The dynamic equations for the rate of change of  $n(t, x)$  and  $m(t, x)$  can easily be obtained ([16], [24]) by integrating the two dimensional equation with respect to  $y$  as

$$\frac{\partial n(t, v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, v - \epsilon, \epsilon) n(t, v - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - n(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon. \quad (6.9.4)$$

and

$$\frac{\partial m(t, v)}{\partial t} = \int_0^v \beta(t, v - \epsilon, \epsilon) m(t, v - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - m(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon. \quad (6.9.5)$$

Hounslow et al. [22] developed a discretized method for solving the equation (6.9.4) and later extended the same idea to the solution of equation (6.9.5), see [24]. However, the discretized PBEs were applicable only for special geometric grids of type  $v_{i+1} = 2v_i$ . Moreover, the discretization of equation (6.9.5) was not consistent with particles mass. In a recent paper Peglow et al. [54] overcame this inconsistency in the discretized model by introducing correction factors and extended it to adjustable grids of the type  $x_{i+1/2} = 2^{1/q} x_{i-1/2}$ . They used the approach of Litster et al. [55] and Wynn [56] for the extension to adjustable grids. Introducing  $N_i = \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} n(t, x) dx$  and  $M_i = \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} m(t, x) dx$ , the final extended

and consistent model is given by the formula

$$\begin{aligned}
\frac{dM_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-S_1} \frac{2^{(j-i+1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-1,j} (M_{i-1}N_j + N_{i-1}M_j)K_1 + \beta_{i-q,i-q}N_{i-q}M_{i-q} \\
& + \sum_{p=1}^{q-1} \sum_{j=i+1-S_p}^{i+1-S_{p+1}} \frac{2^{1/q} - 2^{(j-i)/q} - 2^{-p/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-p,j} (M_{i-p}N_j + N_{i-p}M_j)K_2 \\
& + \sum_{p=2}^q \sum_{j=i-S_{p-1}}^{i-S_p} \frac{2^{(j-i+1)/q} - 1 + 2^{-(p-1)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i-p,j} (M_{i-p}N_j + N_{i-p}M_j)K_3 \\
& + \sum_{j=1}^{i-S_1+1} \left( 1 - \frac{2^{(j-i)/q}}{2^{1/q} - 1} \right) \beta_{i,j}N_iM_jK_4 \\
& - \sum_{j=1}^{i-S_1+1} \frac{2^{(j-i)/q}}{2^{1/q} - 1} \beta_{i,j}M_iN_jK_5 - \sum_{j=i-S_1+2}^I \beta_{i,j}M_iN_j, \tag{6.9.6}
\end{aligned}$$

where

$$S_p = \text{Int} \left[ 1 - \frac{q \ln(1 - 2^{-p/q})}{\ln 2} \right], \tag{6.9.7}$$

and

$$K_1 = \frac{2^{(i-j)/q}}{1 + 2^{(i-j-1)/q}}, \tag{6.9.8}$$

$$K_2 = K_3 = \frac{2^{(i-j)/q}}{1 + 2^{(i-j-p)/q}}, \tag{6.9.9}$$

$$K_4 = \frac{1}{1 + 2^{(j-i)/q}}, \tag{6.9.10}$$

$$K_5 = \frac{2^{1/q} - 1}{2^{(j-i)/q}} - \frac{-2^{i/q} + 2^{(2i-j)/q}(2^{1/q} - 1)}{2^{i/q} + 2^{j/q}}. \tag{6.9.11}$$

$\text{Int}[x]$  is the integer part of  $x$ . Let us call this formulation the modified discretized tracer PBE. The corresponding discretization of the equation (6.9.4), proposed by Litster et al. [55] and corrected by Wynn [56], is given as follows

Equation (6.9.6) can be used to calculate  $M_i$  and  $N_i$  simultaneously. Remember, though, that the above formulation is limited to grids of type  $x_{i+1/2} = 2^{1/q}x_{i-1/2}$ . Furthermore, we will see later that the numerical results are over-predicting. Next, we present a new discretization which is more general and accurate than the above formulation. It is based on the application of the cell average technique to the equations under consideration.

The cell average discretization of the equation (6.9.4) has already been given in Section 6.3. J. Kumar et al. [57] extended the cell average technique for the computation of



equation (6.9.5). The final formulation is

$$\begin{aligned} \frac{dM_i}{dt} = & \hat{B}_{T,i-1} \lambda_i^-(\bar{a}_{i-1}) \eta_{T,i}(\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) + \hat{B}_{T,i} \lambda_i^-(\bar{a}_i) \eta_{T,i}(\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) \\ & + \hat{B}_{T,i} \lambda_i^+(\bar{a}_i) \eta_{T,i}(\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) + \hat{B}_{T,i+1} \lambda_i^+(\bar{a}_{i+1}) \eta_{T,i}(\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}) \\ & - M_i \sum_{j=1}^I \beta(x_i, x_j) N_j, \end{aligned} \quad (6.9.12)$$

where

$$\eta_{T,i}(a) = x_i/a \quad (6.9.13)$$

and

$$\hat{B}_{T,i} = \sum_{\substack{j \geq k \\ j,k \\ x_{i-1/2} \leq (x_j + x_k) < x_{i+1/2}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} (M_j N_k + N_j M_k). \quad (6.9.14)$$

All the remaining parameters have already been defined in Section 6.3. Now the discretized equation (6.9.12) is coupled with the discretization (6.3.14) of the equation (6.9.4). These new discretized equations will be compared with the discrete formulation (6.9.6) by application to one analytically solvable problem in the next section.

**Numerical results:** Hounslow et al. [24] considered the following problem to test their discretization

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(t, v)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, v - \epsilon, \epsilon) n(t, v - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - n(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon \\ & + B^0 \delta(v) - \frac{n(t, v)}{\tau}; \quad n(t, 0^-) = 0, \quad \left. \frac{\partial n(t, v)}{\partial t} \right|_{t=0} = 0, \end{aligned} \quad (6.9.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial m(t, v)}{\partial t} = & \int_0^v \beta(t, v - \epsilon, \epsilon) m(t, v - \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon - m(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, \epsilon) n(t, \epsilon) d\epsilon \\ & - \frac{m(t, v)}{\tau}; \quad m(t, 0^-) = 0, \quad m(0, v) = \delta(v - v_0). \end{aligned} \quad (6.9.16)$$

Ilievski and Hounslow [58] provided the solutions of decay of total tracer mass and tracer weighted mean particle volume

$$\bar{v}_T(t) = \frac{\int_0^\infty v m(t, v) dv}{\int_0^\infty m(t, v) dv}. \quad (6.9.17)$$

for the size-independent kernel  $\beta(u, v) = \beta_0$ , the sum kernel  $\beta(u, v) = \beta_0 \times (u + v)$ , and the product kernel  $\beta(u, v) = \beta_0 \times u \times v$ .

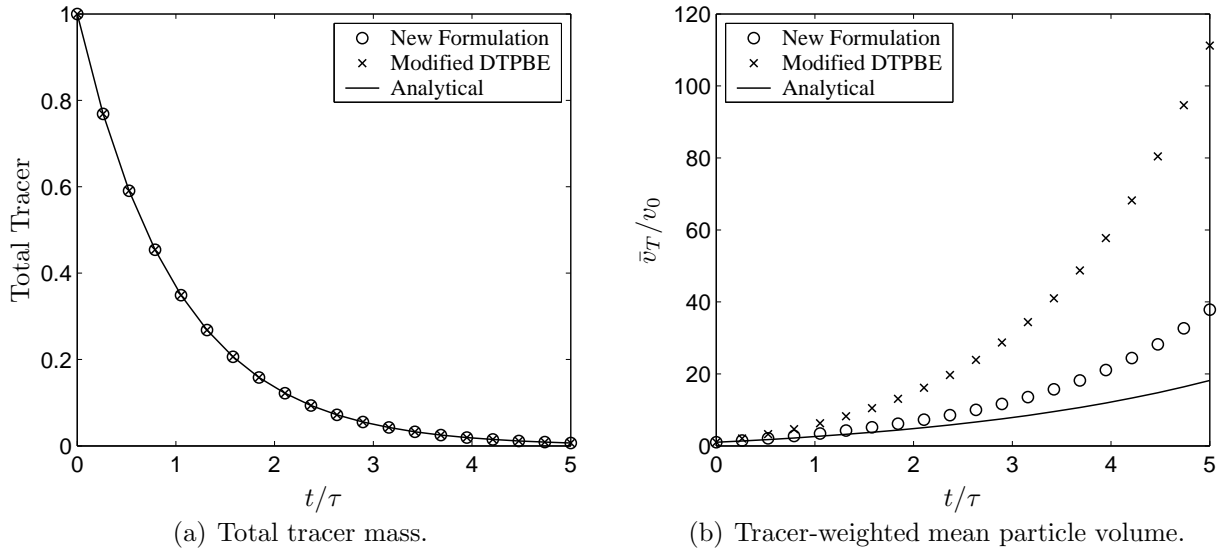


Figure 6.24: A comparison of numerical results with analytical results for a sum aggregation kernel in Ilievski and Hounslow's problem,  $I_{\text{agg}} = 1/4$ .

We take only the sum kernel in our comparison here. In this case,  $\bar{v}_T$  gives meaningful values up to one-third degree of aggregation [58] for a sum kernel. The decay of total mass of tracer  $M_T = \int_0^\infty m(t, x) dx$ , takes the form

$$M_T = M_0 \exp(-t/\tau). \quad (6.9.18)$$

The present numerical computations have been made with  $B_0 = \tau = v_0 = \beta_0 = 1$  with a very coarse grid  $x_{i+1/2} = 2x_{i-1/2}$ . The maximal degree of aggregation is taken to be  $1/4$ . Figure 6.24(a) shows that both formulations predict exactly the same total tracer mass. In Figure 6.24(b), the numerical and analytical temporal changes of  $\bar{v}_T$  are compared. The numerical solution by the cell average technique is in very close agreement with analytical results, while the previous discrete formulation gives an over-prediction at large times.

## 6.9.2 Complete Model

We now briefly present the extension of the cell average technique to solve the complete two dimensional PBE (6.9.1) as provided by J. Kumar et al. [59]. The entire two-dimensional property domain is divided into small cells, see Figure 6.25. The particles within a cell  $C_{i,j}$  are assumed to be concentrated at a representative node  $P_{i,j}$ . The idea is to take the property average of all newborn particles within the cell and then assign them to the neighboring nodes such that pre-chosen properties are exactly preserved. Let us define the discrete number density  $N_{ij}$ , i.e. the total number of particles in a cell, by integrating the

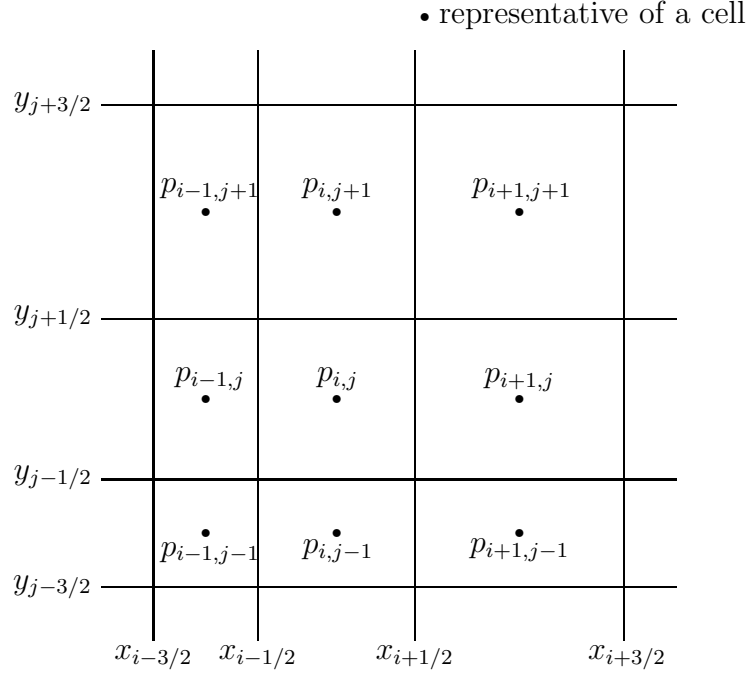


Figure 6.25: Domain discretization.

number density over both properties as

$$N_{ij} = \int_{x_{i-}}^{x_{i+}} \int_{y_{j-}}^{y_{j+}} f(t, x, y) dx dy \quad (6.9.19)$$

For notational convenience  $x_{i\pm 1/2}$  and  $y_{j\pm 1/2}$  are replaced by  $x_{i\pm}$  and  $y_{j\pm}$  respectively. The total birth and the death in a cell  $C_{i,j}$  can be computed as

$$B_{ij} = \sum_{\substack{k \geq l \\ k,l \\ x_{i-} \leq (x_k + x_l) < x_{i+}}} \sum_{\substack{m \geq n \\ m,n \\ y_{j-} \leq (y_m + y_n) < y_{j+}}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{k,l} \delta_{m,n} \right) \beta_{km,ln} N_{km} N_{ln}. \quad (6.9.20)$$

and

$$D_{ij} = \sum_{p=1}^{I_x} \sum_{q=1}^{I_y} \beta_{ij,pq} N_{ij} N_{pq}. \quad (6.9.21)$$

Similar to the one-dimensional case, the birth  $B_{ij}$  has to be modified in order to make the formulation consistent with selected moments. The net flux of the property  $x$  into the cell  $i$  as a result of aggregations is therefore given by

$$M_{x,i} = \sum_{\substack{k \geq l \\ k,l \\ x_{i-} \leq (x_k + x_l) < x_{i+}}} \sum_{\substack{m \geq n \\ m,n \\ y_{j-} \leq (y_m + y_n) < y_{j+}}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{k,l} \delta_{m,n} \right) \beta_{km,ln} N_{km} N_{ln} (x_k + x_l). \quad (6.9.22)$$

Similarly, the net flux of the second property can be computed as

$$M_{y,i} = \sum_{\substack{k \geq l \\ k,l}} \sum_{\substack{m \geq n \\ m,n}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{k,l} \delta_{m,n}\right) \beta_{km,ln} N_{km} N_{ln} (y_m + y_n). \quad (6.9.23)$$

$x_{i-} \leq (x_k + x_l) < x_{i+} \quad y_{j-} \leq (y_m + y_n) < y_{j+}$

Consequently, the average property values of all newborn particles in the  $i$ th cell can be calculated as

$$\bar{x}_i = \frac{M_{x,i}}{B_{ij}} \quad (6.9.24)$$

and

$$\bar{y}_j = \frac{M_{y,j}}{B_{ij}} \quad (6.9.25)$$

If these average values  $\bar{x}_i$  and  $\bar{y}_j$  are different from the representatives  $x_i$  and  $y_j$ , particles have to be assigned to the neighboring nodes. Note that in the case of linear (equidistant) grids in both directions,  $\bar{x}_i$  and  $\bar{y}_j$  are always equal to  $x_i$  and  $y_i$ . Therefore, in that case all particles will remain in the cell they belong to without any assignment to neighboring nodes. The choice of neighboring nodes depends on the position of  $(\bar{x}_i, \bar{y}_j)$  in the cell  $C_{i,j}$ . Let us suppose that particle fractions  $a_1, a_2, a_3$  and  $a_4$  have been assigned to the neighboring nodes  $p_{i-1,j-1}, p_{i,j-1}, p_{i,j}$  and  $p_{i-1,j}$ , respectively. For consistency of zeroth  $\mu_{00}$  and first moments  $\mu_{10}$  or  $\mu_{01}$ , these fractions must satisfy the following relations

$$\begin{aligned} a_1 + a_2 + a_3 + a_4 &= B_{ij}, \\ a_1 x_{i-1} + a_2 x_i &= (a_1 + a_2) \bar{x}_i, \\ a_3 x_i + a_4 x_{i-1} &= (a_3 + a_4) \bar{x}_i, \\ a_1 y_{j-1} + a_4 y_j &= (a_1 + a_4) \bar{y}_j, \\ a_2 y_{j-1} + a_3 y_j &= (a_2 + a_3) \bar{y}_j. \end{aligned} \quad (6.9.26)$$

The above system of equations has the unique solution

$$a_1 = \frac{(x_i - \bar{x}_i)(y_j - \bar{y}_j)}{(x_i - x_{i-1})(y_j - y_{j-1})} B_{ij}, \quad (6.9.27)$$

$$a_2 = \frac{(\bar{x}_i - x_{i-1})(y_j - \bar{y}_j)}{(x_i - x_{i-1})(y_j - y_{j-1})} B_{ij}, \quad (6.9.28)$$

$$a_3 = \frac{(\bar{x}_i - x_{i-1})(\bar{y}_j - y_{j-1})}{(x_i - x_{i-1})(y_j - y_{j-1})} B_{ij}, \quad (6.9.29)$$

$$a_4 = \frac{(x_i - \bar{x}_i)(\bar{y}_j - y_{j-1})}{(x_i - x_{i-1})(y_j - y_{j-1})} B_{ij}. \quad (6.9.30)$$

Furthermore, we can see that the assignment process is also consistent with the first moment  $\mu_{11}$ , i.e.

$$a_1 x_{i-1} y_{j-1} + a_2 x_i y_{j-1} + a_3 x_i y_j + a_4 x_{i-1} y_j = B_{ij} \bar{x}_i \bar{y}_j. \quad (6.9.31)$$

However, we have lost this consistency during the averaging process, i.e.

$$\sum_{\substack{k \geq l \\ k,l}} \sum_{\substack{m \geq n \\ m,n}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{k,l} \delta_{m,n} \right) \beta_{km,ln} N_{km} N_{ln} (x_k + x_l)(y_m + y_n) \neq B_{ij} \bar{x}_i \bar{y}_j.$$

$x_{i-} \leq (x_k + x_l) < x_{i+} \quad y_{j-} \leq (y_m + y_n) < y_{j+}$

In the total, the formulation is consistent with  $\mu_{00}$ ,  $\mu_{10}$  and  $\mu_{01}$ , but not with  $\mu_{11}$ . Similarly to the one dimensional case, it is convenient to define a function  $\lambda$  as

$$\lambda_{i,j}^{\pm,\pm}(x,y) = \frac{(x - x_{i\pm 1})(y - y_{j\pm 1})}{(x_i - x_{i\pm 1})(y_j - y_{j\pm 1})} \quad (6.9.32)$$

Now  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  and  $a_4$  can be rewritten using  $\lambda_{i,j}^{\pm,\pm}$  as

$$a_1 = \lambda_{i-1,j-1}^{+,+}(\bar{x}_i, \bar{y}_j) B_{ij}, \quad (6.9.33)$$

$$a_2 = \lambda_{i,j-1}^{-,+}(\bar{x}_i, \bar{y}_j) B_{ij}, \quad (6.9.34)$$

$$a_3 = \lambda_{i,j}^{+,-}(\bar{x}_i, \bar{y}_j) B_{ij}, \quad (6.9.35)$$

$$a_4 = \lambda_{i-1,j}^{+,-}(\bar{x}_i, \bar{y}_j) B_{ij}. \quad (6.9.36)$$

The next step is to collect all contributions in cell  $C_{i,j}$  from the neighboring cells. There are 8 neighboring cells which may give rise to birth in cell  $C_{i,j}$ . The final formulation takes the form

$$\begin{aligned} \frac{dN_{ij}}{dt} &= \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i-p,j-q} \lambda_{i,j}^{-,-}(x_{i-p}, y_{j-q}) H((-1)^p (x_{i-p} - \bar{x}_{i-p})) H((-1)^q (y_{j-q} - \bar{y}_{j-q})) \\ &+ \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i-p,j-q} \lambda_{i,j}^{-,+}(x_{i-p}, y_{j-q}) H((-1)^p (x_{i-p} - \bar{x}_{i-p})) H((-1)^{q+1} (y_{j-q} - \bar{y}_{j-q})) \\ &+ \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i-p,j-q} \lambda_{i,j}^{+,+}(x_{i-p}, y_{j-q}) H((-1)^{p+1} (x_{i-p} - \bar{x}_{i-p})) H((-1)^{q+1} (y_{j-q} - \bar{y}_{j-q})) \\ &+ \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^1 B_{i-p,j-q} \lambda_{i,j}^{+,-}(x_{i-p}, y_{j-q}) H((-1)^{p+1} (x_{i-p} - \bar{x}_{i-p})) H((-1)^q (y_{j-q} - \bar{y}_{j-q})) \\ &- \sum_{p=1}^{I_x} \sum_{q=1}^{I_y} \beta_{ij,pq} N_{ij} N_{pq}. \end{aligned} \quad (6.9.37)$$

Clearly, the two dimensional formulation is a direct extension of the one dimensional case. In this way we can also treat more than two-dimensional population balances.

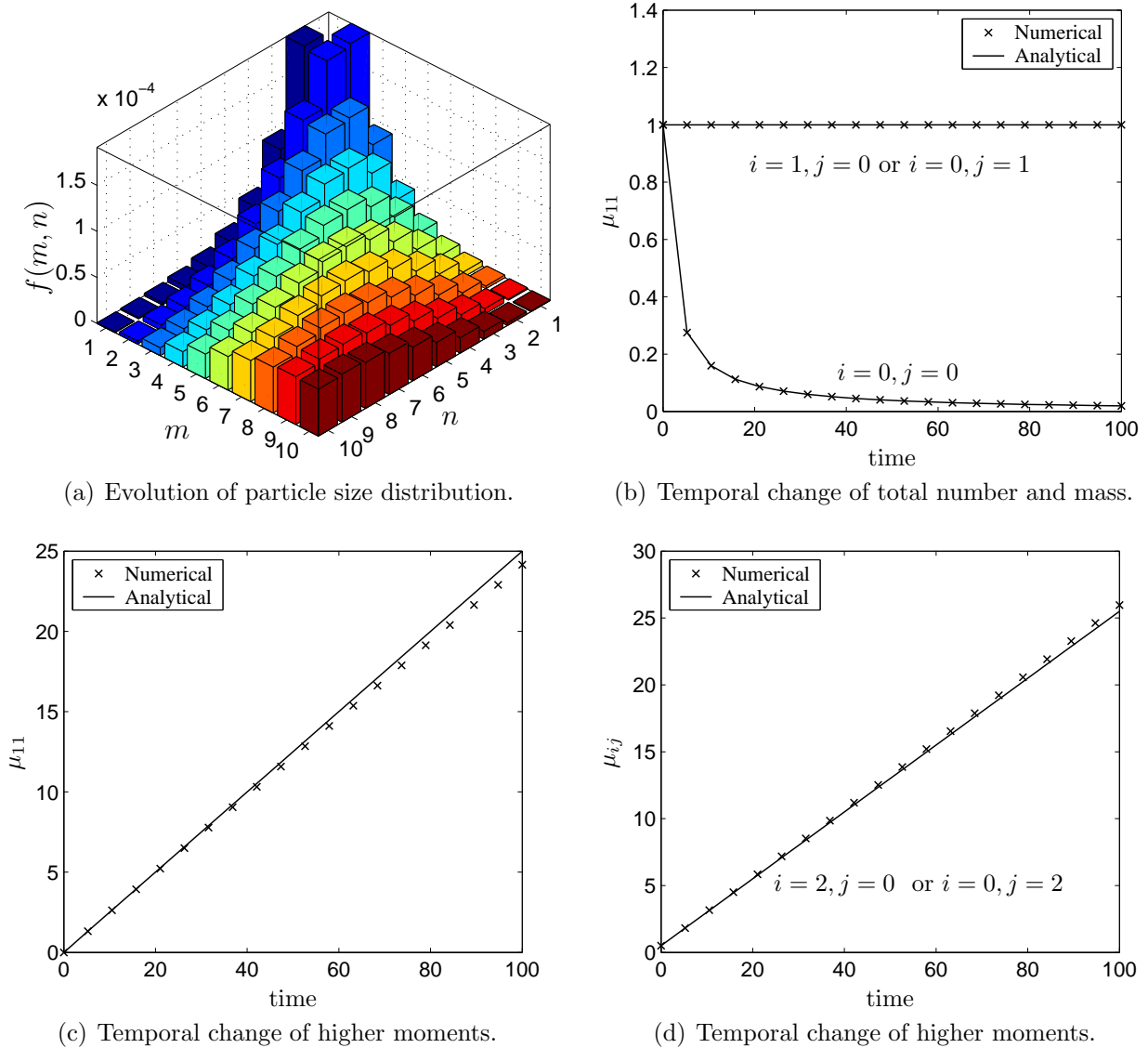


Figure 6.26: A comparison of numerical and analytical results.

**Numerical results:** In this section we test the proposed numerical formulation for problems where analytical results are available ([49], [53], [60]). Two types of aggregation kernels, the constant kernel  $\beta(t, x, \epsilon, y, \gamma) = \beta_0$  and the sum kernel  $\beta(t, x, \epsilon, y, \gamma) = \beta_0(x + \epsilon + y + \gamma)$  have been considered. Since the numerical results show a similar behavior, we present them here only for the constant kernel.

Two different types of mono-disperse particles with the same initial concentration have been considered as the initial condition. The computation has been made to a high degree of aggregation (0.98), with 20 grid points in each property direction. A low order MATLAB ode23 solver is used for integration. The numerical result for the complete number size distribution is shown in Figure 6.26(a). It is symmetrical, since we have taken the same initial concentration of both different types of particles. Different moments are plotted in Figures 6.26(b), 6.26(c) and 6.26(d). As we know that the formulation is consistent with the two moments  $\mu_{00}$  and  $\mu_{01}$  or  $\mu_{10}$ , we expect the correct prediction of those moments in the numerical results. The prediction of  $\mu_{00}$  and  $\mu_{01}$  or  $\mu_{10}$ , Figure 6.26(b), is, indeed, excellent while a slight under prediction has been observed in  $\mu_{11}$ , see Figure 6.26(c). This is due to the fact that we lose the consistency with respect to  $\mu_{11}$  during averaging. Figure 6.26(d), the temporal change of second moment, clearly reflects the ability of the scheme to predict higher moments with good accuracy.

# Bibliography

- [1] H. M. Hulburt and S. Katz. Some problems in particle technology. a statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, 19:555–578, 1964.
- [2] A. D. Randolph and M. A. Larson. *The theory of particulate processes*. Academic Press, New York, 1978.
- [3] D. Ramkrishna. *Population balances*. Academic Press, 2000.
- [4] C. Kettner, M. Peglow, T. Metzger, and E. Tsotsas. Distributed product quality in fluidized bed drying. Proceedings of 15<sup>th</sup> International Drying Symposium, 2006.
- [5] J. Burgschweiger and E. Tsotsas. Experimental investigation and modelling of continuous fluidized bed drying under steady-state and dynamic conditions. *Chemical Engineering Science*, 57:5021–5038, 2002.
- [6] A.A. Adetayo, J.D. Litster, S.E. Pratsinis, and B.J. Ennis. Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distribution. *Powder Technology*, 82:37–50, 1995.
- [7] S. Watano, T. Fukushima, and K. Miyanami. Heat transfer and rate of granule growth in fluidized bed granulation. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 44:572–576, 1996.
- [8] S.H. Schaafsma, P. Vonk, P. Segers, and N.W.F. Kossen. Description of agglomerate growth. *Powder Technology*, 97:183–190, 1998.
- [9] R. M. Ziff. New solutions to the fragmentation equation. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 24:2821–2828, 1991.
- [10] R. M. Ziff and E. D. McGrady. The kinetics of cluster fragmentation and depolymerisation. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 18:3027–3037, 1985.
- [11] P. B. Dubovskii, V. A. Galkin, and I. W. Stewart. Exact solutions for the coagulation-fragmentation equation. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 25:4737–4744, 1992.
- [12] K. Lee and T. Matsoukas. Simultaneous coagulation and break-up using constant-n monte carlo. *Powder Technology*, 110:82–89, 2000.



- [13] B. K. Mishra. Monte carlo simulation of particle breakage process during grinding. *Powder Technology*, 110:246–252, 2000.
- [14] R. C. Everson, D. Eyre, and Q. P. Campbell. Spline method for solving continuous batch grinding and similarity equations. *Computers and Chemical Engineering*, 21:1433–1440, 1997.
- [15] S. Kumar and D. Ramkrishna. On the solution of population balance equations by discretization - i. a fixed pivot technique. *Chemical Engineering Science*, 51:1311–1342, 1996.
- [16] S. Kumar and D. Ramkrishna. On the solution of population balance equations by discretization - ii. a moving pivot technique. *Chemical Engineering Science*, 51:1333–1342, 1996.
- [17] M. Kostoglou and A. J. Karabelas. An assessment of low-order methods for solving the breakage equation. *Powder Technology*, 127:116–127, 2002.
- [18] M. Kostoglou and A. J. Karabelas. Optimal low order methods of moments for solving the fragmentation equation. *Powder Technology*, 143-144:280–290, 2004.
- [19] M. Vanni. Approximate population balance equations for aggregation-breakage processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221:143–160, 2000.
- [20] P. J. Hill and K. M. Ng. New discretization procedure for the breakage equation. *AIChE Journal*, 41:1204–1216, 1995.
- [21] M. Vanni. Discretization procedure for the breakage equation. *AIChE Journal*, 45:916–919, 1999.
- [22] M. J. Hounslow, R. L. Ryall, and V. R. Marshall. A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation. *AIChE Journal*, 38:1821–1832, 1988.
- [23] D. Eyre, R. C. Everson, and Q. P. Campbell. New parameterization for a discrete batch grinding equation. *Powder Technology*, 98:256–272, 1998.
- [24] M. J. Hounslow, J. M. K. Pearson, and T. Instone. Tracer studies of high-shear granulation: II. Population balance modelling. *AIChE Journal*, 47:1984–1999, 2001.
- [25] H. S. Tan, A. D. Salman, and M. J. Hounslow. Kinetics of fluidised bed melt granulation iv. selecting the breakage model. *Powder Technology*, 143-144:65–83, 2004.
- [26] J. Kumar, M. Peglow, G. Warnecke, S. Heinrich, and L. Mörl. Improved accuracy and convergence of discretized population balances: The cell average technique. *Chemical Engineering Science*, 61:3327–3342, 2006.
- [27] F. Filbet and P. Laurenot. Numerical simulation of the smoluchowski coagulation equation. *SIAM Journal of Scientific Computing*, 25:2004–2028, 2004.

- [28] J. Makino, T. Fukushige, Y. Funato, and E. Kokubo. On the mass distribution of planetesimals in the early runaway stage. *New Astronomy*, 3:411–417, 1998.
- [29] H. Tanaka, S. Inaba, and K. Nakaza. Steady-state size distribution for the self-similar collision cascade. *Icarus*, 123:450–455, 1996.
- [30] D. P. Patil and J. R. G. Andrews. An analytical solution to continuous population balance model describing floc coalescence and breakage - a special case. *Chemical Engineering Science*, 53:599–601, 1998.
- [31] P. L. C. Lage. Comments on "an analytical solution to the population balance equation with coalescence and breakage the special case with constant number of particles" by d.p. patil and j.r.g. andrews [chemical engineering science 53(3) 599-601]. *Chemical Engineering Science*, 19:4253–4254, 2002.
- [32] B. Koren. A robust upwind discretization for advection, diffusion and source terms. *Numerical Methods for Advection-Diffusion Problems.*, 45:117–138, 1993.
- [33] R.J. Leveque. *Numerical methods for conservation laws*. Birkhuser-Verlag, 1990.
- [34] W. Hundsdorfer and J. Verwer. *Numerical solution of time-dependent advection-diffusion-reaction equations*. Springer Verlag, 2003.
- [35] A. Kurganov and E. Tadmor. New high-resolution central schemes for nonlinear conservation laws and convection-diffusion equations. *Journal of Computational Physics*, 160:141–182, 2000.
- [36] Y. Lim, J. Lann, X. Meyer, X. Joulia, G. Lee, and E. Yoon. On the solution of population balance equations (pbe) with accurate front tracking methods in practical crystallization processes. *Chemical Engineering Science*, 57:3715–3732, 2002.
- [37] R. Gunawan, I. Fusman, and R. D. Braatz. High resolution algorithms for multidimensional population balance equations. *AIChE Journal*, 50:2738–2749, 2004.
- [38] S. H. Park and S. N. Rogak. A novel fixed-sectional model for the formation and growth of aerosol agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 35:185–199, 2004.
- [39] F. Gelbard. Modelling multicomponent aerosol particle growth by vapor condensation. *Aerosol Science and Technology*, 12:399–412, 1990.
- [40] Y. P. Kim and J. H. Seinfeld. Simulation of multicomponent aerosol condensation by the moving sectional method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 135:185–199, 1990.
- [41] S. Kumar and D. Ramkrishna. On the solution of population balance equations by discretization. nucleation, growth and aggregation of particles. *Chemical Engineering Science*, 52:4659–4679, 1997.

- [42] P. T. Spicer, O. Chaoul, S. Tsantilis, and S. E. Pratsinis. Titania formation by  $TiCl_4$  gas phase oxidation, surface growth and coagulation. *Journal of Aerosol Science*, 33:17–34, 2002.
- [43] S. Tsantilis, H.K. Kammler, and S.E. Pratsinis. Population balance modeling of flame synthesis of titania nanoparticles. *Chemical Engineering Science*, 57:2139–2156, 2002.
- [44] S. Tsantilis and S. E. Pratsinis. Narrowing the size distribution of aerosol-made titania by surface growth and coagulation. *Journal of Aerosol Science*, 35:405–420, 2004.
- [45] M. Z. Jacobson. Development and application of a new air pollution modeling system - ii. aerosol structure and design. *Atmospheric Environment*, 31:131–144, 1997.
- [46] M. Z. Jacobson and R. P. Turco. Simulating condensational growth, evaporation and coagulation of aerosols using a combined moving and stationary size grid. *Aerosol Science and Technology*, 22:73–92, 1995.
- [47] A. H. Alexopoulos and C. A. Kiparissides. Part II: Dynamic evolution of the particle size distribution in particulate processes undergoing simultaneous particle nucleation, growth and aggregation. *Chemical Engineering Science*, 60:4157–4169, 2005.
- [48] T. E. Ramabhadran, T. W. Peterson, and J. H. Seinfeld. Dynamic of aerosol coagulation and condensation. *AIChE Journal*, 22:840–851, 1976.
- [49] A. A. Lushnikov. Evolution of coagulating systems iii. coagulating mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54:94–101, 1976.
- [50] C. D. Immanuel and F. J. Doyle. Solution technique for a multi-dimensional population balance model describing granulation processes. *Powder Technology*, 156:213–225, 2005.
- [51] Y. Xiong and S. E. Pratsinis. Formation of agglomerate particles by coagulation and sintering - part i. a two-dimensional solution of the population balance equation. *Journal of Aerosol Science*, 24:282–300, 1993.
- [52] T. Trautmann and C. Wanner. A fast and efficient modified sectional method for simulating multicomponent collisional kinetics. *Atmospheric Environment*, 33:1631–1640, 1999.
- [53] I. J. Laurenzi, J. D. Bartels, and S. L. Diamond. A general algorithm for exact simulation of multicomponent aggregation processes. *Journal of Computational Physics*, 177:418–449, 2002.
- [54] M. Peglow, J. Kumar, G. Warnecke, S. Heinrich, L. Mörl, and M.J. Hounslow. Improved discretized tracer mass distribution of Hounslow et al. *AIChE Journal*, 52:1326–1332, 2005.

- [55] J. D. Litster, D. J. Smit, and M. J. Hounslow. Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. *AIChE Journal*, 41:591–603, 1995.
- [56] E. J. W. Wynn. Improved accuracy and convergence of discretized population balance of Lister et al. *AIChE Journal*, 22:2048–2086, 1996.
- [57] J. Kumar, M. Peglow, G. Warnecke, S. Heinrich, and L. Mörl. A discretized model for tracer population balance equation: Improved accuracy and convergence. *Computers and Chemical Engineering Science*, 30:1278–1292, 2006.
- [58] D. Ilievski and M. J. Hounslow. Agglomeration during precipitations: II. Mechanism deduction from tracer data. *AIChE Journal*, 41:525–535, 1995.
- [59] J. Kumar, M. Peglow, G. Warnecke, S. Heinrich, E. Tsotsas, and L. Mörl. Numerical solutions of a two dimensional population balance equation for aggregation. In *The Fifth World Congress on Particle Technology*, Orlando, FL, USA, April 2006. AIChE.
- [60] F. Gelbard and J. H. Seinfeld. Coagulation and growth of a multidimensional aerosol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 63:472–479, 1978.

# Study of dynamic multi-dimensional temperature and concentration distributions in liquid-sprayed fluidized beds

Stefan Heinrich<sup>a,\*</sup>, Jan Blumschein<sup>b</sup>, Markus Henneberg<sup>a</sup>, Matthias Ihlow<sup>a</sup>,  
Mirko Peglow<sup>a</sup>, Lothar Mörl<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University Magdeburg,  
Universitätsplatz 2,*

*D-39106 Magdeburg, Germany*

<sup>b</sup>*Max-Planck-Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Sandtorstraße 1, D-39106 Magdeburg, Germany*

Received 23 September 2002; received in revised form 26 February 2003; accepted 21 August 2003

## Abstract

A physically based model was developed for heat and mass transfer processes in liquid-sprayed fluidized beds. Such fluidized beds are used for granulation, coating and agglomeration. The complex correlations of a number of microprocesses, spraying, wetting, drop deposition, heat transfer, drying and mass transfer were studied, and transient three-dimensional distributions of air humidity, air temperature, particle wetting efficiency, liquid film temperature, particle temperature, local liquid loading and local evaporation rate were calculated. For the evaluation of the model, the stationary spatial air temperature distributions were measured at a fluidized bed pilot plant of the institute. The fluidized bed of monodisperse wood- or glass beads was sprayed with clear water. Conclusions are drawn on the relevance of particle dispersion, spraying and drying to simulating temperature and concentrations distributions.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Fluidized bed; Drying; Evaporation; Heat transfer; Mass transfer; Dynamic simulation; Fluidization

## 1. Introduction

Fluidized bed spray granulation is a process used for the production of granular high-quality, free-flowing, low-dust and low-abrusion solids originating from liquid products, like solutions, suspensions, melts and emulsions. This is achieved (a) by converting the suspended solids contained in the liquids into granulates, (b) by transforming the powder-like accumulating solids into granulates, (c) by coating or by fixing the solid granulates in a matrix, or (d) by agglomerating the solid particles. The products find application as particle catalysts or absorbents, waste water granulates, granulates of organic acids, organic or inorganic salts, minerals, colours, herbicides/pesticides, cleaning agents, biologically active plant protective agents, fertilizers, tanning agents, pharmaceuticals, aliment- or animal food granulates used in the chemical and pharmaceutical industry, waste disposal, food process technology and agriculture (Uhlemann, 1990; Uhlemann & Mörl, 2000).

This innovative production process is of interest because alongside with drying, roasting, malleabilization and calcination as thermal mass transfer processes, and with the possibility to perform chemical reactions (absorption and desulphurization—e.g. treatment of acidic waste gases), it also allows the integration of a series of mechanical processes in one apparatus. These include under the process main group *separation* the process subgroups screening (solid/solid), sedimentation (solid/liquid), dust separation (solid/gaseous), drop separation resp. deposition (liquid/gaseous); for the process main group *mixing* the process subgroups solid mixing (solid/solid), suspension (solid/liquid), atomization (solid/gaseous), emulsification (liquid/liquid); for the process main group *fragmentation* the process subgroups size reduction (solid) and atomization (liquid), as well as for the process main group *agglomeration* the process subgroups solid/solid agglomeration and coagulation (liquid/liquid). The fluidized bed granulator must be in this case seen as a multifunctional reactor.

Alongside with the granulometry and the pneumatics, the particle growth process is also strongly influenced by the thermal conditions in the fluidized bed. The fluidized bed

\* Corresponding author. Tel.: +49-391-67-12573;  
fax: +49-391-67-12129.

E-mail address: stefan.heinrich@vst.uni-magdeburg.de (S. Heinrich).

granulation dryer is usually dimensioned by calculating the influence of the drying air temperature on the water evaporation. In this way the air demand for the drying process is obtained, which depends on the difference between inlet and outlet temperature, and is determined from the solid content of the sprayed liquid. This rough air humidity- and heat balance is nonetheless insufficient for calculating the required mass transfer surface and for describing the processes in the fluidized bed.

Our knowledge on the microprocesses involved in liquid infiltration, spreading and evaporation, as well as the interactions with the gas–particle flow, is limited. The question still stands, if the liquid evaporates in the gas phase or if it wets the particles and evaporates from the particle surface. A fact is the appearance of temperature and moisture gradients of the particles, as well as of the gas, due to the heat and mass transfer, may leading to agglomeration of the entire fluidized bed. The temperature and the residence time also influence other microprocesses, as for instance the biological activities of thermolabile substances to be treated in the fluidized bed.

Aim of the study is the development of a physically based mathematical mass- and heat transfer model for the description of temperature and concentration fields of such liquid-sprayed fluidized beds. Alongside with the calculation of the stationary operation conditions, the transient or dynamic behaviour should also be modelled.

## 2. State of the art

Minaev and Shakova (1973) determined the radial and axial temperature profiles near a horizontally arranged multi-fluid nozzle (solid–water suspension and air) in an industrial fluidized bed granulator (0.9 m diameter, 0.7 m height). Kucharski and Kmiec (1986) divide a jet spouted bed for particle coating in an upwind directed core zone, in which the liquid is sprayed primarily onto the particles and evaporates, and into a final drying ring zone in the opposite flow direction. The average humidity and the average temperature with the apparatus height were calculated in both zones for given gas and particle flows. Bodrov and Minaev (1987) divide the fluidized bed into three thermal zones (bottom (2), jet (1) and top (3)). The liquid is sprayed into the fluidized bed from the side and at mid-height, and forms the jet zone (1) in the centre of the fluidized bed, with presumably evenly wetted particles. In zone (2) near the distributor plate, the significantly higher temperatures cause the liquid to evaporate and the particles to heat up. The liquid concentration was found different in every zone; a coupled residence time model was introduced through balance equations, assuming residence time distributions for the three zones as given. For known size and particle flow between zones and by using adaptation parameters, the particle humidity distribution in all three zones was

calculated. Wnukowski and Setterwall (1989) developed a two-zone model with ideal mixing and a particle circulation rate, while the two-zone model of Kleinbach and Riede (1995) also includes the gas concentration changes. Smith and Nienow (1982) published temperature fields and X-rays of a lab-scale fluidized bed granulator (0.15 m diameter, 0.12 m height), in which methanol is sprayed from the top through a single fluid nozzle on glass beads and porous aluminium oxide particles. These experiments showed that the liquid forms a cold wetting zone at the nozzle area, due to evaporation. This zone exchanges particles with the hotter mixing zone, whereas right over the distribution plate a heating zone was observed. These studies were extended by Maronga and Wnukowski (1997a), who sucked local gas from a water-sprayed fluidized bed of lactose and gas particles (0.2 m diameter, 0.3 m height) by use of a special probe with a filter recording simultaneously the temperature and the air humidity. They come to the same conclusions, and in Maronga and Wnukowski (1997b, 1998) assert the importance of the influence of the spray zone on the inactive zone and to the particle circulation.

Alongside with the operation- and apparatus parameters, the fluid properties are also of importance. Their knowledge allows the calculation of the average particle size, as well as the width of the particle size distribution. Assuming ideal particle mixing and air plug-flow, Mörl, Mittelstraß, and Sachse (1977, 1978); Mörl, Sachse, Schuart, and Mittelstraß (1979) published for the first time a model for the calculation of the particle size distribution of a continuous fluidized bed granulator. Under the assumptions: (a) of granulation being the only process taking place, (b) of feeding and withdrawal of monodisperse particle flows, and (c) of even distribution of the liquid as a film on the entire granulate surface, a linear relation between the particle diameter and the particle residence time in the fluidized bed was postulated. Assuming an even wetting degree on all particles and moisture evaporation merely on the particles' surface, the minimum required overall surface for the evaporation of the sprayed liquid is calculated. The model was later on supplemented with granulates of fine particles (Mörl, 1980, 1981). The formation of a wetting degree leads to a local cooling limit temperature. For the unwetted part, an average gas temperature in the fluidized bed is assumed. The particle temperature is then formed as an average of both temperatures. For these observations, the particle and spray liquid sensitive heat was disregarded as being too small compared to evaporation enthalpy. Trojosky (Trojosky, Mörl, Wnukowski, & Setterwall, 1990; Trojosky & Mörl, 1991; Trojosky, 1991) additionally considers axial particle dispersion and developed a height-dependent, exponential particle wetting function, for liquid being sprayed into the fluidized bed from the top. He assumes a very intensive particle circulation, facilitating heat transfer from a very narrow zone near the distributor plate to the bed surface without noteworthy change of the particle temperature. In the *heating zone*, the gas cools from the inlet- to the

average bed temperature. At the overlying middle area (*buffer zone*), there is neither particle–gas heat transfer, nor liquid evaporation. Since this area serves no function, it had to be kept small. In the spraying zone the liquid evaporation generates a rise in gas humidity. Further cooling though is avoided thanks to the intensive additional heat supply from the heating zone as a result of the strong particle circulation. Reppmann (1990) introduces a radial particle dispersion coefficient and calculates stationary two-dimensional temperature and humidity distributions in the fluidized bed, using empirical assumptions for the liquid distribution. Heinrich and Mörl (1999) developed a mathematical model for the calculation of the temperature and humidity distributions in the fluidized bed, whereas the numerics were performed only for special cases: reduction to one dimension regarding transient operation, or two dimensions for the stationary solution.

In the study at hand, enthalpy flows are used as balance variables instead of the temperatures, in order to eliminate nonlinearities from the equations. The derivatives are expressed through coordinate-independent differential operators. This allows a transient simulation in three-dimensional space.

### 3. Model equations

#### 3.1. Conditions regarding phase mixing and thermodynamics

*Wetted particles.* The liquid is sprayed in drops onto the fluidized bed particles. It is assumed that the drops spread as a film with a constant thickness  $\Delta f$ . Assuming the particles are 100% wetted, the *maximum liquid concentration* is:

$$\kappa_{L,\max} = A^* \varepsilon^* \Delta f \rho_L. \quad (1)$$

The *wetting efficiency*

$$\varphi = \frac{A_{\text{wetted}}}{A_{\text{wetted}} + A_{\text{unwetted}}} = \frac{\kappa_L}{\kappa_{L,\max}} \quad (2)$$

marks the rate of wetted particle surface to overall particle surface.

*Partial pressures.* The separation of the gas phase into its components (air and steam) is described through partial pressures. The constant system pressure is given as a sum of the partial pressures according to Dalton's law. For each component of the gas phase holds:

$$p_i = \frac{\kappa_i}{\varepsilon} R_i T, \quad (3)$$

where  $R_i = R/M_i$  is the specific gas constant, and for two components  $i, j$ :

$$\frac{\kappa_i}{\kappa_j} = \frac{R_j p_i}{R_i p_j}. \quad (4)$$

*Average gas constants.* Let us assume an ideal gas mixture with a mass of  $m_i$ , of partial pressure of  $p_i$ , a gas

constant  $R_i$  for a component  $i$ , that occupies a volume  $V$  at a temperature  $T$ . Then for each component holds:

$$p_i V = m_i R_i T. \quad (5)$$

The overall mass  $m$  and pressure  $p$  are given as the sums of the corresponding values of each component:

$$m = \sum_i m_i, \quad p = \sum_i p_i. \quad (6)$$

If the equation  $pV = mRT$  holds also for the gas mixture, then the average gas constant  $\bar{R}$  for the gas mixture is given by

$$\bar{R} = \frac{\sum_i m_i R_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i p_i}{\sum_i p_i / R_i}. \quad (7)$$

*Air humidity.* The humid air is a mixture of air and steam. Air humidity  $Y_A$  is defined as

$$Y_A = \frac{\kappa_{\text{St}}}{\kappa_A}; \quad (8)$$

and for ideal gases holds

$$Y_A = \frac{M_{\text{St}}}{M_A} \frac{p_{\text{St}}}{p - p_{\text{St}}}. \quad (9)$$

*Air density.* The *density of dry air* at a pressure  $p$  and a temperature  $T$  with the specific (average) gas constant of air at  $R_A = 287.22$  J/(kg K) is

$$\rho_A = \frac{p}{R_A T}. \quad (10)$$

While the concentration is given by

$$\kappa_A = \frac{\varepsilon p_A}{R_A T} = \varepsilon \frac{p_A}{p} \rho_A. \quad (11)$$

The density for air with a *humidity*  $Y_A$  is

$$\rho_Y = \frac{p}{R_Y T} \quad (12)$$

whereas the gas constant for humid air would be

$$R_Y = \frac{R_A + Y_A R_{\text{St}}}{1 + Y_A}. \quad (13)$$

*Enthalpy of humid air.* The *volume-based enthalpy* of humid air  $h_A$  is

$$h_A = \kappa_A c_{pA} \vartheta_A + \kappa_{\text{St}} c_{p\text{St}} \vartheta_A + \kappa_{\text{St}} \Delta h_{V0}. \quad (14)$$

*Evaporation flow.* An adiabatic saturation of air with steam in the fluidized bed may be assumed. The water mass flow  $\dot{m}_{\text{Ev}}$  that evaporates at the interface  $A$  between humid air and water (or condensates for  $\dot{m}_{\text{Ev}} < 0$ ) depends on the present steam pressure  $p_{\text{St}}$  and on the saturated steam pressure  $p_{\text{St},\infty}$ :

$$\dot{m}_{\text{Ev}} = \beta A \frac{p M_{\text{St}}}{RT} \ln \frac{p - p_{\text{St}}}{p - p_{\text{St},\infty}}. \quad (15)$$

The *saturated steam pressure*  $p_{\text{St},\infty}$  of the water is a function of the temperature and may be approximated through



an “Antoine equation” (Schlünder & Tsotsas, 1988):

$$p_{St,\infty}(\vartheta) = \exp\left(23.462 - \frac{3978.205}{233.349 + \vartheta_L}\right). \quad (16)$$

The mass transfer coefficient  $\beta$  describes the influence of the particle flow on the steam transport. An approximation of a Sherwood number is used for its calculation (Appendix A). For small steam partial pressures  $p_{St} \ll p$ , in other words for temperatures well under water’s boiling point, Eq. (15) may be simplified by the approximation  $\ln(1+x) \approx x$ :

$$\dot{m}_{Ev} \approx \beta A \frac{pM_{St}}{RT} \frac{\dot{p}_{St,\infty} - p_{St}}{p - p_{St,\infty}}. \quad (17)$$

The adiabatic saturation humidity,

$$Y_{Sat} = \frac{M_{St}}{M_A} \frac{p_{St,\infty}}{p - p_{St,\infty}} \quad (18)$$

( $M_{St}/M_A = 0.622$ ; with  $M_{St} = 0.01802$  kg/mol,  $M_A = 0.02896$  kg/mol), is the humidity for which liquid film and humid air are in equilibrium, and depends through the saturated steam pressure  $p_{St,\infty}$  on the liquid film temperature  $\vartheta_L$ . With the approximation  $(p - p_{St})/(p - p_{St,\infty}) \approx 1$ , Eq. (17) can be written as follows:

$$\dot{m}_{Ev} \approx \beta A \frac{pM_A}{RT} (Y_{Sat} - Y_A) = \beta \rho_A A (Y_{Sat} - Y_A). \quad (19)$$

The wetted surface, related to the volume element, is  $A^* \varepsilon^* \varphi$ , and so consequently:

$$\dot{m}_{Ev} = \beta \rho_A A^* \varepsilon^* \varphi (Y_{Sat} - Y_A) \quad (20)$$

which holds for the evaporation flow (evaporated mass flow) per volume unit.

*Enthalpy flow of the evaporated water.* It is assumed that the required heat for the evaporation is taken from the liquid film, while the required heat for the temperature rise from  $\vartheta_L$  to  $\vartheta_A$  comes from the air. Under this condition, the evaporated water flow  $\dot{m}_{Ev}$  takes with it also the volume-based enthalpy flow by the evaporation of the liquid film:

$$\dot{q}_{Ev} = \dot{m}_{Ev} (\Delta h_{V0} + c_{pSt} \vartheta_L). \quad (21)$$

*Heat transfer at the interfaces.* Fig. 1 illustrates, alongside with the enthalpy flow of evaporated water, the enthalpy flows between unwetted particles and air, between liquid film and air, as well as between particles and liquid film. Heat is transported on the interfaces of each phase, particle–air (PA), liquid film–air (LA), particle–liquid film (PL), particle–wall (PW), air–wall (AW) and wall–environment (WE), through convection, conduction and radiation. The surface-based heat flow  $\dot{q}_{ij}^A$  over an interface  $A_{ij}$  (from  $i$  to  $j$ ) is described by a heat transfer coefficient  $\alpha_{ij}$ :

$$\dot{q}_{ij}^A = \frac{d\dot{Q}_{ij}}{dA} = \alpha_{ij} (\vartheta_i - \vartheta_j). \quad (22)$$

### 3.2. Derivation of the model equations

In the following, balance equations of selected variables will be compiled, that will serve as the basis for the

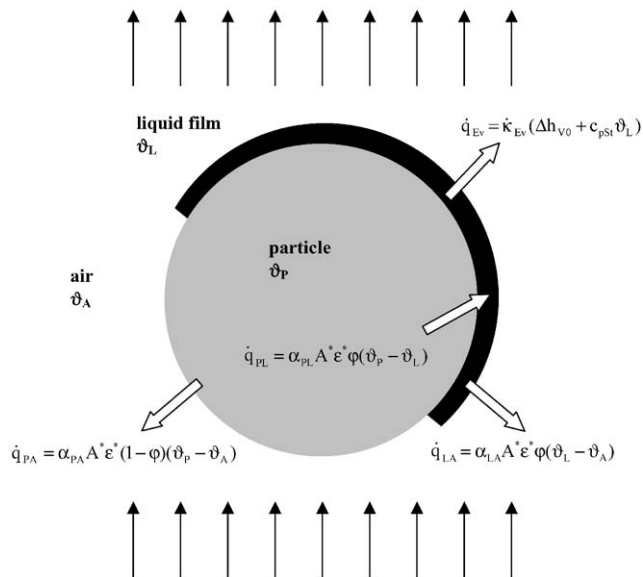


Fig. 1. Heat and Mass transfer on a wetted particle.

mathematical model of liquid-sprayed fluidized bed drying. The balance within area  $G$  (inside the fluidized bed zone) delivers a partial differential system, while the balance at the boundary surface  $\partial G$  delivers the corresponding boundary conditions. The observations to follow were based on Euler coordinates (fixed coordinates).

#### 3.2.1. Balance within area $G$

For a balance variable  $u(\underline{x})$ , with a conservation property, a balance of the following form applies for the interior of the observed area  $G$ :

$$\underbrace{\frac{\partial u}{\partial t}}_{\text{temporal change of the concentration of } u} = - \underbrace{\nabla \cdot \underline{s}(u)}_{\text{divergence of the flow of } u} + \underbrace{u_S}_{\text{per volume generated amount of } u}. \quad (23)$$

The vector-like flow  $\underline{s}(u)$  of the variable  $u$  (transport term) may be driven by different mechanisms:

*Advection* where  $\underline{w}$  is the velocity vector field:

$$\underline{s}_a(u) = u \underline{w} \quad (24)$$

*Heat conduction* where  $\lambda$  is the heat conduction coefficient:

$$\underline{s}_c(u) = -\lambda \nabla u \quad (\text{Fourier's law}) \quad (25)$$

*Dispersion* is in general direction-dependent, where  $\mathbf{D}$  is the dispersion matrix:

$$\underline{s}_d(u) = -\mathbf{D} \nabla u \quad (26)$$

#### 3.2.2. Boundary surface balance

The flow  $\underline{s}(u)$ , defined in  $G$ , should be a continuous differentiable vector field in  $\bar{G}$ , in other words  $\underline{s}(u)$  is defined at the boundary  $\partial G$  and equal to the continuous flow at the



interior. The part of the flow  $\underline{s}(u)$  flowing to the boundary  $\partial G$  ( $\underline{n}$  marks the outward normal unit vector) is affected by the mechanisms at the wall.

*Impervious walls.* The flow over the surface boundary is zero:

$$\underline{n} \cdot \underline{s}(u)|_{\partial G} = 0. \quad (27)$$

*Inflow.* The quantum of  $u$  flowing over the boundary is predetermined:

$$\underline{n} \cdot \underline{s}(u)|_{\partial G} = \underline{n} \cdot \underline{w}u|_{\partial G}. \quad (28)$$

*Heat transfer.* The heat flow is determined through the heat transfer coefficient  $\alpha$ :

The temperature gradient at the wall is approximated by a jump from  $\vartheta_i$  (from the interior) to  $\vartheta_a$  (at the wall):

$$\underline{n} \cdot \underline{s}(h)|_{\partial G} = \alpha(\vartheta_i - \vartheta_a)|_{\partial G}. \quad (29)$$

The boundary conditions for the partial differential equations at  $G$  are given in each case by one of the above equations.

### 3.3. Modelling the drying process

#### 3.3.1. Balance within area $G$

Balancing inside the fluidized bed zone delivers a partial differential equation for each balance variable. The balance variables are understood as functions of space and time. The wall temperature  $\vartheta_W$  is assumed to be constant.

*Liquid concentration.* For the liquid concentration balance  $\kappa_L$ , the following factors have to be considered:

*Sources:* Concentration flow of the drop deposition  $\dot{\kappa}_S$  (predetermined).

*Drains:* Evaporation flow  $\dot{\kappa}_{Ev}$  (dependent on  $\kappa_L$  and temperatures, strongly nonlinear).

*Transport:* Is determined through particle dispersion, with liquid on the particles surface:  $\underline{s}(\kappa_L) = -\mathbf{D}\nabla\kappa_L$ .

*Balance:* The balance of the liquid concentration is as follows:

$$\frac{\partial\kappa_L}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla\kappa_L) + \dot{\kappa}_S - \dot{\kappa}_{Ev}. \quad (30)$$

*Steam concentration.* For the steam concentration  $\kappa_{St}$ , the following factors must be considered:

*Sources:* Evaporation flow  $\dot{\kappa}_{Ev}$ .

*Transport:* Advection in the plug flow:  $\underline{s}_a(\kappa_{St}) = \kappa_{St}\underline{w}_A\underline{e}_z$ ; steam diffusion:  $\underline{s}_d(\kappa_{St}) = -D_{StA}\nabla\kappa_{St}$ .

*Balance:*

$$\frac{\partial\kappa_{St}}{\partial t} = -w_A \frac{\partial\kappa_{St}}{\partial z} + D_{StA}\Delta\kappa_{St} + \dot{\kappa}_{Ev}. \quad (31)$$

*Air enthalpy.* For the volume-based air enthalpy  $h_A$  we have:

*Sources and drains:* evaporation:  $\dot{q}_{Ev}$ ; heat transfer:  $\dot{q}_{PA}$ ,  $\dot{q}_{LA}$ .

*Transport:* advection:  $\underline{s}_a(h_A) = \underline{w}_A h_A$ ; heat conduction:  $\underline{s}_c(h_A) = -\lambda_A \nabla \vartheta_A$  (very small).

*Balance:*

$$\frac{\partial h_A}{\partial t} = \lambda_A \Delta \vartheta_A - w_A \frac{\partial h_A}{\partial z} + \dot{q}_{Ev} + \dot{q}_{PA} + \dot{q}_{LA}. \quad (32)$$

*Liquid film enthalpy.* For the volume-based liquid film enthalpy  $h_L$  follows:

*Sources:* Source:  $\dot{q}_S = \dot{\kappa}_S c_{pL} \vartheta_S$ ; reaction:  $-\dot{q}_{Ev}$ ; heat transfer:  $-\dot{q}_{LA}$ ,  $\dot{q}_{PL}$ .

*Transport:* Particle dispersion:  $\underline{s}(h_L) = -\mathbf{D}\nabla h_L$ .

*Balance:*

$$\frac{\partial h_L}{\partial t} = \nabla(\mathbf{D}\nabla h_L) + \dot{q}_S - \dot{q}_{Ev} + \dot{q}_{PL} + \dot{q}_{LA}. \quad (33)$$

*Energy of the particles.* The volume-based particle enthalpy  $h_P$  is defined as:

*Sources and drains:* heat transfer:  $-\dot{q}_{PA}$ ,  $\dot{q}_{PL}$ .

*Transport:* particle dispersion:  $\underline{s}(h_P) = -\mathbf{D}\nabla h_P$ .

*Balance:*

$$\frac{\partial h_P}{\partial t} = \nabla(\mathbf{D}\nabla h_P) - \dot{q}_{PA} - \dot{q}_{PL}. \quad (34)$$

#### 3.3.2. Boundary surface balance

The balancing at the boundary surface  $\partial G$  delivers the boundary conditions of the partial differential equation system.

*Liquid concentration.* The boundaries of the fluidized bed zone are impervious for the particles, and so for the liquid flow at the boundary we have

$$\underline{n} \cdot \underline{s}(\kappa_L) = 0. \quad (35)$$

The boundary condition for  $\underline{s}(\kappa_L) = -\mathbf{D}\nabla\kappa_L$  becomes

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla\kappa_L = 0. \quad (36)$$

*Steam concentration.*

*Side walls:* The side walls of the reactor are impervious for steam:

$$\underline{n} \cdot \underline{s}(\kappa_{St}) = 0. \quad (37)$$

$\underline{s}(\kappa_{St}) = \kappa_{St}\underline{w}_A\underline{e}_z - D_{StA}\nabla\kappa_{St}$  and  $\underline{n} \cdot \underline{e}_z = 0$  result to the boundary condition:

$$\underline{n} \cdot \nabla\kappa_{St} = 0. \quad (38)$$

*Top and bottom boundary:* Steam in the gas flow is transported from the distributor plate to the top boundary of the fluidized bed zone. From the flow balances, the following holds:

$$\underline{n} \cdot \underline{s}(\kappa_{St}) = \underline{n} \cdot \underline{w}_A \kappa_{St}|_{\partial G}. \quad (39)$$

Disregarding steam diffusion, and for  $\underline{s}(\kappa_{St}) = \kappa_{St}\underline{w}_A - D_{StA}\nabla\kappa_{St}$  and  $\underline{n} \cdot \underline{w}_A = \pm w_A$  (“−” at the below, “+” at the upper boundary), the following boundary condition is

obtained:

$$\kappa_{St} = \kappa_{St}|_{\partial G}. \quad (40)$$

*Air enthalpy.*

*Side walls:* Heat transfer occurs at the side walls of the reactor:

$$\underline{n} \cdot \underline{s}(h_A) = \alpha_{AW}(\vartheta_A - \vartheta_W) = : \dot{q}_{AW}^A. \quad (41)$$

With  $\underline{s}(h_A) = \underline{w}_A h_A - \lambda_A \nabla \vartheta_A$  and  $\underline{n} \cdot \underline{w}_A = 0$  the following boundary condition is obtained:

$$\underline{n} \cdot \lambda_A \nabla \vartheta_A = \alpha_{AW}(\vartheta_W - \vartheta_A) = -\dot{q}_{AW}^A. \quad (42)$$

*Top and bottom boundary:* The heat transfer at the distributor plate and the top boundary of the fluidized bed zone are disregarded. Heat is transferred through the gas flow:

$$\underline{n} \cdot \underline{s}(h_A) = \underline{n} \cdot \underline{w}_A h_A|_{\partial G}. \quad (43)$$

If the air heat conductivity is disregarded,  $\underline{s}(h_A) = \underline{w}_A h_A$ , then it holds:

$$h_A = h_A|_{\partial G}. \quad (44)$$

*Liquid film enthalpy.*

*Side walls:* At the side walls, a heat transfer takes place:

$$\underline{n} \cdot \underline{s}(h_L) = \alpha_{LW}(\vartheta_L - \vartheta_W) = : \dot{q}_{LW}^A, \quad (45)$$

and for  $\underline{s}(h_L) = -\mathbf{D}\nabla h_L$  the following boundary condition holds:

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla h_L = \alpha_{LW}(\vartheta_W - \vartheta_L) = -\dot{q}_{LW}^A. \quad (46)$$

*Top and bottom boundary:* Assuming no heat transfer at the top and bottom boundary, the following boundary condition is obtained:

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla h_L = 0. \quad (47)$$

*Energy of the particles.* As for the liquid enthalpy, the boundary conditions for the *side walls* are:

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla h_P = \alpha_{PW}(\vartheta_W - \vartheta_P) = : -\dot{q}_{PW}^A \quad (48)$$

and for the *top and bottom boundary*:

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla h_P = 0. \quad (49)$$

### 3.3.3. State equations

The state equations set the correlation between the balance variables (enthalpies, concentrations), and the state variables (temperatures, wetting efficiency).

*Particle temperature.* The volume-based particle enthalpy  $h_P$  is defined as

$$h_P = \kappa_{PC} c_P \vartheta_P, \quad (50)$$

where  $\kappa_P = (1 - \varepsilon)\rho_P$ , while the particle temperature  $\vartheta_P$  is given by:

$$\vartheta_P = \frac{1}{(1 - \varepsilon)\rho_{PC} c_P} h_P. \quad (51)$$

*Liquid film temperature.* The volume-based enthalpy of the liquid film  $h_L$  is defined as

$$h_L = \kappa_L c_{pL} \vartheta_L. \quad (52)$$

The liquid film temperature  $\vartheta_L$  is then

$$\vartheta_L = \frac{1}{c_{pL}} \frac{h_L}{\kappa_L}. \quad (53)$$

*Air temperature.* The volume-based enthalpy of humid air  $h_A$  is defined as

$$h_A = (\kappa_A c_{pA} + \kappa_{St} c_{pSt}) \vartheta_A + \kappa_{St} \Delta h_{V0}. \quad (54)$$

The dry air concentration  $\kappa_A$  depends on the air temperature  $\vartheta_A$

$$\frac{\kappa_A}{\rho_A(\vartheta_A)} + \frac{\kappa_{St}}{\rho_{St}(\vartheta_A)} = \varepsilon, \quad (55)$$

where  $\rho_i(\vartheta_A) = p/R_i T_A$ . So  $\vartheta_A$  is implicitly given.

For the approximation

$$\frac{c_{pSt}}{R_{St}} \approx \frac{c_{pA}}{R_A}. \quad (56)$$

Eq. (54) can be written as follows:

$$h_A = \varepsilon \rho_A(\vartheta_A) c_{pA} \vartheta_A + \kappa_{St} \Delta h_{V0}. \quad (57)$$

The air temperature  $\vartheta_A$  is given by

$$\vartheta_A = \frac{h_A^* T_0}{h_A^\infty - h_A^*}, \quad (58)$$

where  $h_A^* = h_A - \kappa_{St} \Delta h_{V0}$ ,  $h_A^\infty = \frac{\varepsilon p c_{pA}}{R_A}$  and  $T_0 = 273.15$  K.

*Wetting efficiency.* The wetting efficiency  $\varphi$  is defined according to Eq. (2) and is valid for  $0 \leq \varphi \leq 1$ .

### 3.3.4. Reaction terms

*Evaporation.* For the calculation of the evaporated steam mass flow holds

$$\kappa_{Ev} = A^* \varepsilon^* \varphi \rho_{St} \ln \frac{p - p_{St}}{p - p_{St,\infty}}, \quad (59)$$

where:

- $p_{St} = \kappa_{St} R_{St} T_A$  is the steam partial pressure,
- $p_{St,\infty} = p_{St,\infty}(\vartheta_L)$  is the saturated steam pressure,
- $\rho_{St} = p/R_{St} T$  is the steam density.

The evaporated water entrains the heat flow:

$$\dot{q}_{Ev} = \kappa_{Ev}(h_{V0} + c_{pSt} \vartheta_L). \quad (60)$$

*Heat transfer.* Volume-based heat flows (on  $G$ ):

$$\begin{aligned} \dot{q}_{PA} &= \alpha_{PA} A^* \varepsilon^* (1 - \varphi)(\vartheta_P - \vartheta_A), \\ \dot{q}_{LA} &= \alpha_{LA} A^* \varepsilon^* \varphi(\vartheta_L - \vartheta_A), \\ \dot{q}_{PL} &= \alpha_{PL} A^* \varepsilon^* \varphi(\vartheta_P - \vartheta_L). \end{aligned} \quad (61)$$

Surface-based heat flows (on  $\partial G$ ):

$$\dot{q}_{AW}^A = \alpha_{AW}(\vartheta_A - \vartheta_W),$$

$$\begin{aligned}\dot{q}_{LW}^A &= \alpha_{LW}(\vartheta_L - \vartheta_W), \\ \dot{q}_{PW}^A &= \alpha_{PW}(\vartheta_P - \vartheta_W).\end{aligned}\quad (62)$$

### 3.4. Modelling of the liquid entry and the liquid deposition

The temperature and humidity distribution in the fluidized bed is determined by the spatial distribution of the sprayed liquid and by the liquid evaporation. The direct spraying area is limited by the spraying angle and the penetration depth of the spraying nozzle. The spraying angle depends on the nozzle being used, while the penetration depth is determined by the intensity of the liquid drop deposition on the particles. The intensity of the drop deposition is described by the deposition efficiency  $\varphi_{\text{dep}}$ , which expresses the possibility that a liquid drop is absorbed by a particle, when their paths meet.

#### 3.4.1. Calculation of the liquid deposition

In order for the fluid particles to be deposited, they have to be transported through microprocesses to the surface and remain there with the help of adhesion forces. The deposition efficiency of a single particle consists of the impingement efficiency  $\eta_{\text{im}}$  and the adhesion probability  $h_{\text{ad}}$  (Löffler, 1988):

$$\varphi_{\text{dep}} = \eta_{\text{im}} h_{\text{ad}}. \quad (63)$$

Impingement efficiency for a single particle determined as the rate of the effective to the geometrical cross-section (Fig. 2):

$$\eta_{\text{im}} = \left( \frac{d_{\text{im}}}{d_P} \right)^2. \quad (64)$$

The impingement efficiency takes into account: (a) diffusion movements leading to contact, as the particles flow through the drops, (b) the barrier effect, which expresses the impingement efficiency as a result of the drops' expansion, (c) the weight influence, and (d) the influence of the drag forces. Due to the influence of the drag forces, drops that have been accelerated by the nozzle and exceed a certain velocity and size cannot follow the flow lines any more and fall onto the particles' surface. In the fluidized bed, only the drag forces are of importance, as far as the impingement efficiency is concerned. The boundary particle path may be calculated with the help of Stoke's law.

Schuch (1978) proposes an analytical method to calculate the impingement efficiency (Table 1):

$$\eta_{\text{im}} = \left( \frac{\psi_{\text{im}}}{\psi_{\text{im}} + a} \right)^b, \quad (65)$$

where a dimensionless drag force or Stokes number describes the agility of small liquid drops:

$$\psi_{\text{im}} = \frac{\rho_{\text{dr}} w_A d_{\text{dr}}^2}{18 \eta_A d_P} = \frac{1}{2} St \quad (66)$$

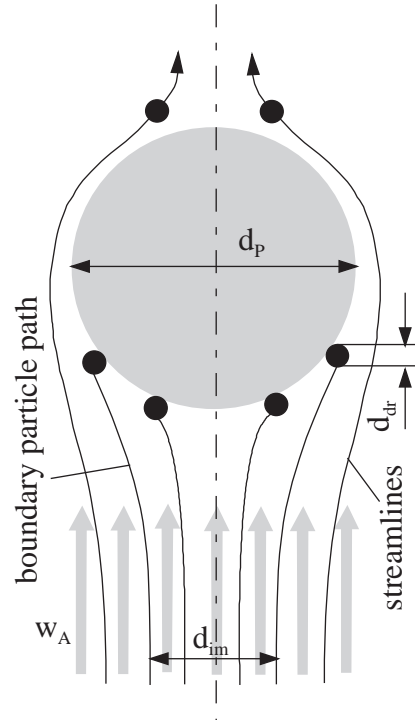


Fig. 2. Model of the cross flow against a single particle.

Table 1  
Parameters  $a$  and  $b$  of the impingement efficiency (Schuch, 1978)

$Re$	$a$	$b$
$\gg 1$	0.25	2
60, 80	0.506	1.84
40	1.03	2.07
10, 20	1.24	1.95
$< 1$	0.65	3.7

and a Reynolds number, which describes the flow field around the particles:

$$Re = \frac{w_A d_P}{\nu_A}. \quad (67)$$

Variables  $a$  and  $b$  are determined according to the Reynolds number from Table 1.

The impingement efficiency increases with the increase of the drop diameter, as well as with the increase of the gas velocity for the same drop diameter. In other words clearly higher impingement efficiencies for the same drop force parameters results for the potential flow ( $Re \gg 1$ ).

Adhesion probability expresses the fraction of the drops hitting the particles that remains adhered. It depends on the wetting properties and of the kinetic energy of the drops when they hit the particle surface. Unlike the impingement efficiency, the adhesion probability decreases with increasing drop size and velocity, because bigger drops have a higher kinetic energy and even at lower velocities bounce off the particle surface.

Link (1997) describes the critical impingement velocity for a drop colliding on a horizontal, dry surface through an energy balance. Above this critical impingement velocity the drops rebound:

$$w_{\text{crit}} = \frac{4\eta_{\text{dr}}[3 \tan(\delta_S/2) + \tan^3(\delta_S/2)]^{2/3}}{d_{\text{dr},0}\rho_{\text{dr}} \tan^2(\delta_S/2)}. \quad (68)$$

The impingement efficiency is determined on one hand through the drop properties, and on the other hand through the apparent static boundary contact angle  $\delta_S$  between the liquid and the solid ( $\delta_S = 0^\circ$  spreading, drops form a liquid film;  $0^\circ < \delta_S < 90^\circ$  wetting systems;  $90^\circ < \delta_S < 180^\circ$  bad wetting systems;  $\delta_S = 180^\circ$  nonwetting systems). For spray granulation, a whole drop cloud with very different diameters collides. A fraction, depending on the corresponding critical impingement velocity, rebounds. The rest remains adhered and can contribute to the particle growth. For the calculation of the fraction of sprayed and adhered drop mass during a spraying process, the drop size distribution must be combined with Eq. (68). The result is a frequency distribution of the separated mass as a function of the critical impingement velocity.

#### 3.4.2. Drop penetration depth

For the drop concentration in the spray jet  $\kappa_{\text{dr}}$  related to the initial concentration  $\kappa_{\text{dr},0}$  and depending on the distance to the nozzle exit  $s_{\text{dr}}$ , holds for a one-dimensional consideration, under the assumption of a parallel velocity field according to Löffler (1988) the following:

$$-\frac{\kappa_{\text{dr}}}{\kappa_{\text{dr},0}} = 1.5 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\varphi_{\text{dep}}}{d_P} s_{\text{dr}}. \quad (69)$$

The penetration depth rises with the increase of the fluidized bed porosity and with the increase of the particle diameter. The influence of the particle diameter on the impingement efficiency and the deposition efficiency should also be taken into consideration (see Eqs. (66) and (67)).

#### 3.4.3. Spatial drop concentration distribution

Through the mathematical modelling of the velocity field and the drop mass distribution, the spatial distribution of the liquid source field  $\dot{\kappa}_{\text{Ev}}$  is calculated. The resulting equation system has a closed-form solution under the chosen conditions. The spray jet is considered to be a homogeneous conically drop flow. In the following, a spherical coordinate system with coordinates  $(r, \phi, \theta)$  based on the nozzle axis was used (Fig. 3).

*Linear drop path.* It is assumed, that the liquid drops entering the fluidized bed move with a constant velocity, until they adhere onto a particle. (The diversion due to the gas flow is disregarded.) In this way, the drop velocity field  $\underline{w}_{\text{dr}}$  is radial symmetrical to the nozzle centre:

$$\underline{w}_{\text{dr}} = w_{\text{dr}} \underline{e}_r \quad (70)$$

( $\underline{e}_r$  unit vector in radial direction).

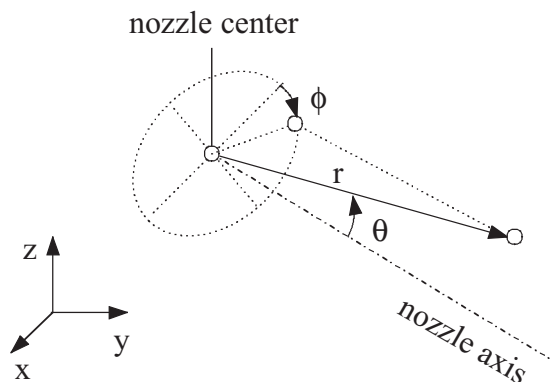


Fig. 3. Local coordinate system of the nozzle.

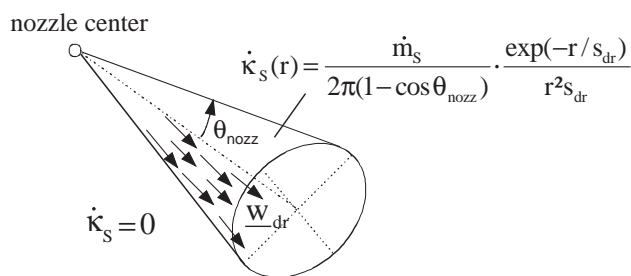


Fig. 4. Nozzle jet.

*Radial symmetrical drop distribution.* The following was assumed to calculate the spatial distribution of the drop concentration  $\kappa_{\text{dr}}(\underline{x})$ :

- The entering liquid within a cone with a beam angle  $2\theta_{\text{nozz}}$  around the nozzle axis is evenly distributed. The drop concentration outside this cone is considered to be zero.
- The variables influencing the drop deposition are local independent.

For the sake of symmetry, the drop concentration  $\kappa_{\text{dr}}$  within the jet sphere is only dependent on the distance from the nozzle (Fig. 4):

$$\kappa_{\text{dr}}(\underline{x}) = \begin{cases} \kappa_{\text{dr}}(r) & \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{\text{nozz}} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}\right), \\ 0 & \left(\theta < \frac{\pi}{2} - \theta_{\text{nozz}}\right). \end{cases} \quad (71)$$

#### 3.4.4. Drop balance

*Drop deposition.* The liquid flow transported through the spray jet is equal to the product of the drop concentration  $\kappa_{\text{dr}}$  times the drop path velocity  $\underline{w}_{\text{dr}}$ .

The balance of the drop concentration gives:

$$\frac{\partial \kappa_{\text{dr}}}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa_{\text{dr}} \underline{w}_{\text{dr}}) + \dot{\kappa}_S. \quad (72)$$

In the stationary case ( $\partial \kappa_{\text{dr}} / \partial t = 0$ ) the liquid quantity separated per volume unit  $\dot{\kappa}_S$  appears as divergence

of the flow:

$$\dot{\kappa}_S = -\nabla \cdot (\kappa_{dr} \underline{w}_{dr}). \quad (73)$$

For  $\kappa_{dr}(\underline{x}) \underline{w}_{dr}(\underline{x}) = w_{dr} \kappa_{dr}(r) \underline{e}_r$  holds

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\kappa_{dr} \underline{w}_{dr}) &= \nabla \cdot (w_{dr} \kappa_{dr} \underline{e}_r) \\ &= w_{dr} (\underline{e}_r \cdot \nabla \kappa_{dr} + \kappa_{dr} \cdot \nabla \underline{e}_r) \\ &= w_{dr} \left( \frac{\partial \kappa_{dr}}{\partial r} + \frac{2\kappa_{dr}}{r} \right). \end{aligned} \quad (74)$$

*Drop path length.* Assuming that:

- the liquid drops and the bed particles are evenly formed spheres, and
- the deposition efficiency  $\varphi_{dep}$  is constant and locus-independent for all liquid drops,

an average drop path length is obtained approaching the problem geometrically as in Eq. (69)

$$s_{dr} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{d_P}{\varphi_{dep}} \quad (75)$$

under the condition that the following holds:

$$\dot{\kappa}_S = \frac{w_{dr}}{s_{dr}} \kappa_{dr}. \quad (76)$$

With Eqs. (73) and (74) the following common differential equation is obtained for the drop concentration  $\kappa_{dr}$ :

$$\frac{\partial \kappa_{dr}}{\partial r} + \left( \frac{1}{s_{dr}} + \frac{2}{r} \right) \kappa_{dr} = 0, \quad (77)$$

with parameterized group of solutions via  $C \in \mathbf{R}$ :

$$\kappa_{dr}(r) = C \frac{\exp(-r/s_{dr})}{r^2}. \quad (78)$$

*Spraying mass balance.* The constant  $C$  is determined through the sprayed liquid mass per time unit  $\dot{m}_S$ . The liquid flow enters through a sphere  $B(r)$  with a radius  $r$  around the nozzle centre:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{dr}(r) &= \int_{B(r)} \kappa_{dr}(\underline{x}) \underline{w}_{dr}(\underline{x}) d\underline{n} \\ &= \int_{\pi/2 - \theta_{nozz}}^{\pi/2} \int_0^{2\pi} w_{dr} \kappa_{dr}(r) r^2 \sin \theta d\phi d\theta \\ &= 2\pi r^2 w_{dr} \kappa_{dr}(r) (1 - \cos \theta_{nozz}). \end{aligned} \quad (79)$$

For the boundary value  $r \rightarrow 0$  the liquid flow must be equal to the sprayed liquid mass  $\dot{m}_S$ :

$$\begin{aligned} \dot{m}_S &= \lim_{r \rightarrow 0} \dot{m}_{dr}(r) = C w_{dr} 2\pi (1 - \cos \theta_{nozz}) \lim_{r \rightarrow 0} \exp\left(-\frac{r}{s_{dr}}\right) \\ &= C w_{dr} 2\pi (1 - \cos \theta_{nozz}), \end{aligned} \quad (80)$$

and as a result:

$$C = \frac{\dot{m}_S}{2\pi (1 - \cos \theta_{nozz}) w_{dr}} \quad (81)$$

and with the help of Eq. (76), the spatial distribution of the drop deposition is obtained:

$$\begin{aligned} \dot{\kappa}_S(r) &= \frac{w_{dr}}{s_{dr}} C \frac{\exp(-r^2/s_{dr})}{r^2} \\ &= \frac{\dot{m}_S}{2\pi (1 - \cos \theta_{nozz})} \frac{\exp(-r/s_{dr})}{r^2 s_{dr}}. \end{aligned} \quad (82)$$

### 3.5. Mathematical discussion of the model equations

#### 3.5.1. Model assumptions

*Coefficients.* The variables  $\mathbf{D} = \text{diag}(D_x, D_y, D_z), D_{StA}, \lambda_A, \alpha_{ij}, c_{pi}, \varepsilon, w_A$  are assumed constant (and  $> 0$ ) for the analytical approach. (For the numerical approach, local mean values of the physically based calculated variables are used, updated in defined time slices.)

#### 3.5.2. Model equations

*Area.* The system of partial differential equations is observed in the fluidized bed interior  $\mathfrak{R}$ .  $\mathfrak{R} \in \mathbf{R}^3$  is a coherent convex area with a piecewise-smooth boundary.

*State variables.* The values  $\kappa_L, \kappa_{St}, h_A, h_L, h_P$  are observed in  $\mathfrak{R}$  as functions of space and time. The balance of these values delivers the following equation system, in which second derivatives of all variables appear for the space variables  $\underline{x}$ , and first derivatives appear for time  $t$ . Consequently it is expected from the corresponding functions to be twice differentiable for  $\underline{x}$  and once for  $t$ . Since this is a parabolic initial boundary value problem, it is expected that for  $t > 0$  the solutions of the equation system are smooth functions, in other words functions from  $C^\infty(\mathfrak{R})$  (under the condition that boundary functions and source terms are regular enough).

*Partial differential equations.* At the fluidized bed interior  $\mathfrak{R}$  an equation system consisting of Eqs. (30)–(34) is observed.

*Boundary conditions.* The boundary of the fluidized bed zone  $\partial\mathfrak{R}$  is divided into three partial surfaces, to each of which different boundary conditions were assigned: The bottom surface (distributor plate)  $\mathfrak{B}$ , the top surface (free air outlet)  $\mathfrak{D}$ , and the wall surface (apparatus wall)  $\mathfrak{M}$ .

On  $\mathfrak{B}$ :

$$\begin{aligned} \underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla \kappa_L &= 0, \\ \kappa_{St}|_{\mathfrak{B}} &= \kappa_{St,in}, \\ \vartheta_A|_{\mathfrak{B}} &= \vartheta_{A,in}, \\ \underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla h_L &= 0, \\ \underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla h_P &= 0. \end{aligned} \quad (83)$$



On  $\mathfrak{M}$ :

$$\begin{aligned}\underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla\kappa_L &= 0, \\ \underline{n} \cdot D_{StA}\nabla\kappa_{St} &= 0, \\ \underline{n} \cdot \lambda_A\nabla\vartheta_A &= \alpha_{AW}(\vartheta_W - \vartheta_A), \\ \underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla h_L &= \alpha_{LW}(\vartheta_W - \vartheta_L), \\ \underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla h_P &= \alpha_{PW}(\vartheta_W - \vartheta_P).\end{aligned}\quad (84)$$

On  $\mathfrak{D}$ :

$$\begin{aligned}\underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla\kappa_L &= 0, \\ \underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla h_L &= 0, \\ \underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla h_P &= 0.\end{aligned}\quad (85)$$

*State equations.* The state equations  $\vartheta_P = C_1 h_P$ ,  $\vartheta_L = C_2 h_L / \kappa_L$ ,  $\vartheta_A = C_4 h_A^* / (C_5 - h_A^*)$  with  $h_A^* = h_A - C_3 \kappa_{St}$ ,  $\varphi = C_6 \kappa_L$  are continuously differentiable functions of their respective arguments (exception:  $\vartheta_L$  only for values away from zero limited  $\kappa_L$ ).

*Reaction terms.* The following reaction terms are in the operation area of the reactor continuously differentiable functions of numerous state variables:

$$\begin{aligned}\dot{\kappa}_{Ev} &= \dot{\kappa}_{Ev}(\kappa_L, \kappa_{St}, \vartheta_L, \vartheta_A), & \dot{q}_{Ev} &= \dot{q}_{Ev}(\kappa_L, \kappa_{St}, \vartheta_L, \vartheta_A), \\ \dot{q}_{PA} &= \dot{q}_{PA}(\kappa_L, \vartheta_P, \vartheta_A), & \dot{q}_{LA} &= \dot{q}_{LA}(\kappa_L, \vartheta_L, \vartheta_A), \\ \dot{q}_{PL} &= \dot{q}_{PL}(\kappa_L, \vartheta_P, \vartheta_L), \\ \dot{q}_{AW}^A &= \dot{q}_{AW}(\vartheta_A, \vartheta_W), & \dot{q}_{LW}^A &= \dot{q}_{LW}(\vartheta_L, \vartheta_W), \\ \dot{q}_{PW}^A &= \dot{q}_{PW}(\vartheta_P, \vartheta_W).\end{aligned}\quad (86)$$

*Source terms.* The predetermined source  $\dot{\kappa}_S$ ,  $\dot{q}_S$  terms are integrable functions on  $\mathfrak{R}$  within:

$$\begin{aligned}\dot{\kappa}_S &\in L^1(\mathfrak{R}) \quad \text{mit} \quad \|\dot{\kappa}_S\|_{L^1} = \dot{m}_S, \\ \dot{q}_S &\in L^1(\mathfrak{R}) \quad \text{mit} \quad \|\dot{q}_S\|_{L^1} = \dot{m}_{Sc_{pL}}\vartheta_S.\end{aligned}\quad (87)$$

From physical reasons  $\dot{\kappa}_S$ ,  $\dot{q}_S$  are limited ( $\in L^\infty(\mathfrak{R})$ ). These requirements are not achieved by the functions which are calculated in Section 3.4.

*Boundary terms.* The boundary functions  $\kappa_{A,in}$  and  $\vartheta_{A,in}$  at the bottom boundary  $\mathfrak{B}$  are assumed to be locus-independent limited functions of time:

$$\begin{aligned}\kappa_A &\in L^\infty([0, \infty]), \\ \vartheta_{St,in} &\in L^\infty([0, \infty]).\end{aligned}\quad (88)$$

### 3.5.3. Discussion to the classification

The coefficients assigned to the derivatives  $\mathbf{D} = \text{diag}(D_x, D_y, D_z), D_{StA}, \lambda_A, \alpha_{ij}, w_A$  are all positive (or positive definite) constants. The equation system Eqs. (30)–(34) contains as derivatives of the highest order second derivatives with the space coordinates  $x, y, z$  with positive

coefficients, and no second derivatives with time  $t$ . There are no mixed derivatives. The coefficient matrices assigned for the second derivatives are of the following form:

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

where  $a, b, c > 0$ . We are dealing therefore with a *parabolic type system*.

## 4. Numerical solution

### 4.1. Discretization methods

*Space-time discretization.* Necessary for a numerical solution of a parabolic initial boundary value problem is the discretization of the space and time coordinates:

*Rothe-method or horizontal method of lines (HMOL):* The problem is at first discretized with regard to the time, resulting to a series of elliptic boundary values.

*Method of lines (MOL) or vertical method of lines (VMOL):* The discretization with regard to the space variables follows, in order to obtain an ordinary differential equation system.

*Full discretization:* The discretization with regard to space and time variables succeeds in one step.

Difference methods can be seen as full discretization methods, or as special cases of HMOL or VMOL. But full discretization actually succeeds with FEM and special space–time elements.

#### Spatial discretization

*Difference method.* The derivatives from the partial differential equations are approximated in terms of finite differences (difference quotients). Difference methods are suitable for the approximation of derivatives on a Cartesian lattice with constant lattice width, or on a curvilinear lattice that may be converted into a Cartesian lattice through a differentiable transformation.

*Finite volume method.* The variable steps (the intervals of the variables) are balanced on a discrete set of volumes and the flows over the interface surfaces are associated with these volumes. The balance is in this way directly converted to the volume element.

*Finite elements.* The solutions are approximated in terms of a finite number of basis functions  $v_i$ , each one being different than zero for a single subset area. The finite-element discretization consists in converting the weak statement of the problem:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle u, v \rangle = \langle \underline{w}u - \mathbf{D}\nabla u, \nabla v \rangle \quad \forall v \in V \quad (89)$$

into space  $V_h$  of the discrete basis functions.

*Time discretization.* The discretization with regard to time should only be performed with the vertical method of lines, which delivers an ordinary differential equation system (ODE). The methods for the numerical solution of the ordinary differential equations

$$\dot{u}(t) = f(u(t), t) \quad (90)$$

may be divided into explicit and implicit methods.

*Explicit methods.* For the estimation of  $f(u)$  at a time  $t_n$ , exclusively function values of previous times steps  $t_m (m \leq n)$  are used. They are easy to implement but have bad stability properties.

*Implicit methods.* The solution of an algebraic equation system is associated with every time step. For nonlinear problems (as the one at hand), the equation system is also nonlinear and therefore only approximately to be solved.

#### 4.2. Spatial discretization: difference method

A difference discretization was chosen for the spatial discretization of the model equations. Its implementation is very simple.

*Lattice and lattice functions.* The partial differential equation is discretized on a *Cartesian* lattice with constant lattice size  $\underline{h} = (h_1, h_2, h_3)$ . For  $(i, j, k) \in \{0, \dots, m_1\} \times \{0, \dots, m_2\} \times \{0, \dots, m_3\}$  lattice points  $\underline{x}_{i,j,k}$  as  $\underline{x}_{i,j,k} = (i h_1, j h_2, k h_3)$  are defined. Every lattice point  $\underline{x}_{i,j,k}$  is associated with a function variable  $U_{i,j,k}$  according to certain rules.

*Discrete difference operators.* The derivatives of the space coordinates ( $\partial/\partial z, \Delta$  etc.) are replaced by discrete difference operators ( $\mathcal{H}_{\underline{h}}^{\partial z}, \mathcal{H}_{\underline{h}}^{\Delta}, \dots$ ). These operators are given:

- within the lattice  $H$  by finite differences (difference quotients)
- for boundary points of  $H$  by finite differences *and* boundary conditions.

*First derivatives.* For their approximation discrete operators are available:

forward (upwind) difference :

$$u_x \approx \frac{U_{i+1,j,k} - U_{i,j,k}}{h_1} = : \mathcal{H}_{\underline{h}^+}^{\partial x} U_{i,j,k}$$

backward (downwind) difference :

$$u_x \approx \frac{U_{i,j,k} - U_{i-1,j,k}}{h_1} = : \mathcal{H}_{\underline{h}^-}^{\partial x} U_{i,j,k}. \quad (91)$$

The discretized equation system contains first (space) derivatives exclusively in convection terms with the form  $w(\underline{x}) \cdot \nabla u$  with a constant velocity vector  $w(\underline{x}) = w_A \underline{e}_z$  ( $w_A > 0$ ), in other words  $w_A \partial u / \partial z$ . It is known that

for the advection problem

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -w \frac{\partial u}{\partial z} \quad (92)$$

the *upwind-discretization* is a stable, while the *downwind-discretization* an unstable time increment process. That is why the upwind-discretization is used for the discretization of the first derivatives in the  $z$ -direction:

$$w_A u_z \approx \mathcal{H}_{\underline{h}}^{w_A \partial z} U_{i,j,k} := w_A \mathcal{H}_{\underline{h}^-}^{\partial z} U_{i,j,k} \quad (w_A > 0). \quad (93)$$

*Second derivatives.* The second derivatives are approximated through

$$u_{xx} \approx \frac{U_{i-1,j,k} - 2U_{i,j,k} + U_{i+1,j,k}}{h_1^2} = : \mathcal{H}_{\underline{h}}^{\partial xx} U_{i,j,k} \quad (94)$$

and so the Laplace-operator may be written as follows:

$$\begin{aligned} \Delta u &\approx \mathcal{H}_{\underline{h}}^{\Delta} U_{i,j,k} := (\mathcal{H}_{\underline{h}}^{\partial xx} + \mathcal{H}_{\underline{h}}^{\partial yy} + \mathcal{H}_{\underline{h}}^{\partial zz}) U_{i,j,k} \\ &= \frac{U_{i-1,j,k} - 2U_{i,j,k} + U_{i+1,j,k}}{h_1^2} \\ &\quad + \frac{U_{i,j-1,k} - 2U_{i,j,k} + U_{i,j+1,k}}{h_2^2} \\ &\quad \times \frac{U_{i,j,k-1} - 2U_{i,j,k} + U_{i,j,k+1}}{h_3^2} \end{aligned} \quad (95)$$

and with a dispersion matrix of a *diagonal form*

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{pmatrix}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla u) \approx \mathcal{H}_{\underline{h}}^{\nabla \mathbf{D} \nabla} U_{i,j,k}$$

$$:= (D_1 \mathcal{H}_{\underline{h}}^{\partial xx} + D_2 \mathcal{H}_{\underline{h}}^{\partial yy} + D_3 \mathcal{H}_{\underline{h}}^{\partial zz}) U_{i,j,k}$$

$$\begin{aligned} &= D_1 \frac{U_{i-1,j,k} - 2U_{i,j,k} + U_{i+1,j,k}}{h_1^2} \\ &\quad + D_2 \frac{U_{i,j-1,k} - 2U_{i,j,k} + U_{i,j+1,k}}{h_2^2} \\ &\quad + D_3 \frac{U_{i,j,k-1} - 2U_{i,j,k} + U_{i,j,k+1}}{h_3^2}. \end{aligned} \quad (96)$$

*Discretization of the boundary conditions.* Without loss of generality the discrete boundary conditions may be observed only for the bottom margin related to the first space dimension (in other words at  $\underline{x}_{0,j,k}$ ).

*Dirichlet boundary condition*  $u|_{\partial G} = u_R$ : A cell  $\underline{x}_{-1,j,k}$  is added to the lattice, that takes the value  $U_{-1,j,k} = u_R$ . The following discrete difference operators

are so obtained:

$$\mathcal{H}_{\underline{h}}^{w\hat{\Delta}x} U_{0,j,k} = \begin{cases} w \frac{U_{1,j,k} - U_{0,j,k}}{h_1} & (w < 0 : \text{outflow}), \\ 0 & (w = 0), \\ w \frac{U_{0,j,k} - U_R}{h_1} & (w > 0 : \text{inflow}), \end{cases} \quad (97)$$

and

$$\mathcal{H}_{\underline{h}}^{\hat{\Delta}xx} U_{0,j,k} = \frac{U_R - 2U_{0,j,k} + U_{1,j,k}}{h_1^2} \quad (98)$$

for  $0 \leq j \leq m_2$ ,  $0 \leq k \leq m_3$ .

*von Neumann boundary condition*  $\underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla u = f$ : The outflow difference  $\mathcal{H}_{\underline{h}}^{\hat{\Delta}x} U_{0,j,k}$  is determined by boundary condition  $f$  and this results in the following:

$$\mathcal{H}_{\underline{h}}^{w\hat{\Delta}x} U_{0,j,k} = \begin{cases} w \frac{U_{1,j,k} - U_{0,j,k}}{h_1} & (w < 0 : \text{outflow}), \\ 0 & (w = 0), \\ wf & (w > 0 : \text{inflow}) \end{cases} \quad (99)$$

and

$$\mathcal{H}_{\underline{h}}^{\hat{\Delta}xx} U_{0,j,k} = \frac{U_{1,j,k} - U_{0,j,k} - h_1 f}{h_1^2}. \quad (100)$$

*Cauchy boundary condition*  $\underline{n} \cdot \mathbf{D}\nabla u = \alpha(u_R - u|_{\partial G})$ : As above, the outflow difference  $\mathcal{H}_{\underline{h}}^{\hat{\Delta}x} U_{0,j,k}$  is determined through  $\alpha(u_R - u|_{\partial G})$ , which means

$$\mathcal{H}_{\underline{h}}^{\hat{\Delta}xx} U_{0,j,k} = \frac{\alpha}{D_1} (U_{0,j,k} - u_R) \quad (101)$$

and as a result

$$\mathcal{H}_{\underline{h}}^{w\hat{\Delta}x} U_{0,j,k} = \begin{cases} w \frac{U_{1,j,k} - U_{0,j,k}}{h_1} & (w < 0 : \text{outflow}), \\ 0 & (w = 0), \\ w \frac{\alpha}{D_1} (U_{0,j,k} - u_R) & (w > 0 : \text{inflow}), \end{cases} \quad (102)$$

and

$$\mathcal{H}_{\underline{h}}^{\hat{\Delta}xx} U_{0,j,k} = \frac{U_{1,j,k} - U_{0,j,k} - (h_1 \alpha / D_1) (U_{0,j,k} - u_R)}{h_1^2}. \quad (103)$$

### 4.3. Time discretization: Euler forward method

The ordinary differential equation system, acquired from the spatial discretization:

$$\dot{\mathbf{U}} = \mathbf{f}(\mathbf{U}) \quad \text{with } \mathbf{U}: [0, T] \rightarrow \mathbf{R}^{m_1 \times m_2 \times m_3 \times 5} \quad (104)$$

may be solved numerically with one of the known methods (Euler, Runge–Kutta, etc.). In this work the *explicit* Euler

method (Euler forward method) was used as the simplest alternative.

*Euler forward method.* The continuous function  $\mathbf{U}$  is discretized on a series of time steps  $\{t_n\}_{n \in N} (t_{i+1} > t_i)$ : every  $t_i$  is associated with a  $U_i \in \mathbf{R}^{m_1 \times m_2 \times m_3 \times 5}$ . The Euler forward method is then defined as

$$\mathbf{U}^{n+1} = \mathbf{U}^n + (t_{n+1} - t_n) \mathbf{f}(\mathbf{U}^n). \quad (105)$$

A disadvantage is the existence of an inherent time increment limit  $\Delta t \sim (\Delta x)^2$  this may be overcome by use of an implicit solver, providing nevertheless a rather complex solution to the problem.

## 5. Simulation results

The balance equation system is numerically solved in its current form (transient and in three-dimensional space). A difference method on a Cartesian lattice is used for the spatial discretization, where for the sake of simplicity a quadratic (instead of a circular) reactor cross-section is assumed. Time discretization succeeds by use of the Euler forward method.

### 5.1. Performed discretization

*Lattice.* For the space coordinates, a Cartesian lattice with  $20 \times 20 \times 15$  points is used.

*Classification of continuous values to discrete values.* A continuous ( $L^1$ -) function in the field  $G \subset \mathbf{R}^3$  (inside the fluidized bed)

$$U : G \rightarrow \mathbf{R},$$

$$\underline{x} \mapsto u(\underline{x}) \quad (106)$$

is converted into a discrete function by forming cell average values:

$$U : H \rightarrow \mathbf{R},$$

$$(i, j, k) \mapsto U(i, j, k) \quad (107)$$

on the lattice points  $H = \{1, \dots, m_1\} \times \{1, \dots, m_2\} \times \{1, \dots, m_3\}$ . (With regard to the source field created by the nozzle; its initial conditions are set as constant, saving the calculation of the discrete function values). The opposite procedure of a classification of a discrete function  $u$  to the discrete lattice values  $U$ :

- may succeed at the graphical representation (created using MATLAB<sup>®</sup>) through bilinear interpolation (*bilinear*, since only values of the cross-section are presented),
- may be achieved by calculating the integral average values through step functions (in other words, integral average values are calculated through simple summing),
- is otherwise not necessary.

*Approximation of the derivatives.* The space derivatives are discretized using the difference operator introduced in Section 4.2. For the *spatial discretized* functions



$K_L, K_{St}, H_A, H_L, H_P: \mathbf{R}^{m_1 \times m_2 \times m_3} \rightarrow [0, \infty]$ , and by use of Eqs. (30)–(34) and Eqs. (83)–(85) the following ordinary differential equation system is obtained:

$$\frac{\partial}{\partial t} K_L = \mathcal{H}_h^{\nabla \mathbf{D} \nabla} K_L - \dot{K}_{Ev} + \dot{K}_S, \quad (108)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} K_{St} = D_{StA} \mathcal{H}_h^{\Delta} K_{St} - \mathcal{H}_h^{w_L \hat{\partial} z} K_{St} + \dot{K}_{Ev}, \quad (109)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} H_{St} = \lambda_A \mathcal{H}_h^{\Delta} H_A - \mathcal{H}_h^{w_L \hat{\partial} z} H_A + \dot{Q}_{Ev} + \dot{Q}_{PA} + \dot{Q}_{LA}, \quad (110)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} H_L = \mathcal{H}_h^{\nabla \mathbf{D} \nabla} H_L + \dot{Q}_S - \dot{Q}_{Ev} + \dot{Q}_{PL} - \dot{Q}_{LA}, \quad (111)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} H_P = \mathcal{H}_h^{\nabla \mathbf{D} \nabla} H_P - \dot{Q}_{PA} - \dot{Q}_{LA}. \quad (112)$$

This equation system is solved using the Euler forward method.

*Time increments.* No stability criteria are known for the problem at hand, as far as time increments are concerned.

*For the advection term  $-w\partial h/\partial z$ :* For the upwind-discretization of the advection equation (92) the following condition holds as a stability criterion

$$\left| w \frac{\Delta t}{\Delta z} \right| \leq 1. \quad (113)$$

*For the diffusion term  $\nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla h)$ :* For an explicit discretization, applied on the heat conduction equation,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \lambda \Delta u, \quad (114)$$

the following increment limit holds:

$$\left| \frac{\lambda \Delta t}{(\Delta x)^2} \right| \leq 1. \quad (115)$$

Due to the fact that the aforementioned equations present special cases of the problem at hand, it is reasonable to use conditions (114) and (115) for the numerical calculation of the increment limits.

## 5.2. Example calculation

For the transient three-dimensional presentation of the balance variables, a water spraying process from start-up to the reaching of a stationary condition was simulated.

The fluidized bed zone is presented by a cuboid with a base of 0.3545 m  $\times$  0.3545 m and a height of 0.15 m. The operation- and initial parameters are listed in Table 2. The liquid spraying was evenly distributed through two nozzles, with  $\dot{m}_S = 5.9$  kg/h in both cases. The program allows the simulation of any number of nozzles and nozzle positions. Two nozzles were arranged, each with a spraying angle of 60°, in order to demonstrate the three-dimensional

Table 2  
Operation- and initial parameters of the simulation

<i>Fluidized bed apparatus</i>			
Length and width	$L_{App}$	0.3545	m
Cross-section	$A_{App}$	0.1257	m <sup>2</sup>
Height of fluidized bed	$H_{fb}$	0.15	m
<i>Bed material (glass spheres)</i>			
Overall mass	$m_P$	18	kg
Diameter	$d_P$	0.00116	m
Density	$\rho_P$	2471	kg/m <sup>3</sup>
Specific heat capacity	$c_{pP}$	750	J/(kg K)
Thermal conductivity	$\lambda_P$	0.8	W/(m K)
<i>Fluidization air</i>			
Mass flow rate	$\dot{m}_A$	0.304	kg/s
Inlet humidity	$Y_{A,in}$	0.008	kg/kg
Inlet temperature	$\vartheta_{A,in}$	80	°C
<i>Liquid spraying (water)</i>			
Spraying rate (source flow)	$\dot{m}_S$	2 $\times$ 5.9	kg/h
Inlet temperature	$\vartheta_{S,in}$	20	°C
<i>Other parameters</i>			
Apparatus wall temperature	$\vartheta_W$	75	°C
Liquid film thickness	$\Delta f$	100	μm
Deposition efficiency	$\eta_{dep}$	17.25	%
Coefficient	$f_x$	1	—
<i>Initial parameters for the simulation</i>			
Liquid concentration	$\kappa_L$	0	kg/m <sup>3</sup>
Steam concentration	$\kappa_{St}$	0	kg/m <sup>3</sup>
Air temperature	$\vartheta_{A,0}$	80	°C
Liquid film temperature	$\vartheta_{L,0}$	20	°C
Particle temperature	$\vartheta_{P,0}$	80	°C

calculation outside the symmetry axes:

- nozzle 1 ( $\zeta = x/r$   $\eta = y/r$   $\zeta = z/H_{fb}$ ) = (0.6 0.6 1), spraying direction from top to bottom;
- nozzle 2 ( $\zeta = x/r$   $\eta = y/r$   $\zeta = z/H_{fb}$ ) = (0 0.5 0.3), spraying direction laterally to the right.

The graphical evaluation succeeded with MATLAB<sup>®</sup>. The dimensionless local liquid loading  $P_L = \dot{\kappa}_S H_{fb} / \dot{m}_A^*$  is presented on a logarithmic chart (Fig. 5). The top graphic shows a series of horizontal cross-sections of the fluidized bed, whereas the nozzle is placed at the third cross-section starting from the distributor plate. The small graphics at bottom present two vertical cross-sections at the area vicinity of each nozzle. The position of the nozzles is marked by a white triangle. Notable is that the fluid loading after a few centimetres sinks to a thousandth part of the maximum value, which means that the liquid deposition takes place only directly at the nozzle area. The liquid distribution in the fluidized bed succeeds through dispersion.

Fig. 6 presents in three dimensions the simulated balance variable distributions  $Y_A$ ,  $\vartheta_A$ ,  $\varphi$ ,  $\vartheta_L$  and  $\vartheta_P$  of the start-up period for times  $t = 10$  and 420 s. Additionally,

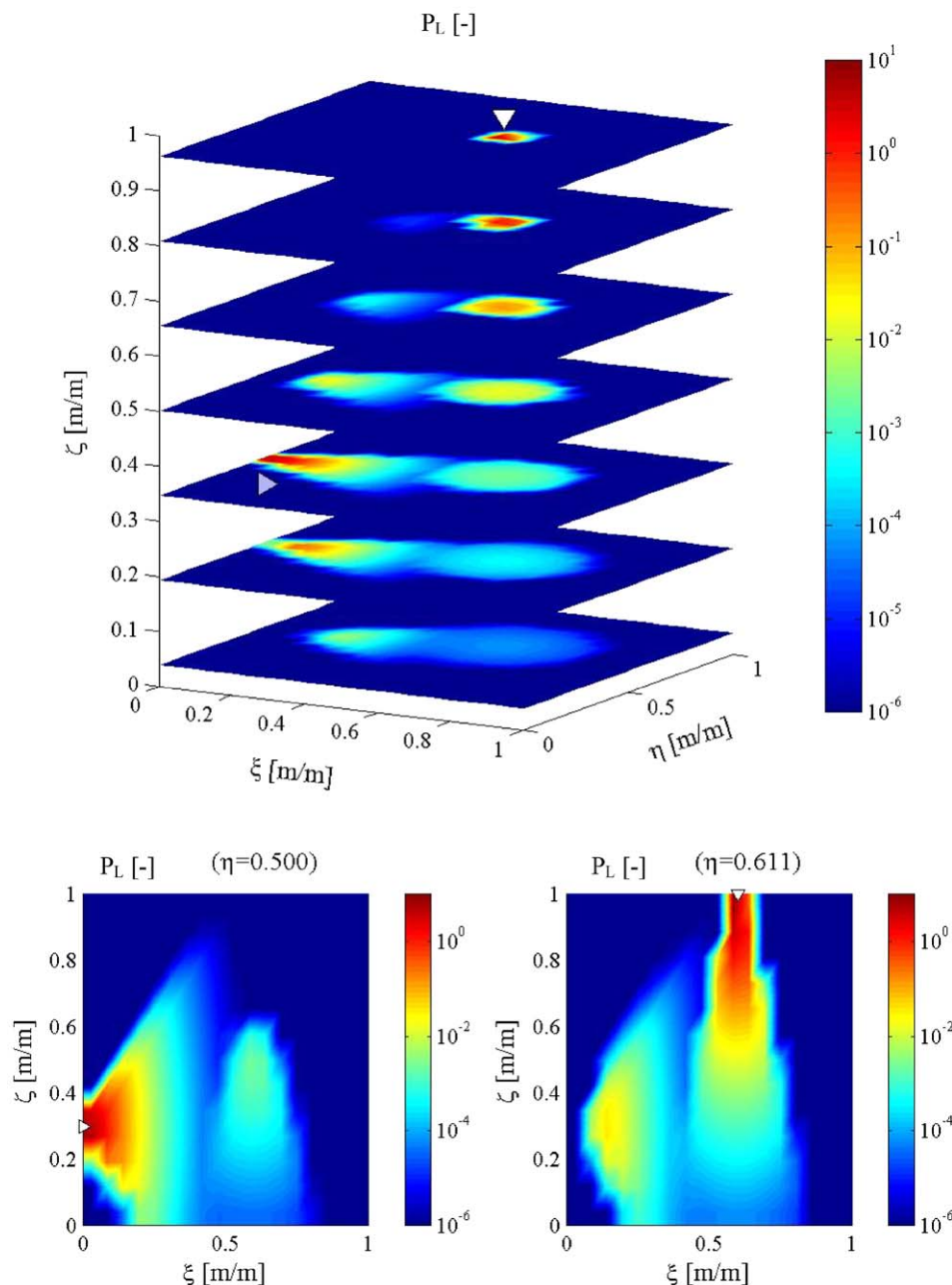


Fig. 5. Calculated three-dimensional dimensionless local liquid loading of a start-up period with  $\dot{m}_S = 2 \times 5.9$  kg/h (parameters from Table 2).

the evaporated mass flow of the liquid  $\dot{\kappa}_{EV}$  from Eq. (20) is presented as a measure for the spatial distribution of the drying velocity. The air humidity increases almost linearly in the axial direction with the distance from the distributor plate. The air temperature decreases strongly directly over the distributor plate, reaches already in the fluidized bed the outlet temperature, and remains throughout the fluidized bed area almost constant. In other words, an average constant bed temperature may be assumed. The particle temperature decreases slower than the air temperature due to the particles' heat capacity, and during stationary operation lies somewhat under the air temperature in

the fluidized bed area. The particles withdraw energy from the air in the lower fluidized bed zone, while in the upper zone energy is transferred from the particles to the air. The particle temperature is practically locus-independent, due to the high air–particle and air–liquid film heat transfer, as well as due to the high axial particle-, and therefore also liquid mixing. The maximum and minimum values are only a hundredth degree Kelvin apart. The wetting efficiency is maximal near the nozzle, while the liquid film temperature, approximating the air saturation temperature in the middle, is minimum at this position. This is due to the fact that the water is sprayed with a temperature of 20°C, and so the

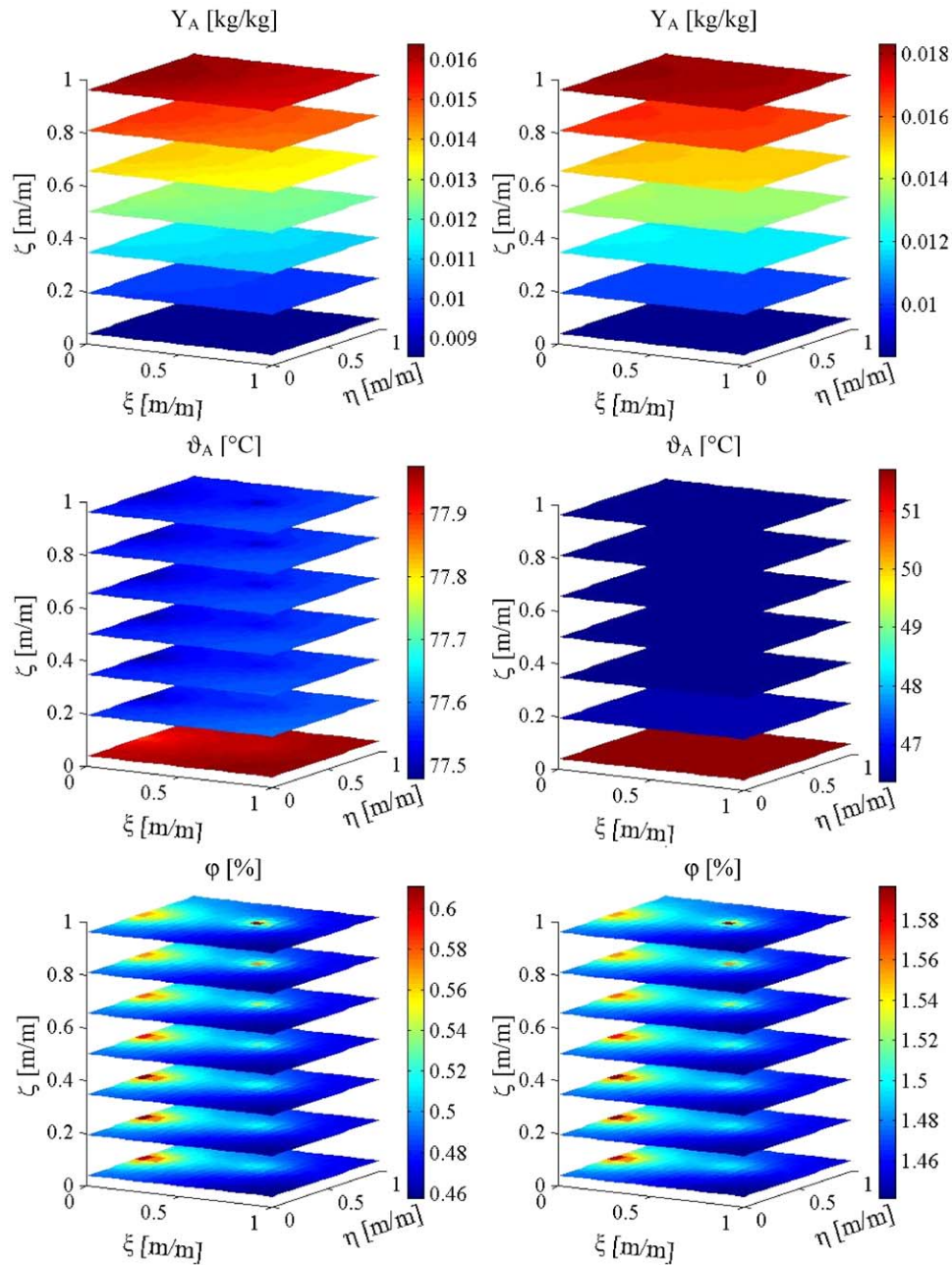


Fig. 6. Calculated transient three-dimensional balance variable distributions of a start-up period for times  $t = 10$  s (left) and  $t = 420$  s (right) with  $\dot{m}_S = 2 \times 5.9$  kg/h (parameters from Table 2).

liquid film temperature sinks where energy is absorbed from the particles, and increases where the energy is emitted. Evaporation takes place primarily near the nozzle. During stationary operation the liquid is distributed evenly in the bed, and the evaporation flow sinks with the air humidity on the axial direction. Especially for the distribution of the air temperature, the particle temperature, and the evaporation flow, it is clear that at the spraying start there is a high concentration near the nozzle. After 420 s the distributions are stationary, and the liquid has been distributed according to its deposition rate of  $\eta_{im} = 0.1725$  respectively 17.25%.

## 6. Experimental evaluation

The stationary spatial air temperature distributions were measured with a specially prepared probe in a water-sprayed fluidized bed pilot plant of the institute (Heinrich, 2001). A scheme of the plant is illustrated in Fig. 7. Its total height is 10 m and its core is a cylindrical fluidized bed chamber with a 0.4 m diameter. The spraying of water succeeded with a hose pump over a one component hollow cone nozzle with an opening diameter of 1.6 mm into a monodisperse fluidized bed. The plant was operated discontinuously, in order



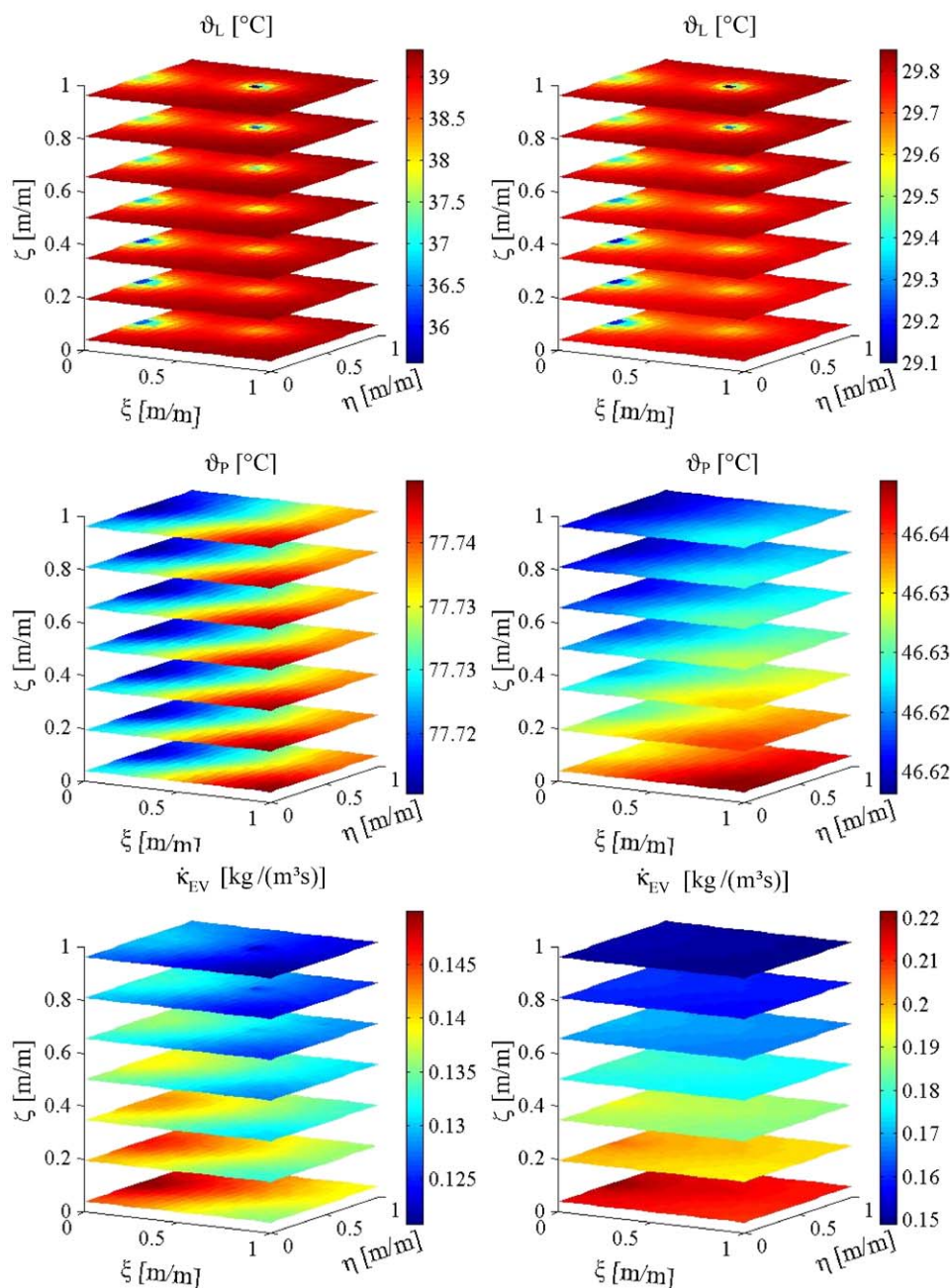


Fig. 6. continued.

to avoid particle feeding or withdrawal. A drilled-hole distributor plate made out of slotted plate with an aperture ratio of 7.5% was assembled. The chamber walls were isolated with mineral wool to approximate adiabatic conditions.

With the special probe for the measurement of the stationary spatial air temperature distribution in the fluidized bed, different radii and heights may be reached (Fig. 8). It consists of a tube brought from the top at the centre of the apparatus (diameter = 12 mm), at the end of which horizontally there is a 200 mm long tube (diameter = 10 mm), and vertically other 5 tubes (diameter = 5 mm) attached

in the flow direction and at a distance of 50 mm from each other. In every tube there is a PTFE-isolated and reinforced with wire netting NiCr–Ni sheath thermocouple (Co. Temperatur-Meßelemente Hettstedt GmbH, type K, diameter = 1 mm, length = 5000 mm, material 1.4541, No. 021.1125.9114), protected in this way to the greatest possible extent from heat conduction, wetting and from the contact with particles. A defined air flow is sucked from the fluidized bed; the temperature is measured by the thermocouples, and recorded by a data measuring system. The height was adjusted in 25 mm steps, starting 5 mm over the

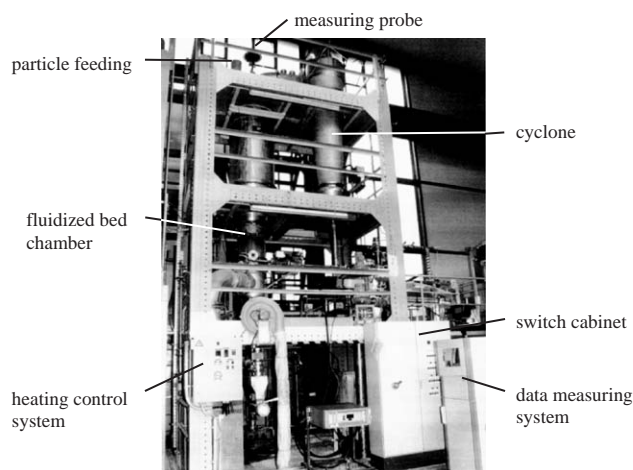


Fig. 7. Plant DN 400 for the measurement of stationary spatial air temperature distributions in a fluidized bed.

distribution plate up to the nozzle height at 380 mm. The radial measurement succeeded in  $30^\circ$  steps. In this way, there are 16 levels with 60 measuring positions each.

In order to compare the simulation results with those of Trojosky et al. (1990), Trojosky and Mörl (1991) and Trojosky (1991), the fluidized bed was sprayed from the top from a height of 380 mm over the distributor plate. The probe was centrally fixed on the top of the bed and parallel to the apparatus axis, 2 cm away from the nozzle. For the measurements during each experiment all process

parameters (air inlet temperature, air mass flow rate, spraying rate) were kept constant. When the stationary condition is reached, the whole bed is swept by the probe; a minute is needed to obtain a constant value from every measuring point. The basic principle of the experiment is that the water spraying rate increase for a reference experiment up to the air saturation point. The process variables air inlet temperature and air mass flow rate were also varied.

Monodisperse wooden beads ( $d_P = 10$  mm,  $\rho_P = 750$  kg/m<sup>3</sup>,  $c_{pP} = 2.4$  kJ/(kg K),  $\lambda_P = 0.2$  W/(m K)), as well as glass beads with a narrow particle size distribution ( $d_{P,32} = 1.16$  mm,  $\rho_P = 2471$  kg/m<sup>3</sup>,  $c_{pP} = 0.75$  kJ/(kg K),  $\lambda_P = 0.8$  W/(m K)) and with different bed masses were used as hold-up (initial bed mass). The solid particles belong to the Geldart classification group D.

Figs. 9 and 10 illustrate measured three-dimensional air temperature distributions in the fluidized bed with the height, evaluated with MATLAB<sup>®</sup>. The left side of the diagram shows the whole bed in horizontal layers, while the right side shows a vertical cross-section through the fluidized bed at the nozzle level  $90^\circ/270^\circ$ . Additionally, the isotherms are shown.

Of interest is the appearance of air temperature gradients, implying an inhomogeneous particle and liquid distribution, in spite of the low specific surface of the wooden beads ( $A^* = dA/dV = \pi d_P^2 / \pi d_P^3 / 6 = 6/d_P = 600$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> at  $\varepsilon = 0.497$ ) and therefore their higher wetting efficiency. The jet's hollow cone shape can easily be recognized. The jet shape on the

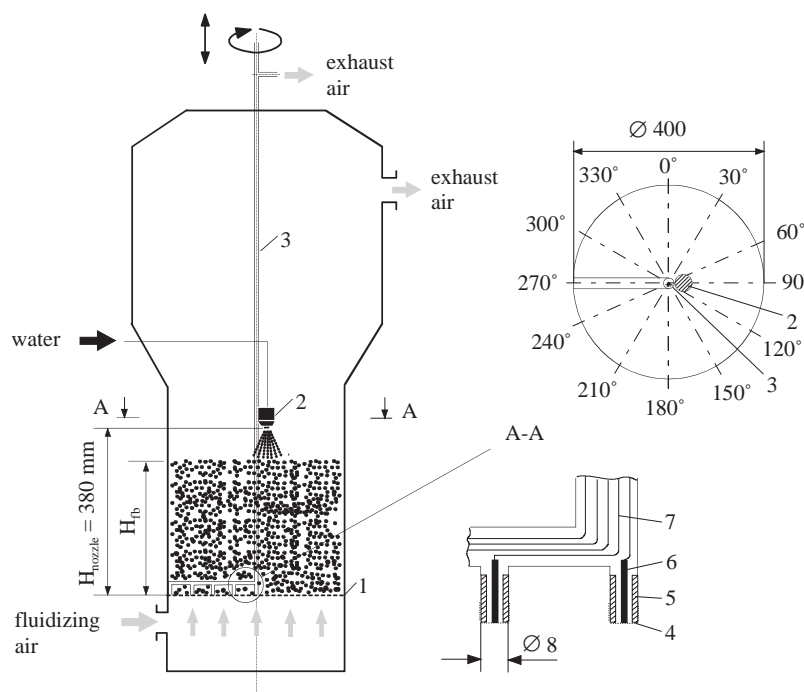


Fig. 8. Special probe for the measurement of the stationary spatial air temperature distribution in a fluidized bed (1. air distribution plate, 2. single fluid nozzle, 3. probe tube, 4. wire gauze, 5. PTFE tube, 6. NiCr–Ni-thermocouple, 7. electrical cable).

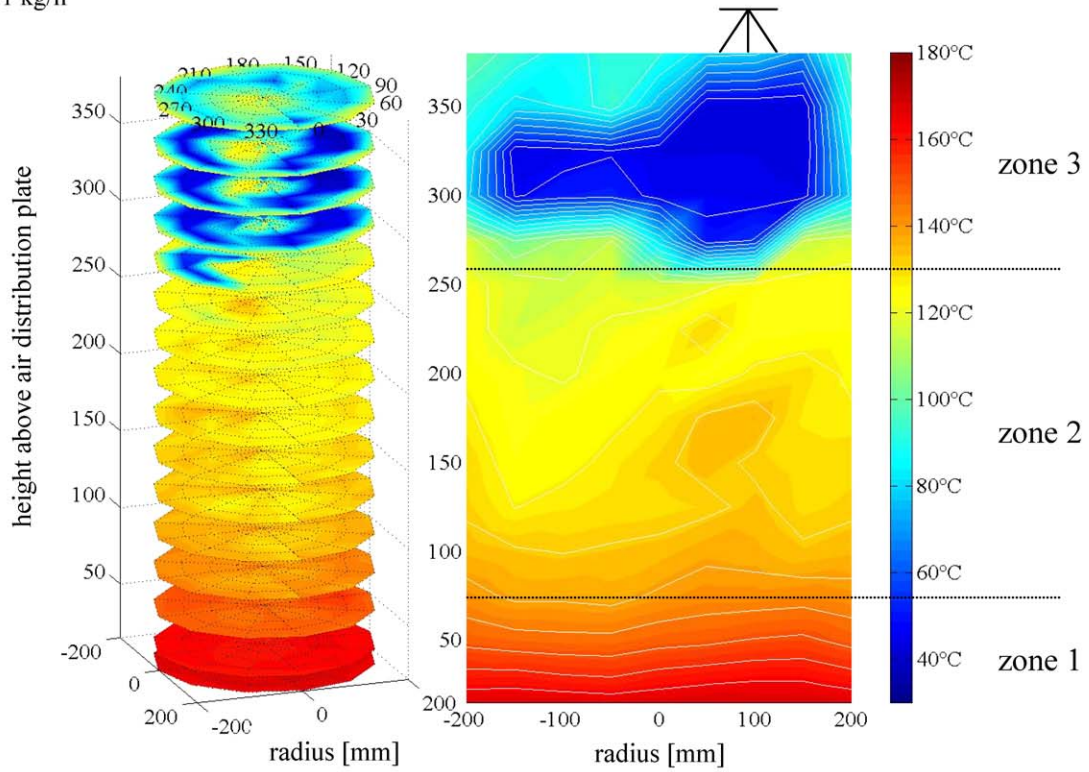
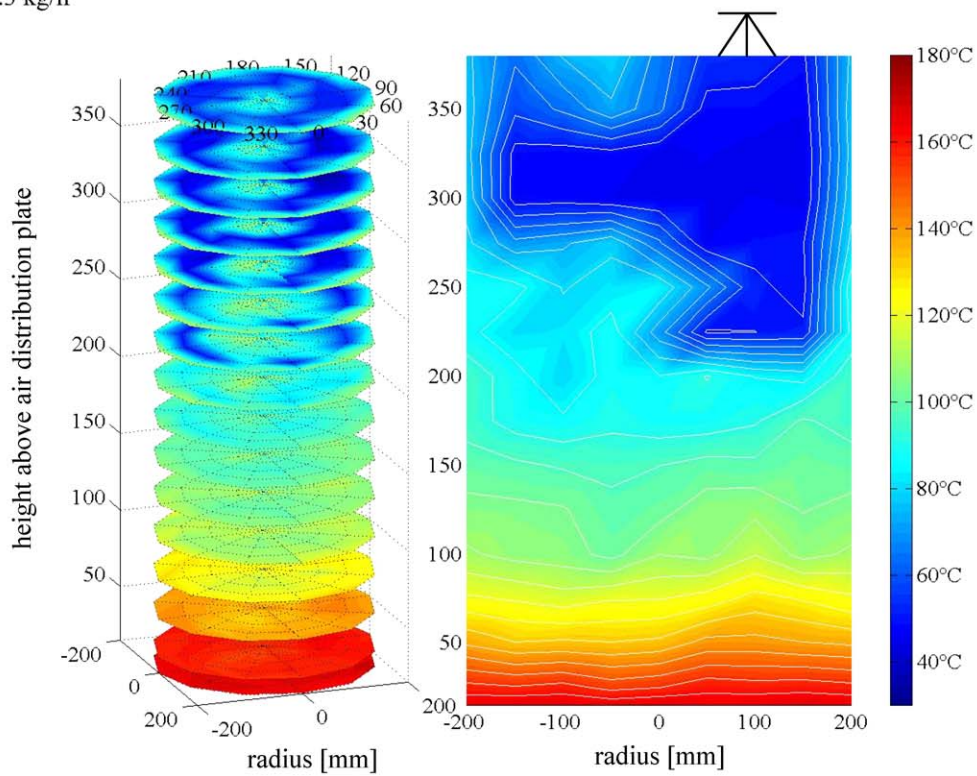
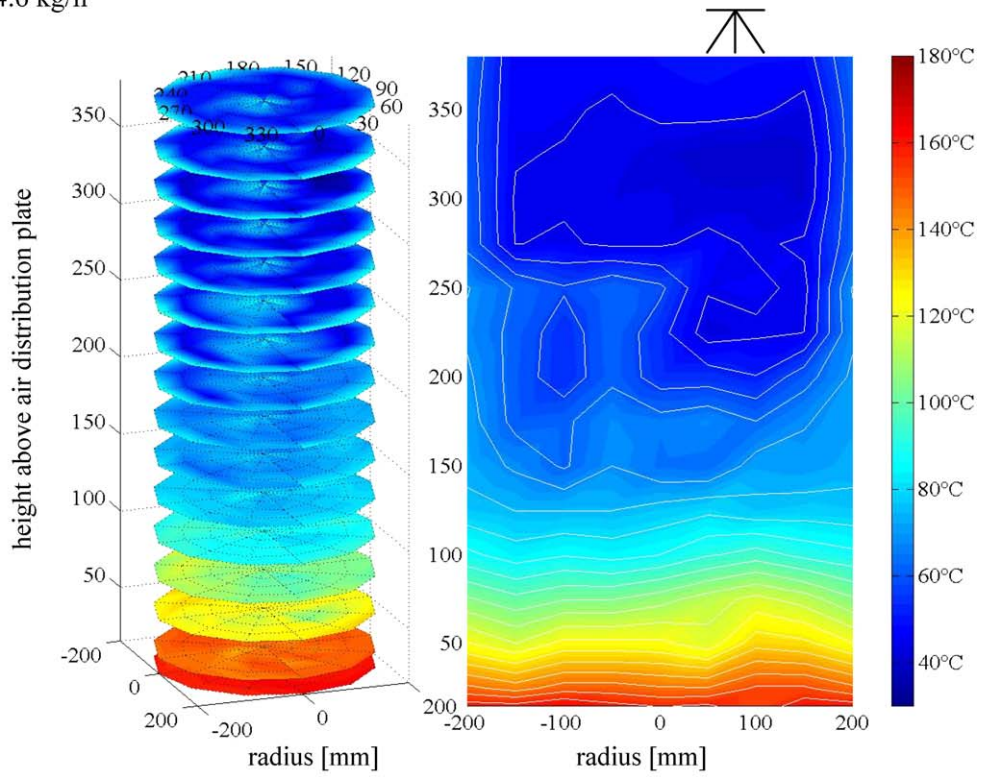
$\dot{m}_s = 22.1 \text{ kg/h}$ 

 $\dot{m}_s = 34.3 \text{ kg/h}$ 


Fig. 9. Measured stationary spatial air temperature distributions of a water sprayed fluidized bed of wooden beads ( $m_p = 15 \text{ kg}$ ,  $d_p = 10 \text{ mm}$ ,  $\vartheta_{A,\text{in}} = 180^\circ\text{C}$ ,  $\dot{m}_A = 0.304 \text{ kg/s}$ ,  $Y_{A,\text{in}} = 0.008 \text{ kg/kg}$ ,  $\vartheta_{S,\text{in}} = 20^\circ\text{C}$ ,  $Re = 1061$ ,  $\varepsilon = 0.497$ ,  $H_{\text{fb}} = 0.136$ ,  $\dot{m}_{S,\text{Sat}} = 61.2 \text{ kg/h}$ ).



$\dot{m}_s = 44.6 \text{ kg/h}$



$\dot{m}_s = 56.6 \text{ kg/h}$

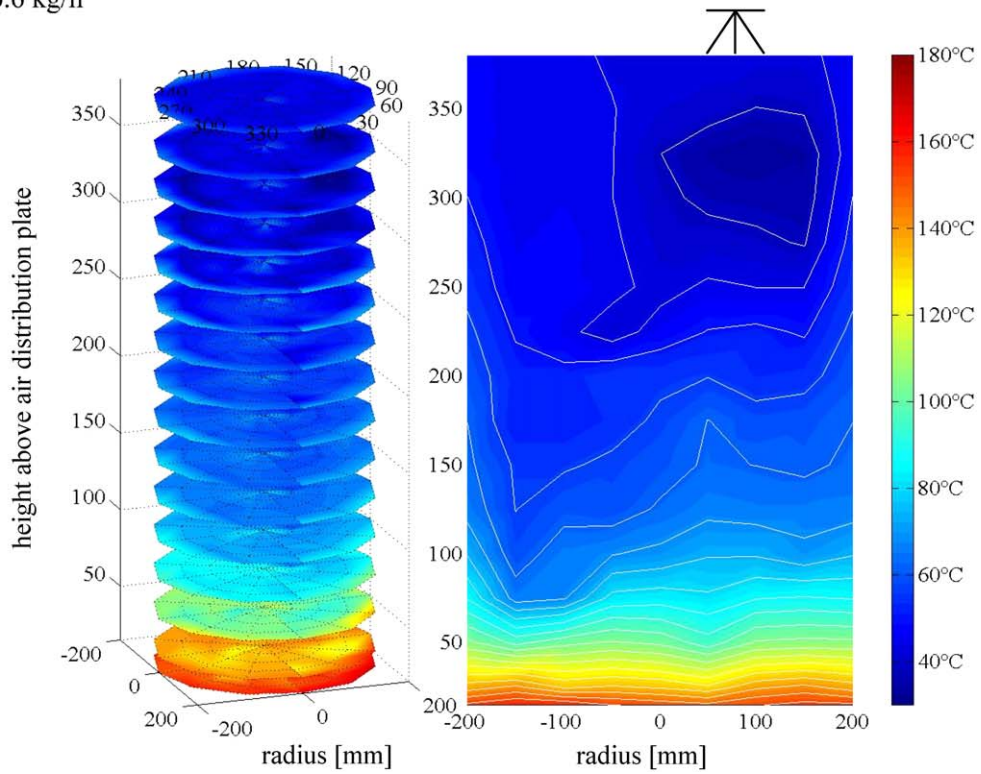


Fig. 9. continued.

right half of the chamber at the nozzle level  $90^\circ/270^\circ$  is even clearer, due to the peculiar positioning of the nozzle and the shadow effect of the probe. However, radial

temperature gradients were nowhere to be found in the fluidized bed, other than near the fluidized bed surface, where they are caused due to uneven liquid spraying. Three

$$\dot{m}_s = 15.1 \text{ kg/h}$$

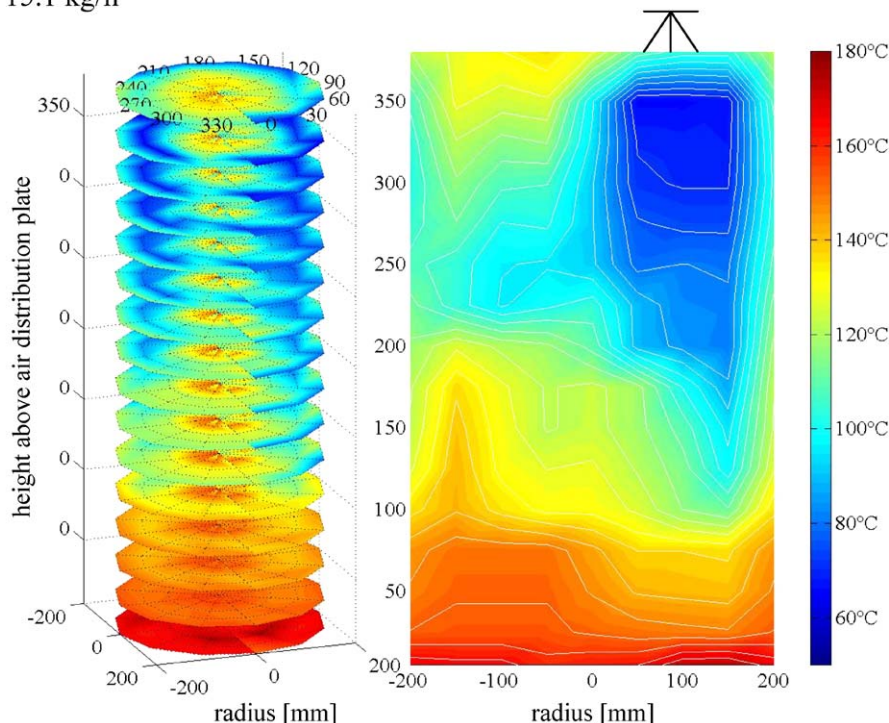


Fig. 10. Measured stationary spatial air temperature distributions of a water-sprayed fluidized bed of glass beads ( $m_p=20$  kg,  $d_p=1.16$  mm,  $\vartheta_{A,in}=180^\circ\text{C}$ ,  $\dot{m}_A=0.418$  kg/s,  $Y_{A,in}=0.008$  kg/kg,  $\vartheta_{S,in}=20^\circ\text{C}$ ,  $Re=162$ ,  $\varepsilon=0.734$ ,  $H_{fb}=0.242$ ,  $\dot{m}_{S,Sat}=84.1$  kg/h).

characteristic zones are formed. A dry heat transfer process takes place right over the distributor plate; the heated particles reach the upper zones, where they dispose their stored heat for the evaporation process; an average constant air temperature forms in the largest part of the fluidized bed, due to the high heat and mass transfer. At the upper sprayed part of the fluidized bed a wet mass transfer zone is formed, from which cold particles are transported to the lower part of the fluidized bed and absorb heat. These results reconfirm the statements of Smith and Nienow (1982, 1983a,b), Maronga and Wnukowski (1997a,b, 1998), Trojosky et al. (1990), Trojosky and Mörl (1991), and Trojosky (1991).

The measured results show clearly, that the height at which the average constant air temperature and velocity is reached does not depend on the sprayed liquid mass, but rather on the type of particles used and their diameter. Fig. 9 highlights this statement, illustrating the results of experiments performed with the same air inlet conditions and the same particle hold-up, but with different liquid spraying rates. The temperature reaches the average constant bed temperature after 75 mm the latest. For higher liquid loadings and lower bed heights or larger particle diameters (small  $NTU$  numbers), the area of constant air temperature in the bed middle cannot be determined. The top and bottom areas are then overloaded.

## 7. Conclusions

The presented heat and mass transfer model allows the calculation of wetting and deposition of the sprayed-in drops onto fluidized bed particles. The liquid drying on the particle surface was also taken into account. A wetting efficiency, a deposition rate or efficiency, as well as an evaporation flow were determined. The numerical solution of the differential equation system set in Cartesian coordinates succeeded through a difference method for the spatial discretization with discrete boundary conditions and by use of the explicit Euler method for the time discretization. Since the symmetry condition was not imposed, more than one nozzles could be arranged arbitrarily in the fluidized bed. The Cartesian discretization offers the possibility of applying the model also for rectangular fluidized bed apparatus.

The heat- and mass transfer model provides perceptions over transient three-dimensional temperature- and concentration fields of such liquid-sprayed fluidized beds. Especially for the fluidized bed spray granulation, a minimum required bed height and bed mass, as well as a minimum required mass transfer surface may be calculated for different nozzle arrangements and different operation parameters.

Simulation results determined that a narrow area right above the distributor plate exists, which may be defined



as the heat transfer zone. There the air temperature decreases strongly (after few particle layers) due to energy absorbed by cooler particles. As a result of the dispersion, these particles reach the fluidized bed surface, where their energy is transferred back to the air at the spraying area. The liquid on the particles evaporates through its contact with the air and so the air humidity rises. The spraying zone can therefore be defined as a mass transfer zone and is characterized by high wetting efficiency. Its size is limited through liquid deposition and dispersion. It is also determined, that the liquid deposition takes place right over the distributor plate after some particle layers. Spraying, deposition, evaporation, heat transfer and dispersion are in equilibrium, which leads to an average constant bed temperature between both zones. A small liquid film thickness and better liquid distribution on the particles due to a greater radial dispersion coefficient, leads to a better distribution of the balance variables.

The model was evaluated in a fluidized bed pilot plant of the institute.

The model can be coupled with a population balance model for the calculation of the time-dependent particle size distribution in the fluidized bed—or in the product mass flow during continuous operation—taking into account attrition, dust formation, self-nucleation and product discharge (Heinrich & Mörl, 1999; Heinrich, 2001; Heinrich, Peglow, & Mörl, 2002a; Heinrich, Peglow, Ihlow, Henneberg, & Mörl, 2002b) as well as with a model for chemical reactions in liquid sprayed fluidized beds (Ihlow, Will, Mörl, & Heinrich, 1999; Ihlow, Heinrich, Henneberg, Peglow, & Mörl, 2001).

## Notation

$A$	surface or area, $m^2$
$A^*$	volume-based surface, $m^2/m^3$
$c_p$	specific heat capacity at constant pressure, $J/(kg\ K)$
$d$	diameter, m
$d_{32}$	Sauter diameter, m
$D, \mathbf{D}$	dispersion coefficient, dispersion matrix, $m^2/s$
$D_{StA}$	diffusion coefficient steam–air, $m^2/s$
$\Delta f$	liquid film thickness, m
$f_P$	wall surface fraction covered by particles
$f_\alpha$	heat transfer ratio, dimensionless
$h$	volume-based enthalpy, $J/m^3$
$h_{ad}$	adhesion probability, dimensionless
$\Delta h_V$	specific heat of evaporation of the water, $J/kg$
$\Delta h_{V0}$	specific heat of evaporation of the water at $0^\circ C$ , $J/kg$
$H$	height, m
$L$	length, m

$m$	mass, kg
$\dot{m}$	mass flow, kg/s
$\dot{m}^*$	apparatus bottom area related mass flow, $kg/(m^2\ s)$
$M$	molar mass, $kg/mol$
$p$	pressure, Pa
$q$	volume-based heat, $J/m^3$
$\dot{q}$	volume-based heat flow, $W/(m^3\ s)$
$\dot{q}^A$	surface-based heat flow, $W/(m^2\ s)$
$r$	radius, m
$R$	universal gas constant, $J/(mol\ K)$
$R_i$	specific gas constant, $J/(kg\ K)$
$s$	thickness, m
$t$	time, s
$T$	temperature, K
$\Delta u$	Laplace-differential operator, $(\Delta u = \partial^2 u / \partial x^2 + \partial^2 u / \partial y^2 + \partial^2 u / \partial z^2)$ , dimensionless
$V$	volume, $m^3$
$w$	velocity, m/s
$Y$	humidity, $kg/kg$
$\nabla u$	Nabla-differential operator, $\nabla u = \begin{pmatrix} \partial u / \partial x \\ \partial u / \partial y \\ \partial u / \partial z \end{pmatrix}$ , dimensionless

## Greek symbols

$\alpha$	heat transfer coefficient, $W/(m^2\ K)$
$\beta$	mass transfer coefficient, m/s
$\gamma$	accommodation coefficient, dimensionless
$\delta_A$	modified free path length of the gas molecules, m
$\delta_S$	apparent static boundary contact angle, Grad ( $^\circ$ )
$\varepsilon$	porosity of the fluidized bed, $m^3/m^3$
$\varepsilon^*$	solid particle volume fraction, $m^3/m^3$
$\zeta$	dimensionless height, dimensionless
$\eta$	dimensionless coordinate, dimensionless
$\eta_{im}$	impingement efficiency, dimensionless
$\vartheta$	temperature, $^\circ C$
$\theta$	angle coordinate, rad
$\kappa$	concentration ( $\kappa_i = dm_i/dV$ ), $kg/m^3$
$\dot{\kappa}$	concentration flow, $kg/(m^3\ s)$
$\lambda$	thermal conductivity, $W/(m\ K)$
$\Lambda_L$	effective free path length of the gas molecules, m
$\nu$	kinematic viscosity, $m^2/s$
$\zeta$	dimensionless coordinate, dimensionless
$\rho$	density, $kg/m^3$
$\tau_{res}$	residence time, s
$\varphi$	wetting efficiency, dimensionless
$\varphi_{dep}$	deposition efficiency, dimensionless
$\phi$	circumference coordinate, rad
$\psi_{fm}$	dimensionless drag force or Stokes number, dimensionless

## Surface and volume-based

For a variable  $U : \mathbf{R}^3 \ni G \rightarrow \mathbf{R}$  the following derived variables are used:

$u$	volume-based variable, ( $u = \partial U / \partial V$ )
$u^A$	surface-based variable, ( $u^A = \partial U / \partial A$ )

### Subscripts

<i>A</i>	air
App	apparatus
<i>c</i>	conduction
crit	critical point
dis	discharge point
dr	drop
dw	ductwork
in	at inlet (inflow)
em	emission
<i>E</i>	environment
Ev	evaporation
fb	fluidized bed
<i>i</i>	inside
<i>K</i>	convection
lam	laminar
<i>L</i>	liquid
max	maximal
mf	minimal fluidization point
nozz	nozzle
<i>o</i>	outside
<i>P</i>	particle
<i>R</i>	radiation
<i>S</i>	source flow
Sat	saturation
<i>sP</i>	single particle
St	steam
turb	turbulent
<i>W</i>	wall
<i>Y</i>	humid air
0	state at time $t = 0$
$\varepsilon$	porosity
$\infty$	saturation value

### Dimensionless numbers

<i>Ar</i>	Archimedes number ( $gd_p^3(\rho_P - \rho_A)/v_A^2\rho_A$ )
<i>Fo</i>	particle Fourier number ( $FO_P = (\lambda_P/\rho_P c_P d_P^2)\tau_{res}$ )
<i>Gr</i>	Grashof number ( $(gH_{fb}^3/v_A^2)\beta_T \vartheta_W - \vartheta_E $ )
<i>Kn</i>	Knudsen number ( $\delta_A/d_P$ )
NTU	Number of Transfer Units ( $\alpha A^* \varepsilon^* H_{fb}/c_P \dot{m}_A^*$ )
<i>Nu</i>	Nusselt number ( $\alpha L/\lambda_A$ )
<i>Pe</i>	Peclet number in vertical direction ( $w_{slip} d_{App}/D_Z$ )
<i>P_F</i>	dimensionless local liquid loading ( $P_L = \dot{\kappa}_S H_{fb}/\dot{m}_A^*$ )
<i>Pr</i>	Prandtl number ( $c_P v_A \rho_A/\lambda_A$ )
<i>Ra</i>	Rayleigh number $Gr Pr$
<i>Re</i>	Reynolds number ( $w_A d_P/v_A$ )
<i>Sc</i>	Schmidt number ( $v_A/D_{StA}$ )
<i>Sh</i>	Sherwood number ( $\beta d_P/D_{StA}$ )

### Acknowledgements

This work was supported by a project grant (MO 692/2) from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) of the Federal Republic of Germany.

### Appendix A.

#### A.1. Calculation of the fluid mechanic parameters

Free cross-section surface of the apparatus:

$$A_{App} = \frac{\pi}{4} d_{App}^2. \quad (A.1)$$

Ductwork Reynolds number:

$$Re_{dw} = \frac{w_{A,dw} d_P}{v_A} = \frac{\dot{m}_A d_P}{A_{App} \rho_A v_A} \quad (A.2)$$

Reynolds number with regard to relative void volume of the fluidized bed (porosity):

$$Re_\varepsilon = \frac{Re_{dw}}{\varepsilon}. \quad (A.3)$$

Reynolds number at the fluidization point (Gorosko, Rozenbaum, & Todes, 1958):

$$Re_{mf} = \frac{Ar}{1400 + 5.22\sqrt{Ar}}. \quad (A.4)$$

Minimal fluidization velocity:

$$w_{mf} = \frac{Re_{mf} v_A}{d_P}. \quad (A.5)$$

Reynolds number at the discharge point (Gorosko et al., 1958):

$$Re_{dis} = \frac{Ar}{18 + 0.61\sqrt{Ar}}. \quad (A.6)$$

Velocity at the discharge point:

$$w_{dis} = \frac{Re_{dis} v_A}{d_P}. \quad (A.7)$$

Porosity of the fluidized bed (Gorosko et al., 1958):

$$\varepsilon = \left[ \frac{18Re + 0.36Re^2}{Ar} \right]^{0.21} = \frac{V_{void}}{V_{fb}} = \frac{V_{void}}{V_{void} + V_P} \quad (A.8)$$

with  $V_P = \frac{m_P}{\rho_P}$ .

Fluidized bed height:

$$H_{fb} = \frac{V_{fb}}{A_{App}} = \frac{m_P}{A_{App} \rho_P (1 - \varepsilon)}. \quad (A.9)$$

Overall surface of the solid particles (monodisperse):

$$A_P = \frac{6A_{App} H_{fb} (1 - \varepsilon)}{d_P}. \quad (A.10)$$

*Dispersion.* The transport of air flow causes a mixing (dispersion) of the bed material. In this study only a relatively simplistic representation (Eqs. (126), (128) and (129)) for a rough parameter estimation is used.

In reality with a bubbling bed, the upward particle velocity, entrained by bubble wakes, is much larger than the particle velocity in downward direction. The most considered bubbling bed models are those proposed by Toomey and

Johnstone (1952), Davidson and Harrison (1963), Jackson (1963), Murray (1965), Anderson and Jackson (1967), Kunii and Levenspiel (1969a,b, 1977, 1991), Kato and Wen (1969), Partridge and Rowe (1966), Woollard and Potter (1968), Clift and Crace (1970), Geldart (1971), Chiba, Terashima, and Kobayashi (1973), Werther (1974, 1978), Fryer (1974), Cranfield and Geldart (1974), Mori and Wen (1975), Fryer and Potter (1976), Rowe (1976a,b), Darton et al. (1977), Horio and Nonaka (1984,1986), Horio, Liu, and Muchi (1983), Horio, Nonaka, Sawa, and Muchi (1986), Viswanathan (1985), Hillgardt and Werther (1986) and Kobayashi, Yamazaki, and Mori (2000). The bubbling bed models require data on the bubble rise velocity, the bubble size, the solids circulation characteristics, the cloud of solids enveloping the bubble phase, the fraction of wake present at the rear of each rising bubble, the extent of gas flow that accounts for the bubble phase, the exchange coefficients between the bubble, cloud, and emulsion phases, the coalescence of bubbles and the size of particles.

The intensity of the solid particle mixing depends on the slip velocity  $w_{\text{slip}}$ , which is the difference between the ductwork flow velocity and the minimal fluidization point velocity:

$$w_{\text{slip}} = w_{A,dw} - w_{mf}. \quad (\text{A.11})$$

The direction-dependent intensity of the solid particle dispersion is described by the dispersion matrix:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_X & 0 & 0 \\ 0 & D_Y & 0 \\ 0 & 0 & D_Z \end{pmatrix}. \quad (\text{A.12})$$

The dispersion coefficient in the vertical direction  $D_Z$  is calculated through an approximation of the Peclet number  $Pe_Z$ . According to Kawase and Moo-Young (1987), it holds:

$$Pe_Z = 1.72 \left( \frac{w_{\text{slip}}^2}{gd_{\text{App}}} \right)^{1/3}. \quad (\text{A.13})$$

In regard to the horizontal particle dispersion Kunii and Levenspiel (1969b) applied the random walk model. According to the more complex bubble motion models from Berruti, Scott, and Rhodes (1986), Bellgardt (1985), Subbarao, Moghaddam, and Bannard (1985), Shi and Fan (1985, 1984), Kunii and Levenspiel (1969b, 1991), Tajuddin (1976), Hirama, Ishida, and Shirai (1975), Highley and Merrick (1971), Arai, Hasatani, and Sugiyama (1971), Mori and Nakamura (1965), Hayakawa, Graham, and Osberg (1964), the dispersion coefficient in the horizontal direction  $D_X = D_Y$  is set lower by a power of 10 and is assumed to be:

$$D_X = D_Y = 0.1D_Z. \quad (\text{A.14})$$

## A.2. Calculation of the thermodynamic parameters

### A.2.1. Mass transfer coefficient

The mass transfer coefficient  $\beta$  is the criterion of the gas-sided mass transfer and is calculated through an approximation of the Sherwood number. According to Rowe, Claxton, and Lewis (1965), it holds:

$$Sh = 2 + 0.72\sqrt{Re} \sqrt[3]{Sc}. \quad (\text{A.15})$$

The diffusion coefficient for steam in air is calculated according to Schirmer (1938) as follows:

$$D_{\text{StA}} = 26 \times 10^{-6} \left( \frac{\vartheta_A + 273.15}{273.15} \right)^{1.81}. \quad (\text{A.16})$$

### A.2.2. Heat transfer coefficients

*Liquid film–air*,  $\alpha_{LA}$ ; *particle–air*,  $\alpha_{PA}$ : They are calculated according to Gnielinski (1980, 2002). Both heat transfer coefficients are assumed equal due to the same flow conditions ( $\alpha_{LA} = \alpha_{PA} = \alpha$ ). The heat transfer through evaporation on the liquid surface is considered separately.

The Nusselt number is calculated using the following approach:

$$Nu_{PA} = \frac{\alpha_{PA}d_P}{\lambda_A} = Nu_{sP}[1 + 1.5(1 - \varepsilon)],$$

$$Nu_{sP} = 2 + \sqrt{Nu_{\text{lam}}^2 + Nu_{\text{turb}}^2},$$

$$Nu_{\text{lam}} = 0.664Pr^{1/3}Re_\varepsilon^{1/2},$$

$$Nu_{\text{turb}} = 0.037 \frac{Pr Re_\varepsilon^{0.8}}{1 + 2.443Re_\varepsilon^{-0.1}(Pr^{2/3} - 1)}. \quad (\text{A.17})$$

*Particle–liquid film*,  $\alpha_{PL}$ : The heat transfer coefficient for the particle–liquid film transfer  $\alpha_{PL}$  is calculated merely through the factor introduced by Reppmann (1990):

$$f_\alpha = \frac{\alpha_{PL}}{\alpha}. \quad (\text{A.18})$$

*Particle–Wall*,  $\alpha_{PW}$ : A series of microprocesses are used as a basis for the heat transfer from the bed material to the wall (Schlünder & Tsotsas, 1988; Shi, 1997).

*Fluidized bed at wall vicinity*: The solid particle volume fraction  $\varepsilon^* = 1 - \varepsilon$  is greater at wall vicinity than in the fluidized bed core. The local-dependent porosity should also be considered when studying the heat transfer to the wall, while otherwise disregarded. The solid particle fraction near the walls may be calculated according to Shi (1997) as follows:

$$\varepsilon_W^* = \bar{\varepsilon}^* \frac{\bar{\varepsilon}^4 + 6\varepsilon_{mf}^*}{\bar{\varepsilon}^4 + 6\bar{\varepsilon}^*}, \quad (\text{A.19})$$

where  $\bar{\varepsilon}$  and  $\bar{\varepsilon}^*$  are the averages of  $\varepsilon$  and  $\varepsilon^*$ . The particles at wall vicinity move with an average particle

oscillation velocity:

$$w'_P = \sqrt{\frac{gd_P(\varepsilon_{mf}^* - \bar{\varepsilon}^*)}{3(\varepsilon_W^* + 0.05)}}. \quad (\text{A.20})$$

*Inner heat transfer resistance:* The Nusselt number  $Nu_{P,i}$  for the heat transfer from the particle interior to the particle surface is calculated according to Martin (1994) as follows:

$$Nu_{P,i} = 4 \frac{\lambda_P}{\lambda_A} \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{\pi Fo_P}} \right], \quad (\text{A.21})$$

where  $Fo_P$  is the particle Fourier number and:

$$\tau_{res} = \frac{d_P}{w'_P} \sqrt[3]{\frac{36\pi}{\varepsilon_W^*}} \quad (\text{A.22})$$

is the average residence time of the particles in wall vicinity.

*Heat transfer coefficient of the gas film:* The Nusselt number for the heat transfer through the gas film covering the particle surface is calculated as follows:

$$Nu_{PW,0} = 4 \left[ (2Kn + 1) \ln \left( \frac{1}{2Kn} + 1 \right) - 1 \right], \quad (\text{A.23})$$

where  $Kn$  is the Knudsen number. The calculation of the latter requires the calculation of the modified free path length of the gas molecules  $\delta_A$ :

$$\delta_A = 2A_A \left( \frac{2}{\gamma} - 1 \right) \quad (\text{A.24})$$

where  $A_A$  is the effective free path length of the gas molecules:

$$A_A = \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_A}} \frac{\lambda_A}{p(2c_{pA} - R_A/M_A)} \quad (\text{A.25})$$

and  $\gamma$  is the accommodation coefficient:

$$\log \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right) = 0.6 - \frac{1000K/T + 1}{C_A} \quad (\text{A.26})$$

where  $C_A = 2$  for air.

*Particle–wall heat transfer:* The specific resistance of the particle to wall heat transfer consists of the specific resistances of the particle interior and of the gas film:

$$\frac{1}{\alpha_{PW,0}} = \frac{1}{\alpha_{P,i}} + \frac{1}{\alpha_{PW,0}}. \quad (\text{A.27})$$

*Heat transfer between particles:* The coefficient  $\alpha_{PP}$  for the heat transfer between particles is given by:

$$\alpha_{PP} = \frac{1}{6} \varepsilon_W^* w'_P \rho_P c_{pP}. \quad (\text{A.28})$$

*Heat transfer through particle convection:* Heat is transferred from the particles to the walls through particle convection, while the active wall (covered) surface depends on the porosity in wall vicinity. Taking into account the wall

surface fraction covered by particles:

$$f_P = \sqrt[3]{\frac{9\pi}{16} \varepsilon_W^{*2}}. \quad (\text{A.29})$$

The heat transfer coefficient for the particle convection is given by:

$$\alpha_{PW,K} = \alpha_{PP} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\alpha_{PW,0}}{\alpha_{PP}} f_P B \right) \right] \quad (\text{A.30})$$

( $B = 0.28$  adaption parameter).

*Radiation:* The contribution of radiation to the heat transfer from the particles to the wall is expressed through the following heat transfer number:

$$\alpha_{PW,R} = \varepsilon_R \sigma_R \frac{T_{em}^4 - T_W^4}{T_P - T_W}, \quad (\text{A.31})$$

where

$$T_{em} = \frac{T_W + T_P}{2} \quad (\text{A.32})$$

is the average emission temperature of the wall boundary layer,  $\varepsilon_R$  is the emission number of the wall material and  $\sigma_R = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^3 \text{ K}^4)$  the Stefan–Boltzmann constant.

*Overall particle–wall coefficient,  $\alpha_{PW}$ :* The heat flow resulting from the particle convection and the radiation is described by the following heat transfer number:

$$\alpha_{PW} = \alpha_{PW,K} + \alpha_{PW,R}. \quad (\text{A.33})$$

*Air–wall,  $\alpha_{AW}$ :* The heat transfer between the air and the apparatus wall is expressed by the Nusselt number for gas convection:

$$Nu_{AW} = \frac{\alpha_{AW} d_P}{\lambda_A} \quad (\text{A.34})$$

and may be calculated according to Shi (1997) as follows:

$$Nu_{AW} = \left( 0.005 Re_{\text{sink}} + 0.06 \sqrt[3]{Re_{\text{sink}}} \right) \sqrt[3]{Pr}, \quad (\text{A.35})$$

where the sink Reynolds number according to Martin (1994) is:

$$Re_{\text{sink}} = \frac{50}{3} \left[ \sqrt{1 + \frac{1}{10} \sqrt{\frac{4}{3} Ar} - 1} \right]^2. \quad (\text{A.36})$$

*Wall–environment,  $\alpha_{WE}$ :* The heat transfer from the apparatus wall to the environment takes place on the jacket of a vertically standing cylinder of a height  $H_{fb}$  and a diameter  $d_{App}$ . The Nusselt number:

$$Nu_{WE} = \frac{\alpha_{WE} H_{fb}}{\lambda_A} \quad (\text{A.37})$$

is approximated according to Kast and Klan (1994) as follows:

$$Nu_{WE} = Nu_{\text{plate}} + 0.97 \frac{H_{fb}}{d_{App}}, \quad (\text{A.38})$$

where  $Nu_{\text{plate}}$  is the Nusselt number for the flow around of a perpendicularly standing plate. For laminar flow



( $Ra < 10^9$ ), it holds:

$$Nu_{\text{plate}} = 0.677 \left( \frac{Pr^2 Gr}{0.952} + Pr \right)^{0.25}, \quad (\text{A.39})$$

in the case of turbulent flow ( $Ra > 10^9$ ) on the other hand:

$$Nu_{\text{plate}} = 0.13 Ra^{0.33}. \quad (\text{A.40})$$

For the isobar thermal volume expansion coefficient for air,  $\beta_T$ , assuming ideal gas behaviour, it holds:  $\beta_T = 1/T$ .

## References

- Anderson, T. B., & Jackson, R. (1967). A fluid mechanical description of fluidized beds. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 6, 527.
- Arai, N., Hasatani, M., & Sugiyama, S. (1971). *Kagaku Kogaku*, 35, 565.
- Bellgardt, D. (1985). *Zur Quervermischung des Feststoffes in Gas/Feststoff-Wirbelschichten*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg.
- Berruti, F., Scott, D. S., & Rhodes, E. (1986). Measuring and modelling lateral solid mixing in a three-dimensional batch gas–solid fluidized bed reactor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64, 48–56.
- Bodrov, V. I., & Minaev, G. A. (1987). Mathematical model of the process of granulation in a fluidized bed. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 21(1), 67–77.
- Chiba, T., Terashima, K., & Kobayashi, H. (1973). Bubble growth in gas fluidized beds. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 6(78).
- Clift, R., & Crace, J. R. (1970). *Chemical Engineering Progress, Symposium Series*, 66(105), 14–27.
- Cranfield, R. R., & Geldart, D. (1974). *Chemical Engineering Science*, 29, 935.
- Darton, R. C., La Nauze, R. D., Davidson, J. F., & Harrison, D. (1977). Bubble growth due to coalescence in fluidized beds. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 55, 274.
- Davidson, J. F., & Harrison, D. (1963). *Fluidized particles* (p. 50). London: Cambridge University Press.
- Fryer, C. (1974). *Fluidized bed reactors—behavior and design*. Ph.D. thesis, Monash University, Australia.
- Fryer, C., & Potter, O. E. (1976). Experimental investigation of models for fluidized bed reactors. *A.I.Ch.E. Journal*, 22, 38–47.
- Geldart, D. (1971). The size and frequency of bubbles in two- and three dimensional gas-fluidized beds. *Powder Technology*, 4, 41.
- Gnielinski, V. (1980). Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten. *Chemis-Ingenieur-Technik*, 52, 228–236.
- Gnielinski, V. (2002). *Wärmeübergang in Wirbelschichten*. VDI-Wärmeatlas, 9. Auflage, Mf1–Mf9.
- Gorosko, W. D., Rozenbaum, R. B., & Todes, O. M. (1958). *Neftyanaga i Gazovaya*, 1, 125.
- Hayakawa, T., Graham, W., & Osberg, G. L. (1964). A resistance method for determining local solid particle mixing rates in a batch fluidized bed. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 42, 99–103.
- Heinrich, S. (2001). *Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation*. VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 3(675), Düsseldorf, Germany: VDI Verlag, ISBN 3-18-367503-X; Dissertation, Universität Magdeburg.
- Heinrich, S., & Mörl, L. (1999). Fluidized bed spray granulation—a new model for the description of particle wetting and of temperature and concentration distribution. *Chemical Engineering and Processing*, 38, 635–663.
- Heinrich, S., Peglow, M., & Mörl, L. (2002a). Unsteady and steady state particle size distributions in batch and continuous fluidized bed granulation systems. *Chemical Engineering Journal*, 6(1–2), 223–231.
- Heinrich, S., Peglow, M., Ihlow, M., Henneberg, M., & Mörl, L. (2002b). Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modelling. *Chemical Engineering Science*, 57(20), 4369–4390.
- Highley, J., & Merrick, D. (1971). *A.I.Ch.E. Symposium Series*, 67, 219.
- Hillgardt, K., & Werther, J. (1986). Local bubble gas hold-up and expansion of gas/solid fluidized beds. *German Chemical Engineering*, 9, 215–221.
- Hirama, T., Ishida, M., & Shirai, T. (1975). The lateral dispersion of solid particles in fluidized beds. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 1, 272.
- Horio, M., Liu, J., & Muchi, I. (1983). Direct simulation for predicting bubble distribution and particle circulation pattern in large-scale fluidized beds. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 9, 176.
- Horio, M., & Nonaka, A. (1984). A generalized bubble diameter correlation and its application to fluidized bed reactor modeling. Ms. No. 1417, *AICHe Ann. Meeting*, San Francisco.
- Horio, M., & Nonaka, A. (1986). A generalized bubble diameter correlation and its application to fluidized bed reactor modeling. Ms. No. 1471, *A.I.Ch.E. annual meeting*, San Francisco.
- Horio, M., Nonaka, A., Sawa, Y., & Muchi, I. (1986). A new similarity rule for fluidized bed scale-up. *A.I.Ch.E. Journal*, 32(9), 1466–1482.
- Ihlow, M., Heinrich, S., Henneberg, M., Peglow, M., & Mörl, L. (2001). The problems encountered when calculating the surface in fluidized beds sprayed with liquid. *Chemical Engineering and Technology*, 24(9), 897–903.
- Ihlow, M., Will, H., Mörl, L., & Heinrich, S. (1999). Schwefeldioxidentfernung aus Rauchgasen mittels flüssigkeitsbedüster Gas/Feststoff-Wirbelschichten. *Chemische Technik*, 51(5), 276–282.
- Jackson, R. (1963). *Transactions of the Institutions of Chemical Engineers*, 41(22).
- Kast, W., & Klan, H. (1994). *Wärmeübergang durch freie Konvektion an umströmten Körpern*. VDI-Wärmeatlas, 7. Auflage, Fa1–Fa7.
- Kato, K., & Wen, C. Y. (1969). Bubble assemblage model for fluidized catalytic cracker. *Chemical Engineering Science*, 24(135).
- Kawase, Y., & Moo-Young, M. (1987). Gas-bubble hold-up and axial dispersion coefficient of emulsion phases in fluidized beds. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65(3), 505–507.
- Kleinbach, E., & Riede, T. (1995). Coating of solids. *Chemical Engineering and Processing*, 34, 329–337.
- Kobayashi, N., Yamazaki, R., & Mori, S. (2000). A study on the behavior of bubbles and solids in bubbling fluidized beds. *Powder Technology*, 113(3), 327.
- Kucharski, J., & Kmiec, A. (1986). Analysis of simultaneous drying and coating of tablets in a spouted bed. *Proceedings of the fifth international drying symposium (IDS'86)*, Vol. 1. Hemisphere (pp. 204–217).
- Kunii, D., & Levenspiel, O. (1969a). *Fluidization engineering*. New York: Wiley.
- Kunii, D., & Levenspiel, O. (1969b). Bubbling bed model for kinetic processes in fluidized beds. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2, 122.
- Kunii, D., & Levenspiel, O. (1977). *Fluidization engineering*. Huntington, New York: Robert E. Krieger Pub. Co.
- Kunii, D., & Levenspiel, O. (1991). *Fluidization engineering* (2nd ed). London: Butterworth-Heinemann.
- Link, K. C. (1997). *Untersuchung der Granulatbildung an einer frei schwebenden Einzelpartikel*. VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 3(491), Düsseldorf, Germany: VDI Verlag, Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Löffler, F. (1988). *Staubabscheiden*. Stuttgart: Thieme Verlag.
- Maronga, S. J., & Wnukowski, P. (1997a). Establishing temperature and humidity profiles in fluidized bed particulate coating. *Powder Technology*, 94, 181–185.
- Maronga, S. J., & Wnukowski, P. (1997b). Modelling of the three-domain fluidized bed particulate coating process. *Chemical Engineering Science*, 52, 2915–2925.
- Maronga, S. J., & Wnukowski, P. (1998). The use of humidity and temperature profiles in optimizing the size of fluidized bed in a coating process. *Chemical Engineering and Processing*, 37, 423–432.
- Martin, H. (1994). *Wärmeübertragung zwischen Einbauten und Gas-Feststoff-Wirbelschichten*. VDI-Wärmeatlas, 7. Auflage, Mf4–Mf8.

- Minaev, G. A., & Shakova, N. A. (1973). Investigation of the temperature field in the spray zone of a granulator with a fluidized bed. *International Chemical Engineering*, 13(1), 65–68.
- Mori, S., & Nakamura, K. (1965). *Kagaku Kogaku*, 29, 868.
- Mori, S., & Wen, C. Y. (1975). Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds. *A.I.Ch.E. Journal*, 21(1), 109–115.
- Mörl, L. (1980). Granulatwachstum bei der Wirbelschichtgranulationstrocknung unter Berücksichtigung sich neu bildender Keime. *Wissenschaftliche Zeitschrift Technischen Hochschule Magdeburg*, 24(6), 13–19.
- Mörl, L. (1981). *Anwendungsmöglichkeiten und Berechnung von Wirbelschichtgranulationstrocknungsanlagen*. Dissertation B, Technische Hochschule Magdeburg.
- Mörl, L., Mittelstraß, M., & Sachse, J. (1977). Zum Kugelwachstum bei der Wirbelschichttrocknung von Suspensionen oder Lösungen. *Chemical Technology*, 29(10), 540–541.
- Mörl, L., Mittelstraß, M., & Sachse, J. (1978). Berechnung der Verteilungsspektren von Feststoffgranularteilchen in Wirbelschichtapparaten mit klassierendem Abzug. *Chemical Technology*, 30(5), 242–245.
- Mörl, L., Sachse, J., Schuart, L., & Mittelstraß, M. (1979). Zur Berechnung und Optimierung von Wirbelschichtgranulationstrocknungsanlagen. *Chemical Technology*, 31(6), 295–297.
- Murray, J. D. (1965). *Journal of Fluid Mechanics*, 22(57).
- Partridge, B. A., & Rowe, P. N. (1966). Chemical reaction in bubbling gas-fluidized bed. *Transactions of the Institutions of Chemical Engineers*, 44(T335).
- Reppmann, D. (1990). *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Eindüsung von Flüssigkeiten in eine Wirbelschicht*. Dissertation, Technische Universität Magdeburg.
- Rowe, P. N. (1976a). Prediction of bubble size in a gas-fluidized bed. *Transactions of the Institutions of Chemical Engineers*, 44(285).
- Rowe, P. N. (1976b). *Chemical Engineering Science*, 31, 285.
- Rowe, P. N., Claxton, K. T., & Lewis, J. B. (1965). *Transactions of the Institutions of Chemical Engineers*, 43(14).
- Schirmer, R. (1938). *Die Diffusionszahl von Wasserdampf-Luftgemischen und die Verdampfungsgeschwindigkeit* (p. 170). VDI Beiheft Verfahrenstechnik.
- Schlünder, E.-U., & Tsotsas, E. (1988). *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*. Stuttgart: Thieme Verlag.
- Schuch, G. (1978). *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Auslegung von Naßabscheidern*. Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Shi, D. (1997). *Fluidynamik und Wärmeübergang in einer zirkulierenden Wirbelschicht*. VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 3(466), Düsseldorf, Germany: VDI Verlag, Dissertation, ETH, Zürich.
- Shi, Y. F., & Fan, L. T. (1984). Lateral mixing of solids in batch gas-solid-fluidized beds. *Industrial and Engineering Chemical Process Design and Development*, 23, 337–341.
- Shi, Y. F., & Fan, L. T. (1985). Lateral mixing of solids in gas-solid fluidized beds with continuous flow of solids. *Powder Technology*, 41, 23–28.
- Smith, P. G., & Nienow, A. W. (1982). On atomising a liquid into a gas fluidised bed. *Chemical Engineering Science*, 37(6), 950–954.
- Smith, P. G., & Nienow, A. W. (1983a). Particle growth mechanisms in fluidised bed granulation—I. the effect of process variables. *Chem. Eng. Sci.*, 38(8), 1223–1231.
- Smith, P. G., & Nienow, A. W. (1983b). Particle growth mechanisms in fluidised bed granulation—II. comparison of experimental data with growth models. *Chem. Eng. Sci.*, 38(8), 1233–1240.
- Subbarao, D., Moghaddam, E., & Bannard, J. E. (1985). Lateral mixing of particles in fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, 40(10), 1988–1990.
- Tajuddin, A. (1976). M.S. Thesis, University of Wisconsin.
- Toomey, R. D., & Johnstone, H. F. (1952). Gas fluidization of solid particles. *Chemical Engineering Progress*, 48, 220.
- Trojosky, M. (1991). *Modellierung des Stoff- und Wärmetransportes in flüssigkeitsbedüsten Gas/Feststoff-Wirbelschichten*. Dissertation, Technische Universität Magdeburg.
- Trojosky, M., & Mörl, L. (1991). Ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Temperatur- und Feuchteverläufe in flüssigkeitsbedüsten Gas-Feststoff-Wirbelschichten. *Chemical Technology*, 43(4), 141–145.
- Trojosky, M., Mörl, L., Wnukowski, P., & Setterwall, F. (1990). Lufttemperaturmessung in flüssigkeitsbedüsten Gas-Feststoff-Wirbelschichten nichthygroscopischer Partikeln. *Wissenschaftliche Zeitschrift Technischen Hochschule Magdeburg*, 34(3), 36–40.
- Uhlemann, H. (1990). Kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 62(10), 822–834.
- Uhlemann, H., Mörl, L. (2000). *Wirbelschicht-Sprühgranulation*. Berlin: Springer, ISBN 3-540-66985-X.
- Viswanathan, K. (1985). Correlations for bubble characteristics in fluidized beds. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63, 332–335.
- Werther, J. (1974). Influence of the bed diameter on the hydrodynamics of gas fluidized beds. *A.I.Ch.E. Symposium Series*, 70(141), 53–62.
- Werther, J. (1978). Effect of gas distributor on the hydrodynamics of gas fluidization. *German Chemical Engineering*, 1, 166–174.
- Wnukowski, P., & Setterwall, F. (1989). The coating of particles in a fluidized bed (RTD in a system of two coupled perfect mixers). *Chemical Engineering Science*, 44(3), 493–505.
- Woollard, I. N. M., & Potter, O. E. (1968). *Transactions of the Institutions of Chemical Engineers*, 14, 388.

# Comparison of fibre optical measurements and discrete element simulations for the study of granulation in a spout fluidized bed

J.M. Link<sup>1</sup>, W. Godlieb<sup>1</sup>, P. Tripp<sup>2</sup>, N.G. Deen<sup>1,\*</sup>, S. Heinrich<sup>3</sup>, M. Peglow<sup>3</sup>, J. Kumar<sup>3</sup>,  
J.A.M. Kuipers<sup>1</sup>, M. Schönherr<sup>4</sup> and L. Mörl<sup>3</sup>

1: University of Twente, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands.

2: University of Applied Sciences Frankfurt, 60318 Frankfurt, Germany

3: Otto-von-Guericke-University Magdeburg, 39106 Magdeburg, Germany

4: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen, Germany

\*Corresponding author, E-mail: N.G.Deen@utwente.nl,

Tel: +31-53-489 4138, Fax: +31-53-489 2882

## ABSTRACT

Spout fluidized beds are frequently used for the production of granules or particles through granulation. The products find application in a large variety of applications, for example detergents, fertilizers, pharmaceuticals and food. Spout fluidized beds have a number of advantageous properties, such as a high mobility of the particles, which prevents undesired agglomeration and yields excellent heat transfer properties.

The particle growth mechanism in a spout fluidized bed as function of particle-droplet interaction has a profound influence on the particle morphology and thus on the product quality. Nevertheless, little is known about the details of the granulation process. This is mainly due to the fact that the granulation process is not visually accessible. In this work we use fundamental, deterministic models to enable the detailed investigation of granulation behaviour in a spout fluidized bed.

A discrete element model is used describing the dynamics of the continuous gas-phase and the discrete droplets and particles. For each element momentum balances are solved. The momentum transfer among each of the three phases is described in detail at the level of individual elements.

The results from the discrete element model simulations are compared with local measurements of particle volume fractions as well as particle velocities by using a novel fibre optical probe in a fluidized bed of 400 mm I.D. Simulations and experiments were carried out for two different cases using Geldart B type aluminium oxide particles: a freely bubbling fluidized bed and a spout fluidized bed with the presence of droplets. It is demonstrated how the discrete element model can be used to obtain information about the interaction of the discrete phases, i.e. the growth zone in a spout fluidized bed. Eventually this kind of information can be used to obtain closure information required in more coarse grained models.

**KEYWORDS:** Spout fluid bed, Granulation, Discrete element model, Fibre optical measurement

## I. INTRODUCTION

In the chemical and pharmaceutical industry granular products are agglomerated, granulated or coated to enhance their handling properties, e.g. instant properties, controlled release or protection for chemical reactions. Fluidized beds are widely used for agglomeration, granulation and coating tasks because of their excellent heat and mass transfer and mixing properties. The liquid binding or coating material (suspension, solution or melt) is usually injected into the fluidized bed via a nozzle. The injection into the fluidized bed can be realized as bottom spray, top spray or horizontal spray. Because of their good atomization properties pneumatic two-fluid nozzles are the preferred nozzles. The process conditions in the injection zone have a strong influence on the local particle volume concentrations, particle velocities, deposition of the liquid droplets and the solidification of the solid content of the liquid and the subsequent product quality. That is why the understanding of the mechanism

occurring in the injection zone is essential in order to achieve and control desired product qualities. But in spite of the common use of fluidized beds for agglomeration, granulation and coating tasks only a few investigations on the injection into fluidized beds are available in the open literature.

Contributions to this research have been reported by Merry [1,2], Massimilla et al. [3-7], Yang et al. [8,9] and Hong et al. [10].

Merry [2] and Yang et al. [8,9] investigated the jet penetration depth in fluidized beds and proposed different correlations for the calculation of the jet penetration depth. In an experimental study Merry [1] investigated the movement of the fluid and particles in the neighbourhood of a jet in a solid-liquid fluidized bed. Based on these investigations Merry developed a sink and source model for the calculation of the solids entrainment rate into a jet in a fluidized bed. Massimilla et al. [3-7] did a lot of experimental investigations on gas jets in fluidized beds. In these investigations they studied the momentum dissipation of the jet in the fluidized bed by measuring the gas velocity profiles in the jet region with a pitot tube. They developed a model based on the theory of turbulent free jets. The local gas and particle velocities and the particle volume concentrations in the jet can be calculated with this model. The model shows good agreement with the experimental results. Becher et al. [11,12] present a model also based on the theory of a free jet which allows the calculation of the gas-solid flow and moisture distribution in the spray zone of a two-fluid nozzle in a fluidized bed. The model parameters were adjusted to experimental measurements of the average circulation time of a tracer particle in a fluidized bed. Hong et al. [10] proposed a two-fluid Eulerian model for a gas jet in a fluidized bed. In order to verify their model they calculated the jet penetration depth and compared these calculated jet penetration depths with experimental data and different correlations for the jet penetration depth proposed in the literature. Heinrich et al. [13,14] present a new multidimensional model for the calculation of local gas and solid temperatures in top sprayed fluidized bed granulators. The solid dispersion in the fluidized bed is described by dispersion coefficients. The deposition of the injected liquid on the fluidized particles is described by a model, that calculates the atomization process and the deposition of droplets on the particles. Recently Kuipers et al. [15] reported their work on gas-solid fluidized beds with a jet. In the work a critical comparison between two closure models for an Eulerian approach was reported. The first closure model is a semi-empirical model assuming constant viscosity of the solid phase and the second model is based on the kinetic theory of granular flow. The numerical simulations show, that the kinetic theory of granular flow and semi-empirical model of a constant viscosity of the solid phase give very similar predictions. Link et al. [16] used an Euler-Lagrange model to describe the gas-particle flow in a spout fluid bed. They verified both the numerical implementation as well as the closure model for the gas-particle drag force. They found that the model is able to quantitatively predict several flow regimes in a spout fluid bed provided that the interfacial coupling is treated properly.

As the overview over the literature demonstrates there is still a lack of experimental and theoretical work to enhance the mechanism occurring during the injection of liquids in fluidized beds used for agglomeration, granulation or coating tasks.

In this paper first results of a detailed experimental and numerical investigation on local particle volume concentrations, particle velocities in the jet region of a two-fluid nozzle in a fluidized bed and the size of the spraying zone in a fluidized bed are presented.

## II. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The experimental investigations described in this paper were carried out in a cylindrical fluidized bed in pilot-plant scale with a diameter of 400 mm, depicted in Figure 1. The fluidized bed was operated as a bottom sprayed fluidized bed. A pneumatic-two-fluid nozzle (Lechler, nozzle type 721.001.17.31) was used for the injection of either only gas or gas and water into the fluidized bed. This nozzle is an externally-mixing nozzle. The gas escaping at high speed, in a rotating motion, from a ring gap atomizes the liquid discharged at a significantly lower velocity from the center of the nozzle. The diameter of central pipe is 1.3 mm and the outer diameter of the ring gap is 11 mm.



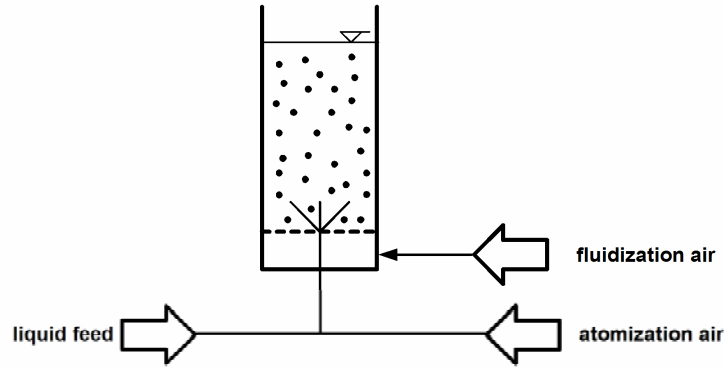


Figure 1 Flow sheet of the fluidized bed with a diameter of 400 mm

Porous monodisperse  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  particles with a diameter of 1.8 mm were used as fluidized bed material. This ceramic material ( $C_p = 940 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ ,  $\lambda_p = 0.24 \text{ W}/(\text{m K})$ ) is often used as catalyst carrier and adsorbing agent in chemical industry. Because of the spherical structure of the particle, its big inner surface and with its highly water-absorbing capacity  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is very appropriate as model substance. The granular density of the particles was measured with a helium-pycnometer and is  $1040 \text{ kg}/\text{m}^3$  and the solid density is  $3230 \text{ kg}/\text{m}^3$ . The inner surface of the granules is  $145 \text{ m}^2/\text{g}$  and the porosity of the particles is 69.3%.

The measurements of the porosities and particle velocities in the fluidized bed were carried out with a new fibre optical probe especially designed for this task. The measuring system consists of the probe, a data acquisition system and a laptop. The probe depicted schematically in Figure 2 consists of an array of optical fibres. In the center of the probe there is one row of optical fibres emitting infrared light into the fluidized bed. The light reflected by the particles passing the probe is detected by two rows of optical fibres. The intensity of the light reflected by the particles passing the probe is a quantity for the porosity. The reflected light is transmitted to IR- light detectors which create a corresponding voltage signal. The calibration procedure was carried out in the same way as proposed by Hartge et al. [17].

In order to measure the particle velocities the signals of the two detecting fibre optical rows are measured with two different IR detectors. Thus, it is possible to measure the velocity of a particle moving perpendicular to the detecting fibre optical rows by evaluating the time difference between the two signals and the distance between the two detecting fibre optical rows. The time difference is calculated by a cross correlation of the two signals.

In order to measure the porosity and vertical particle velocity components at different radial positions and different heights from the bottom plate the fibre optical probe can be inserted into the fluidized bed through 10 different probe tubes positioned at the circumference of the fluidized bed.

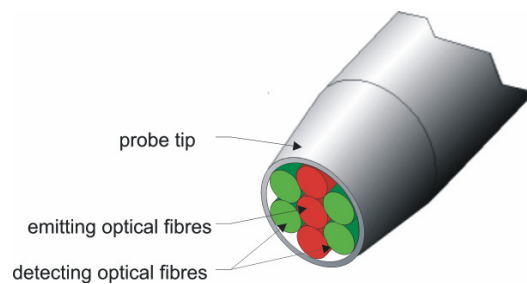


Figure 2 Schematic sketch of the fibre optical probe

### III. NUMERICAL MODEL

The discrete particle model used in this work is based on the hard-sphere model developed by Hoomans et al. [18] and Link et al. [16]. A short description of the model is given in this section, for details the interested reader is referred to references [18,16].

The motion of every individual element  $i$  (particle or droplet) in the system is calculated from Newton's law:

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = -V_i \nabla p + \frac{V_i \beta}{\varepsilon_s} (\mathbf{u} - \mathbf{v}_i) + m_i \mathbf{g} \quad (1)$$

where the forces on the right hand side are respectively due to pressure, drag and gravity.  $\beta$  represents the inter-phase momentum transfer coefficient and is modeled through a drag relation that was recently obtained from lattice Boltzmann simulations by Koch and Hill [19]:

$$\beta = \frac{18\mu\varepsilon_g^2\varepsilon_s}{d_p^2} [F_0(\varepsilon_s) + 0.5F_3(\varepsilon_s)\text{Re}]$$

$$F_0(\varepsilon_s) = \frac{1 + 3(\varepsilon_s/2)^{1/2} + (135/64)\varepsilon_s \ln \varepsilon_s + 17.14\varepsilon_s}{1 + 0.681\varepsilon_s - 8.48\varepsilon_s^2 + 8.16\varepsilon_s^3} \quad (2)$$

$$F_3(\varepsilon_s) = 0.0673 + 0.212\varepsilon_s + \frac{0.0232}{\varepsilon_s^5}$$

Particle collision dynamics are described by collision laws, which account for energy dissipation due to non-ideal particle interaction by means of the empirical coefficients of normal and tangential restitution and the coefficient of friction.

The particle collision characteristics play an important role in the overall bed behavior as was shown by Hoomans et al. [18] and Goldschmidt *et al.* [20]. For this reason the collision properties of the particles as determined by Kharaz et al. [21] were used in the simulations.

The gas phase hydrodynamics are calculated in three dimensions from the volume-averaged Navier-Stokes equations:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}) = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}\mathbf{u}) = -\varepsilon_g \nabla p - \nabla \cdot (\varepsilon_g \boldsymbol{\tau}) - \mathbf{S}_p + \varepsilon_g \rho_g \mathbf{g} \quad (4)$$

The two-way coupling between the gas-phase and the particles is achieved via the sink term  $\mathbf{S}_p$ , which is computed from:

$$\mathbf{S}_p = \frac{1}{V_{cell}} \int \sum_{i=0}^{N_p} \frac{V_i \beta}{\varepsilon_s} (\mathbf{u} - \mathbf{v}_i) D(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) dV \quad (5)$$

The distribution function  $D$  locally distributes the reaction force acting on the gas phase to the Eulerian grid via appropriate weighing functions (see [16] for more details).

With the use of the DEM the interaction between droplets and particles and the evolution of the particle size distribution as encountered in granulation processes, can be modelled in a deterministic fashion. Two simulations were performed to enable a comparison with the experimental data. In order to reduce the computational time to reasonable limits, two simplifications were made to the system. First of all, the bed was modelled as a square channel, rather than a cylindrical fluidized bed. This assumption is justified, since the influence of the walls is limited, given the large diameter of the bed and the small filling height of the bed. Furthermore, the total number of particles was considerably reduced, while keeping the total particle volume constant. This was accomplished by increasing the particle from 1.8 mm to 5.4 mm. Finally, the particle density was changed in such way that the minimum fluidization velocity of the particles in the simulations is the same as in the experiments.

#### IV. RESULTS

In this section results of numerical simulations and fibre optical probe measurements are discussed for two different cases. In both cases a spout fluid bed was considered with  $\gamma$ -alumina particles packed to a static height of 0.3 m. The particles in the bed are fluidized through background fluidization air, which enters the bed throughout the entire bottom. In the first case, this operation mode gives rise to the bubbling bed regime. In the second case, atomization air and liquid are introduced to the bed through a nozzle (i.e. the spout). The liquid leaves the nozzle in the form of droplets, which deposit on the particles. The particles are porous and subsequently absorb the liquid. In the simulations the interaction between the droplets and the gas phase is handled through one-way coupling. That is to say that the droplets are assumed to enter the bed at their terminal velocity and thereafter follow the gas stream. The effect of the droplets on the phase fractions and the feedback effects from the droplets to the gas phase are neglected. The properties of all the phases, along with the numerical settings are presented in Table 1.

Table 1. Physical properties and numerical settings for the simulations and experiments.

Parameter	Symbol	Simulations		Experiments		Unit
		Without injection	With injection	Without injection	With injection	
Initial particle diameter	$d_p$	5.4	5.4	1.8	1.8	mm
Particle density	$\rho_p$	248	248	1040	1040	kg/m <sup>3</sup>
Number of particles	$N_p$	$1.6 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$	$4.2 \cdot 10^6$	$4.2 \cdot 10^6$	-
Droplet diameter	$d_d$	n.a.	100	n.a.	100	$\mu\text{m}$
Droplet density	$\rho_d$	n.a.	248	n.a.	1000	kg/m <sup>3</sup>
Droplet flow rate	$F_d$	n.a.	$1.4 \cdot 10^{-5}$	n.a.	$1.4 \cdot 10^{-5}$	m <sup>3</sup> /s
Gas density	$\rho_g$	1.2	1.2	1.2	1.2	kg/m <sup>3</sup>
Gas viscosity	$\mu_g$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	kg/(m s)
Background gas velocity	$u_{bg}$	1.78	1.71	1.78	1.71	m/s
Gas velocity in the spout	$u_{jet}$	1.78	22.9	1.78	22.9	m/s
Number of cells in the X-direction	$NX$	30	30	n.a.	n.a.	-
Number of cells in the Y-direction	$NY$	30	30	n.a.	n.a.	-
Number of cells in the Z-direction	$NZ$	200	200	n.a.	n.a.	-
Time step particles	$\Delta t_p$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	n.a.	n.a.	s
Time step droplets	$\Delta t_d$	n.a.	$3.3 \cdot 10^{-5}$	n.a.	n.a.	s
Time step gas	$\Delta t_g$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	n.a.	n.a.	s

Figure 3 shows the measured and simulated porosities without (top) and with (bottom) the injection of a gas jet into the fluidized bed. In the figure it can be seen clearly, that the injection of the gas jet into the fluidized bed strongly effects the local porosities. The injection zone is characterized by high porosities which decrease at the borders of the injection zone. The injection region is followed by a region of nearly constant porosities in the fluidized bed region. At the wall of the fluidized bed a significant decrease of the porosity can be seen, which is due to the downward movement of the particles and the particle circulation in fluidized beds. With increasing distance from the bottom plate the porosity in the injection zone decreases steadily until it reaches nearly the same porosity as in the fluidized bed region. I.e. due to the particle entrainment into the jet and the particle acceleration the momentum of the atomization air is reduced and thus the influence of the atomization air on the fluidized bed reduces. At higher distances from the bottom plate the porosity in the centre of the fluidized bed increases because of the bubble coalescence and thus bubble growth in the upper region of bubbling fluidized beds.

For coating, granulation and agglomeration tasks this means, the deposition of the atomized liquid droplets on the fluidized particles is mainly influenced by the local particle volume concentrations in the injection region. The porosities themselves are influenced by the momentum of the atomization air.

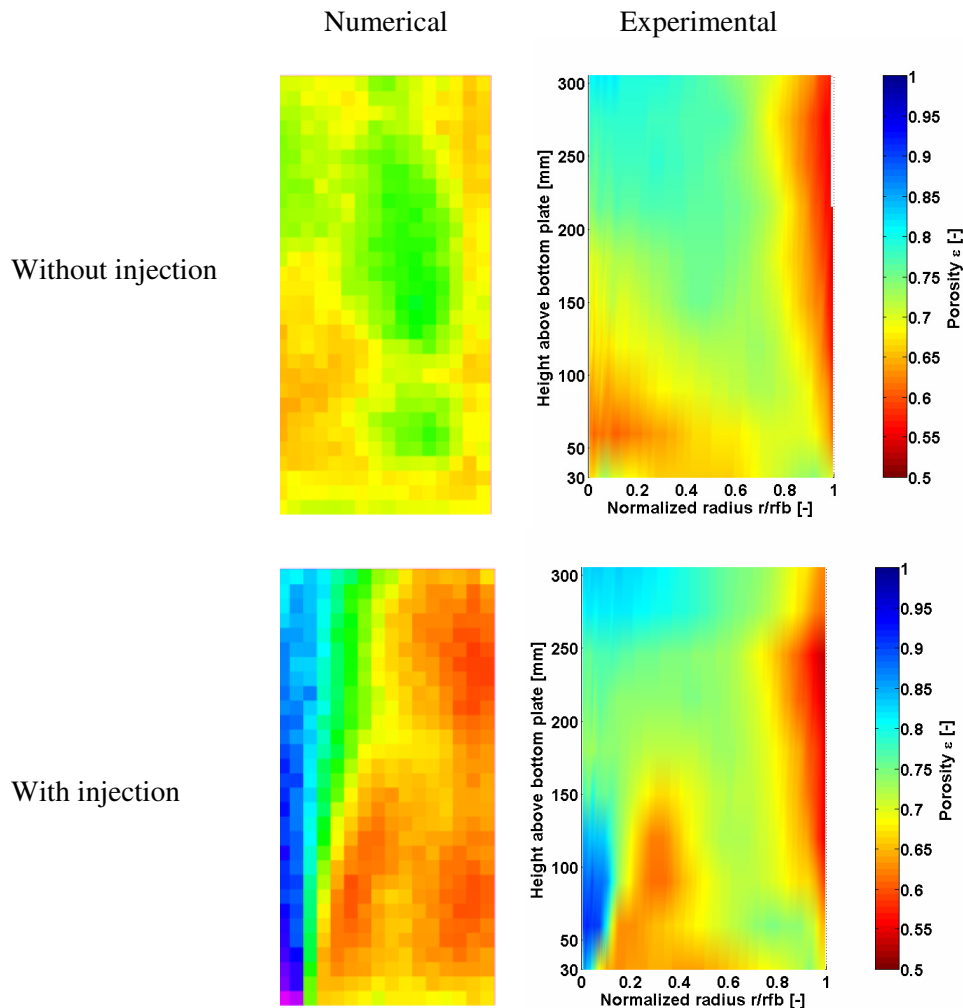


Figure 3 Measured and simulated time averaged porosities without (top) and with (bottom) injection of atomization air. Note that only the right half of the centre plane is shown. The results were obtained after 3 s time averaging.

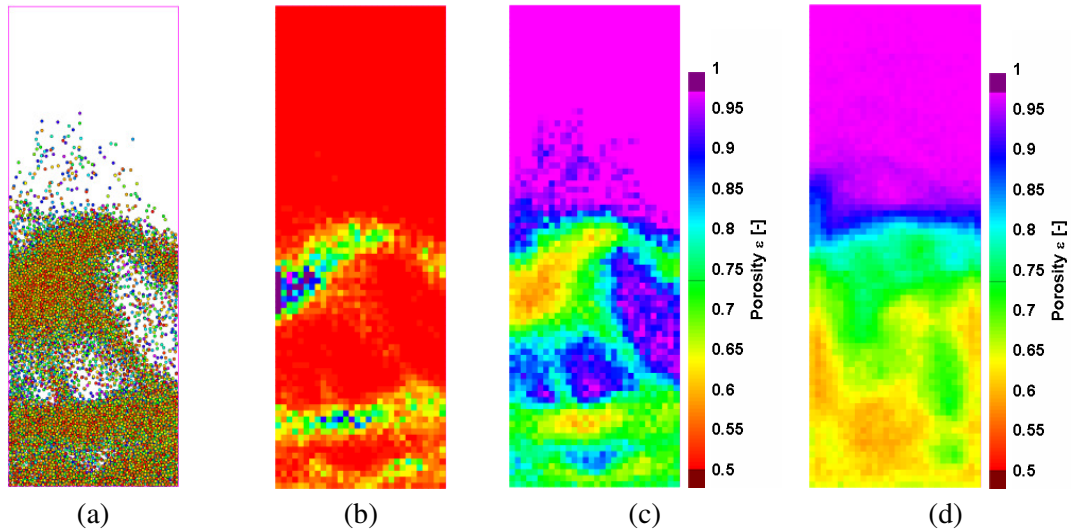


Figure 4 Calculated instantaneous particle positions (a), particle-particle collision rate with the colour blue indicating a collision rate of  $4 \cdot 10^9$  collisions / ( $\text{m}^3 \text{s}$ ) (b), instantaneous porosity (c) and time averaged porosity (d) without injection of atomization air in a 0.01 m thick slab with a width of 0.3 m and a height of 1.0 m positioned at  $y/D = 0.5$ .

When the measured and simulated porosities are compared, it is seen that the porosities qualitatively agree well. Better correspondence may be expected when (some of) the simplifying assumptions are overcome.

Figure 4 and 5 show additional results obtained from the discrete particle model simulations, i.e. instantaneous particle positions indicating the flow structures including bubble size and shape, particle-particle collision rates and porosity distributions. It is observed that the droplets (indicated in black in figure 5a) do not entirely penetrate the bed, which is good, since breakthrough is not desirable in the operation of spout fluid beds. Furthermore it can be seen that the area of influence of the spout is rather limited. Depending on the time scales of moisture absorption and circulation of the particles in the bed, changes to the geometry and/or the operating conditions may be considered. These and other relevant aspects will be studied in more detail in future work.

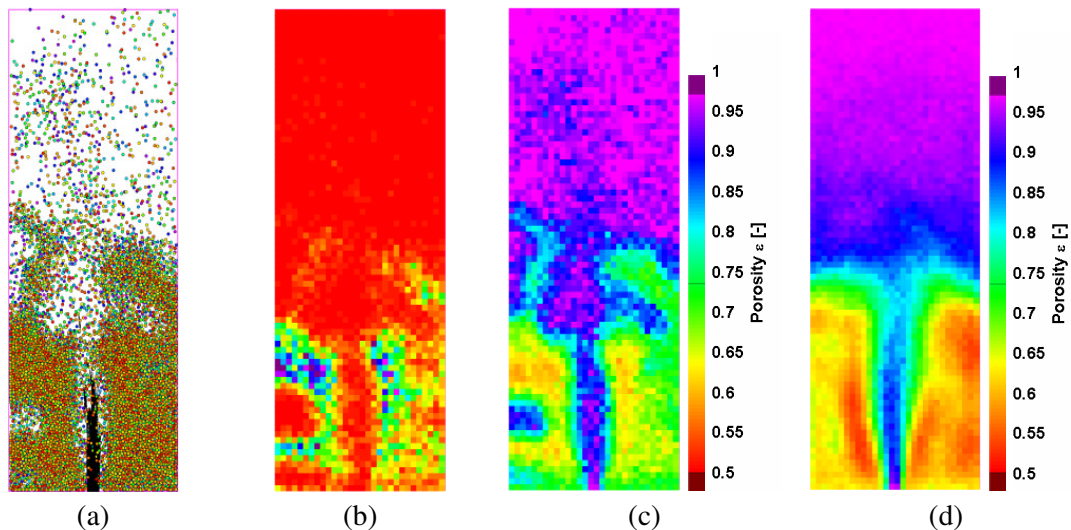


Figure 5 Calculated instantaneous particle and droplet positions (a), particle-particle collision rate with the colour blue indicating a collision rate of  $4 \cdot 10^9$  collisions / ( $\text{m}^3 \text{s}$ ) (b), instantaneous porosity (c) and time averaged porosity (d) without injection of atomization air in a 0.01 m thick slab with a width of 0.3 m and a height of 1.0 m positioned at  $y/D = 0.5$

## V. CONCLUSIONS

In this work a first attempt was made to compare fibre optical measurement results with results from numerical simulations with a discrete element model. It was found that both techniques are valuable and complimentary tools to study the fluidization and granulation behavior in spout fluid beds. They can provide useful information on the size of the growth zone, the nature of the particle droplet contact, etc.

Further work is necessary to ensure that the assumptions used in the numerical simulations are viable. Subsequently a more detailed study will be made to get a better understanding of the details of the fluid dynamics and their influence on the granulation process.

## VI. REFERENCES

- [1] Merry, J.M.D., Fluid and particle entrainment into vertical jets in fluidized beds, *AIChE Journal* 21(1975) 3, pp. 507-510.
- [2] Merry, J.M.D., Penetration of vertical jets into fluidized beds, *AIChE Journal* 22 (1976) 2, pp. 315-323.
- [3] Massimilla, L., De Michelle, G., Eila, A., The interaction between jets and fluidized beds, *Ing. Chim. Ital.* 12 (1976) 11-12, pp. 155-162.
- [4] Massimilla, L., Donado, S., Mechanism of momentum and heat transfer between gas jets and fluidized beds, *Fluid. Poc. Eng. Found.*, 2 (1978)
- [5] Massimilla, L., Donado, S., Maresca, A., Gas injection in shallow beds of fluidized coarse particles, *Ing. Chim. Ital.* 16 (1980) 1-2, pp. 1-10.
- [6] Massimilla, L., Donsi, G., Miglaccio, N., The dispersion of gas jets in two dimensional fluidized beds of coarse particles, *AIChE Journal* (1981), pp. 17-27.
- [7] Massimilla, L., Filla, M., Vacarro, S., Gas jets in fluidized beds: The influence of particle size, shape and density on gas and solids entrainment, *Int. J. of Multiphase Flow* 9 (1983), pp. 259-267.
- [8] Massimilla, L., Filla, M., Vacarro, S., Gas jets in fluidized beds and spouts, Comparison of experimental behaviour and models, *Can. J. Chem. Eng.* 61 (1983), pp. 370-376.
- [9] Massimilla, L., Filla, M., Analysis of the variables controlling gas jet penetration in fluidized beds, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 23 (1984) 1, pp. 131-132.
- [10] Yang, W.-C., Keairns, D. L., Estimating the jet penetration depth of multiple vertical grid jets, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 18 (1979) 4, pp. 317-320.
- [11] Yang, W.-C., Keairns, D. L., Momentum dissipation and gas entrainment into a gas jet in a fluidized bed, *AIChE Journal* 77 (1981) 205, pp. 28-36.
- [12] Hong, R., Hongzhong, L., Maoyu, C., Jiyu, Z., Numerical simulation and verification of a gas-solid jet fluidized bed, *Powder Technology* 87 (1996), pp. 73-81.
- [13] Becher, R.D., Schlünder, E.-U., Fluidized bed granulation: gas flow, particle motion, and moisture distribution, *Chem. Eng. Proc.* 36 (1997a), pp. 261-269.
- [14] Becher, R.D., Untersuchung der Agglomeration von Partikeln bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, Doctoral thesis TU Karlsruhe 1997b, VDI-Fortschrittsbericht Reihe 3 Nr. 500.
- [15] Heinrich, S., Mörl, L., Fluidized bed spray granulation – A new modal for the description of particle wetting and of temperature and concentration distribution, *Chem. Eng. Proc.* 38 (1999), pp. 635-663.
- [16] Heinrich, S., Blumschein, J., Henneberg, M., Ihlow, M., Peglow, M., Mörl, L., Study of dynamic multi-dimensional temperature and concentration distributions in liquid-sprayed fluidized beds, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003), pp. 5135-5160.
- [17] Patil, D.J., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., Critical comparison of hydrodynamic models for gas-fluidized beds - Part I: bubbling gas-solid fluidized beds operated with a jet, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005), pp. 57-72.
- [18] Link, J.M., Cuypers, L.A., Deen, N.G., Kuipers, J.A.M., Flow regimes in a spout-fluid bed: a combined experimental and simulation study, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005), pp. 57-72.
- [19] Hartge, E.-U., Rensner, D., Werther, J., Faseroptisches Messsystem zur Erfassung lokaler Feststoffkonzentrationen und -geschwindigkeiten in höher konzentrierten Gas-/ Feststoffströmungen, *Chem.-Ing.-Tech.* (1989) MS 1781/89.
- [20] Hoomans, B.P.B., Kuipers, J.A.M., Briels, W.J. and Van Swaaij, W.P.M., Discrete particle simulation of bubble and slug formation in a two-dimensional gas-fluidised bed: A hard-sphere approach, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 99-118.
- [21] Koch, D.L. and Hill, R.J., Inertial effects in suspension and porous-media flows, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 33 (2001) 619-647.
- [22] Kharaz, A.H., Gorham, D.A., Salman, A.D., An experimental study of the elastic rebound of spheres, *Powder Technology* 120, 2001, pp. 281-291.
- [23] Goldschmidt, M.J.V., Kuipers, J.A.M. and Van Swaaij, W.P.M., Hydrodynamic modeling of dense gas-fluidised beds using the Kinetic Theory of Granular Flow: Effect of coefficient of restitution on bed dynamics, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 571-578.

# Numerical simulation of temperature and concentration distributions in fluidized beds with liquid injection

Chamakuri Nagaiah<sup>a,\*</sup>, Gerald Warnecke<sup>a</sup>, Stefan Heinrich<sup>b</sup>, Mirko Peglow<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Institute for Analysis and Numerics, Otto-von-Guericke University, Germany*

<sup>b</sup>*Institute of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke University, Germany*

<sup>c</sup>*Institute of Process Engineering, Otto-von-Guericke University, PSF 4120, D-39106 Magdeburg, Germany*

Received 3 August 2006; received in revised form 20 November 2006; accepted 24 November 2006

Available online 8 December 2006

## Abstract

In this paper a numerical simulation study of dynamic behavior of a fluidized bed with liquid injection is presented. A continuum model has been developed taking into account the mass and energy balances of solid, gas as well as liquid to describe the temperature and concentration distributions in gas–solid–fluidized beds. The model considers the deposition efficiency of the liquid droplets as well as the influence of the spray nozzle region. For solving the non-linear partial differential equations with discrete boundary conditions a finite element method is used. Numerical computations have been done with two different schemes of time integration, a fully implicit and a semi implicit scheme. The complex correlations of mass and liquid flow rates, mass and heat transfer, drying, and transient two-dimensional air humidity, air temperature, particle wetting, liquid film temperature and particle temperature were simulated. The model was validated with transient measurements of the air temperature and air humidity at the outlet of a fluidized bed with water injection.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Fluidized bed; Granulation; Heat and mass transfer; Convection–diffusion–reaction system; Linear finite elements; Euler implicit method

## 1. Introduction

The traditional importance of heat and mass transfer in chemistry, physics, and engineering, and the recent development of various reaction–diffusion processes in biology, ecology, and biochemistry have led to many physical interesting and mathematically challenging problems in relation to non-linear parabolic and elliptic equations. From the process engineering point of view, the fabrication and subsequent treatment of disperse products are very important. This is due to the fact that 60% of all products of the chemical industry are particles, see Wintermantel (1999).

In this paper we explain the modeling of heat and mass transfer in gas–solid–fluidized beds with spray injection which are widely used for the formation of particles from liquid

solutions or suspensions as well as for the coating of particles with solid layers for the production of functional surfaces to enhance their handling properties, e.g. instant properties, controlled release or protection for chemical reactions. Such a fluidized bed spray granulation (FBSG) system involves high heat and mass transfer and mixing properties, as well as the coupling of wetting, drying, particle enlargement, homogenization and separation processes. In FBSG, the liquid is sprayed with a nozzle as droplets on solid particles. The droplets are deposited on the particles and distributed through spreading. The solvent evaporates in the hot, unsaturated fluidization gas, thereby the solid grows in layers on the particle surface. This process is called granulation or layering (coating). The process conditions in the injection zone have a strong influence on the local particle volume concentrations, particle velocities, deposition of the liquid droplets and solidification of the solid content of the liquid and subsequent product quality.

So, understanding the mechanism occurring in the injection zone is essential in order to achieve and control desired product qualities. In spite of the common use of fluidized beds for

\* Corresponding author. Tel.: +49 391 6711992; fax: +49 391 6718073.  
E-mail address: Nagaiah.Chamakuri@Student.Uni-Magdeburg.De  
(Ch. Nagaiah).



agglomeration, granulation and coating tasks only a few investigations on the injection into fluidized beds are available in the open literature. Contributions to this research have been reported by Merry (1975, 1976), Massimilla et al. (1983a,b), Massimilla and Filla (1984), Yang and Keairns (1979), Yang and Keairns (1981), Hong et al. (1996), Becher and Schlünder (1997), Becher (1997), Patil et al. (2005) and Link et al. (2005).

The FBSG is usually upscaled by calculating the dependency of the water evaporation from the air inlet temperature. But this coarse balancing is not sufficient to estimate temperature and moisture gradients of the particles as well as necessary heat and mass transfer surfaces. More details on the experimental and theoretical work on temperature and concentration distributions in liquid sprayed fluidized beds can be referred to the literature, see Heinrich and Mörl (1999), Heinrich et al. (2003).

Another important application of liquid injection into fluidized beds is the heterogeneous gas-phase catalysis, e.g. fluid catalytic cracking/FCC of hydrocarbons, where reactants are injected in the liquid state and thus released vapor will perform the respective chemical reactions, see Bruhns and Werther (2005). For fluidized bed reactors, a detailed knowledge of the mechanisms of liquid injection is required, not only for engineering design but also for the safe and economic operations in an industrial scale.

The paper contains in comparison to Heinrich and Mörl (1999), Heinrich et al. (2003) an improvement of the modeling as well as a much more sophisticated numerical method is applied. The modeling was made mesh independent in order to be more flexible with meshes. The previously structured finite difference method was replaced by a finite element method allowing unstructured triangular grids. This flexibility allows the computation of an apparatus with non-rectangular geometry as well as local mesh adaption in the solution process. Further, we allow parallelization to speed up computations for complex applications.

The focus of this study is on the derivation of a continuum model and the numerical treatment for solving such a system of coupled non-linear parabolic equations, especially for FBSG, to determine the thermal conditions in the fluidized bed. For the computations a finite element method is used.

## 2. Mathematical modeling of the balance equations

We consider the following assumptions for modeling of the balance equations inside a fluidized bed region.

*Simplifying assumptions:*

- Plug flow of the gas (PFTR).
- Perfect backmixing of the particles (CSTR) for the one-dimensional model with uniform liquid distribution.
- Consideration of axial and radial dispersion coefficients and thus of non-ideal particle mixing for the two-dimensional model with non-uniform liquid distribution.
- The fluidized bed porosity is constant.
- Only the first drying period is observed.

- The entire injected liquid is deposited onto the particles as film with a constant thickness  $F$ .
- Intra particular heat transfer resistance can be neglected.

The modeling of the problem is obtained by the balance of the mass and energy of the air, of the solid as well as of the liquid contained in the fluidized bed. A similar type of modeling and experimental results can be found in Heinrich et al. (2003), Heinrich and Mörl (1999). Their model includes mesh size and is not flexible with different unstructured grids (UGs). The new model does not depend on the mesh size and it is flexible with UGs. Therefore, we were able to add mesh adaption as a new feature of the numerical method. We have tested this extensively in two-dimensional case. The source term for nozzle spray injection is different from their model. The advantage of the present source term is flexible for higher dimensions. This code can be parallelizable easily, not shown here but already tried for this problem, will be published soon. The balance inside the fluidized bed zone leads to a partial differential equation for each balance variable. The balance variables are functions of space and time. The following model equations are in Cartesian coordinates. Our model equations can be written in the following general form,

$$\frac{d}{dt} \int_V u \, dV + \int_S s(u) \cdot \underline{n} \, ds = \int_V v \, dV. \quad (1)$$

In this equation,  $u : \Omega \times [0, \tau] \rightarrow \mathbb{R}^m$  is a vector valued function containing the set of variables which are conserved, i.e., concentration and temperature per unit volume. The equation is a statement of the conservation of these quantities in a finite region of space with volume  $V$  and surface area  $S$  over a finite interval of time  $[0, \tau]$ . The vector  $\underline{n}$  is a unit vector normal to the surface pointing outward,  $s(u)$  is a set of vectors, or tensors, containing the flux of  $u$  per unit area per unit time, and  $v$  is the rate of production of  $u$  per unit volume per unit time. The flux vector  $s(u)$  may have a variety of forms describing different mechanisms

*Advection:*  $s(u) = \underline{w}u$ , where  $\underline{w}$  is a velocity vector.

*Heat convection (Fourier's law):*  $s(u) = -\lambda \nabla u$ , where  $\lambda$  is the heat convection coefficient.

*Dispersion:*  $s(u) = -\mathbf{D} \nabla u$ , where  $\mathbf{D}$  is the dispersion matrix.

Applying the Gauss's theorem to the flux integral in Eq. (1), the equation can be rewritten as

$$\int_V \frac{\partial u}{\partial t} \, dV = - \int_V \nabla \cdot s(u) \, dV + \int_V v \, dV. \quad (2)$$

### 2.1. Mass balance of air

A differential volume element is depicted in Fig. 1. The water loading of the entering humid air increases during the flow, because of the evaporation flow given off from the liquid film on the particles. The vapor will be transformed into the air as a function of the conditions of mass transfer. For the mass balance of air, the following factors have to be considered

*Source term:* Evaporation flow  $\dot{m}_{ev}$ .

*Transport term:* Convection in the plug flow  $s(u) = \dot{m}_{WA}$ .



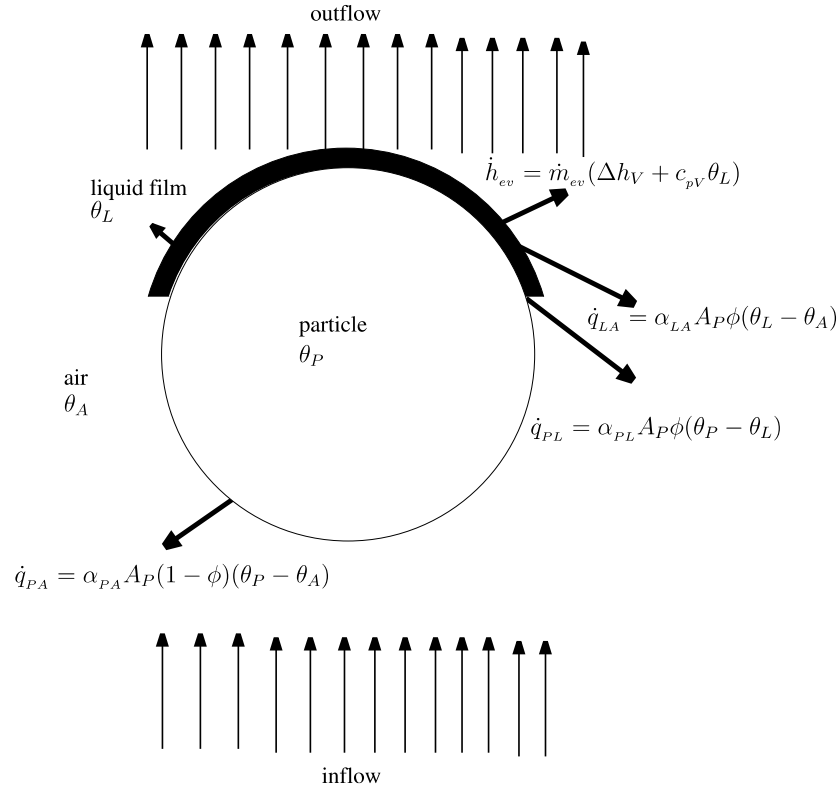


Fig. 1. Heat and mass transfer on a wetted particle.

Balance equation:

$$\int_V \frac{\partial m_{WA}}{\partial t} dV = - \int_V \frac{\partial \dot{m}_{WA}}{\partial z} H_{fb} dV + \int_V \dot{m}_{ev} dV.$$

Here we are not giving full details of the derivation of balanced equations and for more details regarding modeling can be found in Heinrich (2001). After rearranging the terms in above equation, finally we obtain the equation for mass balance of air in the form of air humidity

$$\frac{\partial Y_A}{\partial t} = -W(\theta_A) \nabla \cdot Y_A + R_1(\theta_A) \phi (Y_{sat}(\theta_L) - Y_A), \quad (3)$$

where

$$W(\theta_A) = - \frac{\dot{m}_A}{m_A(\theta_A)} H_{fb}(\theta_A),$$

$$m_A(\theta_A) = \rho_A(\theta_A) \varepsilon V_{fb},$$

$$R_1(\theta_A) = \frac{A_P \beta(\theta_A) \rho_A(\theta_A)}{m_A(\theta_A)}.$$

## 2.2. Energy balance of air

Fig. 1 shows the heat and mass transfers which cause a change of the air enthalpy. In the balance area, a heat flow occurs between the unwetted part of the solid particles and air as well as between the liquid film of the wetted part of the particles and air. In addition the enthalpy of the water evaporated from the liquid film increases the air energy. This enthalpy flow

consists of the mass flow of the evaporated water, the enthalpy of the liquid, the evaporation enthalpy and the enthalpy of the vapor in the air. Heat transfer coefficients between liquid film and air  $\alpha_{LA}$ , as well as particles and air  $\alpha_{PA}$  are calculated according to Gnielinski (1980). Both heat transfer coefficients are assumed to be equal due to the same flow conditions, i.e.,  $\alpha_{PA} = \alpha_{LA} = \alpha$ .

Source term: Evaporation flow  $\dot{h}_{ev}$ .

Sink term: Heat transfer between air and liquid film  $\dot{q}_{LA}$  as well as between air and particles  $\dot{q}_{PA}$ .

Transport term: Convection in the plug flow  $s(u) = \dot{h}_{WA}$ .

The balance of the enthalpy results in an equation for the temporal derivative of the air temperature.

Balance equation:

$$\int_V \frac{\partial h_{WA}}{\partial t} dV = - \int_V \frac{\partial \dot{h}_{WA}}{\partial z} dV - \int_V \dot{q}_{LA} dV - \int_V \dot{q}_{PA} dV + \int_V \dot{h}_{ev} dV,$$

where

$$\begin{aligned} h_{WA} &= m_A c_{pA} \theta_A + m_{st} \Delta h_V + m_{st} c_{pV} \theta_A, \\ &= m_A c_{pA} \theta_A + m_A Y_A \Delta h_V + m_A Y_A c_{pV} \theta_A, \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_{WA}}{\partial t} &= m_A (c_{pA} + c_{pV} Y_A) \frac{\partial \theta_A}{\partial t} \\ &\quad + m_A (\Delta h_V + c_{pV} \theta_A) \frac{\partial Y_A}{\partial t}. \end{aligned}$$

If we substitute the expression  $\frac{\partial Y_A}{\partial t}$  from Eq. (3), then the evaporation term will get canceled. Finally, the divergence form of the energy balance of the air, in terms of temperature of air is

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial t} = -W(\theta_A) \frac{\partial \theta_A}{\partial z} - Q_1(Y_A, \theta_A) \{(1 - \phi)(\theta_A - \theta_P) + \phi(\theta_A - \theta_L)\}, \quad (4)$$

where

$$Q_1 = \frac{\alpha(\theta_A) A_P}{m_A(\theta_A)(c_{pA}(\theta_A) + c_{pV}(\theta_A)Y_A)}.$$

### 2.3. Mass balance of water

The maximum liquid mass per volume element is defined using the effective particle surface, the thickness of the liquid film and the density of the liquid.

$$\rho_{L,\max} = \phi \frac{m_{L,\max}}{V_{fb}} = A^* \varepsilon^* F \rho_{\text{water}}. \quad (5)$$

The liquid mass flow sprayed into the fluidized bed per volume element, the evaporation flow and the mixing of the bed material affect on the liquid content of the volume element.

*Source term:* Mass flow of the drop deposition from the nozzle  $\dot{m}_{LV}$ .

*Sink term:* Evaporation flow  $\dot{m}_{ev}$ .

*Transport term:* This term is determined by the particle dispersion, with liquid on the particle surface  $s(u) = -\mathbf{D}\nabla m_{WP}$ .

*Balance equation:*

$$\int_V \frac{\partial m_{WP}}{\partial t} dV = \int_V \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla m_{WP}) dV - \int_V \dot{m}_{ev} dV + \int_V \dot{m}_{LV} dV.$$

Finally, we obtain the differential equation for the mass balance of the water in the form of degree of wetting

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla \phi) - R_2(\theta_A, \theta_L) \phi (Y_{\text{sat}}(\theta_L) - Y_A) + S_1(\theta_L) \dot{m}_{LV}, \quad (6)$$

where

$$R_2(\theta_A, \theta_L) = \frac{\beta(\theta_A) \rho_A(\theta_A)}{\rho_L(\theta_L) F},$$

$$S_1(\theta_L) = \frac{1}{A_p F \rho_L(\theta_L)}.$$

### 2.4. Energy balance of water

A corrective factor is introduced, which specifies the ratio of the heat transport coefficient between the particle and the liquid film to the heat transfer coefficient in the fluidized bed, assuming that the heat transfer coefficient between air and particles

is equal to the heat transfer coefficient air and liquid film

$$f = \frac{\alpha_{PL}}{\alpha}. \quad (7)$$

The average liquid film temperature is influenced by the heat flow between the air and the liquid film as well as between the particle and liquid film, by the enthalpy loss as a result of evaporation, and the enthalpy flow brought in by the liquid sprayed into the fluidized bed.

*Source term:* Enthalpy of the drop deposition from the nozzle  $\dot{m}_{LV} c_L \theta_{L,\text{in}}$ , heat transfer between liquid film and air  $\dot{q}_{LA}$  as well as between particles and liquid film  $\dot{q}_{PL}$ .

*Sink term:* Evaporation flow  $\dot{h}_{ev}$ .

*Transport term:* Dispersion  $s(u) = -\mathbf{D}\nabla h_L$

*Balance equation:*

$$\int_V \frac{\partial h_L}{\partial t} dV = \int_V \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla h_L) dV + \int_V \dot{q}_{LA} dV + \int_V \dot{q}_{PL} dV + \int_V \dot{h}_{\text{nozz}} dV - \int_V \dot{h}_{ev} dV.$$

We obtain the equation for energy balance of the water in the form of liquid film temperature

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\phi\theta_L)}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla(\phi\theta_L)) + Q_2(\theta_A, \theta_L) \{\phi(\theta_A - \theta_P) \\ & + f(\theta_A)\phi(\theta_P - \theta_L)\} + S_2(\theta_L) \dot{m}_{LV} \\ & - R_3(\theta_A, \theta_L) \phi (Y_{\text{sat}}(\theta_L) - Y_A) \\ & \times (\Delta h_V + c_{pV}(\theta_A)\theta_A), \end{aligned} \quad (8)$$

where

$$Q_2(\theta_A, \theta_L) = \frac{\alpha(\theta_A)}{F \rho_L(\theta_L) c_L(\theta_L)},$$

$$R_3(\theta_A, \theta_L) = \frac{\beta(\theta_A) \rho_A(\theta_A)}{F \rho_L(\theta_L) c_L(\theta_L)} \quad \text{and}$$

$$S_2(\theta_L) = \frac{\theta_{L,\text{in}}}{A_p F \rho_L(\theta_L)}.$$

### 2.5. Energy balance of the particles

The temporal change of the enthalpy of the solid is determined by the heat exchange between particles and air, between particles and liquid as well as by the intensity of the dispersion.

*Source term:* Heat transfer between particles and air  $\dot{q}_{PA}$ .

*Sink term:* Heat transfer between particles and liquid film  $\dot{q}_{PL}$ .

*Transport term:* Particle dispersion  $s(u) = -\mathbf{D}\nabla h_P$ .

*Balance equation:*

$$\int_V \frac{\partial h_P}{\partial t} dV = \int_V \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla h_P) dV + \int_V \dot{q}_{PA} dV - \int_V \dot{q}_{PL} dV,$$

where  $h_P = m_{PC_P} \theta_P$ . The divergence of this equation is

$$m_{PC_P} \frac{\partial \theta_P}{\partial t} = m_{PC_P} \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla \theta_P) + \alpha_{PA} A_P (1 - \phi) (\theta_A - \theta_P) - \alpha_{PL} A_P \phi (\theta_P - \theta_L),$$

$$\frac{\partial \theta_P}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla \theta_P) + Q_3(\theta_A) \{ (1 - \phi) (\theta_A - \theta_P) - f(\theta_A) \phi (\theta_P - \theta_L) \}, \quad (9)$$

where  $Q_3(\theta_A) = \frac{\alpha(\theta_A) A_P}{m_{PC_P}}$ .

## 2.6. Total balances

The following balances will be used later in order to check the numerical accuracy of computed steady states.

*Air humidity:* The outlet air humidity can be calculated using the total mass balance around the fluidized bed. The outlet air humidity depends on inlet air humidity, mass flow rate of the inlet air and mass flow rate of the liquid

$$Y_{A,\text{out}} = Y_{A,\text{in}} + \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_A}. \quad (10)$$

*Air temperature:* The air temperature at the outlet is determined using an enthalpy balance in the fluidized bed. The balance is

$$\theta_{A,\text{out}} = \frac{\dot{m}_A (c_{pA} \theta_{A,\text{in}} + Y_{A,\text{in}} (c_{pV} \theta_{A,\text{in}} + \Delta h_{V,0})) + \dot{m}_L c_{pL} \theta_{L,\text{in}} - \dot{m}_A Y_{A,\text{out}} \Delta h_{V,0}}{\dot{m}_A (c_{pA} + Y_{A,\text{out}} c_{pV})}. \quad (11)$$

## 2.7. Boundary conditions

The boundary of the fluidized bed zone is divided into three partial surfaces. The balance at each boundary surface delivers the corresponding boundary conditions of the partial differential equation system. The flow defined inside a fluidized bed region  $\Omega$ , should be a continuous vector field in  $\bar{\Omega}$ . The set  $\bar{\Omega}$  denotes the closure of  $\Omega$ , that is the union of the domain  $\Omega$  with its boundary  $\Gamma$ :  $\bar{\Omega} = \Omega \cup \Gamma$  and  $\Gamma = \Gamma_D \cup \Gamma_N$ . Here  $\Gamma_i \times [0, \tau]$  indicates the boundary surface from initial time 0s to final time  $\tau$  seconds where  $i = D, N$ ;  $D$  indicates Dirichlet and  $N$  indicates Neumann boundary conditions. The vector  $\underline{n}$  denotes the outward normal unit vector at the boundary  $\Gamma$ ,  $\lambda$  characterizes the heat conduction coefficient on the apparatus surface and  $\mathbf{D}$  is the dispersion matrix.

### 2.7.1. The bottom surface

Vapor in the gas flow is transported from the air distributor to the top boundary of the fluidized bed zone. The humidity of air  $Y_A$  and the air temperature  $\theta_A$  are determined at the boundary by the inflow of  $Y_A$  and inflow of  $\theta_A$

$$Y_A|_{\text{bot}} = Y_{A,\text{in}} \quad \text{on } \Gamma_D \times [0, \tau],$$

$$\theta_A|_{\text{bot}} = \theta_{A,\text{in}} \quad \text{on } \Gamma_D \times [0, \tau].$$

The boundary of the bed zone is not influenced by the particles and liquid flow. So that the flow over the bottom boundary for  $\phi$ ,  $\theta_L$  and  $\theta_P$  is zero:

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla \phi = 0 \quad \text{on } \Gamma_N \times [0, \tau],$$

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla \theta_L = 0 \quad \text{on } \Gamma_N \times [0, \tau],$$

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla \theta_P = 0 \quad \text{on } \Gamma_N \times [0, \tau],$$

where  $Y_{A,\text{in}}, \theta_{A,\text{in}} \in \mathbb{R}$  are given constant data.

### 2.7.2. The apparatus wall surface

The apparatus wall has an effect on the temperature and concentration progressions in the fluidized bed. In direct contact, it can absorb or radiate heat. The heat flow is determined by the heat transfer coefficient  $\alpha$ . The temperature gradient at the wall is approximated by the temperature from the interior to temperature at the wall. For the numerical solution we assume the wall temperature is constant, so that the temperature gradient at the wall is zero.

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla \theta_L = 0 \quad \text{on } \Gamma_N \times [0, \tau],$$

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla \theta_P = 0 \quad \text{on } \Gamma_N \times [0, \tau].$$

Further there is no flux of degree of wetting

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla \phi = 0 \quad \text{on } \Gamma_N \times [0, \tau].$$

### 2.7.3. The top surface

This boundary is an outflow boundary, so Eqs. (3) and (4) do not have a boundary condition. The diffusive equations need a boundary condition. Here we also assume no flux of  $\phi$ ,  $\theta_L$  and  $\theta_P$ :

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla \phi = 0 \quad \text{on } \Gamma_N \times [0, \tau],$$

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla \theta_L = 0 \quad \text{on } \Gamma_N \times [0, \tau],$$

$$\underline{n} \cdot \mathbf{D} \nabla \theta_P = 0 \quad \text{on } \Gamma_N \times [0, \tau].$$

## 3. Two-dimensional model for the liquid injection into the fluidized bed

The temperature and concentration distributions inside the fluidized bed are determined by the spatial distribution of the sprayed liquid and by liquid evaporation. The spraying area depends on the spraying angle and the penetration depth of the liquid droplets atomized by the nozzle, whereby the spraying angle is influenced by the nozzle characteristics. The penetration depth is determined by the intensity of the liquid drop deposition on the particles. The intensity of the drop deposition can be described by the deposition efficiency  $\phi_{\text{dep}}$ . As an initial step, we assume that the drop deposition is constant for the calculation. The spray jet is considered to be a homogeneous

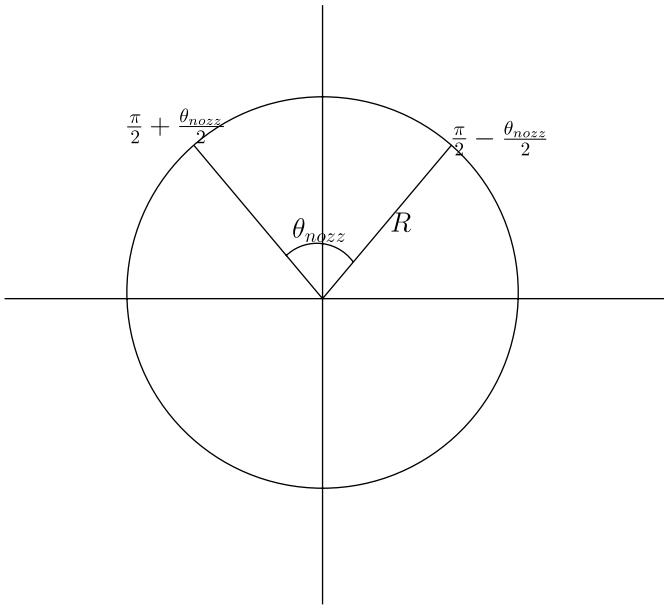


Fig. 2. Coordinate system of the nozzle.

conically drop flow. In the following, the polar coordinate system with coordinates  $(r, \theta)$  based on the nozzle axis was used, see Fig. 2.

**Drop penetration depth:** The drop concentration  $\kappa_{LV,dr}$  in the spray jet is related to the initial concentration  $\kappa_{LV,dr,0}$  and depends on the distance to the nozzle exit  $s_{dr}$ . For a one-dimensional consideration, under the assumption of a parallel velocity field according to Löffler (1988) one obtains

$$\frac{\kappa_{LV,dr}}{\kappa_{LV,dr,0}} = \frac{3}{2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\varphi_{dep}}{d_p} s_{dr}. \quad (12)$$

The penetration depth rises with the increase of the fluidized bed porosity as well as with the increase of the particle diameter. The deposition efficiency can be calculated as  $\varphi_{dep} = \eta h$ , where  $\eta$  is the impingement efficiency and  $h$  is the adhesion efficiency. The interested reader is referred to Heinrich and Mörl (1999) for more details about impingement efficiency, adhesion efficiency and deposition efficiency.

**Linear drop path:** It is assumed that the liquid drops entering the fluidized bed move with a constant velocity, until they adhere onto a particle. In this way, the drop velocity field  $\underline{w}_{dr}$  is radially symmetric to the nozzle center:  $\underline{w}_{dr} = w_{dr} \underline{e}_r$  where  $\underline{e}_r$  is the unit vector in radial direction.

**Radially symmetric drop distribution:** The following is assumed to calculate the spatial distribution of the drop concentration  $\kappa_{LV,dr}(r, \vartheta)$ :

- The entering liquid within a cone with an angle  $\theta_{nozz}$  around the nozzle axis is evenly distributed. The drop concentration outside the cone is considered to be zero.
- The variables influencing the drop deposition are locally independent.

The drop concentration within the jet region only depends on the distance from the nozzle, see Fig. 2. Thus it follows that:

$$\tilde{\kappa}_{LV,dr}(\underline{x}) = \begin{cases} \tilde{\kappa}(r, \vartheta) & \text{if } \frac{\pi}{2} - \frac{\theta_{nozz}}{2} \leq \vartheta \leq \frac{\pi}{2} + \frac{\theta_{nozz}}{2}, \\ 0 & \text{else.} \end{cases} \quad (13)$$

**Drop balance:** Here we use the following notations:

$\underline{w}_{dr} = (w_r, 0)$ , the average drop path length  $s_{dr} \in \mathbb{R}^+$  is constant,  $\tilde{\kappa}(r, \vartheta) = \{ \tilde{\kappa}(r, \vartheta) \mid 0 < r \leq R, \frac{\pi}{2} - \frac{\theta_{nozz}}{2} \leq \vartheta \leq \frac{\pi}{2} + \frac{\theta_{nozz}}{2} \} \in \mathbb{R}^+$ . The liquid flow transported through the spray jet is equal to the product of the drop concentration  $\kappa_{LV,dr}$  and the drop path velocity field  $\underline{w}_{dr}$ . Here we assume that drop path velocity field depends only on the height of the fluidized bed. The balance equation of the drop concentration is in polar coordinates

$$\frac{\partial \kappa_{LV,dr}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\kappa_{LV,dr} \underline{w}_{dr}) - \tilde{\kappa},$$

where  $\tilde{\kappa}$  is the flux of drop concentration lost due to deposition on particles. Here we assumed that the drop concentration is independent of time. So the balance equation is

$$\nabla \cdot (\kappa_{LV,dr} \underline{w}_{dr}) + \tilde{\kappa} = 0. \quad (14)$$

For  $\kappa_{LV,dr} \underline{w}_{dr} = \kappa_{LV,dr} w_{dr} \underline{e}_r$  one obtains

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\kappa_{LV,dr} \underline{w}_{dr}) &= \nabla \cdot (\kappa_{LV,dr} w_{dr} \underline{e}_r) \\ &= w_{dr} (\underline{e}_r \cdot \nabla \kappa_{LV,dr} + \kappa_{LV,dr} \cdot \nabla \underline{e}_r) \\ &= w_{dr} \left( \frac{\partial \kappa_{LV,dr}}{\partial r} + \frac{\kappa_{LV,dr}}{r} \right). \end{aligned}$$

**Drop path length:** Assume that

- the liquid drops and the bed particles are evenly formed spheres, and
- the deposition efficiency  $\varphi_{dep}$  is constant and locus independent for all liquid drops.

Then an average drop path length is obtained approaching the problem geometrically as in Eq. (12)

$$s_{dr} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{d_p}{\varphi_{dep}}. \quad (15)$$

Using this condition, the following holds:

$$\tilde{\kappa} = \frac{w_{dr}}{s_{dr}} \kappa_{LV,dr}. \quad (16)$$

Using the above equations, the following differential equation is obtained

$$\frac{d\kappa_{LV,dr}}{dr} + \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{s_{dr}} \right) \kappa_{LV,dr} = 0,$$

with parameterized group of solutions via  $C(\vartheta) \in \mathbb{R}$

$$\kappa_{LV,dr}(r, \vartheta) = C(\vartheta) \frac{\exp\left(\frac{-r}{s_{dr}}\right)}{r}.$$

### 3.1. Spraying mass balance equation

The function  $C(\vartheta)$  is determined by the sprayed liquid mass per unit time  $\dot{m}_L$ . The liquid flow enters the region  $\Omega_n = \left\{ (r, \vartheta) \mid 0 < r \leq R, \frac{\pi}{2} - \frac{\theta_{\text{nozz}}}{2} \leq \vartheta \leq \frac{\pi}{2} + \frac{\theta_{\text{nozz}}}{2} \right\}$  with a radius  $R$  around the nozzle center

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_n} \tilde{\kappa} \, dA &= - \int_{\Omega_n} \nabla \cdot (\kappa_{LV, \text{dr}} \underline{w}_{\text{dr}}) \, dA \\ \dot{m}_{\text{dr}}(R) &= - \int_{\pi/2 - \theta_{\text{nozz}}/2}^{\pi/2 + \theta_{\text{nozz}}/2} \int_0^R w_{\text{dr}} \left( \frac{\partial \kappa_{LV, \text{dr}}}{\partial r} + \frac{\kappa_{LV, \text{dr}}}{r} \right) r \, dr \, d\vartheta \\ &= - \int_{\pi/2 - \theta_{\text{nozz}}/2}^{\pi/2 + \theta_{\text{nozz}}/2} w_{\text{dr}} C \left( \exp\left(\frac{-R}{s_{\text{dr}}}\right) - 1 \right) d\vartheta \\ &= C w_{\text{dr}} \theta_{\text{nozz}} \left( 1 - \exp\left(\frac{-R}{s_{\text{dr}}}\right) \right). \end{aligned}$$

For the boundary value we get  $R \rightarrow \infty$ , the liquid flow must be equal to the sprayed liquid mass  $\dot{m}_L$

$$\begin{aligned} \dot{m}_L &= \lim_{R \rightarrow \infty} \dot{m}_{\text{dr}}(R) = C w_{\text{dr}} \theta_{\text{nozz}} \lim_{R \rightarrow \infty} \left( 1 - \exp\left(\frac{-R}{s_{\text{dr}}}\right) \right) \\ &= C w_{\text{dr}} \theta_{\text{nozz}}. \end{aligned} \quad (17)$$

As a result, we get

$$C = \frac{\dot{m}_L}{\theta_{\text{nozz}} w_{\text{dr}}}.$$

With the help of Eq. (16), the spatial distribution of the drop deposition is obtained

$$\begin{aligned} \tilde{\kappa}(r, \vartheta) &= \frac{w_{\text{dr}}}{s_{\text{dr}}} C \frac{\exp\left(\frac{-r}{s_{\text{dr}}}\right)}{r} \\ &= \frac{\dot{m}_L}{\theta_{\text{nozz}}} \frac{\exp\left(\frac{-r}{s_{\text{dr}}}\right)}{r s_{\text{dr}}}. \end{aligned} \quad (18)$$

## 4. Numerical method

The system of coupled non-linear partial differential equations is valid in the fluidized bed interior  $\Omega$ . The domain  $\Omega \subseteq \mathbb{R}^2$  is a convex polygonal subset. The state variables  $Y_A(\underline{x}, t)$ ,  $\phi(\underline{x}, t)$ ,  $\theta_A(\underline{x}, t)$ ,  $\theta_L(\underline{x}, t)$  and  $\theta_P(\underline{x}, t)$  are functions of space and time with values in  $\Omega \times [0, \tau]$ . In this section we describe the finite element method for solving the coupled convection–diffusion–reaction system. We will first consider a so-called *semi-discrete* analogue of the full system where we have discretized in space using the standard finite element method with piecewise linear continuous elements. To obtain a fully discrete problem we will then discretize in time also. Then the semi-discrete problem is an initial value problem for a system of ordinary differential equations. The formulation and subsequent discretization of such an integral form requires the definition of some function spaces and associated norms. Consider a spatial domain  $\Omega \subset \mathbb{R}^2$  with piecewise smooth

boundary  $\Gamma$ . We shall denote by  $L^2(\Omega)$  the space of functions that are square-integrable over the domain  $\Omega$ , see Adams (2001). This space is equipped with the standard inner product

$$\langle u, v \rangle = \int_{\Omega} uv \, dx \quad \text{and} \quad \|u\|_0 = \langle u, u \rangle^{1/2}.$$

Next we define a particular class of Sobolev spaces, those of square integrable functions and derivatives.

$$H^1(\Omega) = \{v \in L^2(\Omega), \partial_i v \in L^2(\Omega), 1 \leq i \leq d\}.$$

And another class of functions which are square integrable, have square integrable first derivatives over the computational domain  $\Omega$ , and vanish on the Dirichlet portion,  $\Gamma_D$ , of the boundary. Those are defined as follows:

$$V_D = \{v \in H^1(\Omega) \mid v = 0 \text{ on } \Gamma_D\},$$

$$V = \{u \in H^1(\Omega) \mid u = u_D \text{ on } \Gamma_D\}.$$

Standard finite element texts, such as, for instance, Braess (2001), Johnson (1994), Shaidurov (1995), Quarteroni and Valli (1994) provide a detailed exposition of the mathematical concepts, which are the basis of the finite element method.

### 4.1. Semi discretization in space

The system of partial differential equations can be written in following general form:

$$\begin{cases} \frac{\partial u(\underline{x}, t)}{\partial t} - \nabla \cdot (a(\underline{x}) \nabla u(\underline{x}, t)) \\ \quad + b(\underline{x}) \cdot \nabla(u(\underline{x}, t)) + s(u(\underline{x}, t)) = f(\underline{x}) & \text{in } \Omega \times (0, \tau], \\ u(\underline{x}, t) = u_0(\underline{x}) & \text{on } \Omega \times t = 0, \\ u(\underline{x}, t) = u_D & \text{on } \Gamma_D \times [0, \tau], \\ \underline{n} \cdot a(\underline{x}) \nabla u = 0 & \text{on } \Gamma_N \times [0, \tau], \end{cases}$$

where  $u$  is a unknown,  $a(\underline{x}) > 0$  is the diffusion matrix,  $b(\underline{x})$  is the convection velocity and  $f$  is source function. The function  $u_D$  denotes the prescribed values of  $u$  on the Dirichlet portion  $\Gamma_D$  of the boundary, while the diffusive flux on the Neumann portion  $\Gamma_N$  is zero.

The discretization process using the finite element method is based on a reformulation of the given differential equation in more general, *variational formulation*. Multiplying above equation for a given time  $t$  by  $v \in V_D$ , integrating over  $\Omega$  and using Green's formula, we get the following variational formulation:

Find  $u \in V$  s.t. for each  $t \in I = [0, \tau]$

$$\begin{cases} \left\langle \frac{\partial u}{\partial t}, v \right\rangle + \langle a(\underline{x}) \nabla u, \nabla v \rangle \\ \quad + \langle b(\underline{x}) \cdot u, v \rangle + \langle s(u), v \rangle = \langle f, v \rangle & \text{for all } v \in V_D, \\ u(\underline{x}, t) = u_0(\underline{x}) & \text{on } \Omega \times t = 0, \\ u(\underline{x}, t) = u_D & \text{on } \Gamma_D \times [0, \tau]. \end{cases}$$

Let  $V_h \subset V$  and  $V_{D_h} \subset V_D$  be finite dimensional subspaces. Replacing the space  $V$  by the finite dimensional subspace  $V_{D_h}$  we get the following *semi discretization in space* find  $u_h \in V_h$  s.t:

$$\begin{cases} \left\langle \frac{\partial u_h}{\partial t}, v_h \right\rangle + \langle a(\underline{x}) \nabla u_h, \nabla v_h \rangle \\ + \langle b(\underline{x}) \cdot u_h, v_h \rangle + \langle s(u_h), v_h \rangle = \langle f, v_h \rangle & \text{for all } v_h \in V_{D_h}, \\ u_h(\underline{x}, t) = u_{0,h}(\underline{x}) & \text{on } \Omega \times t = 0, \\ u_h(\underline{x}, t) = u_D & \text{on } \Gamma_D \times [0, \tau]. \end{cases}$$

Due to the presence of Dirichlet boundary conditions, a distinction must be made between the number of nodal points  $N$  of the discretized domain and the number of nodal unknowns, that is the number of equations  $N_e$  of the system. Furthermore, we denote by  $N_D \subset N$  the subset of nodes on which the Dirichlet condition is given. The weighting functions  $v_h \in V_{D_h}$  vanish on the  $\Gamma_D$ . And the subspace  $V_h$  is spanned by the basis functions  $\{w_i | i \in N \setminus N_D\}$ . Specifically we take continuous functions that are piecewise linear on a quasi-uniform triangulation. As basis functions  $w_i$  we take the shape functions also known as hat functions. We approximate the solution  $u_h$  using the basis functions

$$u_h(t, x) = \sum_{i \in N \setminus N_D} u_i(t) w_i(x) + \sum_{i \in N_D} u_D w_i(x) \quad (19)$$

i.e., each  $u_h \in V_h$  can be written in a unique way as a linear combination of the basis functions  $w_i$  and time dependent coefficients. Moreover, the test functions  $v_h$  are defined such that

$$v_h \in V_h := \text{span}\{w_i\} \quad \text{where } i \in N \setminus N_D. \quad (20)$$

Thus, after substitution of Eq. (19) into the semi discretization, and testing with each of the basis functions, we get a system of ordinary differential equations in matrix form

$$M \dot{U} + AU + BU + S = F, \quad (21)$$

where  $M$  is the mass matrix,  $A$  is the stiffness matrix. The matrices are defined as follows,

$$M = \langle w_i, w_j \rangle, \quad A = \langle a(\underline{x}) \nabla w_i, \nabla w_j \rangle,$$

$$B = \langle b(\underline{x}) \cdot \nabla w_i, w_j \rangle, \quad S = \left\langle s \left( \sum_{i=1}^N u_i(t) w_i(x) \right), w_j \right\rangle.$$

We can apply the analogous spatial discretization to Eqs. (3), (4), (6), (8) and (9), then we get the ordinary differential equation system as follows:

$$\mathbf{M} \dot{U} + \mathbf{A}U + \mathbf{B}U + \mathbf{S} = \mathbf{F},$$

where  $\mathbf{M} = \text{diag}(M, M, M, M, M)$ ,  $\mathbf{A} = \text{diag}(0, 0, A, A, A)$ ,  $\mathbf{B}, \mathbf{S}$  are  $5 \times 5$  matrices depending on the reaction terms and  $\mathbf{F}$  is a  $5 \times 1$  vector that depends on the right-hand side of the equations.

## 4.2. Temporal discretization

The strategy of semi-discretization in time will be followed allowing us to separate the temporal discretization from the spatial discretization. Two different schemes of time integration, a fully implicit and a semi-implicit, were considered.

The matrix system Eq. (21) has to undergo a discretization in time after the described discretization in space. The ordinary differential equation system, acquired from the semi discretization in space is solved numerically with finite difference methods. We have used as time advancing method the  $\theta$  scheme, see Hairer et al. (1987)

$$\mathbf{M} \frac{u^{n+1} - u^n}{\Delta t} + (\mathbf{A} + \mathbf{B})(\theta u^{n+1} + (1 - \theta)u^n) + \mathbf{S}(\theta u^{n+1} + (1 - \theta)u^n) = \theta \mathbf{F}(t_{n+1}) + (1 - \theta)\mathbf{F}(t_n) \quad (22)$$

for each  $n = 0, 1, \dots, M - 1$ , where  $0 \leq \theta \leq 1$ ,  $\Delta t = \tau/M$  is the time step  $M > 0$ . The  $\theta$  scheme includes the following methods: if we take  $\theta = 0$ , this is just *explicit Euler* method or *forward Euler* method. Other choices that are often considered are  $\theta = \frac{1}{2}$  and 1. The method with  $\theta = \frac{1}{2}$  is called the *Crank Nicolson method* and with  $\theta = 1$  is called the *implicit Euler* method or *backward Euler* method. As indicated, stiff problems like Eq. (21) put special demands on the methods to be used for time discretization. Due to the implicitness, the Crank Nicolson method and backward Euler method are more expensive to use than the forward Euler method. Moreover, for stability reasons one has, in order to avoid excessively small time steps, to use so called *implicit methods*. For solving the ordinary differential equations we used *backward Euler* method to avoid the small step sizes.

The initial mesh and refinement is performed using a grid generator from the program package UG, see Bastian et al. (1997). As presented above, the discretization of the reaction–diffusion system with a fully implicit scheme produces a very large system of non-linear algebraic equations. For solving this type of system, multigrid methods, see Hackbusch (1985) are preferable, which are efficient solving systems of equations involving a large number of unknowns. When solving a system of equations using the multigrid method, one should use different methods for the high frequency (oscillating) and low frequency (smooth) parts. The basic idea of the multigrid method is to perform some steps of a basic iteration method in order to smooth out the error. Then to restrict the current state of the problem to a subset of the grid points, the so-called “coarse-grid”, and approximate the remaining smooth part. Then interpolate the coarse grid solution back to the original grid, and perform a number of steps of the basic method again. We then alternately repeat the *smoothing steps* on the fine grid and the *coarse grid correction*. This results in an iterative method. Classical iterative methods work essentially by smoothing, i.e., they quickly eliminate the high-frequency parts of the error function. We used the incomplete LU method for the pre and post smoothing and the BiCGSTAB method, see van der Vorst (1994) for the coarse grid correction, which is very useful for solving the non-symmetric linear systems.



## 5. One-dimensional simulation results with uniform liquid distribution

For the unsteady one-dimensional problem, computational results of the balance quantities air humidity, air temperature, degree of wetting, liquid film temperature and particle temperature, assuming uniform liquid distribution, are presented. The sprayed liquid is distributed over the domain, with a spraying rate  $\dot{m}_L = 5.9 \text{ kg/h}$ . Here we consider that the sprayed liquid is water. For simulations, we assume that the wall temperature is constant. All parameters used for the simulation are listed in Table 1. We can observe from Fig. 3 that the air humidity increases almost linearly in the axial direction with the distance from the gas distributor. Thereby the steady-state is reached after 200 s. When the liquid distribution starts over the domain, the air humidity increases suddenly at the outlet, and then increases slowly until it reaches the stationary solution. Air temperature decreases from the gas distributor plate to the top of the fluidized bed, see Fig. 3. The air temperature is at its maximum at the bottom surface because of the inflow of the air. After reaching the stationary solution, the simulated outlet air temperature coincides with the outlet air temperature determined from the total balance, see Eq. (11). The average values are determined using the  $L^1$  norm, which is defined as follows (Fig. 4):

$$a_{\text{avg}} = (|a_1| + \dots + |a_n|)/\text{length}(a).$$

Table 1  
Parameters values used for simulation

Fluidized bed parameters			
Width	$L$	0.4	m
Height	$H_{fb}$	0.2	m
Bed material (glass spheres)			
Total mass	$m_P$	18	kg
Diameter	$d_P$	1.16	mm
Density	$\rho_P$	2471	kg/m <sup>3</sup>
Specific heat capacity	$c_P$	750	J/(kg K)
Thermal conductivity	$\lambda_P$	0.8	W/(m K)
Fluidization air			
Mass flow rate	$\dot{m}_A$	0.304	kg/s
Inlet humidity	$Y_{A,\text{in}}$	0.008	kg/kg
Inlet temperature	$\theta_{A,\text{in}}$	80	°C
Liquid spraying			
Spraying rate (source flow)	$\dot{m}_L$	5.9	kg/h
Liquid inlet temperature	$\theta_{L,\text{in}}$	20	°C
Dispersion matrix	$D_y = (0.1 \cdot D_x)$	0.01	m <sup>2</sup> /s
Other parameters			
Apparatus wall temperature	$\theta_W$	75	°C
Liquid film thickness	$F$	100	μm
Heat transfer ratio	$f$	1	–
Initial parameters for the simulation			
Air humidity	$Y_{A,0}$	0.008	kg/kg
Air temperature	$\theta_{A,0}$	80	°C
Degree of wetting	$\phi_0$	1e–8	–
Liquid film temperature	$\theta_{L,0}$	20	°C
Particle temperature	$\theta_{P,0}$	80	°C

The particle temperature decreases slower than the air temperature, because of the particle heat capacity, and during stationary operation it lies somewhat under the air temperature. The particle temperature is locus dependent, due to the high air-particle and air-liquid film heat transfers. The difference between the maximum and minimum values of the particle temperature is very small, see Fig. 6. At the initial time  $t = 0$ , the average degree of wetting is  $10^{-8}$ . When the simulation starts, it increases sharply at the outlet and thereafter increases steadily towards the final value, which we can observe in Fig. 5. The instantaneous mass transfer conditions during the start-up causes also an increase of the degree of wetting. Despite the constant evaporation flow, this temporal change is triggered by the change of the liquid film temperature, which at first jumps from the temperature of the sprayed liquid (20 °C) up to 35 °C and then moves toward the steady state final value. Note that the liquid film temperature is non-monotone due to the fact that an equilibrium is reached between heat supplied by the gas and heat loss due to evaporation which sets in later. Initially the heat flow from the gas and the particles dominates the liquid film enthalpy. Thus the liquid film temperature increases rapidly. Thereby, the evaporation becomes more pronounced. But initially it is not strong enough to prevent overshooting of the equilibrium temperature of the liquid film (Fig. 6).

### 5.1. Influence of the liquid film thickness

The surface of the solid particles, the mass transfer surface between the liquid on the particles and the air as well as the density of the liquid are time-independent. Thus, according to Eq. (5) only the liquid film thickness  $F$  onto the particles has an influence on the maximal liquid mass per volume element. In Figs. 7–9 the temporal progressions of the balance equations are shown for the first 200 s under variation of the liquid film thickness. We can observe from the figures that for different liquid film thicknesses all the balance quantities reach the same steady-state, but differ in transition time. This transition time for the water evaporation is shorter at smaller liquid film thicknesses, because the mass of water is lower. From the physical point of view, the actual liquid film thickness depends on the surface tension between the solid and the injected liquid.

### 5.2. Influence of the ratio of heat transfer coefficient

The stationary solution of the balance equations is computed under the assumption that the gas to air mass-transfer coefficient is depending only on the saturation loading and/or the saturation vapor pressure at the gas–liquid phase boundary. To compute this quantity, the temperature at the phase boundary is required. This corresponds to a uniform liquid film temperature according to our model. This temperature is the result of a liquid energy balance. If the particle temperature and film temperature are uniform, a jump in temperature will occur at the contact area between particle and film, though this is physically impossible. Nevertheless, in order to utilize this model the

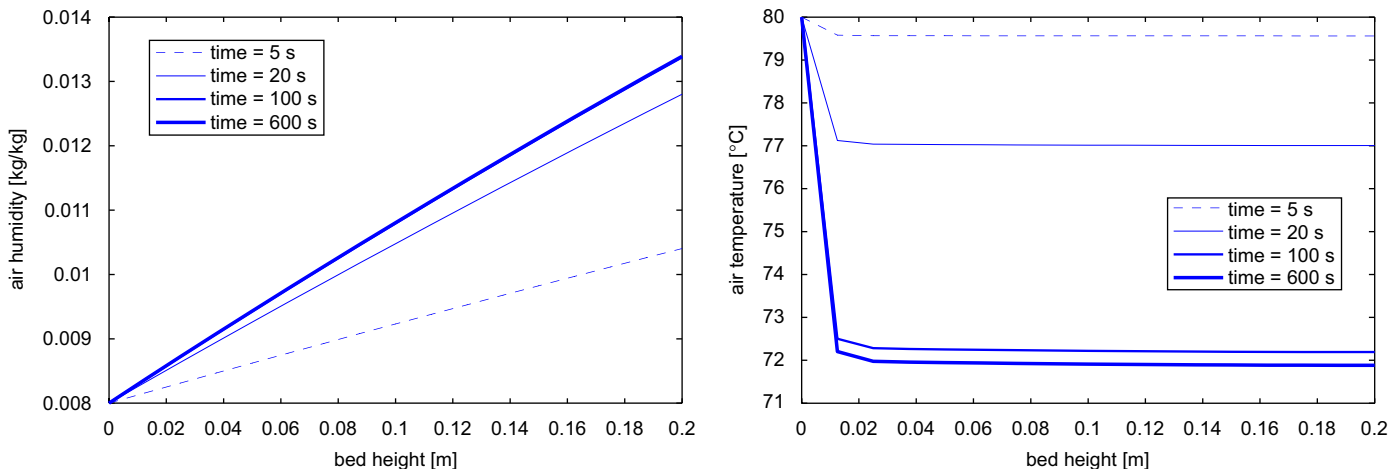


Fig. 3. Simulations of air humidity and air temperature for different time levels depending on the bed height.

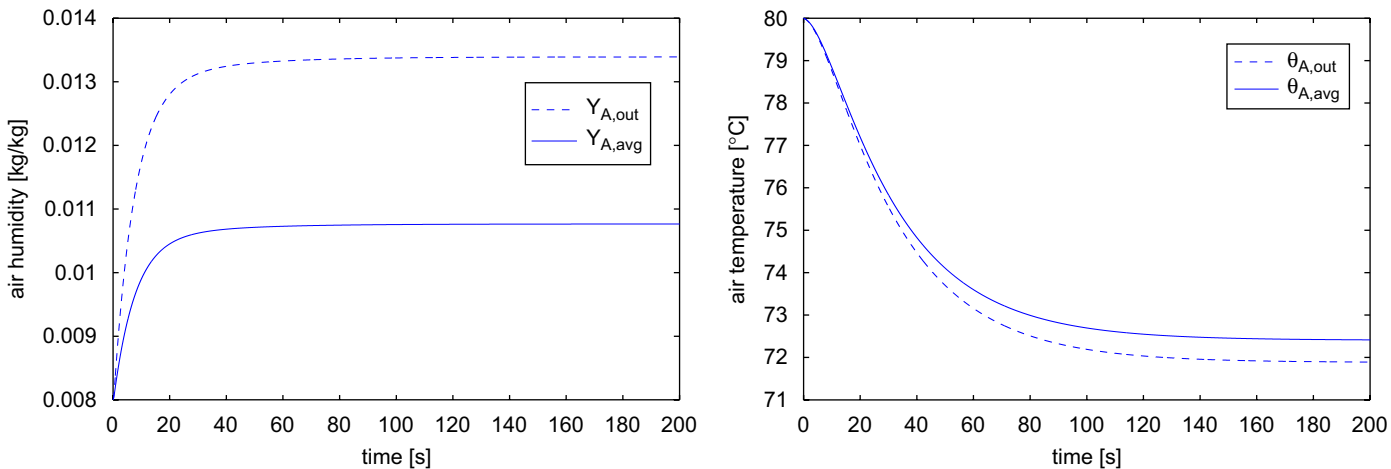


Fig. 4. Simulations of outlet and average values of air humidity and air temperature.

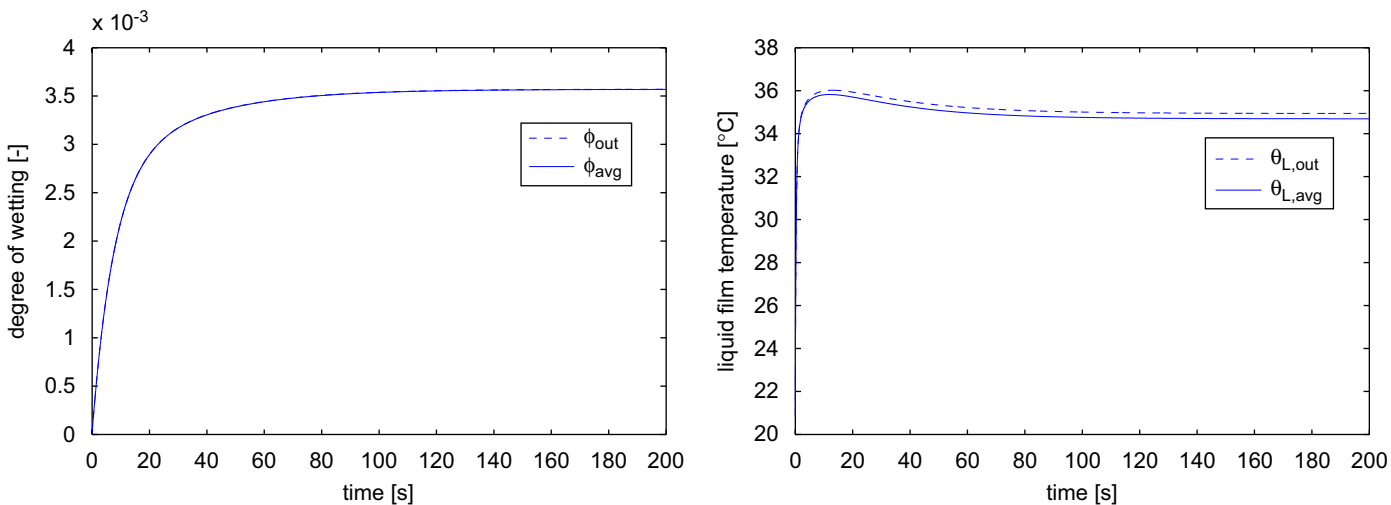


Fig. 5. Simulations of outlet and average values of degree of wetting and liquid film temperature.



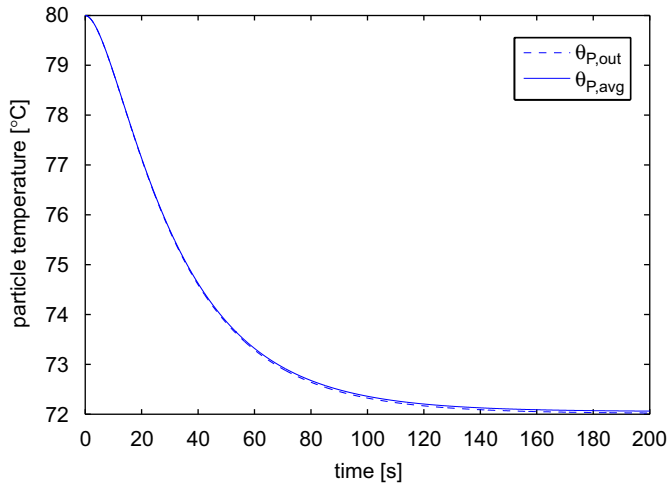


Fig. 6. Simulations of outlet and average values of particle temperature.

thermal conduction between particle and film is approximated by the heat transfer coefficient between particle and film.

The ratio of the heat transfer coefficient  $f$  between air and the particles as well as the liquid film is defined in Eq. (7). For different liquid film thicknesses  $F$  and different heat transfer coefficients, the outlet values of air humidity, air temperature, degree of wetting, liquid film temperature and particle temperature are shown in Figs. 10–12. We can observe from the results that at liquid film thickness  $F = 1 \mu\text{m}$  the outlet air humidity is nearly identical for different heat transfer coefficients, because  $f$  has no effect on the evaporation flow. Analogously at the outlet, air temperature and particle temperature are also identical for different heat transfer coefficients. In the case of increase of  $f$  at the liquid film thickness  $F = 100 \mu\text{m}$ , a faster decrease of the outlet air temperature occurred towards the final value, and the particle temperature also decreases faster, which is shown in Figs. 13–15. If we observe the degree of wetting at liquid

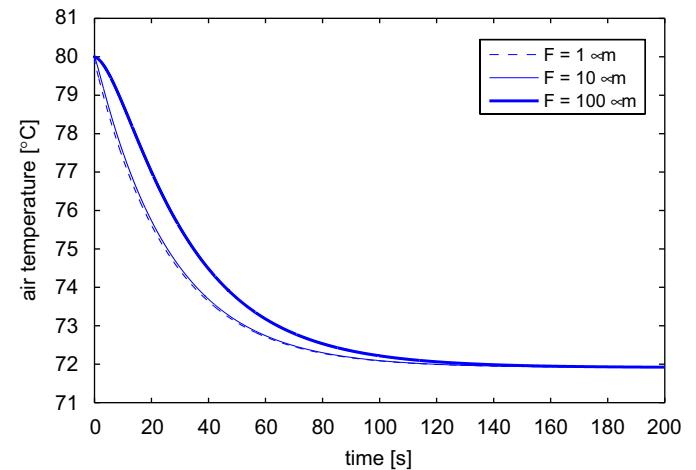
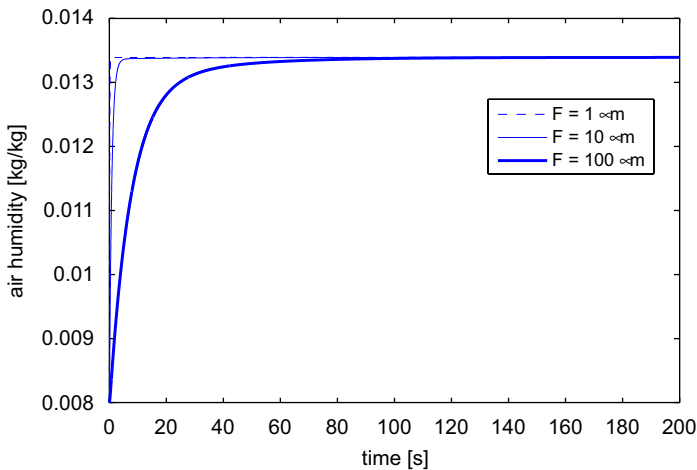


Fig. 7. Simulation of air humidity and air temperature for different liquid film thicknesses at the outlet.

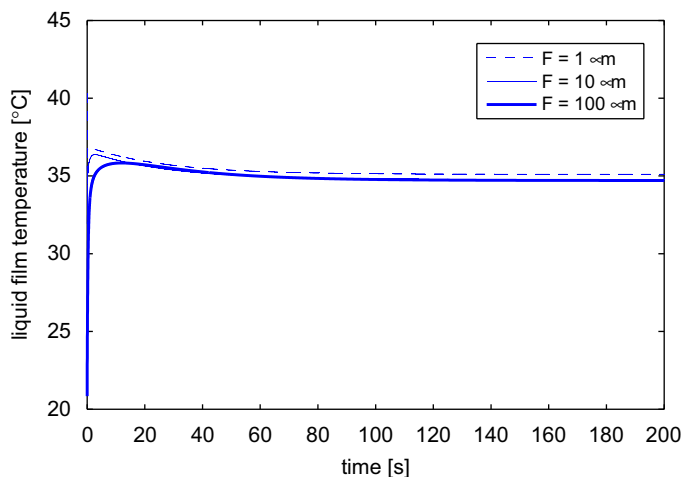
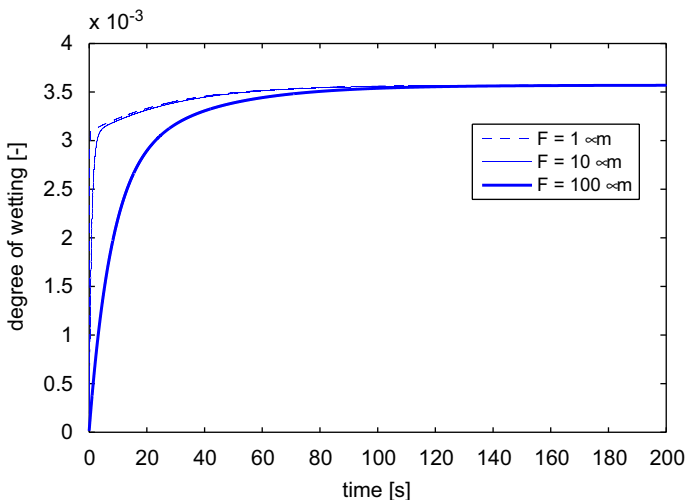


Fig. 8. Simulation of degree of wetting and liquid film temperature for different liquid film thicknesses at the outlet.

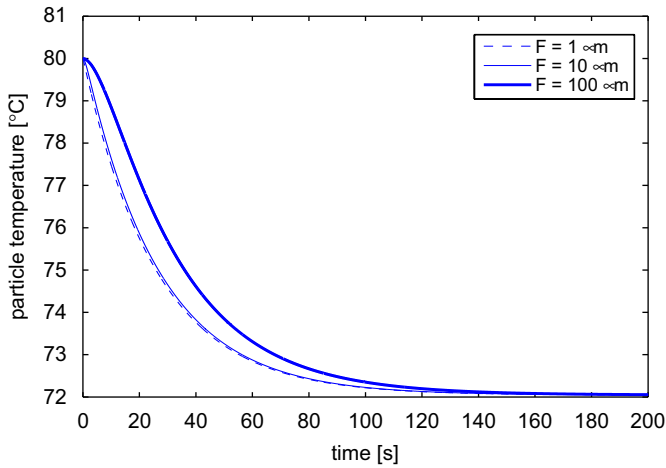


Fig. 9. Simulation of particle temperature for different liquid film thicknesses at the outlet.

film thickness  $F = 1$  and  $100 \mu\text{m}$ , increase in the heat transfer coefficient results in a decrease of the degree of wetting at the outlet values, see in Figs. 11 and 14. In the case of a better heat transfer between the particles and the liquid film, a higher liquid film temperature occurs with a smaller degree of wetting when the evaporation flow is constant independently of the thickness of the liquid film. In other words, if the liquid film temperature increases the saturation humidity of the gas and thus the driving force for the liquid evaporation increases.

The calculated size of the wetted surface depends on the calculation of the liquid film temperature and thus on the size of the heat transfer between particle and liquid film described by the factor  $f$ . The process can be described with the help of the Mollier diagram. An increase in  $f$  leads to a higher liquid film temperature. A slight increase of this temperature is due to the small upward gradient of the saturation line with a significant larger saturation loading of the gas in direct proximity of the

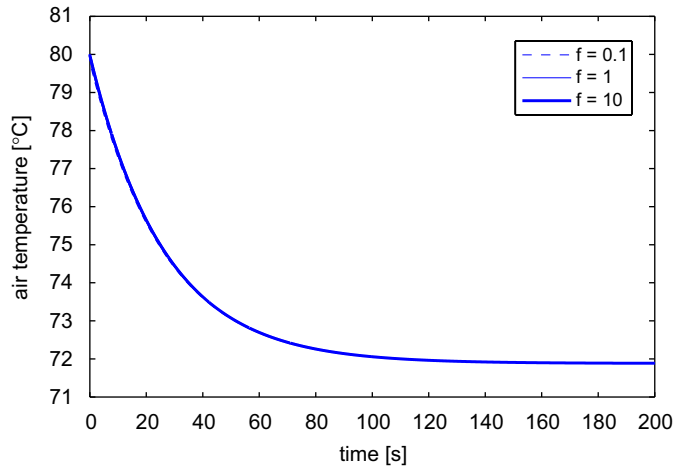
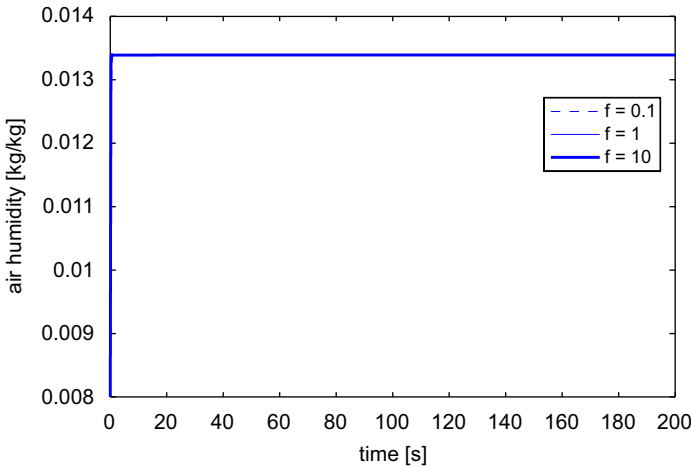


Fig. 10. Simulations of the outlet values of air humidity and air temperature for different heat transfer ratios at liquid film thickness  $F = 1 \mu\text{m}$ .

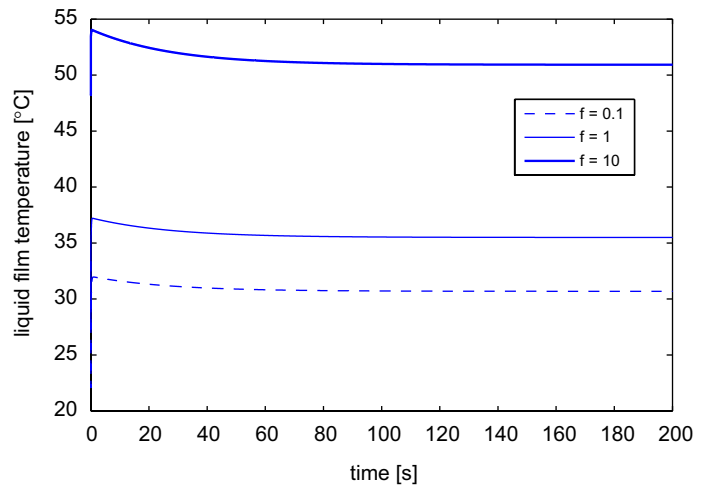
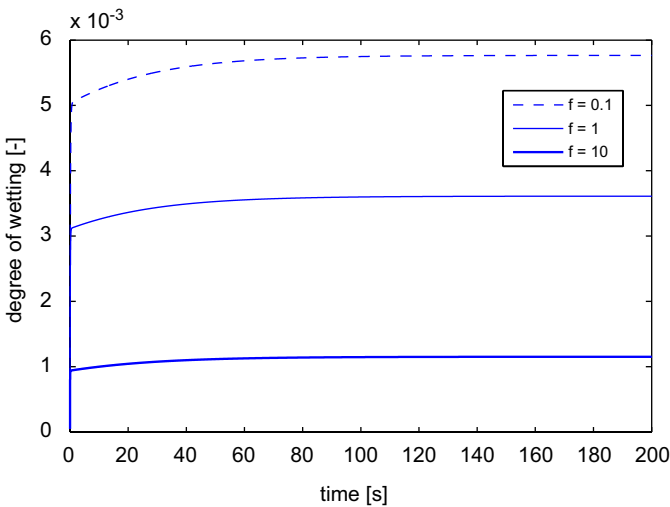


Fig. 11. Simulations of the outlet values of degree of wetting and liquid film temperature for different heat transfer ratios at liquid film thickness  $F = 1 \mu\text{m}$ .

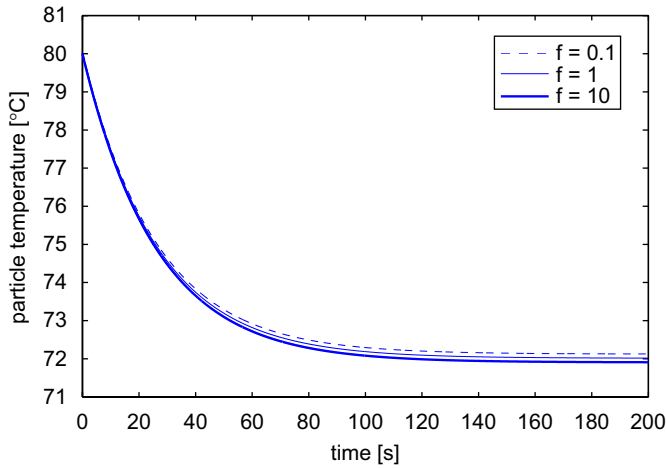


Fig. 12. Simulations of the outlet values of particle temperature for different heat transfer ratios at liquid film thickness  $F = 1 \mu\text{m}$ .

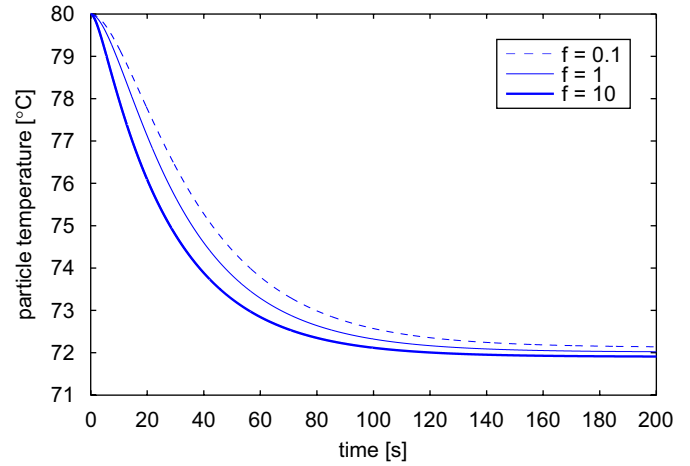


Fig. 15. Simulation of the outlet values of particle temperature for different heat transfer ratios at liquid film thickness  $F = 100 \mu\text{m}$ .

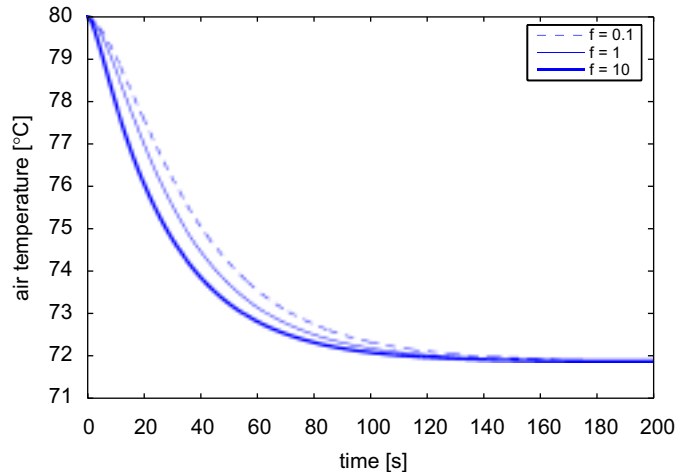
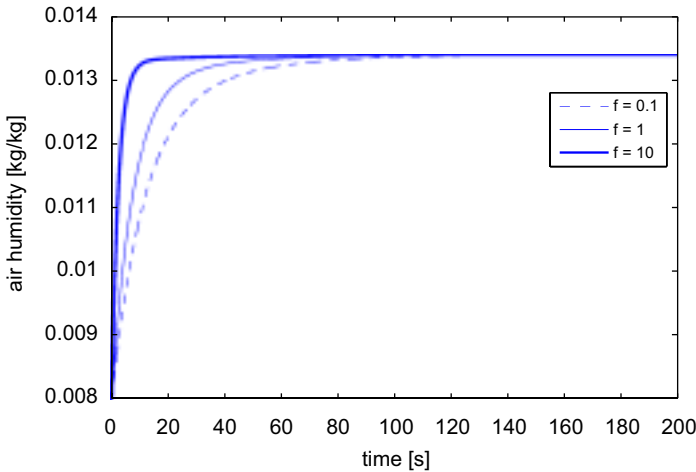


Fig. 13. Simulation of the outlet values of air humidity and air temperature for different heat transfer ratios at liquid film thickness  $F = 100 \mu\text{m}$ .

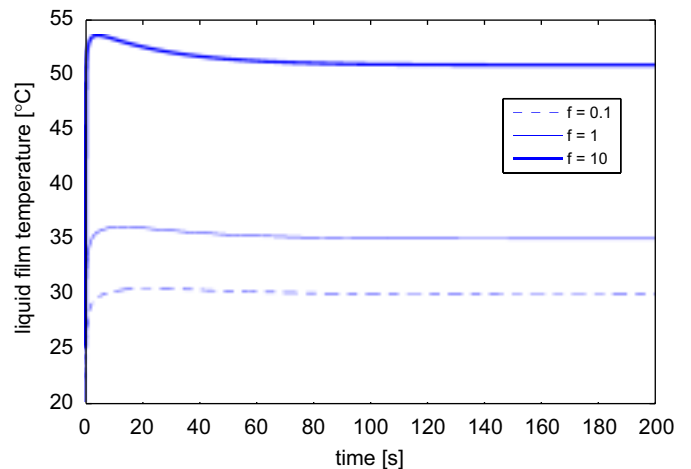
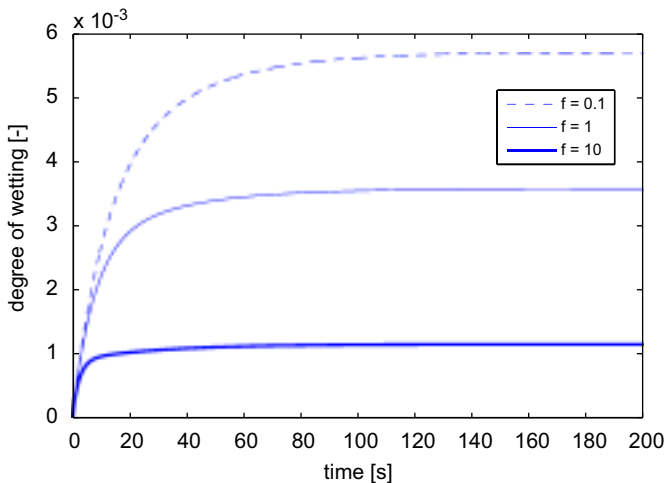


Fig. 14. Simulation of the outlet values of degree of wetting and liquid film temperature for different heat transfer ratios at liquid film thickness  $F = 100 \mu\text{m}$ .

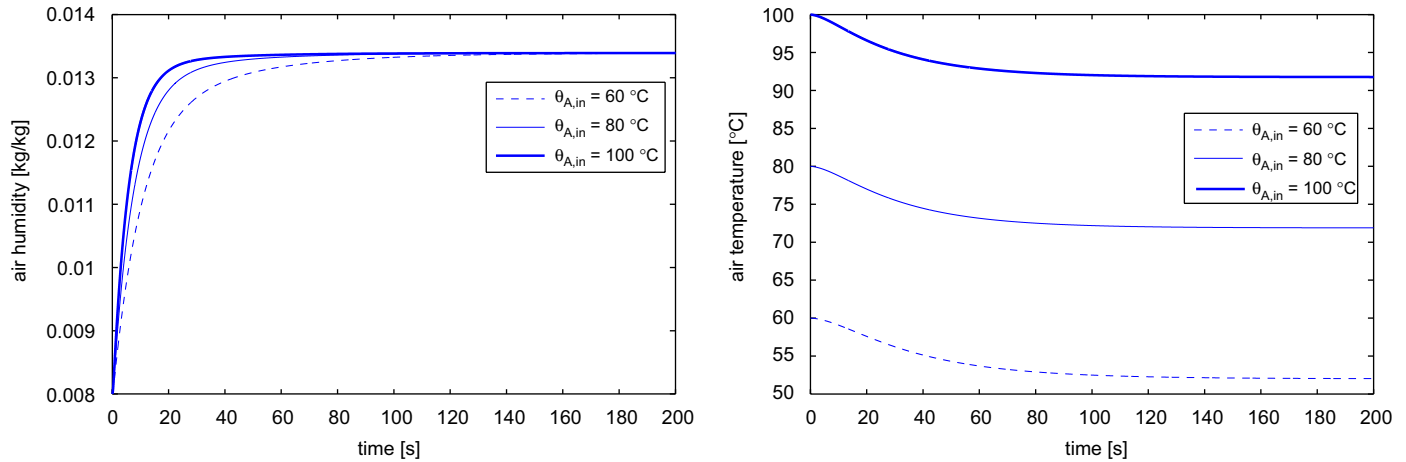


Fig. 16. Simulation of air humidity and air temperature for different inlet air temperatures at the outlet.

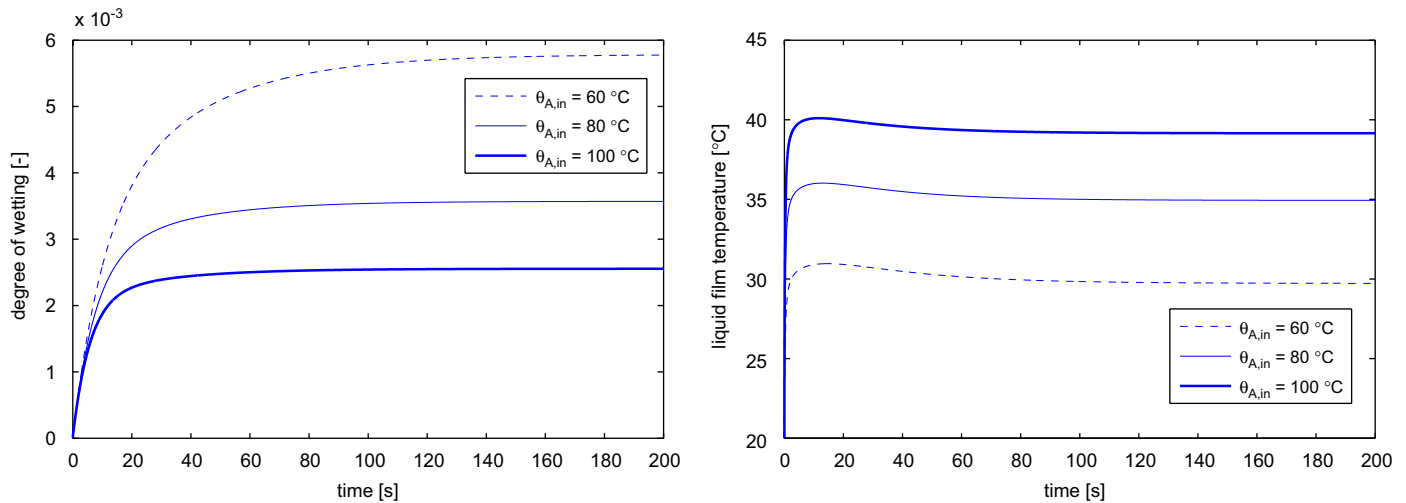


Fig. 17. Simulation of degree of wetting and liquid film thickness for different inlet air temperatures at the outlet.

phase boundary. This increment of the saturation loading entails an increased driving force for the liquid evaporation. As more liquid is evaporated the mass transfer surface will be smaller. Since the effects of the driving force and the mass transfer surface are moving in opposite directions, the evaporated liquid mass flow remains almost constant. Thus, an incorrect balance of the liquid enthalpy and the liquid mass in the bed will have no measurable effect on temperature and humidity. Evaluation of the quality of the calculated mass transfer surface can be made only by evaluating the conversion of a gas component deviating from the water vapor. The kinetics for the description of this conversion should be limited only by the particle surface and the gas mass transfer. Sulfur dioxide absorption in the liquid-sprayed fluidized bed may possibly be estimated by the size of the wetted surface control, see [Ihlow et al. \(2005\)](#). An investigation of the model on the basis of experimental data shows that for a certain bed material, e.g. glass spheres of a certain particle diameter, an  $f$  value exists which describes all

experiments. The experiments with small values for  $f$  are easily reproducible—a fact which can be proven with the help of a high contact resistance.

### 5.3. Influence of the air inlet temperature

For different air inlet temperatures, all balance quantities are depicted in [Figs. 16–18](#). We can observe from the results that a higher air inlet temperature results in a higher air temperature at the outlet. This leads to a more intense heating up of the liquid film. With the increase of the liquid film temperature, the saturation humidity of the air on the boundary surface increases and consequently increases the term  $(Y_{\text{sat}} - Y_A)$ .

### 5.4. Influence of the air mass flow rate

The effect of different air mass flow rates on the time-dependent balance quantities are shown in [Figs. 19–21](#). We can

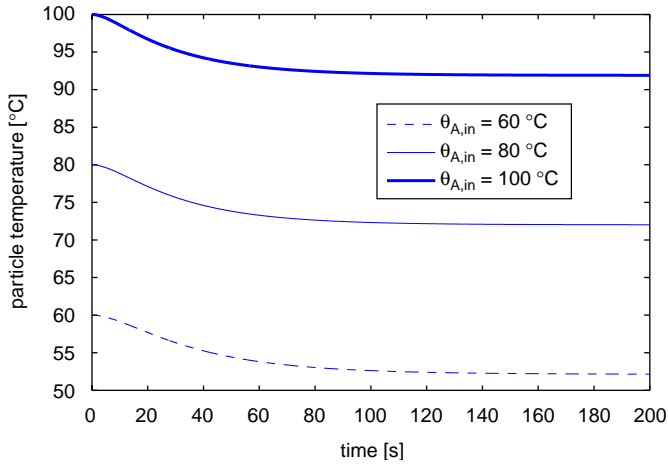


Fig. 18. Simulation of particle temperature for different inlet air temperatures at the outlet.

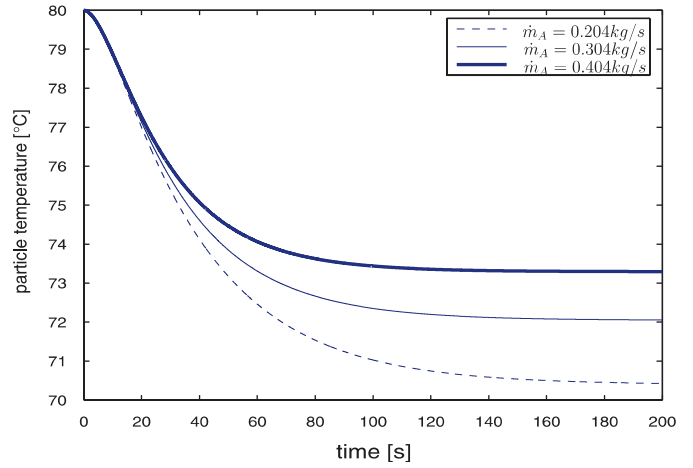


Fig. 21. Simulations of particle temperature for different air mass flow rates at the outlet.

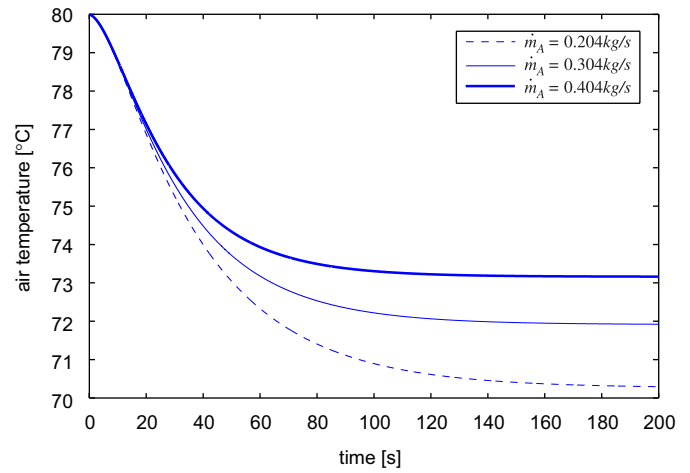
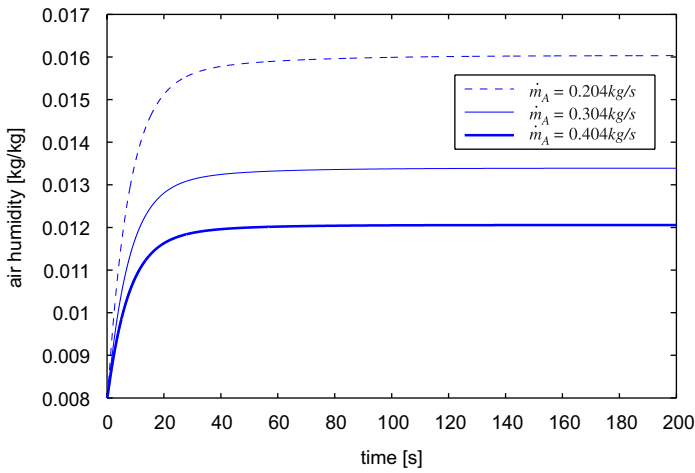


Fig. 19. Simulations of air humidity and air temperature for different air mass flow rates at the outlet.

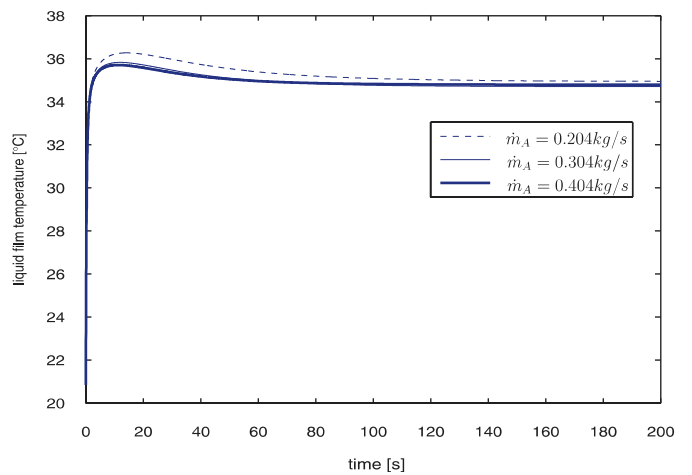
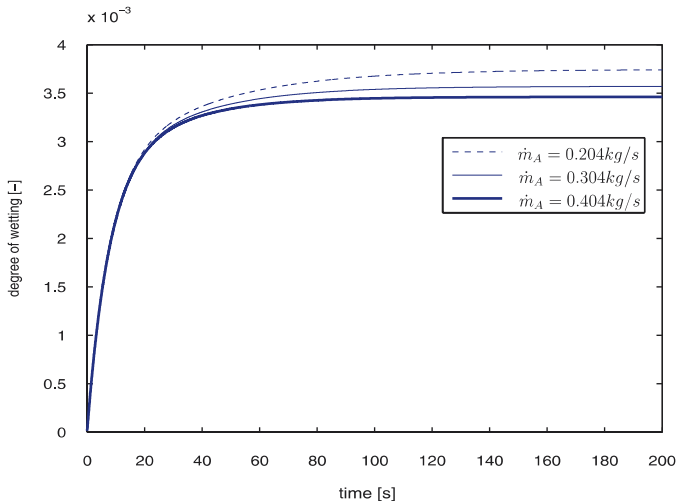


Fig. 20. Simulations of degree of wetting and liquid film temperature for different air mass flow rates at the outlet.

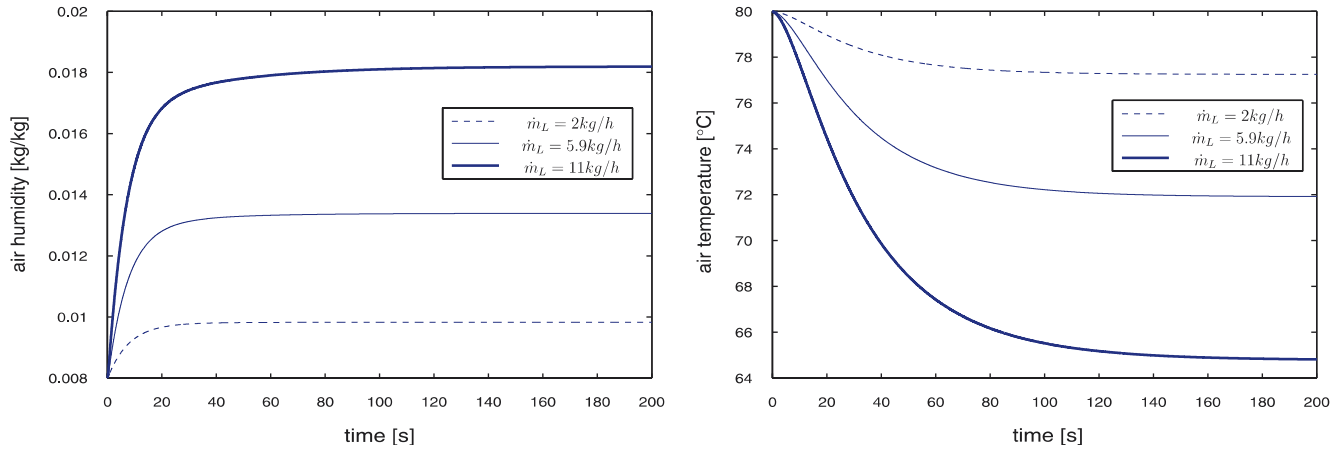


Fig. 22. Simulations of air humidity and air temperature for different liquid mass flow rates at the outlet.

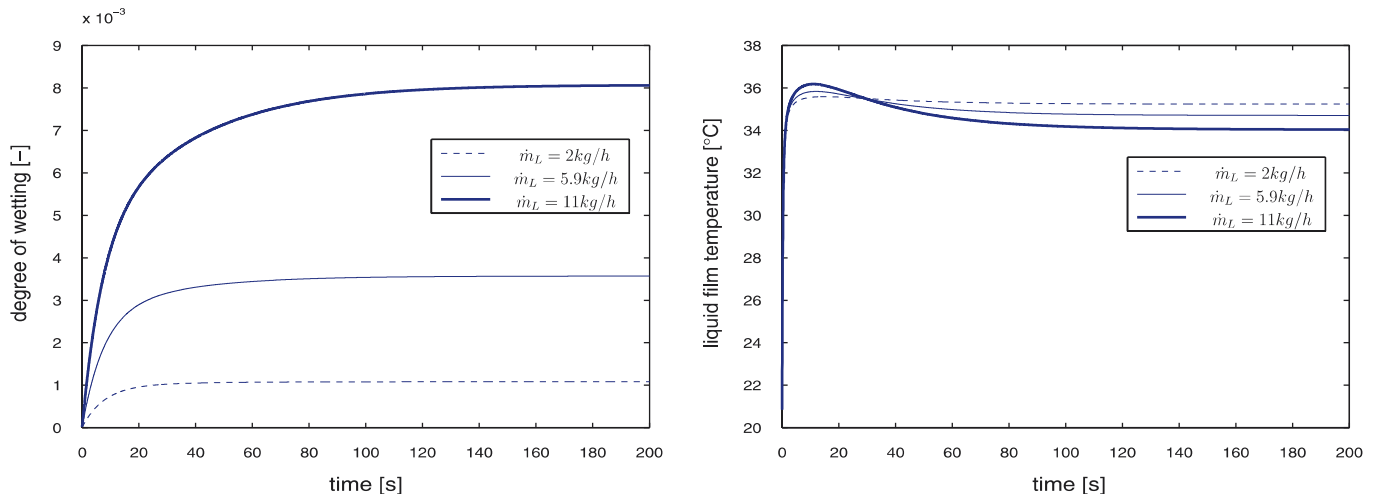


Fig. 23. Simulations of degree of wetting and liquid film temperature for different liquid mass flow rates at the outlet.

observe from Fig. 19 that the air temperature is different for different air mass flow rates at the outlet, according to the total balance equation, which is shown in Eq. (11). In the case of a smaller dry air mass flow, the water balance of the air around the fluidized bed yields a higher outlet air humidity, and thus there is a big difference between the air inlet and outlet temperatures. The steady final values of the liquid film temperature deviate slightly from one another. The saturation humidity  $Y_{\text{sat}}$  occurring as a function of the liquid film temperature is the same in all calculations.

### 5.5. Influence of the liquid mass flow rate

An increase in the liquid injection rate results in a larger degree of wetting. If the effective wetted surface becomes larger, the air temperature at the outlet, the particle temperature as well as the liquid film temperature decrease as a result of the enhanced evaporation flow. This is shown in Figs. 22–24. The evaporation flow increases, which leads to a larger steady

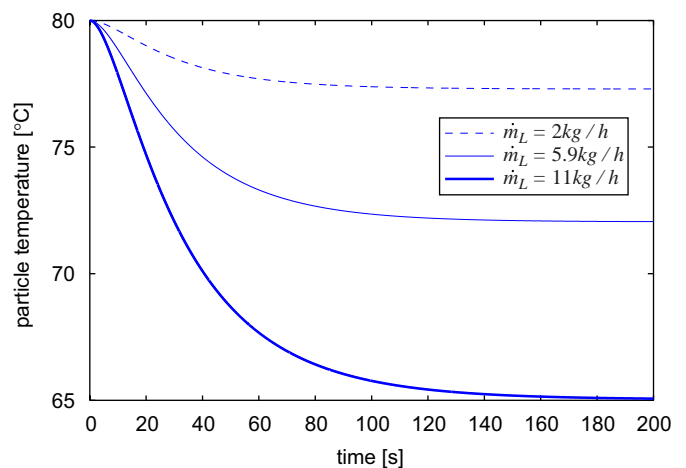


Fig. 24. Simulations of particle temperature for different liquid mass flow rates at the outlet.

final value of air humidity at the outlet of the fluidized bed, see Fig. 22.

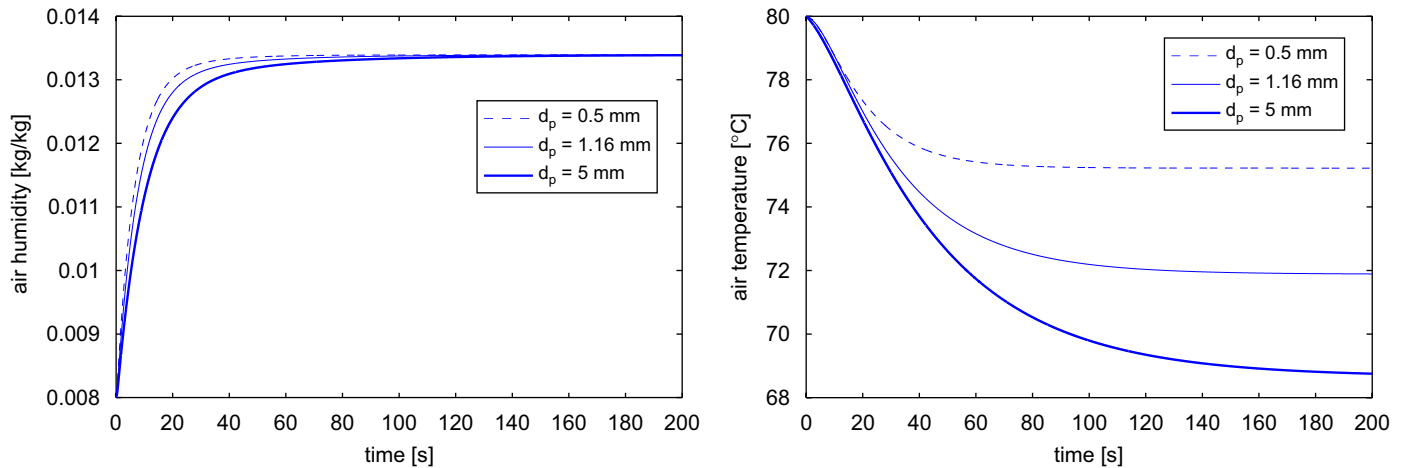


Fig. 25. Simulations of air humidity and air temperature for different particle diameters at the outlet.

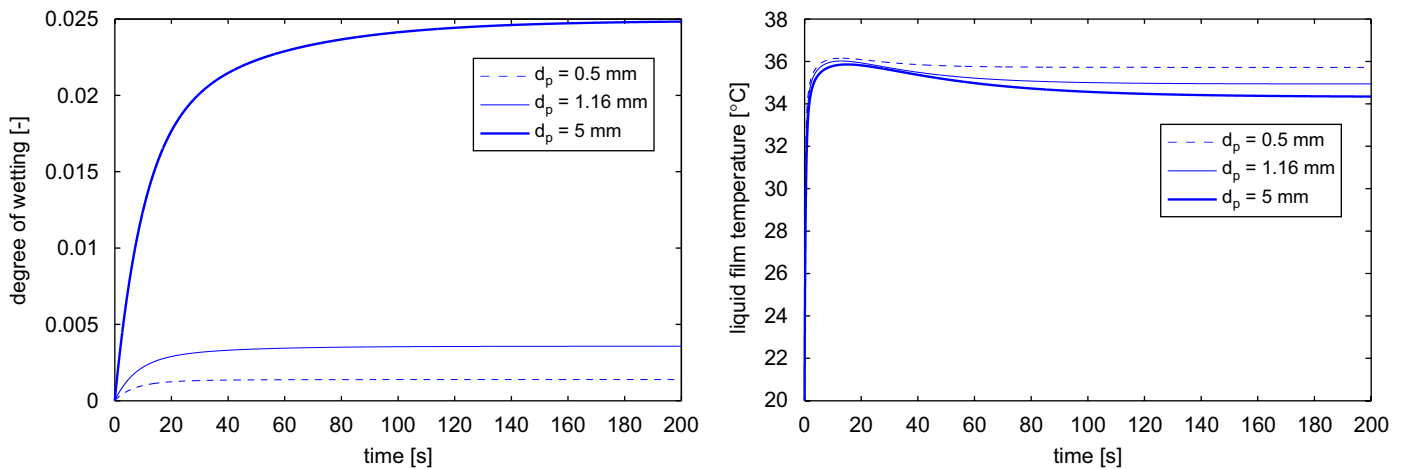


Fig. 26. Simulations of the degree of wetting and liquid film temperature for different particle diameters at the outlet.

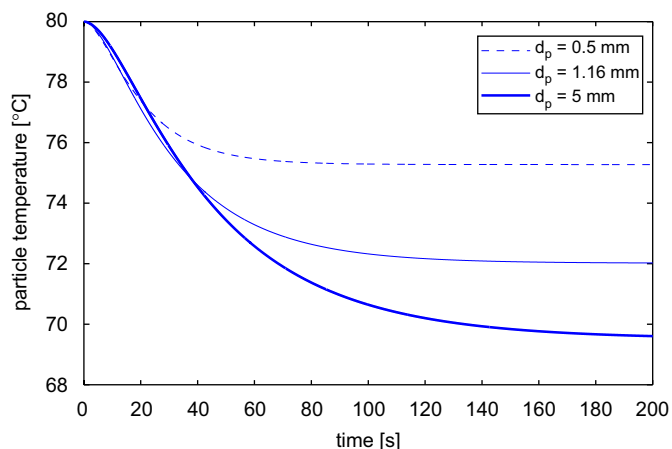


Fig. 27. Simulation of particle temperature for different particle diameters at the outlet.

### 5.6. Influence of the diameter of particles

An increase in the diameter of the bed particles results in a larger  $Re$ -number at constant gas mass flow and bed mass. The larger  $Re$ -number leads to an increased  $Sh$ -number and a decreased mass transfer coefficient gas-particle  $\beta = \frac{D_{AL}(\theta_A)Sh(\theta_A)}{d_p}$ . Reduced  $Re$ -,  $Ar$ - and  $Sh$ -numbers do not provide a large gas mass transfer coefficient, as this will decrease due to diameter growth and thus lead to larger  $Sh$ -numbers. On the other hand a small particle diameter corresponds to an increase of the mass transfer surface, which leads to a higher degree of wetting. The simulated balance quantities at different particle diameters are illustrated in Figs. 25–27. We can observe from the results, that the air humidity reaches the steady final value faster for smaller particles. The final temperatures of air, particles and liquid film are higher.

## 6. Two-dimensional simulation results with non-uniform liquid distribution

In this section we present the time-dependent numerical solution of the air humidity, air temperature, degree of wetting, liquid film temperature and particle temperature, taking into account a liquid spray nozzle injection which was described in Chapter 3. And we give the numerical solution at the particular time  $t = 200$  s. We describe non-ideal particle mixing and thus non-uniform liquid distribution by assuming axial and radial particle dispersion coefficients, see Chapter 2.

We considered computational domain  $\Omega = [0, 0] \times [0.4, 0.2]$ , i.e., the diameter of the apparatus is 0.4 m and the height of the fluidized bed is 0.2 m, as shown in Fig. 30. We assume that the spraying has occurred at the top surface of the apparatus and the position of the nozzle is fixed at (0.2, 0.2) and with a spraying angle of  $60^\circ$ . For simulations we used the initial parameters as listed in Table 1, whereby a constant wall temperature is assumed. For the simulations the deposition efficiency is kept constant with  $\phi_{\text{dep}} = 20\%$ . According to Eq. (18), the representation of the mass flow of the liquid in Fig. 30 shows a complete deposition of the liquid droplets onto the particles after some centimeters near the nozzle region. This means that the evaporation also takes place primarily in the nozzle region. We observed from the simulation results that the air humidity increases almost linearly in the axial direction with the distance from the distributor plate. When spraying of the liquid starts, the air humidity increases suddenly, later it increases slowly until it reaches the stationary solution. After an initial time we can see high air humidity near the nozzle. As time goes on it distributes uniformly at the top surface, see left-hand side of Fig. 28. Air temperature decreases from the distributor plate to the top. After reaching the stationary solution, it coincides with outlet air temperature determined from the total balance, see right-hand side of Fig. 28. The particle temperature decreases slower than the air temperature because of the particle heat capacity. During stationary operation it lies somewhat under the air temperature. The particle temperature is practically locus dependent due to the high air-particle and air-liquid film heat transfers, see left-hand side of Fig. 30. The wetting efficiency

is high near the nozzle and it decreases from the top to bottom. At initial time  $t = 0$  the average of degree of wetting is  $10^{-8}$ . When the simulation starts it increases sharply to 0.30% near the nozzle and thereafter increases steadily towards the final value 0.35%. This is due to the fact that the temperature of the liquid is  $20^\circ\text{C}$  and so the liquid film temperature sinks where energy is absorbed from the particles and increases where the energy is emitted, see left-hand side of Figs. 29 and 30. Here we did not show the patterns of the parameters locally in two-dimensional computations because their behavior is similar to the one-dimensional pattern. Here, we cannot show the time-dependent behavior of all the parameters, we show only the behavior of air humidity at different time levels, see Figs. 31, 32.

### 6.1. Influence of the position of liquid injection

To predict the influence of the local position of the liquid injection, we carried out simulations with two nozzles and four nozzles from top to bottom.

The liquid spraying was evenly distributed through two nozzles, with  $\dot{m}_L = 6$  kg/h in both cases and other parameters are listed in Table 1. Two nozzles were arranged, each with a spraying angle  $60^\circ$  and the nozzle positions are:

- nozzle 1 is fixed at  $(x, y) = (0.15, 0.2)$ , spraying direction from top to bottom,
- nozzle 2 is fixed at  $(x, y) = (0.25, 0.2)$ , spraying direction from top to bottom.

Figs. 33–35 represent the simulation results of the balance variable distributions  $Y_A$ ,  $\theta_A$ ,  $\phi$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_P$  and  $Y_{\text{sat}}$  at time  $t = 200$  s. The mass flow of the liquid distribution per volume element is defined in Eq. (18). Due to the higher total liquid injection rate in comparison to the previous case with only one nozzle, the air humidity in the fluidized bed as well as the saturation humidity is higher and all temperatures are lower. We can observe from the Eq. (6) that when the liquid spraying is started from the nozzles, the degree of wetting is increased suddenly. We can observe from the surface plots that in case of the

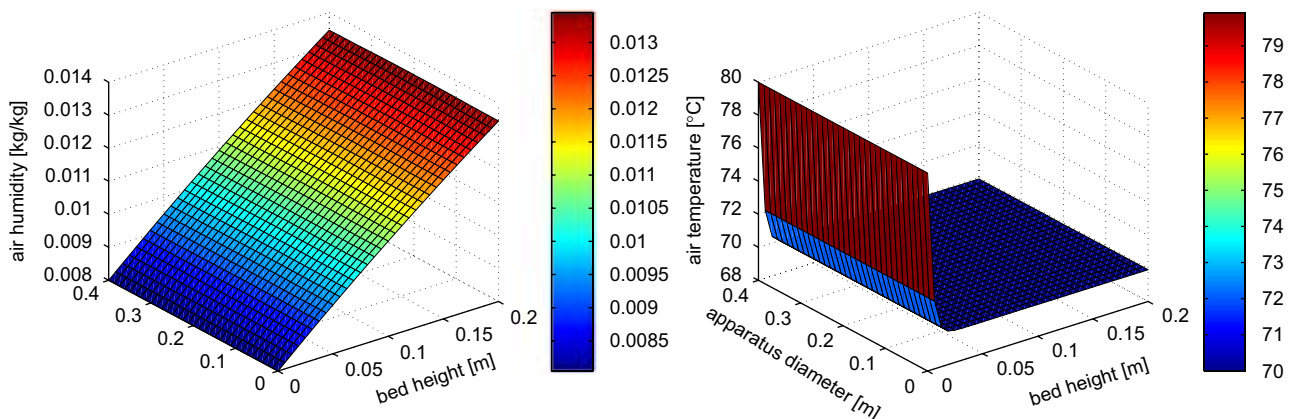


Fig. 28. Simulation of air humidity and air temperature at time  $t = 200$  s.



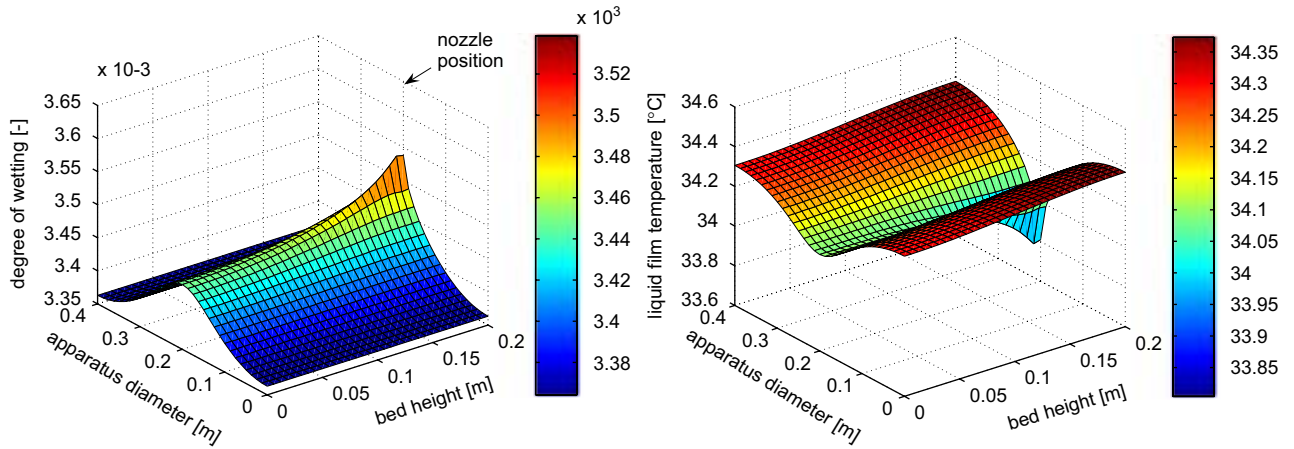


Fig. 29. Simulation of degree of wetting and liquid film temperature at time  $t = 200$  s.

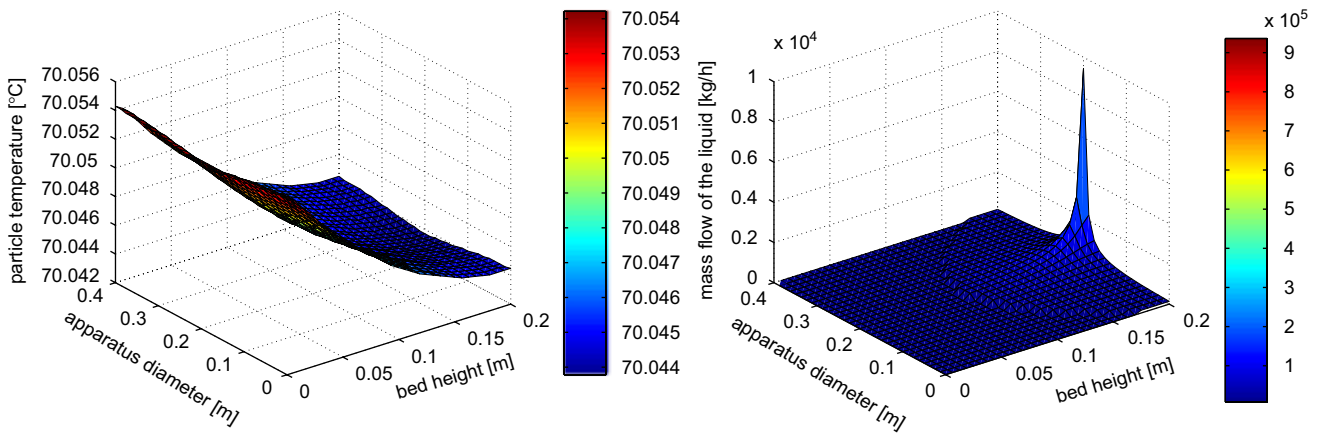


Fig. 30. Simulation of particle temperature at time  $t = 200$  s and mass flow of the liquid from spray nozzle with spraying rate  $\dot{m}_L = 6$  kg/h.

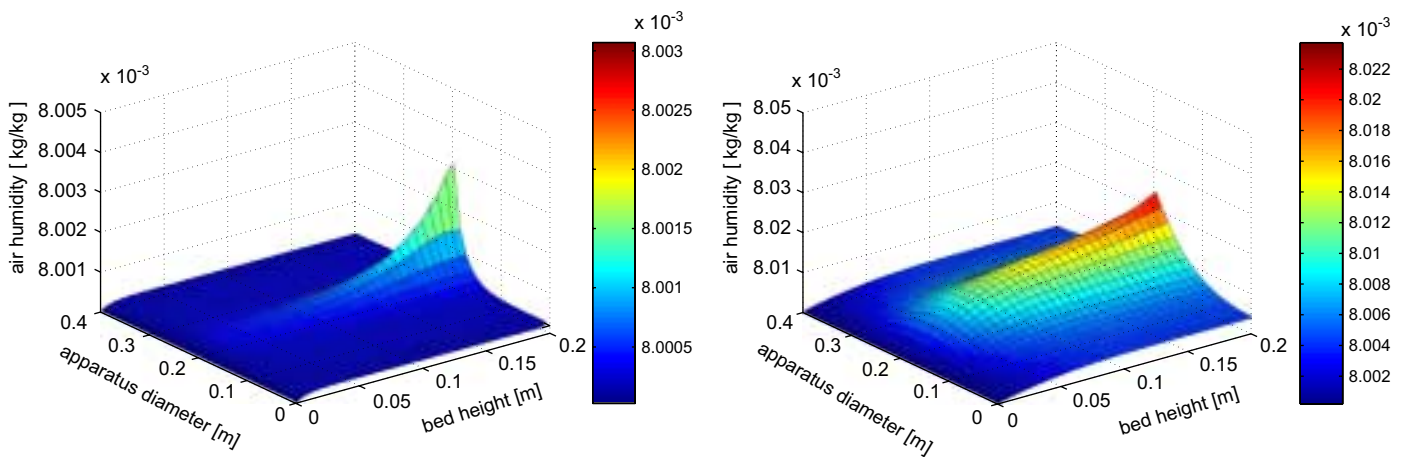


Fig. 31. Simulation of air humidity at time  $t = 0.01$  and  $0.1$  s.

degree of wetting, more liquid is deposited near the nozzles and the distribution decreases with further distance from the nozzles. When the degree of wetting increases, the evaporation

flow term,  $\beta \rho_A A_P \phi (Y_{\text{sat}} - Y_A)$  increases, so from Eq. (3), the air humidity distribution increases near the nozzle. Air temperature and particle temperature decrease near the nozzle. Again, we

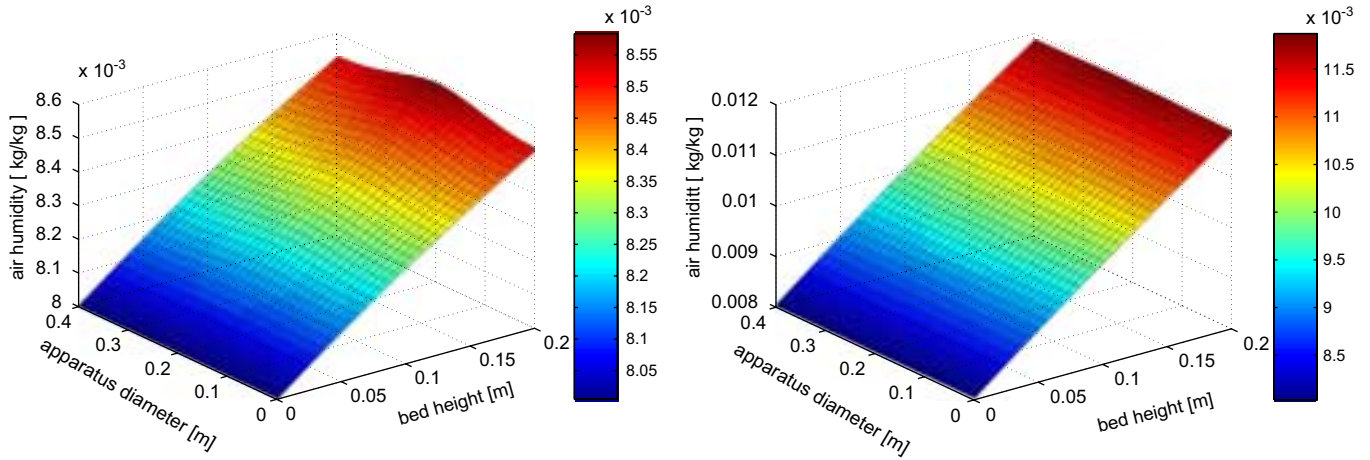


Fig. 32. Simulation of air humidity at time  $t = 1$  and  $10$  s.

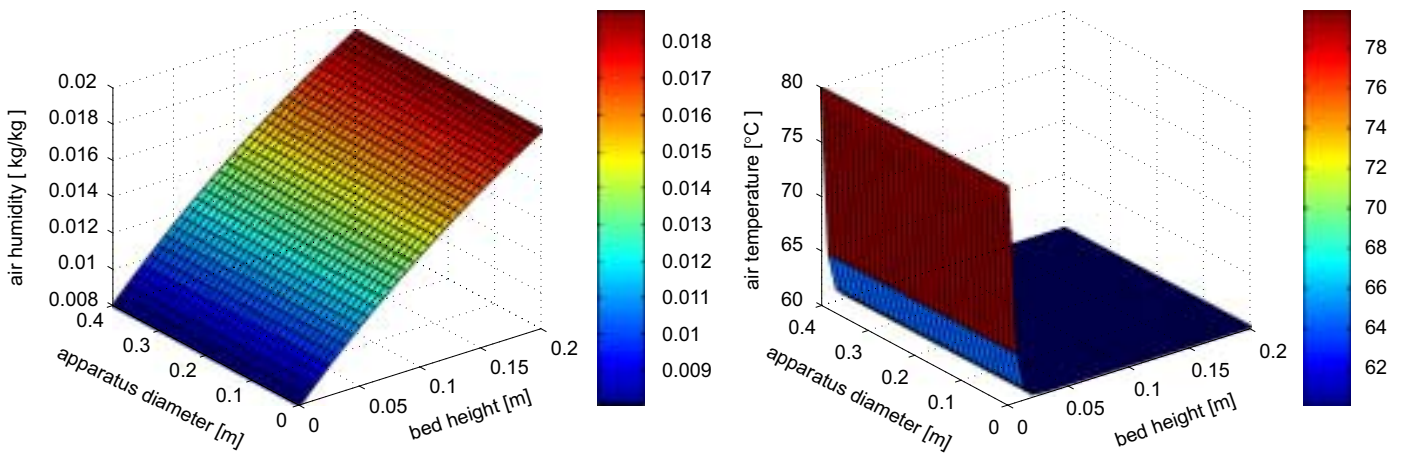


Fig. 33. Simulation of air humidity and air temperature at time  $t = 200$  s with two sprayed nozzles.

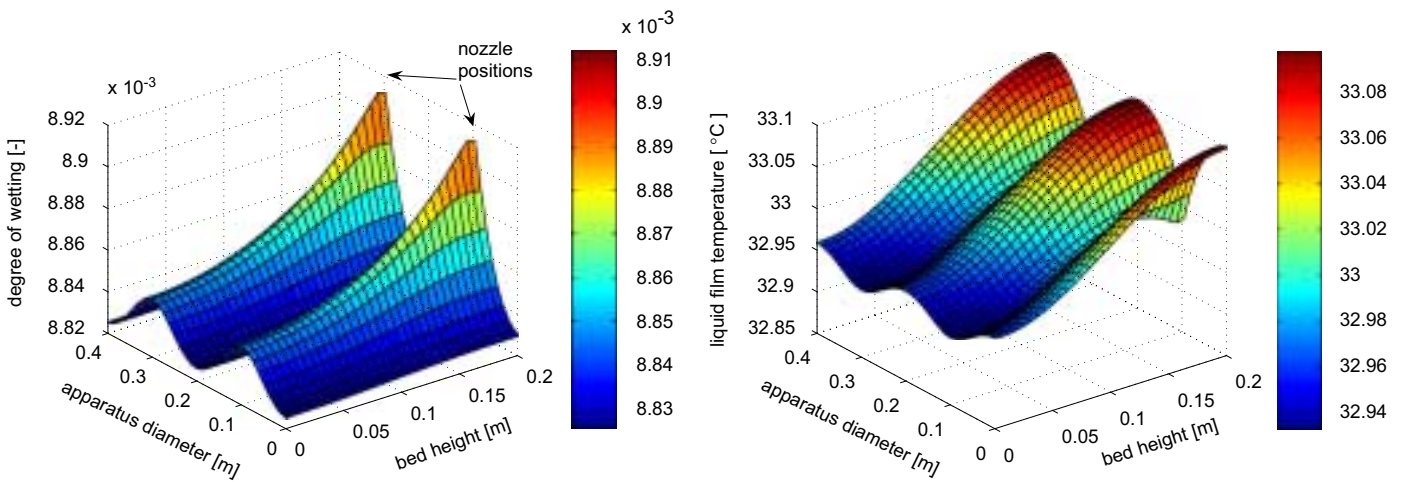


Fig. 34. Simulation of degree of wetting and liquid film temperature at time  $t = 200$  s with two sprayed nozzles.

can see a constant air temperature in axial direction in the fluidized bed and the air temperature decreases strongly with the distance from the gas distributor plate.

Next, the liquid spraying was evenly distributed through four nozzles, with  $\dot{m}_L = 6$  kg/h in all cases and other parameters as listed in Table 1. Four nozzles were arranged, each with a

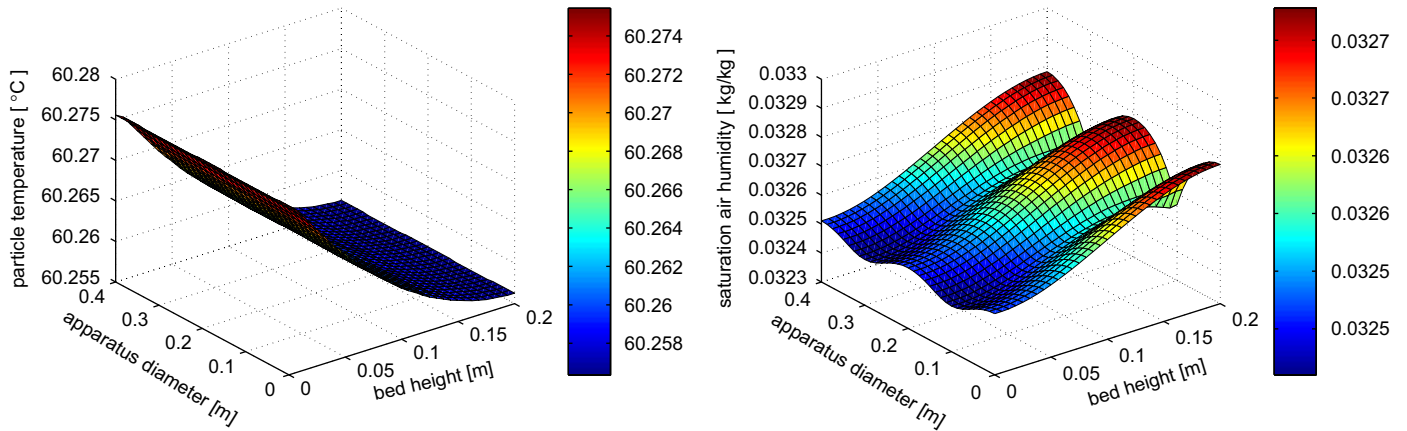


Fig. 35. Simulation of particle temperature and saturation air humidity at time  $t = 200$  s with two sprayed nozzles.

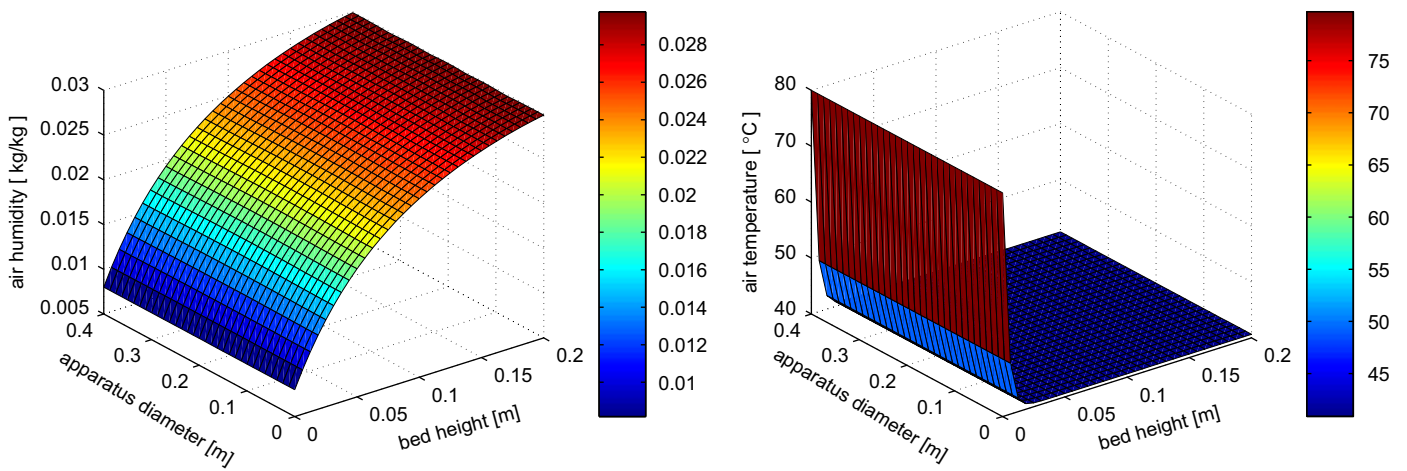


Fig. 36. Simulation of air humidity and air temperature at air temperature at time  $t = 200$  s with four sprayed nozzles.

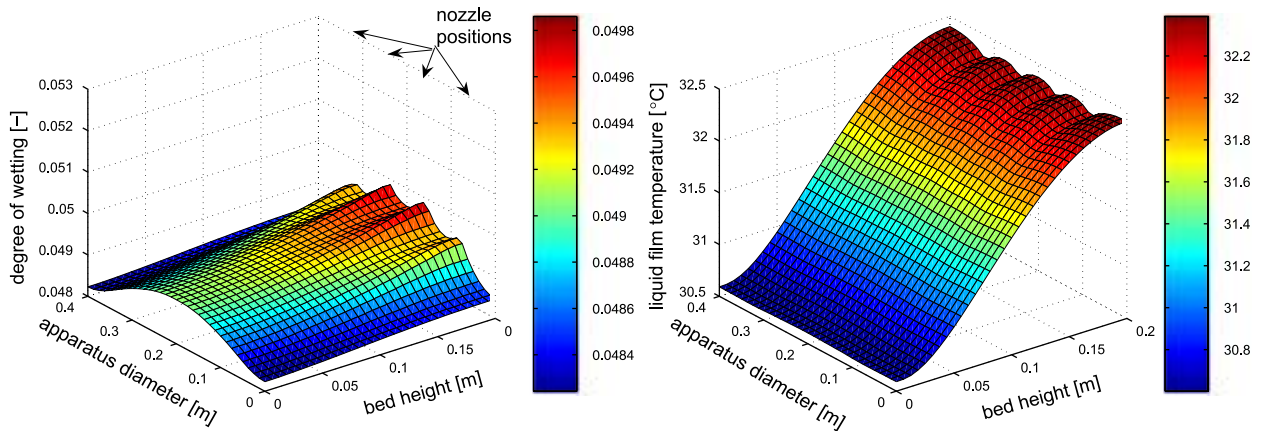


Fig. 37. Simulation of degree of wetting and liquid film temperature at time  $t = 200$  s with four sprayed nozzles.

spraying angle of  $60^\circ$ . The nozzle positions are:

- nozzle 1 is fixed at  $(x, y) = (0.08, 0.2)$ , spraying direction from top to bottom,
- nozzle 2 is fixed at  $(x, y) = (0.16, 0.2)$ , spraying direction from top to bottom,

- nozzle 3 is fixed at  $(x, y) = (0.24, 0.2)$ , spraying direction from top to bottom,
- nozzle 4 is fixed at  $(x, y) = (0.32, 0.2)$ , spraying direction from top to bottom.

Figs. 36–38 represent the simulation results of the balance variable distributions  $Y_A$ ,  $\theta_A$ ,  $\phi$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_P$  and  $Y_{\text{sat}}$  at time  $t = 400$  s.



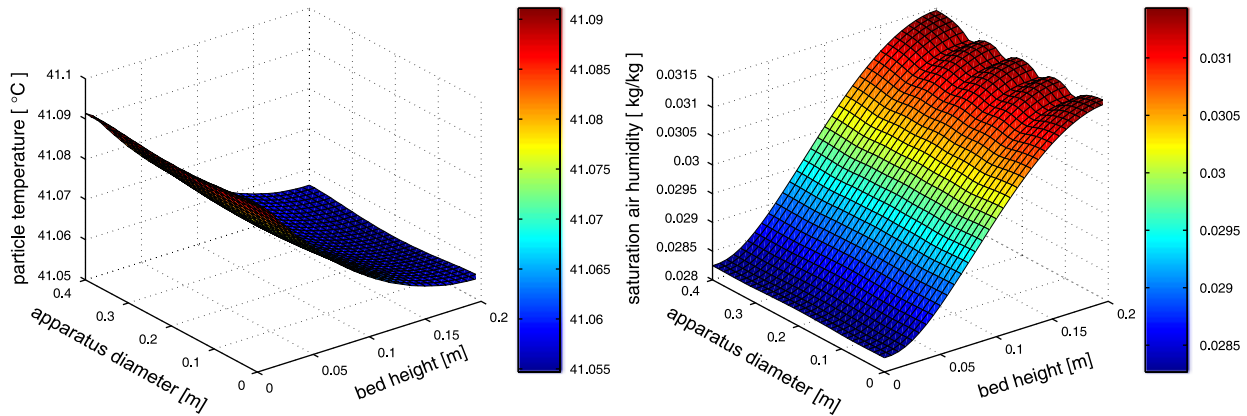


Fig. 38. Simulation of particle temperature and saturation of air humidity at time  $t = 200$  s with four sprayed nozzles.

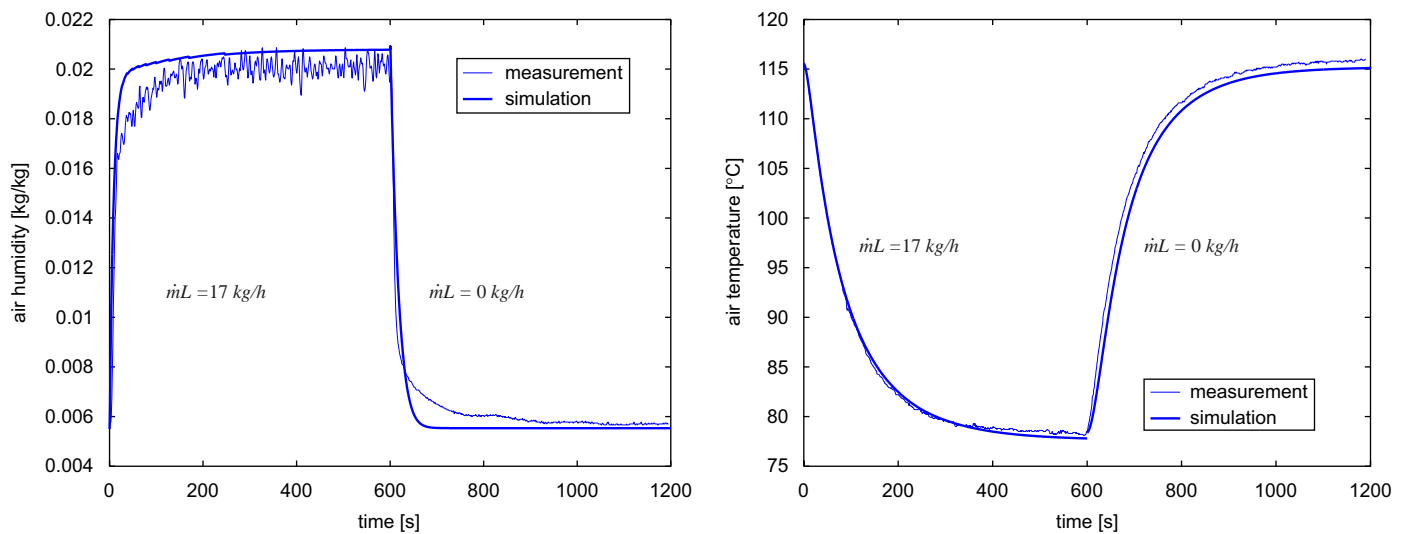


Fig. 39. Measured dynamic response of the air humidity and the air temperature at the outlet to step changes of the mass flow rate of the water injection onto a fluidized bed of glass spheres and comparison with the one-dimensional model assuming uniform liquid distribution ( $d_{app} = 0.4$  m,  $\dot{m}_A = 0.31$  kg/s,  $\theta_{A,in} = 116$  °C,  $m_P = 28.9$  kg,  $d_{P,0} = 1.16$  mm,  $\rho_P = 2471$  kg/m<sup>3</sup>,  $F = 100$   $\mu$ m,  $f = 1$ ).

We can observe that the increased injection rate results in higher humidities close to the nozzles and the air humidity distribution versus the bed height is more digressive than linear. The particle temperature distribution reaches almost the point of saturation, characterized by low differences between liquid film temperature, which are related to the point of saturation, and the particle temperature. The increase of the degree of wetting is more intensive compared to the injection with two nozzles, which may lead in practice to agglomeration effects.

## 7. Experimental results

In the following, the one-dimensional model assuming uniform liquid distribution is validated with experimental results. Concerning the dynamic operation, start-up as well step-response experiments have been conducted in a cylindrical fluidized bed plant with a diameter of 400 mm. Experiments were carried out with glass spheres as solid particles and water

as injection fluid. Simultaneously, the transient air humidity at the outlet of the fluidized bed was measured 150 mm above the fluidized bed by infrared spectroscopy whereby the unsteady air outlet temperature was recorded by using a NiCr–Ni-thermocouple (No. 0600.0493) from the company TESTO.

With reference to Heinrich (2001), we exemplify a typical start-up behavior and concentrate on the transients initiated by a stepwise change of the injection rate.

Directly after starting the water injection, the outlet air temperature decreases during the entire spraying time of 600 s, see Fig. 39. Simultaneously, the air outlet humidity increases and remains constant after 600 s. At this point the total liquid hold-up remains nearly constant. The amount of the injected and dried liquid is the same. Therefore, the steady-state at the outlet of the granulator is reached. The spraying ends at  $t = 600$  s. The last stage, the shot-down period after stopping the water injection, indicates the drying of the wetted particles and the entirely evaporation of the liquid film. Again, a decrease of gas

outlet humidity and an increase of gas outlet temperature can be observed.

Duration and course of the transients are properly predicted by the model.

## 8. Conclusions

Starting point of the presented work has been recent investigations that have successfully treated the problem of temperature and concentration distributions in liquid sprayed fluidized beds, based on a continuum model with mass and energy balances of particles, air and liquid film, see Heinrich and Mörl (1999), Heinrich et al. (2003).

In the present paper the mathematical solution of the continuum model was approximated by using a finite element method in order to improve the numerical efficiency. By assuming uniform liquid distribution as liquid film onto the particles and neglect of particle dispersion, we simulated time-dependent one-dimensional progressions of temperatures, of degree of wetting, and of air humidity by variation of process parameters. A validation of this sub-model was successfully carried out by dynamic spray-on/spray-off experiments.

In extension, time-dependent two-dimensional distributions of air humidity, air temperature, particle wetting, liquid film temperature and particle temperature were simulated, which show the influence of the nozzle and the almost isothermal behavior with the good mixing conditions of the fluidized beds.

## Notation

$A$	surface area, $m^2$
$A^*$	volume based surface, $m^2/m^3$
$c_p$	specific heat capacity at constant pressure, $J/(kg\ K)$
$d$	diameter, $m$
$D$	dispersion matrix, $m^2/s$
$f$	heat transfer ratio, dimensionless
$F$	liquid film thickness, $m$
$h$	enthalpy, $J$
$\Delta h_V$	specific heat of evaporation of the water, $J/kg$
$\Delta h_{V,0}$	specific heat of evaporation of the water at $0^\circ C$ , $J/kg$
$H$	bed height, $m$
$m$	mass, $kg$
$\dot{m}$	mass flow, $kg/s$
$\tilde{M}$	molar mass, $kg/mol$
$p$	pressure, $Pa$
$q$	area based heat, $J/m^2$
$\dot{q}$	area based heat flow, $J/(m^2\ s)$
$r$	radius, $m$
$R$	distance, $m$
$\tilde{R}$	universal gas constant, $J/(mol\ K)$
$s$	length, $m$
$t$	time, $s$
$T$	temperature, $K$
$V$	volume, $m^3$

$w$	velocity, $m/s$
$Y$	humidity, $kg/kg$

## Greek letters

$\alpha$	heat transfer coefficient, $W/(m^2\ K)$
$\beta$	mass transfer coefficient, $m/s$
$\varepsilon$	porosity of the fluidized bed, $m^3/m^3$
$\varepsilon^*$	solid particle volume fraction, $m^3/m^3$
$\theta$	temperature, $^\circ C$
$\kappa$	concentration, $kg/m^3$
$\tilde{\kappa}$	concentration flow, $kg/(m^3\ s)$
$\lambda$	thermal conductivity, $W/(m\ K)$
$\nu$	kinematic viscosity, $m^2/s$
$\rho$	density, $kg/m^3$
$\tau$	final time, $s$
$\phi$	wetting efficiency, dimensionless

## Subscripts

$A$	air
App	apparatus
dep	deposition
dr	drop
fb	fluidized bed
in	inflow
L	liquid
nozz	nozzle
$P$	particle
sat	saturation
$V$	vapor
$W$	wall
0	state at time $t = 0$
$\infty$	saturation value

## Acknowledgments

This work was supported by the Graduiertenkolleg-828, "Micro-Macro-Interactions in Structured Media and Particles Systems", Otto-von-Guericke-University Magdeburg. The authors gratefully acknowledge for funding through this Ph.D. program.

## References

- Adams, 2001. Sobolev Spaces. Cambridge University Press, Cambridge.
- Bastian, P., Birken, K., Lang, S., Johannsen, K., Neuß, N., Rentz-Reichert, H., Wieners, C., 1997. UG: a flexible software toolbox for solving partial differential equations. Computing and Visualization in Science 1, 27–40.
- Becher, R., 1997. Untersuchung der Agglomeration von Partikeln bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation. Ph.D. Thesis, TU Karlsruhe, VDI-Fortschrittsbericht Reihe 3, No. 500, VDI-Verlag.
- Becher, R., Schlünder, E., 1997. Fluidized bed granulation: gas flow, particle motion, and moisture distribution. Chemical Engineering and Processing 36, 261–269.
- Braess, D., 2001. Finite Elements: Theory, Fast Solvers, and Applications in Solid Mechanics. Cambridge University Press, Cambridge.
- Bruhns, S., Werther, J., 2005. An investigation of the mechanism of liquid injection into fluidized beds. A.I.Ch.E. Journal 51 (3), 766–775.
- Gnielinski, V., 1980. Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten. Chem.-Ing.-Tech. 52, 228–236.

- Hackbusch, W., 1985. Multi-Grid Methods and Applications. Springer, Berlin.
- Hairer, E., Nørsett, S., Wanner, G., 1987. Solving ordinary differential equations I. Nonstiff problems. Springer Series in Computational Mathematics.
- Heinrich, S., 2001. Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation. Ph.D. Thesis, Otto-von-Guericke-University Magdeburg, VDI-Fortschrittbericht Reihe 3, No. 675, VDI-Verlag.
- Heinrich, S., Mörl, L., 1999. Fluidized bed spray granulation—a new model for the description of particle wetting and of temperature and concentration distribution. *Chemical Engineering and Processing* 38, 635–663.
- Heinrich, S., Blumschein, J., Henneberg, M., Ihlow, M., Peglow, M., Mörl, L., 2003. Study of multi-dimensional temperature and concentration distributions in liquid sprayed fluidized beds. *Chemical Engineering Science* 55, 5135–5160.
- Hong, R., Hongzhong, L., Maoyu, C., Jiyu, Z., 1996. Numerical simulation and verification of a gas-solid jet fluidized bed. *Powder Technology* 87, 73–81.
- Ihlow, M., Drechsler, J., Henneberg, M., Peglow, M., Heinrich, S., Mörl, L., 2005. Reaction assisted granulation in fluidized beds. In: Sundmacher, K., Seidel-Morgenstern, A., Kienle, A. (Eds.), *Integrated Chemical Processes—Synthesis, Operation, Analysis, and Control*. Wiley, New York, pp. 453–534 (Chapter 16).
- Johnson, C., 1994. *Numerical Approximation of Partial Differential Equations*. Cambridge Press, Cambridge.
- Link, J., Cuypers, L., Deen, N., Kuipers, J., 2005. Flow regimes in a spout-fluid bed: a combined experimental and simulation study. *Chemical Engineering and Processing* 60, 57–72.
- Löffler, F., 1988. *Staubabscheiden*. Thieme, Stuttgart.
- Massimilla, L., Filla, M., 1984. Analysis of the variables controlling gas jet penetration in fluidized beds. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 23 (1), 131–132.
- Massimilla, L., Filla, M., Vacarro, S., 1983a. Gas jets in fluidized beds and spouts, comparison of experimental behaviour and models. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 61, 370–376.
- Massimilla, L., Filla, M., Vacarro, S., 1983b. Gas jets in fluidized beds: the influence of particle size, shape and density on gas and solids entrainment. *International Journal of Multiphase Flow* 9, 259–267.
- Merry, J., 1975. Fluid and particle entrainment into vertical jets in fluidized beds. *A.I.Ch.E. Journal* 21 (3), 507–510.
- Merry, J., 1976. Penetration of vertical jets into fluidized beds. *A.I.Ch.E. Journal* 22 (2), 315–323.
- Patil, D., van Sint Annaland, M., Kuipers, J., 2005. Critical comparison of hydrodynamic models for gas-fluidized beds—part i: bubbling gas–solid fluidized beds operated with a jet. *Chemical Engineering and Processing* 60, 57–72.
- Quarteroni, A., Valli, A., 1994. *Numerical approximation of partial differential equations*. Springer Series in Computational Mathematics.
- Shaidurov, V., 1995. *Multigrid Methods for Finite Elements*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, MA.
- van der Vorst, H., 1994. Bi-CGSTAB: a fast and smoothly converging variant of bi-cg for the solution of nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal of Scientific and Statistical Computing* 13, 631–644.
- Wintermantel, K., 1999. Process and product engineering—achievements, present and future challenges. *Chemical Engineering and Processing*, 1601–1620.
- Yang, W., Kearns, D., 1979. Estimating the jet penetration depth of multiple vertical grid jets. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 18 (4), 317–320.
- Yang, W., Kearns, D., 1981. Momentum dissipation and gas entrainment into a gas jet in a fluidized bed. *A.I.Ch.E. Journal* 77 (205), 28–36.

# Bruchprozesse bei der Druckbeanspruchung von Granulaten

SERGIY ANTONYUK, JÜRGEN TOMAS\*, STEFAN HEINRICH  
UND LOTHAR MÖRL

## 1 Problemstellung

Granulate, unter denen Mehrkörper- und Mehrphasensysteme verbundener primärer Partikeln zu verstehen sind, haben große Vorteile gegenüber Pulvern, z. B. höhere Schüttdichte, besseres Fließ- und Dosierverhalten, geringe Staubbelastung und -verlust usw. In vielen verfahrenstechnischen Prozessen sind die Granulate unterschiedlichen mehrfachen Belastungen unterworfen. Nach Möglichkeit sollen sie jedoch zumindest bis zum nächsten Prozess nicht zerfallen. Beispielsweise findet bei der Sprühgranulation in einer Wirbelschicht ein Zerfall der Partikeln auf Grund häufiger Stöße zwischen Granulaten sowie zwischen Granulaten und Apparatewänden statt. Dies beeinflusst das Partikelwachstum und die Keimbildung und somit die Verweilzeit der Produkte [1].

Die Granulate dürfen bei der Herstellung und Handhabung (z. B. Waschmittel, Katalysatoren, Adsorbentien, Keramikpartikeln, Pflanzenschutzmittel, Düngemittel, Abwassergranulate, pharmazeutische Partikeln) keinen Staub bilden und sich andererseits nicht zu stark verfestigen, um die Wiederbefeuchtungs-, Lösungs- und Dispergier-eigenschaften beizubehalten und die weitere Verarbeitung nicht zu erschweren. Diese maximale Festigkeit definiert die obere Grenze des Bereiches, innerhalb derer alle Granulat-körper nach der Herstellung liegen müssen. Die Kenntnis über das Bruchverhalten der Granulate hat daher große Bedeutung bei der Optimierung des Herstellungsverfahrens bezüglich der erforderlichen Produktqualität.

Trotz vieler Untersuchungen ist das physikalische Verständnis für die Bruchmechanismen von Granulaten bei mechanischer Beanspruchung noch nicht ausreichend ausgeprägt. Für die Modellierung der Spannungszustände und Bruchmechanismen bei verschiedenen Beanspruchungsarten des Granulats können grundsätzlich zwei Methoden genutzt werden, die einander oft ergänzen.

Die Finite-Elemente-Methode (FEM) betrachtet ein Granulat als homogenen Stoff. Da bei der Druckbeanspruchung die Deformation der ganzen Kugel erfolgt, kann das makroskopische Kraft-Deformations-Verhalten mit Hilfe der FEM mit guter Näherung modelliert werden. Ausge-

hend von der Annahme, dass das Granulat ein Kontinuum ist, sind Spannungsverläufe an ein- und zwei axialen druckbelasteten Kugeln simulierbar [2 – 5]. Da Granulate elastische oder elastisch-plastische Eigenschaften aufweisen können, werden dabei sowohl die elastischen als auch die elastisch-plastischen Stoffgesetze der linearen und nicht-linearen Kontinuummechanik benutzt [6, 7, 10].

Es wird gezeigt, dass ein Granulat einem komplizierten Spannungszustand unterworfen ist, die Bruchauslösung aber nur unter Zug- bzw. Scherspannung erfolgt [4, 8]. Die verschiedenen physikalisch begründeten Modelle zur Spannung stehen im Zusammenhang mit der Mikrostruktur der Granulate, d. h. mit Art und Betrag der Haftkräfte und mit der Zahl der Kontaktstellen der Primärpartikeln [6, 11 – 13].

Die Verteilungen der Spannungen durch die Primärpartikeln, die Kontaktkräfte und relativen Bewegungen der Partikeln können mit der Diskreten-Elemente-Methode (DEM) berechnet werden [14, 15]. Bei der DEM-Simulation wird das Granulat als System von kugelförmigen oder beliebig geformten Partikeln betrachtet. Außerdem werden sowohl Wechselwirkungen zwischen den Partikeln als auch zwischen den Partikeln und Wänden berücksichtigt. Die simulierten Kontaktkraftnetze zeigen, dass einige Primärpartikeln unter großer Spannung stehen, während andere Partikeln keiner Beanspruchung ausgesetzt sind. Die Computersimulation veranschaulicht sehr detailliert die Rissausbildung und Bruchstückauslösung der Granulate bei der Stoßbelastung [16 – 19].

Für die experimentelle Überprüfung der Granulatfestigkeit wurden verschiedene Prüfmethode entwickelt. Die Ermittlung des mittleren Verhaltens hinsichtlich Abrieb und Druckfestigkeit erfolgt über die Beanspruchung eines gesamten Partikelhaufwerkes (z. B. Wirbelschicht, Trommel), während für die Analyse des Einzelkornverhaltens Druck-, Zug-, Biege-, Fall-, Schlag- und Schnittfestigkeitsuntersuchungen angewandt werden. Einer der wichtigsten und weit verbreitetsten Tests ist die einfach realisierbare Prüfung auf Druckfestigkeit. Daher wird in dieser Arbeit das Bruchverhalten bei der Druckbeanspruchung von Einzelkörnern analysiert.

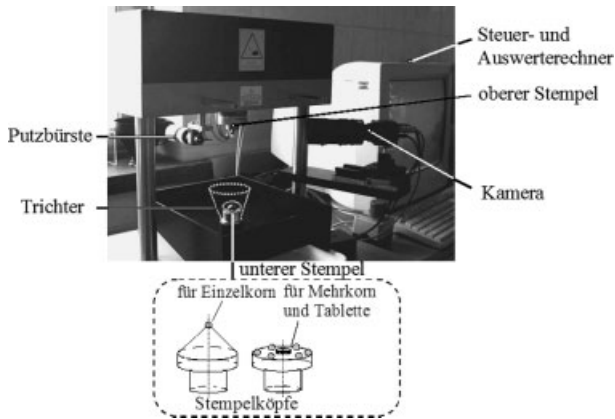
## 2 Experimenteller Aufbau

Für die Untersuchungen der Bruchprozesse eines Granulats wurde das moderne Granulatfestigkeits-Prüfsystem GFP der Fa. ETEWE verwendet (s. Abb. 1), das zur Ermittlung wichtiger Kenngrößen wie Bruchkraft und Druckfestigkeit bei Granulaten dient.

Die Partikeln werden manuell oder automatisch mit Hilfe eines Trichters auf den unteren Stempel aufgegeben. Der Stempel fährt danach in Messposition. Bei Berührung mit dem oberen Stempel wird automatisch der Durchmesser der Probe vor der Deformation gemessen, und die Aufzeichnung der Daten (Kraft, Weg, Zeit) beginnt, bis das Abbruchkriterium erfüllt ist. Der Vorgang wird mit einer Kamera visualisiert, wobei die Daten mit einer speziellen Software auf dem Rechner bearbeitet werden.

\* Dipl.-Ing. S. ANTONYUK, Prof. Dr.-Ing. habil. J. TOMAS (juergen.tomas@vst.uni-magdeburg.de), Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Verfahrenstechnik, Postfach 4120, Universitätsplatz 2, D-39016 Magdeburg, Germany; Jun.-Prof. Dr.-Ing. S. HEINRICH, Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. l. MÖRL, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Apparate- und Umwelttechnik, Postfach 4120, Universitätsplatz 2, D-39016 Magdeburg, Germany.

Abbildung 1.  
Granulatfestigkeits-Prüfsystem (Granulatgröße: 0,1 – 20 mm;  
Belastungskraft: 0 – 1 kN; Beanspruchungsgeschwindigkeit:  
0 – 2,5 mm/s).



### 3 Einzelkornbeanspruchung

Bei den Versuchen wurde jeweils ein einzelnes Partikel einer engen Größenklasse von 0,9 bis 1,7 mm (3 Fraktionen) bei Beanspruchungsgeschwindigkeiten von 0,02 bis 0,15 mm/s (5 Beanspruchungsgeschwindigkeiten) zerstört. Zur Erhöhung der statistischen Sicherheit wurden die Versuche 100mal mit insgesamt jeweils 100 Partikeln je Durchmesser und Beanspruchungsgeschwindigkeit wiederholt. Als Modellgranulat wurde das kugelförmige synthetische Alumosilicat Köstrolith® von der Fa. CHEMIEWERK BAD KÖSTRITZ eingesetzt, das als Adsorbens bzw. Molekularsieb zur Trocknung und Reinigung von Gas verwendet wird. Dieses Granulat besteht im Wesentlichen aus Zeolith 13 X, dessen wichtigste Stoffdaten [20] in Tab. 1 aufgeführt sind.

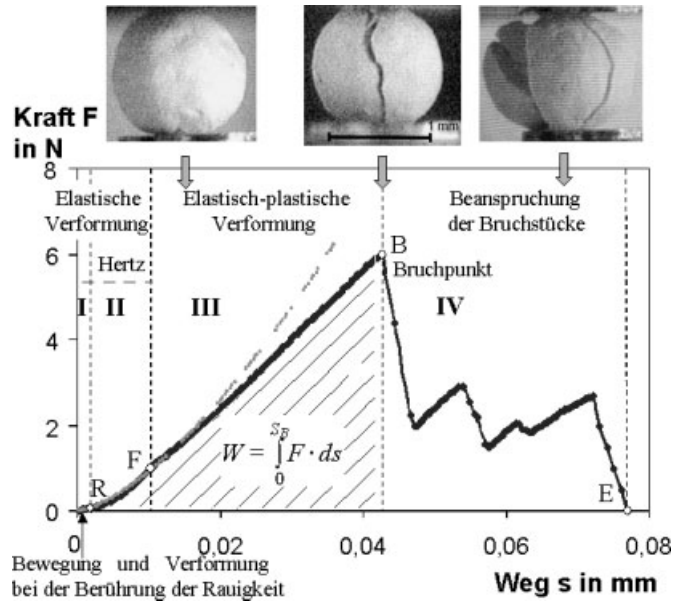
Tabelle 1.  
Daten für das Köstrolith®-Granulat.

Charakteristische Größen	Wert
chemische Zusammensetzung	85 % synthetisches Zeolith13XK1: 30 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 51 % SiO <sub>2</sub> , 17 % Na <sub>2</sub> O, 2 % MgO, Bindemittel: Ton und Wasser
Größenverteilung	0,9 – 1,7 mm
Granulatdichte	1300 kg/m <sup>3</sup>
Feststoffdichte	2100 kg/m <sup>3</sup>
innere Oberfläche	800 – 1000 m <sup>2</sup> /g
Porendurchmesser	1,3 nm
Porenzugang (Käfig)	0,9 nm
Porenvolumen (Mikroporen)	45,3 %

Das Bruchverhalten des Granulats kann man deutlich mittels der Kraft-Weg-Kurven erklären. Dabei ist die Kraft die Druckkraft des Stempels bei Kontakt mit dem Granulat, und der Weg beschreibt die dazugehörige Deformation des Granulats.

Das charakteristische Kraft-Weg-Diagramm für das Köstrolith®-Granulat enthält vier Bereiche (s. Abb. 2). Bei Berührung der Stempel mit dem Partikel beginnt auf der Mikroebene eine sehr starke Verformung der Rauheitsspitze durch mikroplastisches Fließen. Dem schließt sich ein Bereich elastischer Kontaktdeformation der Granulat-

Abbildung 2.  
Typisches Kraft-Weg-Diagramm des Köstrolith®-Granulats  
bei Druckversuchen.



kugel an. Die Beschreibung dieser elastischen Rückstellkraft erfolgt mit der Hertz-Theorie [21] nach Gl. (1)<sup>1)</sup>:

$$F = \frac{2}{3} E^* \sqrt{\frac{d}{2}} s^3 \quad (1)$$

Der mittlere Elastizitätsmodul beider Kontaktpartner ist hier:

$$E^* = 2 \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (2)$$

Das aus den Gln. (1) und (2) berechnete Elastizitätsmodul liegt für Köstrolith® im Bereich 0,8 – 1,2 GPa (zum Vergleich: Quarz  $E_1 = 72$  GPa).

Dieser Hertz-Bereich der Kontaktdeformation ist durch einen parabolischen Kontaktkraft-Weg-Verlauf gekennzeichnet. Deshalb nimmt die Steifigkeit nach HERTZ [21] entsprechend Gl. (3) und Gl. (4) mit steigender Kraft zu:

$$k_N = \frac{dF}{ds} = \left( \frac{F d}{4 D^2} \right)^{1/3} \quad (3)$$

$$D = \frac{3}{4} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \quad (4)$$

Die elastische Steifigkeit beträgt  $k_N = 70 - 90$  N/mm für eine Druckkraft nahe der Fließgrenze  $F \approx 1$  N, siehe Punkt F in Abb. 2. Ab hier beginnt irreversibles plastisches Fließen. Die Kurve F–B kann als Gerade approximiert werden. Der Anstieg dieser Geraden ist ein Maß der elastisch-plastischen Steifigkeit, die vom Granulatradius abhängt. Ein geringer Anstieg bedeutet plastisch weiches und ein großes steifes Materialverhalten [22]. Für das Köstrolith®-Granulat liegt die elastisch-plastische Steifigkeit im Bereich von 100 bis 170 N/mm. Nach dem Bruch im Punkt B (s. Abb. 2) folgt eine mehrfache Beanspruchung und Zerstö-

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluss des Beitrags.



Abbildung 3. Kraft-Weg-Diagramme für Köstrolith-Granulate in Abhängigkeit vom Granulatkorndurchmesser ( $v_B = 0,02 \text{ mm/s}$ ).

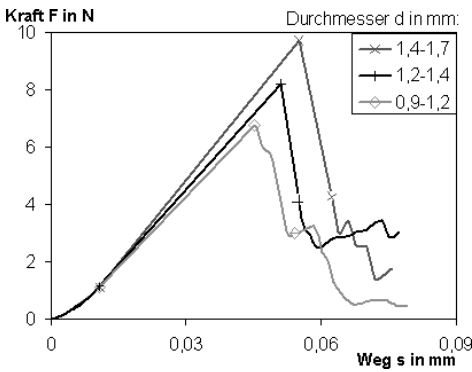
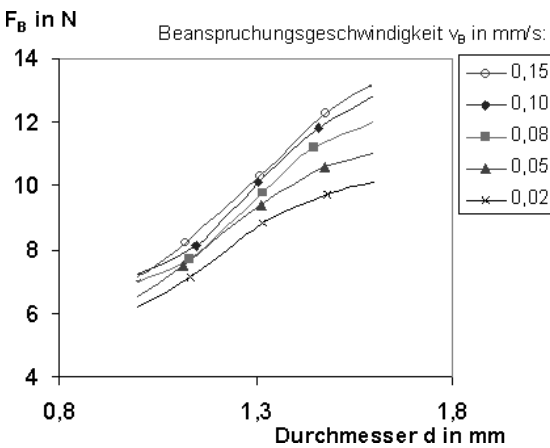
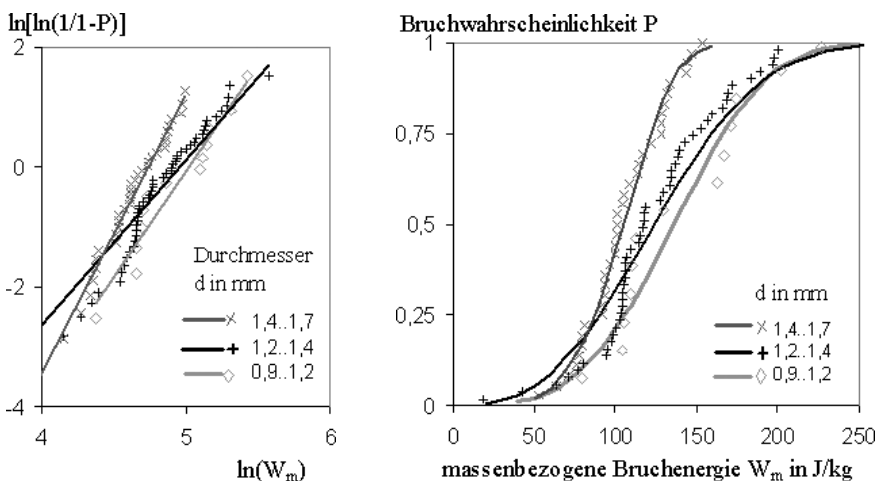


Abbildung 4. Die Abhängigkeit der Bruchkraft  $F_B$  für Köstrolith® vom Granulatkorndurchmesser  $d$  und von der Beanspruchungsgeschwindigkeit  $v_B$ .



rung der entstandenen Bruchstücke. Deshalb hat das Diagramm viele Belastungs- und Entlastungsbereiche (B-E). In [23] und [4] wird gezeigt, dass hier sowohl Zertrümmern von Bruchstücken als auch Abbröckeln und Abrutschen kleinerer Fragmente auftreten können. Die steilen Kraftver-

Abbildung 5. Bruchwahrscheinlichkeit der Köstrolith®-Granulate unterschiedlicher Größe in Abhängigkeit von der massenbezogenen Energie  $W_m$  (links: zur Bestimmung von  $z$  und  $c$  in Gl. (5); rechts: Vergleich experimenteller Ergebnisse mit berechneten Funktionen).



luste zeigen, dass im Bereich B-E bei Köstrolith®-Granulaten hauptsächlich spröde Brüche eintreten.

Interessant ist, dass sich bei größeren Granulatkörnern die Bruchkraft und die Steifigkeit erhöhen (s. Abb. 3).

In Abb. 4 wird zudem deutlich, dass die Bruchkraft auch von der Beanspruchungsgeschwindigkeit abhängt. Diese Geschwindigkeitsabhängigkeit bestätigt ein gewisses viskoplastisches Verhalten des Granulats.

Die gemessenen Bruchkräfte für Granulate gegebener Größe und Materialien sind nicht konstant, d. h. die mechanischen Eigenschaften der Primärpartikeln und der benutzten Bindemittel variieren. Sogar bei identischer Herstellung unterscheiden sich die einzelnen Granulatkörner in der Mikrostruktur bezüglich Defektgrößenverteilung und -orientierung, Oberflächerauigkeit und Porengrößenverteilung. Zudem hat die Orientierung der Belastungsachsen zu den existierenden Inhomogenitätsstellen einen wesentlichen Einfluss auf das Bruchverhalten. Die Bruchwahrscheinlichkeit  $P$  eines druckbeanspruchten Agglomerats wird mittels Weibull-Statistik [24] nach Gl. (5) beschrieben, da dieses Modell die vorher erläuterte Größenabhängigkeit enthält:

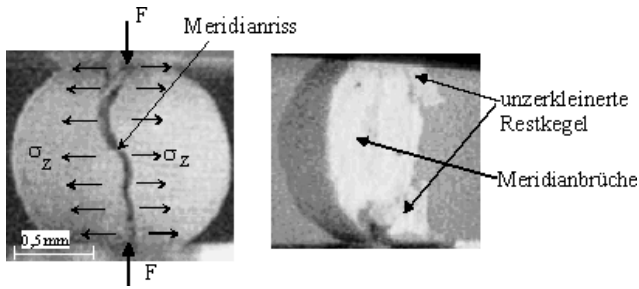
$$P = 1 - \exp(-c d^2 W_m^z) \tag{5}$$

Dazu wurde die Fläche unter der Kraft-Weg-Kurve (s. Abb. 2) als Bruchenergie für jeden Durchmesser berechnet. Die experimentellen Daten wurden in der Form  $\ln[\ln(1/(1-P))] = f(\ln W_m)$  (s. Abb. 5, links) dargestellt, um den Exponenten  $z$  und  $c$  in Gl. (5) zu bestimmen. Dies sind für  $d = 1,4 - 1,7 \text{ mm}$   $z = 4,70$ ,  $c = 9,8 \cdot 10^{-5} (\text{kgJ})^z \text{m}^{-2}$ ; für  $d = 1,2 - 1,4 \text{ mm}$   $z = 2,77$ ,  $c = 0,66 (\text{kgJ})^z \text{m}^{-2}$  und für  $d = 0,9 - 1,2 \text{ mm}$   $z = 3,46$ ,  $c = 2,3 \cdot 10^{-2} (\text{kgJ})^z \text{m}^{-2}$ . Die Steigung  $z$  der Geraden charakterisiert die Fehlstellenverteilung, die die Bruchauslösung bzw. Festigkeit des Granulats bestimmt.

In Abb. 5 (rechts) wird die Bruchwahrscheinlichkeit der experimentellen Daten mit der theoretischen Bruchwahrscheinlichkeit nach Gl. (5) verglichen. Mit wachsender Granulatgröße verschieben sich die Kurven nach links, was zeigt, dass für die Bruchentstehung im kleinen Granulat immer mehr massenbezogene Energie notwendig ist als im großen. Die auf der Abszisse aufgetragene massenbezogene Bruchenergie kann auch in Analogie zur kinetischen Energie als Geschwindigkeit  $v$  mit  $W_m = v^2/2$  umgerechnet werden. Die Geschwindigkeiten liegen für das Beispiel in Abb. 5 zwischen 10 und 22 m/s.

Die unter Druckspannung im Kontakt entstehende Abplattungsfläche verformt sich plastisch, und ein unzerkleinerter Kegel wird ins Innere des Körpers getrieben. Die dadurch entstehenden Zugspannungen führen zu normalflächigen Rissen (Meridianrissen), die die Bruchstücke vom Restkegel lösen (s. Abb. 6).

Abbildung 6.  
Bruchphänomene bei der elastisch-plastischen Verformung des Köstrolith®-Granulats.



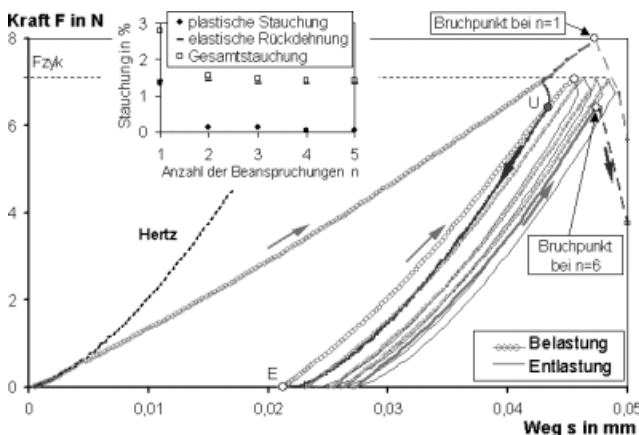
#### 4 Zyklische Beanspruchung

In Abb. 7 ist ein typisches Diagramm für die zyklische Beanspruchung eines Granulats dargestellt. Ein solcher zyklischer Beanspruchungszustand [9, 22, 25] liegt bei verschiedenen verfahrenstechnischen Prozessen vor, wie z. B. bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, wo Partikeln untereinander und mit den Apparatewänden kollidieren.

Das Köstrolith®-Granulat wurde bis zur Kraft  $F_{zyk} \approx (0,8 - 0,9) F_B$  mit der Geschwindigkeit 0,02 mm/s mehrmals bis zur Bruchentstehung belastet und entlastet. Bei dieser Kraft treten schon große plastische Verformungen (Bereich 0-E in Abb. 7) auf. Während der Entlastung geht die Deformation parallel zum elastischen Hertz-Verlauf so zurück, dass nur der elastische Anteil verschwindet. Eine weitere Entlastung unterhalb des Punktes E lässt sich nur durch Anwendung von Zugversuchen auch bis zur Kraft  $F_{zyk}$  durchführen, um nach der Wiederbelastung die Hystereseschleife für den ganzen Zyklus zu bestimmen [22]. Die Fläche zwischen den Wiederbelastungs- und Entlastungskurven, die durch die Punkte U-E eingeschlossen wird, ist ein Maß der Energiedissipation bzw. des Dämpfungsvermögens des Granulats bei der Druckbeanspruchung und verringert sich mit jedem Zyklus, in diesem Fall von  $W_{m,diss} = 6,4 - 6,8$  J/kg im ersten Zyklus bis auf  $W_{m,diss} = 2,9 - 3,2$  J/kg im letzten Zyklus vor dem Brucheintritt.

Beim ersten Zyklus treten die maximale irreversible plastische Verformung und die höchste Bruchgrenze auf

Abbildung 7.  
Kraft-Weg-Kurven bei der zyklischen Druckbeanspruchung des Köstrolith®-Granulats ( $d = 1,54$  mm;  $v_B = 0,02$  mm/s;  $F_{zyk} = 7$  N).



[26]. Nach der ersten Belastung/Entlastung wird die Kugel steifer und erhöht ihren Elastizitätsmodul, der sich bei den weiteren Zyklen nicht mehr ändert. Das Granulat speichert im elastisch-plastischen Bereich die zyklische Beanspruchungsenergie sowie die dadurch entstehenden Schädigungen, die sich bei jedem Zyklus ausbreiten, was zu einer geringeren Bruchkraft und damit geringerer Festigkeit als bei einer Einzelbeanspruchung führt.

#### 5 Schlussfolgerung

In der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen zum mechanischen Bruchverhalten eines Zeolith-Granulats bei Druckbeanspruchung durchgeführt. Die Kraft-Weg-Diagramme vom untersuchten Granulat zeigen elastisch-plastische und viskose Stoffeigenschaften bei langsamer Beanspruchung im Geschwindigkeitsbereich 0,02 – 0,15 mm/s.

Die beschriebene Bruchenergieverteilung kann mittels Weibull-Statistik approximiert werden. Es wird deutlich, dass zur Zerstörung kleiner Granulatkörner ein größerer massenbezogener Energieeintrag notwendig ist als bei größeren.

Die während der zyklischen Beanspruchung im Granulat auftretenden Energiedissipationen, Versetzungen und Mikrorissbildungen führen zur Abnahme der Bruchkraft.

Eingegangen am 10. September 2003 [K 3328]

#### Formelzeichen

$c$	$[(\text{kg/J})^2 \text{ m}^{-2}]$	Materialkonstante
$d$	[mm]	Granulatkorndurchmesser
$D$	$[\text{mm}^2/\text{N}]$	elastische Konstante
$E^*$	[MPa]	mittlerer Elastizitätsmodul der Partner
$E_1$	[MPa]	Elastizitätsmodul des Granulats
$E_2$	[MPa]	Elastizitätsmodul des Stempels
$F$	[N]	Druckkraft
$F_B$	[N]	Bruchkraft
$F_{zyk}$	[N]	maximale Kraft bei der zyklischen Beanspruchung
$P$	[-]	Bruchwahrscheinlichkeit
$s$	[mm]	Deformationsweg
$v_B$	[mm/s]	Beanspruchungsgeschwindigkeit
$W$	[J]	Bruchenergie
$W_m$	[J/kg]	massenbezogene Bruchenergie
$W_{m,diss}$	[J/kg]	massenbezogene dissipierte Beanspruchungsenergie
$z$	[-]	Fehlstellenparameter

#### griechische Buchstaben

$\nu_1$	[-]	Querdehnungszahl des Granulats
$\nu_2$	[-]	Querdehnungszahl des Stempels

## Literatur

- [1] S. Heinrich, M. Peglow, M. Ihlow, M. Henneberg, L. Mörl, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57* (20), 4369.
- [2] M. Stieß, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) **1976**.
- [3] R. Kienzler, E. Baudedistel, in *2/4. Abschlussbereich des Forschungsvorhaben DFG*, Schm 522/3-2 und 522/3-4, **1985**.
- [4] O. Tsoungui, D. Vallet, J.-C. Charmet, *Powder Technol.* **1999**, *105*, 190-198.
- [5] P. Ksoll, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) **1984**.
- [6] D., G. Bika, M. Gentzler, J. N. Michaels, *Powder Technol.* **2001**, *117*, 98.
- [7] M. J. Adams, M. A. Mullier, J. P. K. Seville, *Powder Technol.* **1994**, *78*, 5.
- [8] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik*, Vol. 2, Springer, Berlin **1994**.
- [9] W. J. Beekman, G. M. H. Meesters, T. Becker, A. Gaertner, M. Gebert, B. Scarlett, *Powder Technol.* **2003**, *130*, 367.
- [10] P. H. Shipway, I. M. Hutchings, *Powder Technol.* **1993**, *76*, 23.
- [11] H. Rumpf, *Chem. Ing. Tech.* **1958**, *3*, 144.
- [12] H. Schubert, W. Herrmann, H. Rumpf, *Powder Technol.* **1975**, *11*, 121.
- [13] W. Pietsch, H. Rumpf, *Chem. Tech.* **39** **1967**, *15*, 885.
- [14] P. A. Cundall, O. D. L. Strack, *Geotechnique* **1979**, *29*, 47.
- [15] H. Konietzky, *Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg **2001**.
- [16] W. Schubert, M. Khanal, J. Tomas, *Vortrag GVC-Fachausschusssitzung „Zerkleinern“*, Freiburg, 10./11. April **2003**.
- [17] K. D. Kafui, C. Thornton, *Powder Technol.* **2000**, *105*, 113.
- [18] R. Moreno, M. Ghadiri, S. J. Antony, *Powder Technol.* **2003**, *130*, 132.
- [19] J. Subero, Z. Ning, M. Ghadiri, C. Thornton, *Powder Technol.* **1999**, *105*, 66.
- [20] A. Hauer, *Dissertation*, Technische Universität Berlin **2002**.
- [21] H. Hertz, *J. Reine Angew. Math.* **1882**, *92*, 156.
- [22] J. Tomas, *Schüttgut* **2000**, *8*, 6.
- [23] H. Schubert, *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*, 2. Ausgabe, Band I, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1983**.
- [24] R. Weichert, *Zement-Kalk-Gips* **1992**, *1*, 1.
- [25] L. M. Tavares, R. P. King, *Powder Technol.* **2002**, *123*, 138.
- [26] J. Tomas, *Part. Sci. Technol.* **2001**, *19* (2), 95.

## Einfluss einer Laval-Düse auf die Partikelbildung im Flammenprozess

M. MAYER, H. BÜTTNER, F. EBERT\*,  
G. ZIMMERMANN, H. GOTTFRIED UND G. MICHAEL

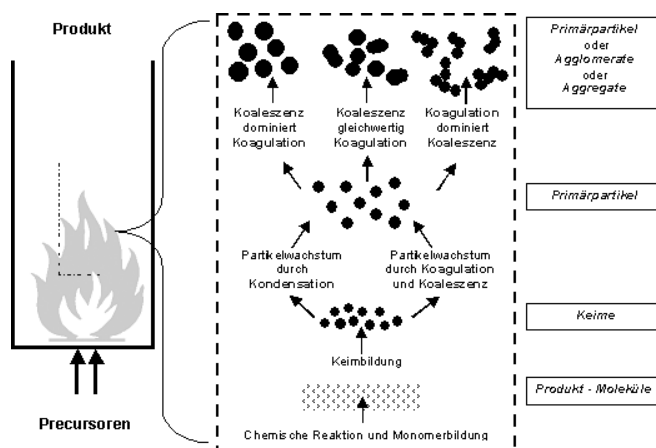
### 1 Problemstellung

In Flammenprozessen entstehen Partikeln im gasgetragenen Zustand durch chemische Reaktionen und anschließende Nukleations-, Koaleszenz- und Koagulationsprozesse (s. Abb. 1). Der Partikelgrößenbereich bzw. die Partikelgrößenverteilung reicht von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern.

Verwendung finden diese Partikeln in den unterschiedlichsten Industriezweigen: Elektro-, Lack-, Pharmaindustrie etc. Um jeweils für die unterschiedlichen Anwendungsgebiete die gewünschten Eigenschaften zu erzielen bzw. zu optimieren, werden heute verschiedene Möglichkeiten zur Beeinflussung der Partikelbildung untersucht, z. B. unterschiedliche Flammenkonfigurationen, Zugabe von Additiven [1, 2].

Die maßgeblichen Vorgänge, die die Partikelgröße bzw. Partikelgrößenverteilung bestimmen, sind die Koagulation („Zusammentreffen der Partikeln“) und die Koaleszenz („Fusion“), wobei vor allem die Koaleszenz maßgeblich für das Partikelwachstum ist. Um die Partikelkoaleszenz zu begrenzen, ist es notwendig, die Verweilzeit der Partikeln auf hohem Temperaturniveau zu verkürzen bzw. einen großen Temperaturgradienten einzustellen. Eine Möglichkeit, einen hohen Temperaturgradienten einzustellen, besteht darin, die heißen Reaktionsgase mit kaltem Gas zu verdünnen. Da-

Abbildung 1.  
Vorgänge in einem Flammenprozess.



\* Dipl.-Ing. M. MAYER, Prof. Dr.-Ing. habil. H. BÜTTNER, Prof. Dr.-Ing. habil. F. EBERT (ebert@mv.uni-kl.de), Mechanische Verfahrenstechnik und Strömungsmechanik, Universität Kaiserslautern, Postfach 3049, D-67653 Kaiserslautern, Germany; Dipl.-Ing. (FH) G. ZIMMERMANN, H. GOTTFRIED, Dr. G. MICHAEL, Degussa - Advanced Nanomaterials, Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau-Wolfgang, Germany.

# Micro-Macro Breakage Behavior of Elastic-Plastic Granulates by Compression

By *Sergiy Antonyuk\**, *Jürgen Tomas*, *Stefan Heinrich*, and *Lothar Mörl*

This paper presents the breakage behavior of a zeolite granulate in compression tests. The compression behavior of this granulate is described by means of a force-displacement curve, the application of Hertz-Huber contact theory, and continuum mechanics. The effects of granulate size and stressing velocity on the breakage force and contact stiffness during elastic and elastic-plastic deformation are examined. It is shown that the zeolite granulates with elastic-plastic behavior have viscous properties as well. The breakage probability is approximated by the Weibull distribution function. The behavior of the granulates during compression under conditions of repeated loading-unloading was investigated.

## 1 Introduction

Granulates are used in many industrial applications, e.g., catalysts, adsorbents, ceramics, pesticides, fertilizers, sludge granulates, tablets, etc. The powdered raw materials are granulated to avoid technological problems, for example, time consolidation and segregation of cohesive powders in bunkers.

During transportation and handling of granulates breakage and attrition occur, which change the particle size distribution and deteriorate the product quality, and sometimes may form harmful toxic dust. In many processes granulates are subjected to various stressing conditions, for example, inter-particle collisions, granule-apparatus wall collisions, etc. The latter collisions can be observed during spray granulation in a fluidized bed, see Heinrich [1].

In general, the granulates should not form dust and fragments during transportation, storage and handling. The maximum stressing conditions during these operations define the lower limit of strength which all granules should have in order to be able to resist the stressing. On the other hand, they should be soft enough in order to retain solvability, dispersibility and moisturization properties and to avoid complications during further processing. For example, for the production of high performance ceramics, powders are granulated first so that they do not break during transport, but fail during further pressing, as shown by Agniel [2].

In order to optimize the existing production processes and minimize the product quality losses during transportation and handling, the breakage behavior of granulates must be investigated by experiments and physical modeling.

## 2 Testing Methods and Materials

Different testing methods were developed to investigate the breakage behavior of the granulates. The attrition, shear and compressive strength of granulates can be examined by stressing of bulk granules, e.g., within a rotary drum. The behavior of a single granule can be tested by compression, tension, bending, impact, and cut tests. One of the most important tests is a simple compression of a single particle up to the primary breakage, which determines the minimum energy requirement for the breakage, as shown by Carey and Bosanquet [3]. The losses of stressing energy in single particle compression experiments are almost negligible. These losses are much higher in particle bed crushing because of friction and plastic deformation of the particles at contacts. In compression tests, due to the comparatively low deformation velocity (from mm/min to cm/min) the secondary breakages can be observed separately. Hence, in this paper the breakage behaviors of granulates are analyzed by performing single particle compression tests.

A granule strength measuring system, produced by Etwew GmbH (Karlsruhe), was used for the experiments. Fig. 1 shows the principle of a granulate compression test. During the movement of the punch towards the upper fixed plate, a contact between the particle and the fixed plate is created.

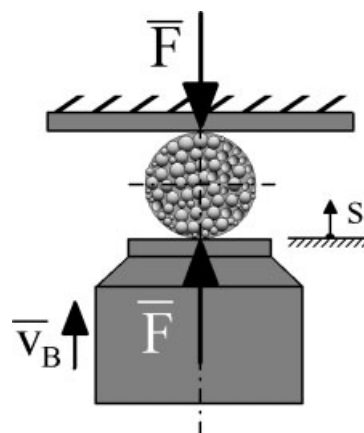


Figure 1. Principles of the granulate compression test.

[\*] Dipl.-Ing. S. Antonyuk (Sergiy.Antonyuk@student.uni-magdeburg.de), Prof. Dr.-Ing. habil. J. Tomas, Department of Process Engineering, Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany; Jun.-Prof. Dr.-Ing. S. Heinrich, Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. L. Mörl, Department of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany.

During the stressing period, displacement and force values are measured. The equipment can perform compression tests for the granules in a size range from 0.05–20 mm, up to a maximum of 2 kN breakage force with a stressing velocity of 0.01–2.5 mm/s. The breakage process can be recorded with a CCD-camera.

In the case of the repeated compression tests, the punch moves towards the upper plate and presses the granule up to a defined force. Then, the punch moves downwards, thus unloading of the granule takes place. During the loading/unloading cycles the position of the granule about the axis of the compression was constant because the high compressive stress at the contact point causes the granules to stick on the plate during first loading.

During the compression tests one hundred different sized (0.9–1.7 mm, three fractions) granules were examined at five stressing velocities from 0.02–0.15 mm/s.

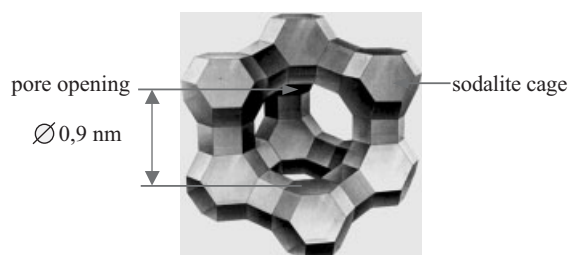
As a model material, a spherical zeolite granulate, Köstrolith® (produced by CWK Chemiewerk Bad Köstritz, Germany) was used, which can be used as an adsorbent (molecular sieve) in drying processes and in the cleaning of gases. The properties of these granulates are given in Tab. 1.

The Köstrolith® granulates are produced by granulation of fine primary particles of synthetic zeolite 13X. Zeolites are inorganic polycrystalline solids having large numbers of pores. Their crystals have a tetrahedron structure with a silicon or aluminum atom (T-atom) at the center and oxygen atoms on the four tops. The individual tetrahedrons are connected together through oxygen atoms and form an octahedral polycrystal with 24 T-atoms at their tips, a so-called sodalite cage. The connection of these polyhedrons through hexagonal prisms from T-atoms gives zeolite type X (shown in Fig. 2). The pore opening of this structure has three-dimensional entrances of approximately 0.9 nm, which is made from a ring like structure from 12 T-atoms (see Hatje [4]).

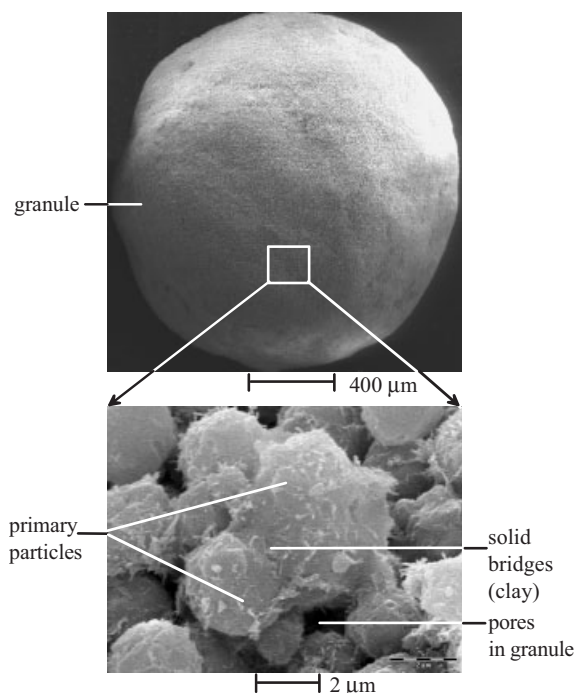
In industry, the synthetic zeolites are produced as fine crystal aggregates of size range 1–6 μm. They are granulated with clay and water to produce granules. In this case, the primary particles are connected through solid bridges, see Fig. 3.

**Table 1.** Characteristics of the examined granulate.

Characteristics	
Chemical composition [%]	85 % synthetic zeolite 13X (30 %-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 51 %-SiO <sub>2</sub> , 17 %-Na <sub>2</sub> O, 2 %-MgO); binder: clay and water
Granulates size distribution [mm]	0.90–1.20; 1.20–1.40; 1.40–1.70
Agglomerate density [kg/m <sup>3</sup> ]	1300
Solid density [kg/m <sup>3</sup> ]	2100
Porosity [%]	45 (macro pores)
Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	415 (without the surface of micro pores)
Application	adsorbent (molecular sieve) for drying processes and cleaning of gas



**Figure 2.** The structure of zeolite type X.



**Figure 3.** The microstructure of the zeolite granulate Köstrolith®.

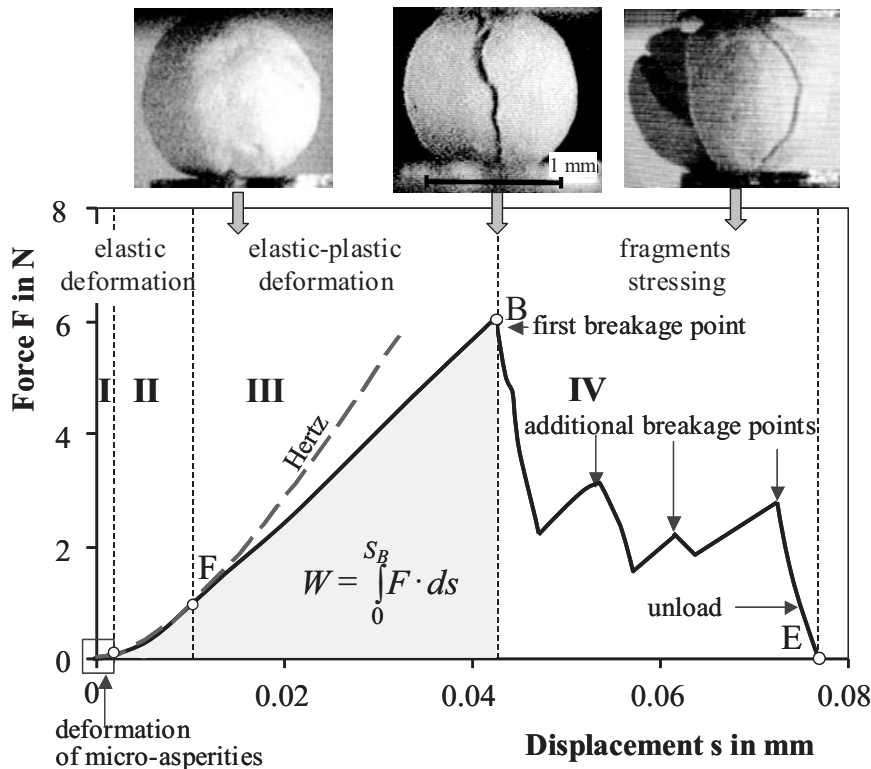
## 3 Experimental Results

### 3.1 Force-Displacement Behavior

The typical force-displacement curve for Köstrolith®-granulates is shown in Fig. 4. At the beginning of the punch-particle contact the micro-asperities (on the surface) are deformed due to micro-plastic yielding. On further stressing, the elastic contact deformation of the granule takes place. The force  $F_{el}^{(1)}$  during the elastic deformation  $s$  of the granule with diameter  $d$  can be described by Hertz theory [5], Eq. (1).

$$F_{el} = \frac{2}{3} E^* \sqrt{\frac{d}{2}} s^3 \quad (1)$$

1) List of symbols at the end of the paper.



**Figure 4.** A typical force-displacement curve for the Köstrolith® granulate during compression tests.

The effective modulus of elasticity  $E^*$  of both the granule (index 1) and punch (index 2) ( $E_2 \gg E_1$ ,  $E_2 \rightarrow \infty$ ) is given as:

$$E^* = 2 \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \approx \frac{2}{1 - \nu_1^2} E_1 \quad (2)$$

where  $\nu_1$  and  $\nu_2$  are Poisson ratios of the granule and punch.

The effective shear modulus  $G_i = E_i / (2(1 + \nu_i))$  is given by:

$$G^* = 2 \left( \frac{2 - \nu_1}{G_1} + \frac{2 - \nu_2}{G_2} \right)^{-1} \approx \frac{2}{2 - \nu_1} G_1 \quad (3)$$

Due to the parabolic curvature  $F(s)$ , the contact stiffness in the normal direction increases with increasing deformation and particle diameter, as shown by Tomas [6]:

$$k_{N,el} = \frac{dF_{el}}{ds} = E^* \sqrt{\frac{ds}{2}} \quad (4)$$

Based on Eqs. (2–4), Young's modulus, shear modulus and the stiffness of the granule during elastic deformation were calculated and determined to be:  $E_1 = 0.82$  GPa,  $G_1 = 0.32$  GPa,  $k_{N,el} = 100$  N/mm (at the yield point F at the beginning of plastic deformation). These values for the investigated granulates are very low compared to those of metals.

When the yield point F in Fig. 4 is reached, elastic-plastic deformation begins. This is confirmed by the increasing deviation of the experimental F-B curve from the theoretical Hertz-curve. The breakage follows at point B, then the multiple stressing leads to failure of the fragments.

The stiffness during elastic-plastic deformation is proportional to the radius  $r$  of the granule and micro-yield strength  $p_F$  (the stress at the beginning of plastic yielding), as shown by Tomas [7]:

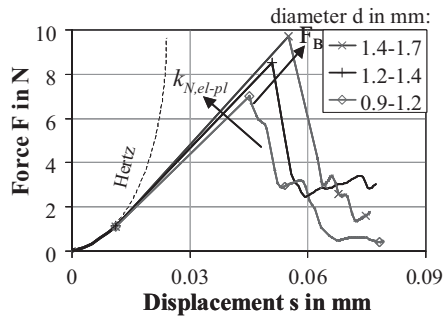
$$k_{N,el-pl} = \frac{dF_{el-pl}}{ds} = \pi r p_F \left( \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \frac{A_{pl}}{A_K} \right) = \pi r p_F \left( 1 - \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{s_F}{s}} \right) \quad (5)$$

where,  $s_F$  is a contact deformation at the yield point. Furthermore, at this point  $p_{el} = p_{max} = p_F$  is valid.

The ratio of plastically deformed contact area  $A_{pl}$  to the total contact deformation area ( $A_K = A_{pl} + A_{el}$ ) can be used to define an elastic-plastic deformation. The ratio is in the range between 0 and 1, where 0 corresponds to perfect elastic and 1 perfect plastic deformation. For a Köstrolith® granulate of diameter 1.2–1.4 mm, the average elastic-plastic stiffness is 172 N/mm (for the breakage force).

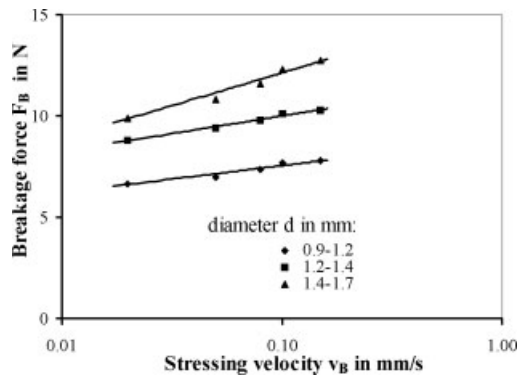
Fig. 5 shows the effect of granulate size on the force-displacement behavior. In the case of bigger granules, the breakage force and the contact stiffness increase during the elastic and elastic-plastic range. The material becomes stiffer, see Eqs. (4) and (5).

Fig. 6 shows average values of the breakage force for different sized Köstrolith® granules for five stressing velocities from 0.02–0.15 mm/s. It is shown that the breakage force in-



**Figure 5.** Force-displacement curves for Köstrolith<sup>®</sup> granulates of different sizes ( $v_B = 0.02$  mm/s).

creases with an increasing stressing velocity and granulate diameter. This correlation of the velocity confirms the visco-plastic behavior of these granulates. This is caused by less time being available for relaxation, creep and storage of elastic energy.



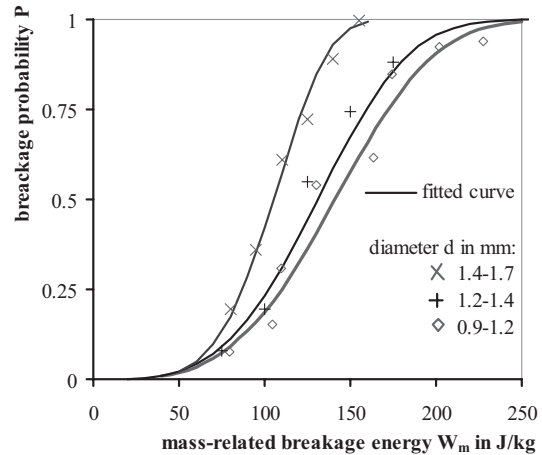
**Figure 6.** Effect of the stressing velocity and granulate diameter on the breakage force of Köstrolith<sup>®</sup> granulates.

### 3.2 Breakage Probability and Breakage Mechanism

For a given granulate size, the fracture stress at the first breakage is not constant. The mechanical characteristics of the primary particles and the bonding agents are randomly distributed within the granulate. Even within the same production process, the strength of the individual granulates differs in the microstructure because of the distribution and orientation of bonds, defects and pore size distribution. Besides bond strength and orientation, the distribution of inhomogeneities is also responsible for the breakage behavior. The breakage probability  $P$  of spherical agglomerate stressed by compression can be described by Weibull statistics [8], Eq. (6), which includes the granule size  $d$  and mass related breakage energy  $W_m$ , see Weichert [9]:

$$P = 1 - \exp(-c d^2 W_m^z) \quad (6)$$

The parameter  $z$  characterizes the defect distribution, which determines the breakage strength of the granulates. Tab. 2



**Figure 7.** Breakage probability  $P$  of different sized Köstrolith<sup>®</sup> granulates as a function of mass-related breakage energy  $W_m$ .

shows the parameters  $z$  and  $c$  for the examined granulates. In Fig. 7, the breakage probability of the experimental data is fitted by Eq. (6). For increasing granulate size the curve is shifted to the left (see Fig. 7). That means that to initiate fracture at the same probability level a higher mass related energy is required for smaller granules than for larger granules.

The breakage mechanism depends on the deformation characteristics before fracture, i.e., elastic or plastic. For elastic-plastic behavior a flattened surface is obtained under compressive stress at the contact. Internal shear zones are generated as consequence of plastic deformation in the main axis of stressing. A breakage cone is formed which is driven into the body of the remaining sphere. A yield surface is formed with a conical shear zone. Within this shear zone, shear and normal stresses are generated. As a response, ring tensile stresses are produced in the sphere, which lead to meridian cracks. Fig. 8 shows these breakage phenomena for the Köstrolith<sup>®</sup> granulates.

The breakage phenomena depend considerably on the micro and macro structures of the granulates, which are formed during the production process. Fig. 9 shows Scanning Electron Microscope images of the crack and the fracture surface of a Köstrolith<sup>®</sup> granule. Because of the higher primary particle strength than that of binder at the voids, the failure surface does not pass through the primary particles but through the bonding agents or the contact points. During fracture, the primary particles at the fracture zone are cut off out from the broken granules.

**Table 2.** Weibull distribution parameters for the breakage probability of the examined granulates.

Granulate diameter $d$ [mm]	$z$	$c$ [(kg/J) <sup>z</sup> m <sup>-2</sup> ]	Correlation coefficient
1.40–1.70	4.70	$9.8 \cdot 10^{-5}$	0.97
1.20–1.40	3.57	$1.1 \cdot 10^{-2}$	0.98
0.90–1.20	3.46	$2.3 \cdot 10^{-2}$	0.95



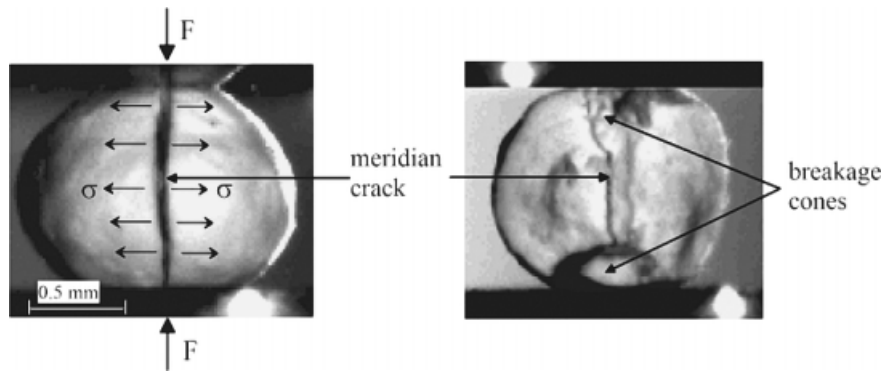


Figure 8. Breakage phenomena of the elastic-plastic Köstrolith® granulate after the compression test.

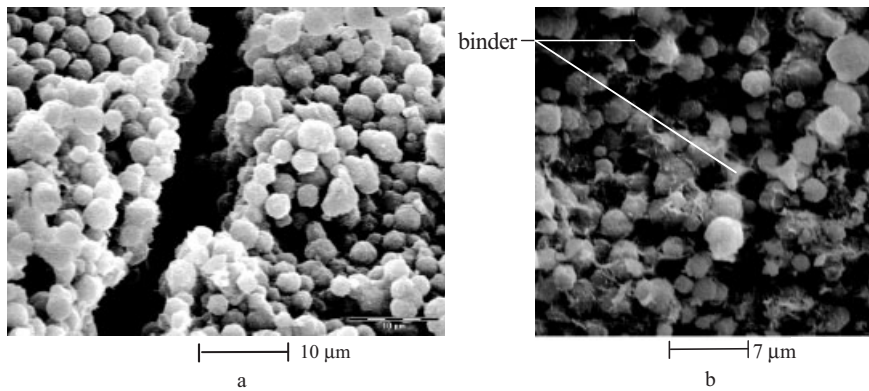


Figure 9. The crack (a) and fracture surface (b) of the Köstrolith® granulate after the compression test.

### 3.3 Repeated Compression of the Granulates

Fig. 10 shows a typical force-displacement diagram for the repeated compression of granulates. During measurement, a Köstrolith® granule was repeatedly loaded and unloaded with a velocity of 0.02 mm/s up to a force  $F_{cyc} = (0.8-$

$0.9) F_B$ , which is called the stressing amplitude. At this load a large plastic deformation (see curve O-E in Fig. 10) is observed, and this demonstrates the elastic-plastic behavior of this granulate. The unloading curve U-E is similar to the Hertzian curve, however, only an elastic deformation disappears during unloading. A further unloading below the point

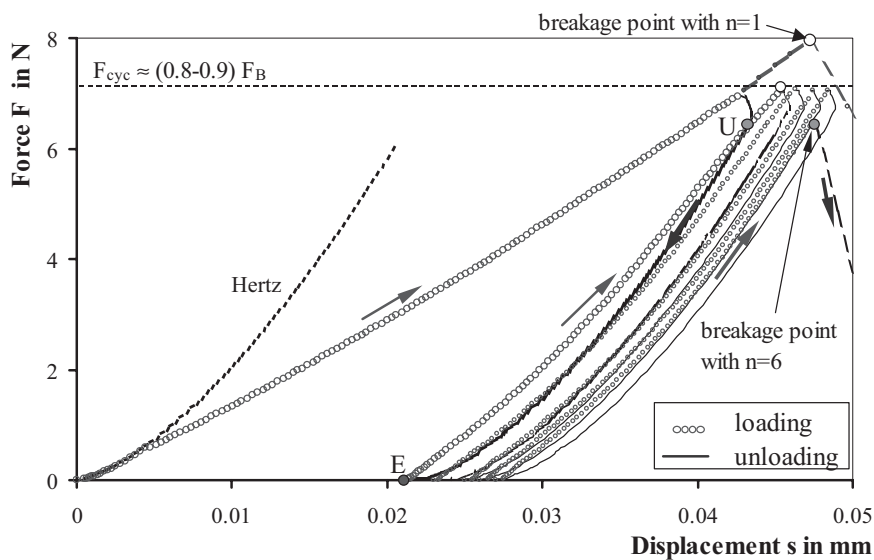


Figure 10. Force-displacement curves during compression of the Köstrolith®-granulate ( $d = 1.54$  mm;  $v_B = 0.02$  mm/s;  $F_{cyc} = 7$  N) with  $n = 1-6$  loading-unloading cycles and fatigue events as a result.



E can be performed by applying a tensile force  $F_{\text{cyc}}$ , to determine the hysteresis loop (after reloading) for a complete unloading-reloading cycle.

The area below the unloading and reloading curves U-E characterizes the energy dissipation or the damping behavior of the granulate during compression. The mass-related inelastic deformation work is reduced with each cycle, in this experiment from  $W_{\text{m,diss}} = 6.4\text{--}6.8$  J/kg in the first cycle to  $W_{\text{m,diss}} = 2.9\text{--}3.2$  J/kg in the last cycle (before breakage). During the first cycle the maximum plastic deformation and the highest breakage limit can be observed (see Tomas [10]).

The number of cycles before breakage depends on the stressing intensity, the stressing amplitude, and the material properties. Compared to metals, most granulates have very low strength during the cyclic stressing. For example, the Köstrolith® granulates break after only six–ten compression cycles.

In this case, the cyclic stiffening or hardening generates changes in the structure of the material at the contact points, where the internal stresses are very high, and density, stiffness and the modulus of elasticity are increased. With increasing cycle number the micro-cracks propagate further inside the specimen. The granulate stores cyclic loading energy and fatigue is developing during an elastic-plastic deformation, which leads to a lower breakage force than at single loading.

## 4 Conclusions

The deformation and breakage behavior of elastic-plastic zeolite granulates by compression was experimentally investigated. The single particle compression tests were performed for different granulate sizes with stressing velocities in the range of 0.02–0.15 mm/s. The contact models and continuum mechanics approaches were used to evaluate force-displacement curves and breakage characteristics, which lead to the following conclusions:

- I. The Köstrolith® granulates show elastic, elastic-plastic and visco-plastic behavior during the compression test.
- II. The correlation between the force and elastic deformation was described by Hertz theory, from which the contact stiffness and the modulus of elasticity were determined. An elastic-plastic contact model has been used to describe elastic-plastic deformation. In the case of bigger granulates both the breakage force and the contact stiffness increase during elastic and elastic-plastic ranges.
- III. The breakage phenomena depend on the elastic-plastic deformation of the contact before breaking and on the microstructure of granules. The breakage probability versus mass-related breakage energy was described by Weibull statistics. It was shown that more mass-related energy is needed for the breakage of smaller granules than bigger ones. The energy dis-

sipation and micro-crack formation during cyclic loading of the granules lead to a reduction in the breakage force due to fatigue.

## Acknowledgements

The authors would like to thank the German Research Foundation for financial support through GK 828 “Micro-macro-interactions in structured media and particle systems”. We would also like to acknowledge Dr. rer. nat. H. Heyse and Mr. M. Reppin from the Institute of Material Technology and Testing, Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, for their help in using the Scanning Electron Microscope.

Received: September 17, 2004 [CET 7060]

## Symbols used

$A$	[mm <sup>2</sup> ]	granule contact area
$c$	[(kg/J <sup>2</sup> ) m <sup>-2</sup> ]	breakage parameter of granules
$d$	[mm]	granule diameter
$E^*, G^*$	[GPa]	average modulus of elasticity and shear modulus
$E_1, G_1$	[GPa]	modulus of elasticity and shear modulus of the granulate
$E_2, G_2$	[GPa]	modulus of elasticity and shear modulus of the punch
$F$	[N]	normal force
$F_B$	[N]	breakage force
$F_{\text{cyc}}$	[N]	maximum force with the cyclic loading
$n$	[-]	number of compressions
$P$	[-]	breakage probability
$p_F$	[MPa]	plastic yield strength of granule contact
$r$	[mm]	granule radius
$s$	[mm]	displacement
$v_B$	[mm/s]	stressing velocity
$W_m$	[J/kg]	mass-related breakage energy
$W_{\text{m,diss}}$	[J/kg]	mass-related inelastic deformation work
$z$	[-]	defect parameter

### Greek letters

$\sigma$	[MPa]	normal stress
$\tau$	[MPa]	shear stress
$\nu_1$	[-]	Poisson ratio of the granulate
$\nu_2$	[-]	Poisson ratio of the punch

### Subscripts

el	[-]	elastic
el-pl	[-]	elastic-plastic

F [-] yield point, flow  
N [-] normal

## References

- [1] S. Heinrich, M. Peglow, M. Ihlow, M. Henneberg, L. Mörl, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 20.  
[2] Y. Agniel, *Ph.D. Thesis*, Universität Karlsruhe (TH) **1992**.  
[3] W. F. Carey, C. H. Bosanquet, *J. Soc. Glass Tech.* **1933**, 17, 384.

- [4] U. Hatje, *Ph.D. Thesis*, Universität Hamburg **1999**.  
[5] H. Hertz, *J. Reine Angew. Math.* **1882**, 92, 156.  
[6] J. Tomas, *Schuettgut* **2002**, 8 (6) 522.  
[7] J. Tomas, in *KONA – Powder and Particle* **2000**, 18.  
[8] W. Weibull, in *Proc. Royal Swedish Inst. of Eng. Res.* **1939**, 151.  
[9] R. Weichert, *Zem.-Kalk-Gips* **1992**, 1, 1.  
[10] J. Tomas, *Part. Sci. Technol.* **2001**, 19, 2.

This paper was also published in German in *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76 (3), 249.  
DOI: 10.1002/cite.200403328

# Breakage behaviour of spherical granulates by compression

Sergiy Antonyuk<sup>a,\*</sup>, Jürgen Tomas<sup>a</sup>, Stefan Heinrich<sup>b</sup>, Lothar Mörl<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Process Engineering, Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, Universitätsplatz 2,  
39106 Magdeburg, Germany

<sup>b</sup>Department of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, Universitätsplatz 2,  
39106 Magdeburg, Germany

Available online 7 April 2005

## Abstract

This paper describes the deformation and breakage behaviour of granulates in single particle compression test. Three industrial spherical granulates— $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the synthetic zeolite Köstrolith<sup>®</sup> and sodium benzoate (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COONa) were used as model materials to study the mechanical behaviour from elastic to plastic range. The elastic compression behaviour of granulates is described by means of force-displacement curves, by application of Hertz–Huber contact theory and continuum mechanics. An elastic–plastic contact model was proposed to describe the deformation behaviour of elastic–plastic granules. The effects of granulate size and stressing velocity on the breakage force and contact stiffness during elastic and elastic–plastic displacement are examined. It is shown that the zeolite granulates with elastic–plastic behaviour have viscous properties as well. Breakage mechanisms of granulates during elastic, elastic–plastic and plastic deformation are also explained. The breakage probability is approximated by Weibull distribution function. The behaviour of the granulate during compression under the repeated loading–unloading conditions was investigated.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Granulation; Compression test; Force-displacement curve; Elasticity; Crushing mechanism; Breakage probability

## 1. Introduction

Granulates are used in many industrial applications, e.g. catalysts, adsorbents, ceramics, pesticides, fertilizers, sludge granulates, tablets, etc. The powdered raw materials are granulated to avoid technological problems, for example, time consolidation and segregation of cohesive powders in bunkers.

During transportation and handling of granulates, breakage and attrition occur, which change the particle size distribution and deteriorate the product quality and sometimes may form harmful toxic dust.

In many processes granulates are subjected to various stressing conditions, for example, interparticle collisions, granules–apparatus walls collisions. The latter collisions can

be observed during spray granulation in a fluidized bed (Heinrich et al., 2002). As a result, particle attrition and breakage affect granule growth, nucleus formation and therefore residence time distribution and product quality.

In general, the granulates should not form dust and fragments during transportation, storage and handling. The maximum stressing conditions during these operations define the lower limit of the strength which all granules should have in order to be able to resist the stressing. On the other hand, they should be soft enough in order to retain the solvability, dispersibility, moisturization properties and to avoid complications during the further processing. For example, for the production of high performance ceramics, powders are granulated first so that they do not break during transport, but fail during further pressing (Agniel, 1992).

In order to optimize the existing production processes and minimize the product quality losses during transportation and handling, the breakage behaviour of granulates must be investigated by experiments and physical modelling.

\* Corresponding author. Tel.: +49 391 67 11867; fax: +49 391 67 11160.

E-mail address: Sergiy.Antonyuk@student.uni-magdeburg.de (S. Antonyuk).

## 2. Research background

The attrition, shear and compressive strength of a granulate can be examined by bed stressing of the granules, e.g., within a rotary drum. A single granule can be tested by compression, tension, bending, impact and cut tests. With these tests the influence of the single granule properties such as size, porosity and roughness on the granulate behaviour in the bed can be determined. One of the most important tests can be realized by simple compression of a single particle up to the first breakage, which determines the minimum energy requirement for the breakage (Carey and Bosanquet, 1933). The losses of stressing energy in single particle compression experiments are almost negligible. These losses are much higher in particle bed crushing because of friction and plastic deformation of the particles at contacts. In compression test due to the comparatively low deformation velocity (from mm/min to cm/min) the secondary breakages (after the primary breakage) can be separately observed. Hence, in this paper the breakage behaviours of granulates are analysed by performing single particle compression tests.

### 2.1. Force-displacement behaviours

Rumpf (1965) and Schönert (1966) described the deformation and the breakage behaviour of limestone, cement clinker and quartz particles by force-displacement curves. Later many authors have dealt with force-displacement behaviours of solid particles in compression tests. Some of them investigated the force-displacement behaviours by varying size and shape of particles at different temperatures and stressing velocities (Stieß, 1976). Two test modes were used: strain-driven and stress-driven.

Many authors have used different agglomerates to investigate the breakage processes: Schönert (1966), May (1975)—clay pellets and cement clinker, Charé (1976)—saline pellets, Kiss (1979)—press agglomerates made of a cement matrix and quartz particles, Aziz (1979) and Hess (1980)—cement clinker. In their works, force-displacement curves of these agglomerates have shown the elastic–plastic properties which are also confirmed by the recent granulate researches. For example, the following granulates have been investigated recently:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  granulates produced by fluidized bed-spray granulation (Agniel, 1992); detergents (Samimi et al., 2002); enzyme-containing granulates (Beekman et al., 2003); polymer bound  $\text{Al}_2\text{O}_3$  granulates (Sheng et al., 2004).

### 2.2. Stress field

The breakage process during the compression of particles can be explained by pressure distribution and stress field. Analytical solutions were obtained only for elastic spheres. Hertz (1882) calculated the ellipsoidal pressure distribution inside the sphere during its contact deformation. The stress

field inside an infinite elastic half-space was presented by Huber (1904). Lurje (1963) calculated the spatial stress distribution in the whole sphere. Based on the previous achievements, Stieß (1976) described the spatial stress distribution in an elastic steel sphere under two point loads and compared it with the measured distribution at the surface of a polymer sphere during an elastic–plastic deformation.

### 2.3. Breakage behaviour and particle bonds

Compared to crystalline solids the granulates are particle compounds and tend to show more plastic force-displacement behaviours. A granule consists of primary particles, which stick together by the adhesion force at their contacts. Depending on the granulation process the internal adhesion force is influenced by the superposition of van der Waals interactions between fine primary particles, capillary or solid bridges, high-viscous binder, organic macromolecules, sintering or interlocking of granules. The mechanical breakage behaviour of granulates is strongly determined by these microbinding mechanisms. The first systematic investigations of the strength of granulates have already confirmed the micro–macro correlation of particle bonds (Rumpf, 1958, 1962; Schubert, 1975; Kendall, 1987). The well-known model of Rumpf (1958) describes the tensile strength of a granule taking into consideration the characteristic adhesion forces at the contact points of mono-sized spherical primary particles in a random packing. Bika et al. (2001) have generalized Rumpf (1958) and Kendall (1987) models and extended them for the porous granulates. The granulates having high-viscous liquid and high saturation levels show a dependency of the tensile strength versus capillary pressure (Schubert, 1975).

As a consequence of wetting, chemical reactions can occur within a granule, whereby original mechanical properties can be changed. Due to this reason many experiments were carried out with model granulates made from primary glass particles and binder solutions to avoid the possibility of chemical reactions (Pierrat and Caram, 1997; Iveson and Page, 2001). Briscoe et al. (1998), Pepin et al. (2001) and Samimi et al. (2002) performed compression tests on spherical granulates and determined the force-displacement curves. An overview of previous works on the strength of wet granulates was given by Simon et al. (2001).

The breakage phenomena of granulates can be compared with solids. The inhomogeneous by structured spherical particles being under compression show a plastic contact area, breakage cone and meridian cracks, e.g. concrete (Tomas et al., 1999; Khanal et al., 2004), fertiliser granules (Salman et al., 2003).

### 2.4. Breakage probability and fragment size distribution

May (1975) and Klotz and Schubert (1982) described fragment size distribution, breakage probability and break-

age function for glass particles, clay pellets and cement clinkers by three and four parametric log-normal distributions and calculated the specific surface of fragments. During compression-shear test of various materials Hess (1980) observed the reduction in breakage force and energy because of additional shear stress. Kerber (1984) showed that there is a high influence of shape and roughness of stressing tools on mass-related breakage energy and breakage function for gypsum, limestone and quartz bulk materials. Weichert (1992) developed a breakage probability model for spherical agglomerates and proved that during compression and impact tests, an increase in mass-related breakage energy and granule diameter shows higher breakage probability. Cheong et al. (2003) used Weibull statistics to describe the particle size distributions in compression and impact tests.

A large specific surface area and porous structure can be obtained after granulation, which is needed for sufficient absorption, adsorption, solubility or reactivity properties. The porosity and its shape, orientation and size distribution have a large effect on the breakage behaviour of the granulates. The pores can be regarded as a crack release zones. The pores and the structural defects in granules are analogy to imperfections, inhomogeneities or microcracks in material science. The highest local tensile stress is generated at these defective zones in the granules, so that the fracture initiates from this zone. The number of contact points (coordination number) of a primary particle can be decreased with larger porosities (Smith et al., 1929; Bika et al., 2001), by which the strength of granulate decreases according to the micro-models of Rumpf (1958) and Kendall et al. (1983). Investigations of porous materials (ceramic, glass, polymers, cement clinkers) and composites show the reduction of modulus of elasticity and Poisson ratio with an increasing porosity (Boccaccini, 1994; Avar et al., 2003).

### 2.5. Failure during the cyclic loading

From the fracture mechanics of materials it is known, that the cyclic loading of metallic as well as non-metallic materials leads to the breakage at stresses, which are substantially lower than the failure stress during the static loading. The reduction of fracture strength occurs because of formation and propagation of shear zones and microcracks during each cycle. The number of the cycles up to the fracture decreases with decreasing stress amplitude, that are already described for metals with the Wöhler curve (Riehle and Simmchen, 2000). These investigations of solid particles and agglomerates demonstrate the considerable effect of repeated loading on the breakage point. Tavares and King (2002) described a decreasing elastic–plastic stiffness of particles during repeated impact and explained the breakage behaviour with the formation and propagation of damages. The intensity and the frequency of stressing, the particle size and the microstructure influence material resistance against the cyclic loading. Beekman et al. (2003) and Pitchumani et al. (2004) have also confirmed this effect for granulates.

### 2.6. Simulation of the breakage of granulates

For the simulation of stressing conditions and breakage mechanisms of granulates two numerical methods can be used—finite-element method and discrete element method.

The finite-element method regards the granulates mechanically as homogeneous material. Based on the assumption that granulates are a continuum, the stress propagation during uniaxial and biaxial test can be calculated for a sphere (Stieß, 1976; Ksoll, 1984; Kienzler and Baudedistel, 1985; Tsoungui et al., 1999). Granulates can exhibit either elastic or elastic–plastic properties, hence both material laws (elastic and elastic–plastic) are used in continuum mechanics (Adams, 2004; Khanal et al., 2004).

But granules are particle compounds, and thus, the discrete element method is better to use to calculate the contact forces and relative movements of particles (Cundall and Strack, 1979; Konietzky, 2001; Kafui and Thornton, 2000). During this simulation a granule is regarded as a system of primary particles. The discrete element computer simulations can illustrate more details of the breakage behaviour, like network of contact forces, crack initiation and propagation inside a granule and fragmentation during stressing (Khanal et al., 2004; Thornton et al., 2004).

The breakage behaviour of granulates during compression is still an area of investigation, because of the various types of granulates, their microstructures and mechanical properties. There is a necessity to understand the force–displacement behaviours of granulate at elastic–plastic and rigid-perfectly plastic range.

## 3. Theoretical approaches

During compression of a comparatively soft spherical granule with a smooth stiff punch (flat surface), the contact area between them deforms as a circle with radius  $r_k$  (Fig. 1). The contact radius and internal pressure distribution  $p$  depend on the granule radius  $r$  and stiffness of the two contacting materials.

### 3.1. Elastic contact deformation

In this case, a circular contact area of a radius  $r_{k,el}$  is built with an ellipsoidal pressure distribution  $p(r_k)$ . Hertz (1882) has found the maximum contact pressure in the centre of the contact at the depth, shown by point  $K$  in Fig. 1a, as

$$p_{\max} = \frac{3F_{el}}{2\pi r_{k,el}^2}. \quad (1)$$

All three principal stresses in point  $K$  are calculated as pressures according to Eq. (2) (Stieß, 1976; Pisarenko et al., 1986). At this point  $K$ , all the stresses have nearly the same magnitude. They are compressive stresses and generate approximately an isostatic stress state (Pisarenko et al., 1986),

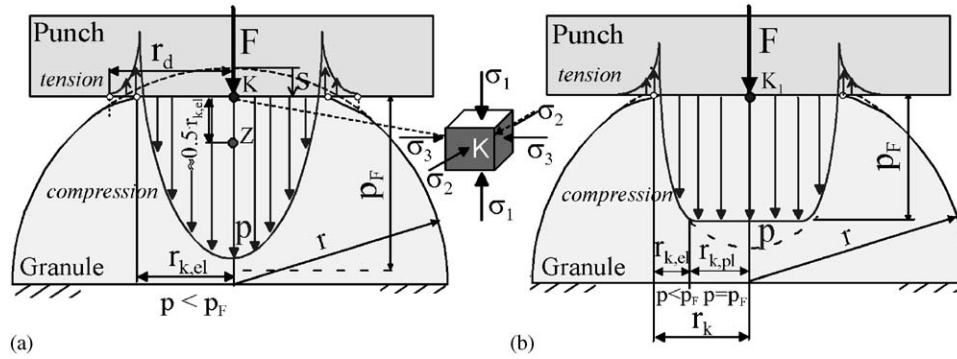


Fig. 1. Characteristic particle contact pressure  $p(r_k)$  on a plate–sphere contact during elastic deformation (a) and elastic–plastic deformation (b).

whereby tension is shown by negative sign and compression by positive one:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= p_{\max}, \\ \sigma_2 &= \sigma_3 \approx 0.8\sigma_1.\end{aligned}\quad (2)$$

As a consequence, no cracks can be observed at this state. The maximum tensile stress  $\sigma_{t,\max}$  arises at the contact perimeter and can be calculated according to Eq. (3) (Huber, 1904) for particle with Poisson ratio  $\nu_1 = 0.28$ ,  $\sigma_{t,\max} = -0.15p_{\max}$

$$\sigma_{t,\max} = -\frac{1-2\nu_1}{3} p_{\max}.\quad (3)$$

The maximum shear stress on the principal axis occurs at the depth of  $K-Z \approx 0.5r_{K,el}$  (point Z in Fig. 1a). The principal stresses in this point are given by Eq. (4). The shear stress can be calculated with Tresca failure criterion Eq. (5) (Gross and Seeling, 2001). It is larger than the maximum tensile stress, according to Eq. (3), and is responsible for the crack generation, especially for plastic materials.

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= 0.8p_{\max}, \\ \sigma_2 &= \sigma_3 = 0.18p_{\max},\end{aligned}\quad (4)$$

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} = 0.31p_{\max}.\quad (5)$$

The radius of elastic contact is given by Hertz (1882)

$$r_{K,el}^3 = \frac{3rF_{el}}{2E^*}.\quad (6)$$

The tensile region at the perimeter of the contact pressure distribution according to Huber (1904) is responsible for distortion. Due to this distortion at the perimeter directly outside of the contact circle, the radius of totally deformed area is larger than the contact radius:  $r_d \geq r_{K,el}$  (Fischer-Cripps, 2000) (Fig. 1).

The effective modulus of elasticity  $E^*$  of both particle (index 1) and punch (index 2) ( $E_2 \gg E_1, E_2 \rightarrow \infty$ ) is given as

$$E^* = 2 \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \approx \frac{2}{1-\nu_1^2} E_1.\quad (7)$$

The effective shear modulus  $G_i = E_i/(2(1+\nu_i))$  is given by

$$G^* = 2 \left( \frac{2-\nu_1}{G_1} + \frac{2-\nu_2}{G_2} \right)^{-1} \approx \frac{2}{2-\nu_1} G_1.\quad (8)$$

The relation between elastic contact force and deformation is non-linear as found by Hertz (1882)

$$F_{el} = \frac{2}{3} E^* \sqrt{\frac{d}{2}} s^3.\quad (9)$$

Due to the parabolic curvature  $F(s)$ , the contact stiffness in normal direction increases with increase in deformation and particle diameter (Tomas, 2002):

$$k_{N,el} = \frac{dF_{el}}{ds} = E^* \sqrt{\frac{d}{2}} s = \left( \frac{F_{el}d}{4D^2} \right)^{1/3}.\quad (10)$$

The elastic constant determines here compliance of both contact materials (Lurje, 1963):

$$D = \frac{3}{4} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \approx \frac{3(1-\nu_1^2)}{4E_1}.\quad (11)$$

### 3.2. Elastic–plastic contact deformation

For elastic–plastic material behaviour, an elastic deformation is generated at the limit, where the pressure is smaller than the yield point, and plastic deformation is closer to the centre of the contact (Fig. 1b). The maximum pressure  $p_{\max}$  in the contact centre  $K_1$  lies below the plastic yield strength  $p_F$  (the stress at the beginning of plastic yielding). Because of a confined stress field the microyield strength  $p_F$  is higher than the macroscopic yield strength for tension  $\sigma_F$ :  $p_F \approx 3-5\sigma_F$  (Molerus, 1975; Pisarenko et al., 1986). The stiffness is proportional to the radius  $r$  of the granule and microyield strength,  $p_F$  (Tomas, 2000)

$$\begin{aligned}k_{N,el-pl} &= \frac{dF_{el-pl}}{ds} = \pi r p_F \left( \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \frac{A_{pl}}{A_K} \right) \\ &= \pi r p_F \left( 1 - \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{SF}{s}} \right),\end{aligned}\quad (12)$$



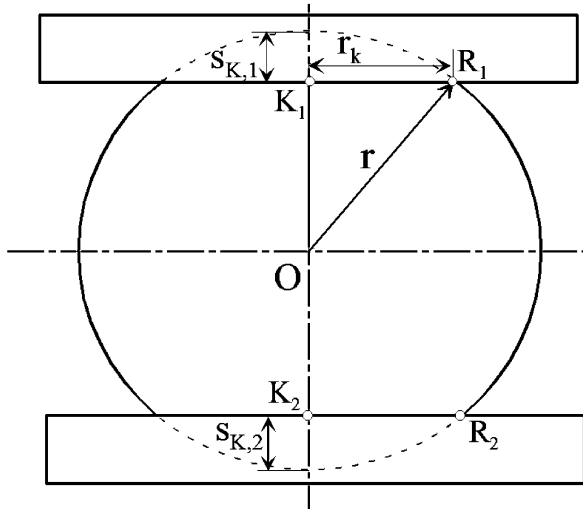


Fig. 2. Contact geometry by plastic deformation.

where  $s_F$  is a contact deformation at yield point. Furthermore, at this point  $p_{el} = p_{max} = p_F$  is valid.

The ratio of plastically deformed contact area  $A_{pl}$  to the total contact deformation area  $A_K = A_{pl} + A_{el}$  can be used to define the elastic–plastic deformation and lies between 0 and 1. The ratio is 0 for perfect elastic and 1 for perfect plastic deformation.

### 3.3. Plastic contact deformation

The whole contact area deforms plastically for a perfect plastic material. In this case, the contact circle radius is given by

$$r_k^2 = r^2 - (r - s_{k,1})^2 = 2rs_{k,1} - s_{k,1}^2 \approx ds_{k,1}, \quad (13)$$

where  $s_{k,i}$  is the plastic deformation at the contact  $i$ , as shown in Fig. 2. Having assumed that the plastic deformation at the two contacts is equal ( $s_{K,1} = s_{K,2}$ ,  $s = s_{K,1} + s_{K,2}$  and  $r_{k,1} = r_{k,2}$ ), one obtains

$$r_k^2 = rs. \quad (14)$$

The repulsive force against plastic deformation is calculated as (Tomas, 2000)

$$F_{pl} = p_F A_K = \pi r_k^2 p_F = \pi ds p_F. \quad (15)$$

With Eqs. (6), (14) and (1) the yield strength  $p_F$  is calculated

$$p_F = \frac{E^*}{\pi} \sqrt{\frac{s_F}{r}}. \quad (16)$$

The contact stiffness is constant for a perfect plastic yielding material:

$$k_{N,pl} = \frac{dF_{pl}}{ds} = \pi dp_F. \quad (17)$$

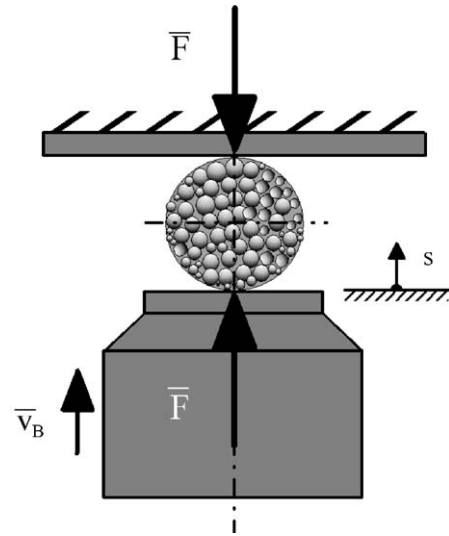


Fig. 3. Principle of granulate compression test.

## 4. Experimental results

### 4.1. Testing methods and materials

In this work the breakage behaviour was investigated by compressing of individual granules (Fig. 3). For experiments the modern granule strength measuring system (produced by Etwete GmbH, Karlsruhe) was used. During the movement of the punch towards the upper fixed plate, the contact between the particle and the fixed plate is created. During this period, the displacement, force and time are measured. The axial stress is applied at a controlled axial deformation rate. The equipment can perform the compression test for the granules in a size range of 0.05–20 mm, up to maximum 2 kN breakage force and a stressing velocity (deformation velocity) of 0.01–2.5 mm/s. During repeated compression test, the punch moves towards the upper fixed plate side and presses the granule up to the defined force or deformation. Then, the punch moves downwards, thus the unloading of the granule takes place. The breakage process can be recorded with a CCD-camera.

Three different spherical granulates— $\gamma$ - $Al_2O_3$ , the synthetic zeolite K ostrolith<sup>®</sup> and sodium benzoate ( $C_6H_5COONa$ ) were used as model materials to investigate the mechanical behaviour from elastic to plastic (Fig. 4). A summary of the material properties of these granulates is given in Table 1. During the compression tests 100 particles were examined in each experiment at the stressing velocity  $v_B$  in the range of 0.02–0.15 mm/s.

### 4.2. Force-displacement behaviour

The typical force-displacement curve for  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -granulate is shown in Fig. 5. At the beginning of the punch-particle contact the elastic contact deformation of the

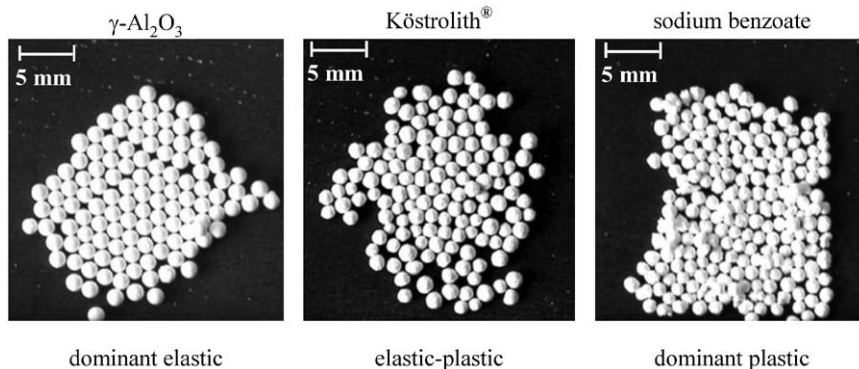
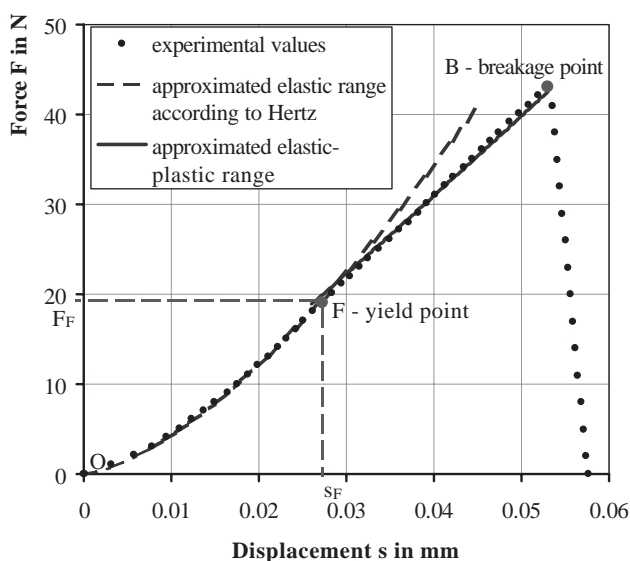


Fig. 4. Digital camera images of the examined granulates.

Table 1  
Characteristics of the examined granulates

Characteristics	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Köstrolith®	Sodium benzoate
Manufacturer	Sasol GmbH, Hamburg	CWK Chemiewerk Bad Köstritz, Bad Köstritz	DSM, Geleen
Chemical composition (%)	97.9% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	85% synthetic zeolite 13X (30% $\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 51% $\text{-SiO}_2$ , 17% $\text{-Na}_2\text{O}$ , 2% $\text{-MgO}$ ); Binder: clay and water	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$
Granulates size distribution (mm)	1.62–1.76	0.90–1.20; 1.20–1.40; 1.40–1.70	0.80–0.96; 1.24–1.64
Agglomerate density ( $\text{kg/m}^3$ )	1040	1300	1440
Solid density ( $\text{kg/m}^3$ )	3230	2100	1500
Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	145	415 (without the surface of micropores)	7.6
Pore volume (%)	68	45 (macropores)	4
Application	For drying processes	Adsorbent (molecular sieve) for drying processes and cleaning of gas	Food and beverage preservative

Fig. 5. Force-displacement curve of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -granulate ( $v_B = 0.02 \text{ mm/s}$ ,  $d = 1.7 \text{ mm}$ ): O–F–elastic deformation, F–B–elastic–plastic deformation.

granule takes place. The elastic force  $F_{el}$  was well described by Hertz theory (Eq. (9)). Young's modulus, shear modulus and the stiffness of the granule during elastic deformation were calculated with Eqs. (7), (8) and (10) correspondingly. The average values of these mechanical properties by stressing velocity  $v_B = 0.02 \text{ mm/s}$  are summarized for examined granulates in Table 2. Due to the parabolic curvature  $F(s)$ , the contact stiffness  $k_{N,el}$  increases with increasing displacement  $s$  and reaches the maximum value in the yield point  $F$  in Fig. 5. In this point the plastic deformation begins. This is confirmed by the increasing deviation of the experimental curve F–B from the theoretical Hertz curve (Fig. 5).

The slope of the curve F–B is a measure of the elastic–plastic stiffness, which is proportional to the granule radius  $r$  and the yield strength  $p_F$ , according to Eq. (12) (Tomas, 2000). A small slope of the curve implies more plastic and large slope shows “stiff” material behaviour. In Eq. (12), the yield strength  $p_F$  can be characterized at the beginning of the plastic deformation  $s_F$  with the contact force  $F_F$ . These parameters were determined from the force-displacement curve (Fig. 5) and thereby the elastic–plastic stiffness and the force were approximated.



Table 2  
Mechanical characteristics of the examined granulates

Granulate	Diameter $d$ (mm)	Breakage force, $F_B$ (N)	Yield point		Modulus of elasticity (GPa)		Stiffness in normal direction (N/mm)	
			$F_F$ (N)	$s_F$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_1$	$G_1$	$k_{N,\text{el}}$ for $F_F$	$k_{N,\text{el-pl}}$ for $F_B$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.62–1.76	$39 \pm 3.6^a$	$15 \pm 3.0$	$21 \pm 3.8$	4.0	1.54	714	865
Köstrolith®	1.20–1.40	$8.8 \pm 1.1$	$1 \pm 0.08$	$11 \pm 0.9$	0.82	0.32	100	172
Sodium benzoate	0.80–0.96	$6.2 \pm 0.9$	Nearly 0	Nearly 0	Nearly 0	Nearly 0	Nearly 0	138

<sup>a</sup>  $\pm$  Standard deviation.

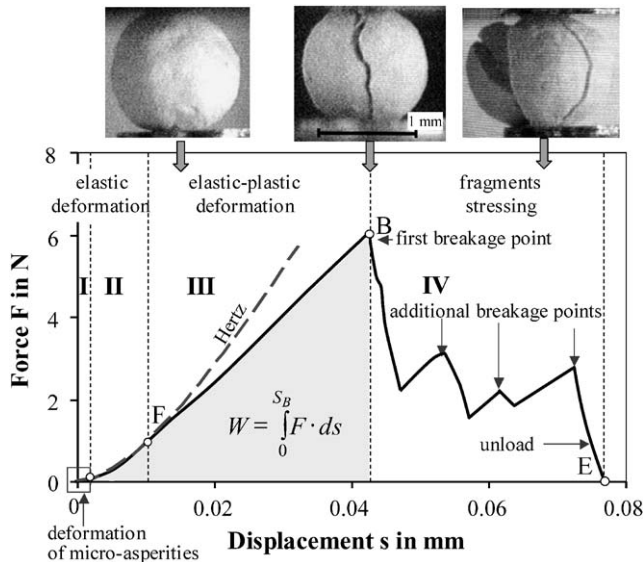


Fig. 6. Force-displacement curve of Köstrolith® granulate during compression test.

For the adjustment of the theoretical curve to the experimental data a fit coefficient  $k$  is introduced (Eq. (18)). Fig. 5 shows the comparison between the experimental and theoretical force-displacement curves (with  $k = 1.04$ ). The small deviation between these curves is explained by the fact that the contact area of the granule under compression was not perfectly circular and had visible roughness.

$$k_{N,\text{el-pl}} = \pi r p_F k \left( 1 - \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{s_F}{s}} \right). \quad (18)$$

The breakage follows at point B with the force approximately two times higher than the force at point F. However, in the breakage point the contribution of the plastic deformation in comparison to elastic deformation is very small, which is confirmed by the small difference in stiffness values during elastic and elastic–plastic deformation (Table 2).

But compared to this the Köstrolith® granulate shows only small elastic deformation (Fig. 6), but considerable elastic–plastic deformation before primary breakage which can be expected for most granulates. The ratio of the stiffness during elastic deformation at the yield stress to the stiffness of elastic–plastic deformation at the breakage stress equals to 1.72. After the breakage of a Köstrolith® granule the mul-

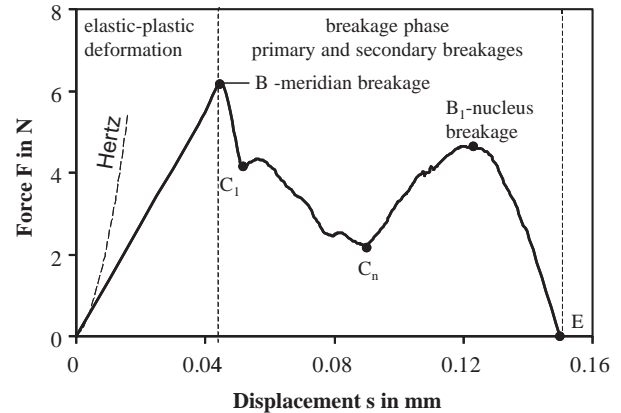


Fig. 7. Force-displacement curve of sodium benzoate granulate during compression test ( $v_B = 0.02$  mm/s,  $d = 0.87$  mm).

tipple stressing leads to the failure of the fragments, B–E in Fig. 6.

The force-displacement curve of sodium benzoate is a straight line along the whole deformation region (Fig. 7). According to Eq. (15), that means a perfect plastic deformation occurs when ( $A_{\text{el}} = 0$  and  $A_K = A_{\text{pl}}$ ).

Fig. 8 shows the effect of a granulate size on the force-displacement behaviours. In the case of bigger granules, both the breakage force and the contact stiffness increase during elastic and elastic–plastic ranges and therefore the material becomes stiffer (see Eqs. (10), (12) and (17)). This increase in the breakage force does not influence the material strength,  $\sigma_{\text{max}} = F_B / (\pi r^2)$ . As an example—for the fractions of sodium benzoate granules  $d = 1.24$ – $1.64$  and  $1.80$ – $0.96$  mm the average breakage force is 16.2 and 6.2 N, respectively, and the average compressive strength is 10.5 MPa in both cases.

Fig. 9 clearly shows that the stressing velocity has a very big influence on the breakage force and contact stiffness during elastic–plastic deformation of the Köstrolith® granulate. This influence confirms the viscoplastic behaviour of these granulates. The effect of stressing velocity on the breakage force of the granules with different size is presented in Fig. 10a. This is caused by less time available for relaxation, creep and storage of elastic energy. However, the breakage force for sodium benzoate and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  granulates does not depend so much on the stressing velocity used in the tests (Fig. 10b).

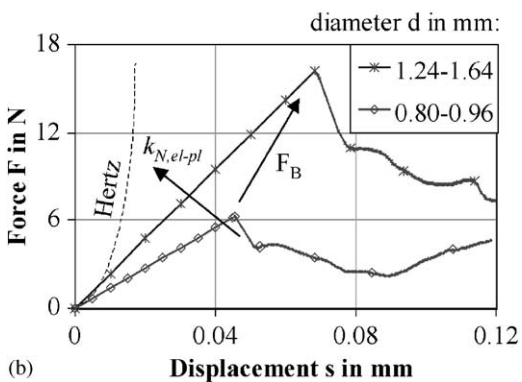
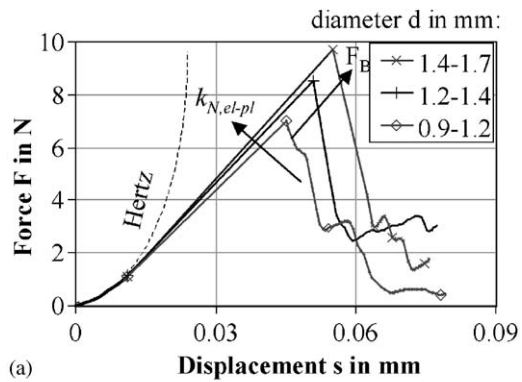


Fig. 8. Force-displacement curves of Köstrolith® (a) and sodium benzoate (b) granulates with different sizes ( $v_B = 0.02$  mm/s).

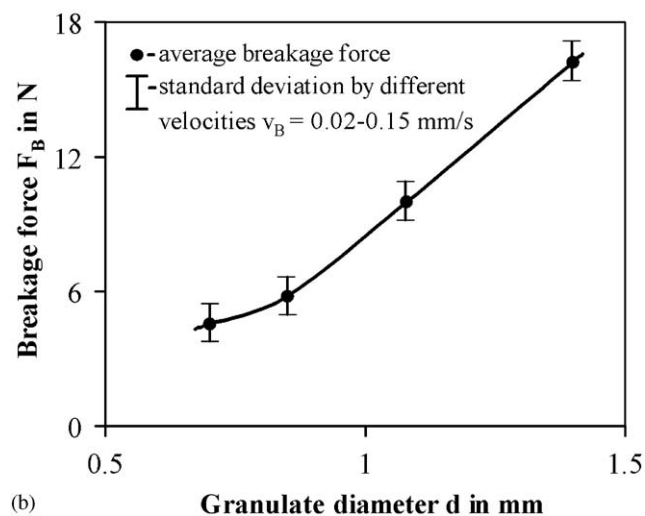
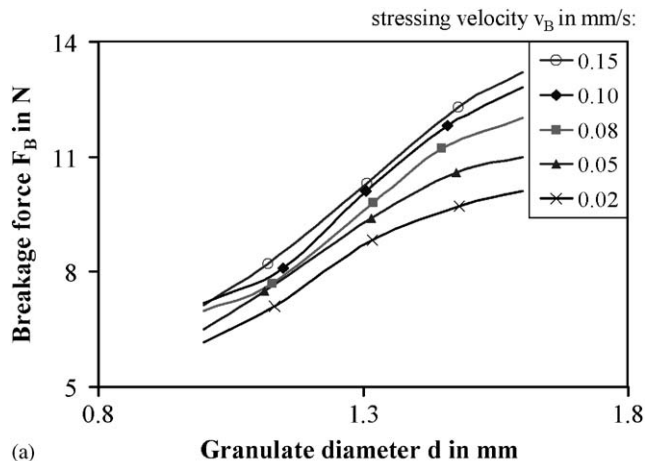


Fig. 10. Effect of stressing velocity and granulate diameter on the breakage force: (a) Köstrolith® and (b) sodium benzoate.

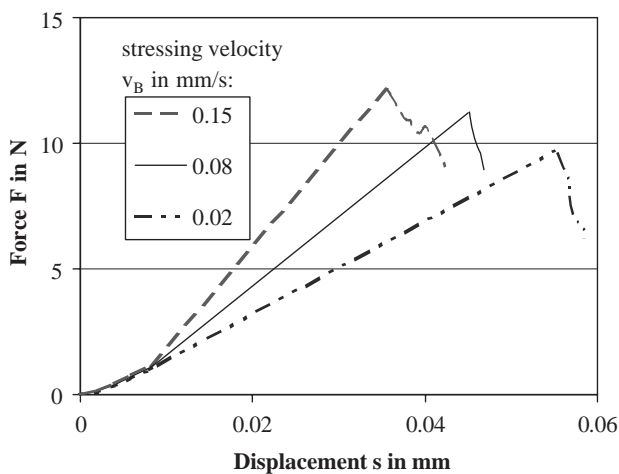


Fig. 9. Force-displacement curves of Köstrolith® granulate during compression test with different stressing velocity ( $d = 1.4-1.7$  mm).

### 4.3. Breakage mechanism

The breakage mechanism depends on whether the granules show elastic or plastic deformations before fracture. The fracture behaviour can be changed with the stressing velocity. All measurements were accomplished at a low constant velocity of 0.02 mm/s. For the dominant elastic materials higher tensile stress generates concentric ring cracks due to

bending at the perimeter of contact. These circular cracks propagate from the contact area of the spheres towards the direction opposite to the contact area. They can either converge or diverge around the central axis of loading. In the first case, two cones are developed between the contacts, whereby the surfaces of the cones lie in the shear zone. The diverge case is formed at the fragment axis (Fig. 11a) and because of crack branching fine particles are created during cracking and breakage. Crack propagation is unstable and takes place at a very high velocity in the order of magnitude of sonic speed.

But in terms of elastic–plastic behaviour a flattened surface is obtained under compressive stress at the contact. Internal shear zones are generated as consequence of plastic deformation in the main axis of stressing. A breakage cone is formed which is driven into the body of remaining sphere. Again this cone is generated when the shear stress reaches the plastic yield limit of the granule. A yield surface is formed with a conical shear zone. Within this shear zone, shear and normal stresses are generated. As response, ring

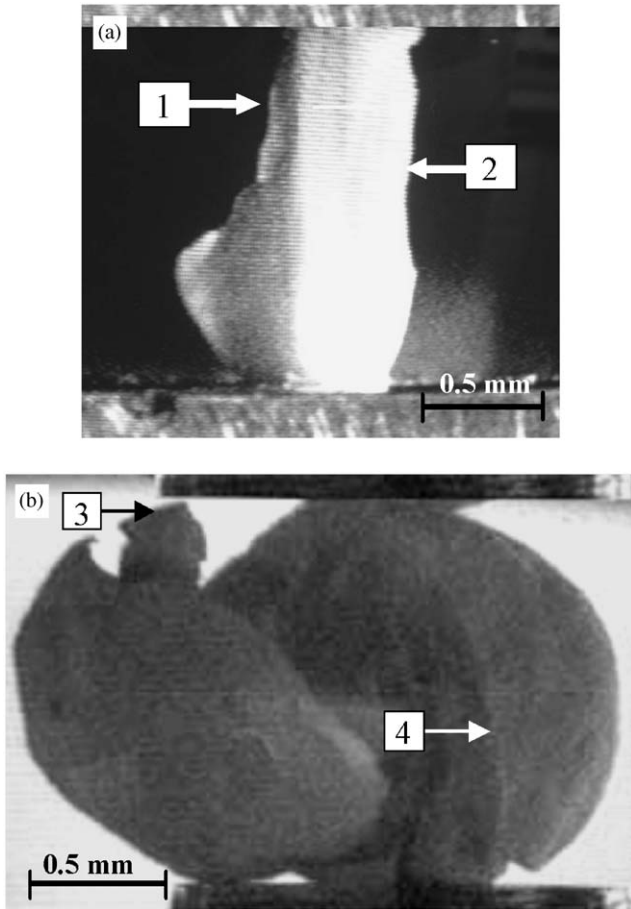


Fig. 11. Digital camera images of breakage phenomena of the dominant elastic ((a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and the elastic–plastic ((b) Köstrolith<sup>®</sup>) granulate: (1) breakage surface is diverging from the central axis of loading; (2) fragment axis; (3) breakage cone; and (4) meridian breakage.

tensile stresses are produced in the sphere which leads to meridian cracks. Fig. 11b shows this breakage phenomena of the Köstrolith<sup>®</sup> granulates.

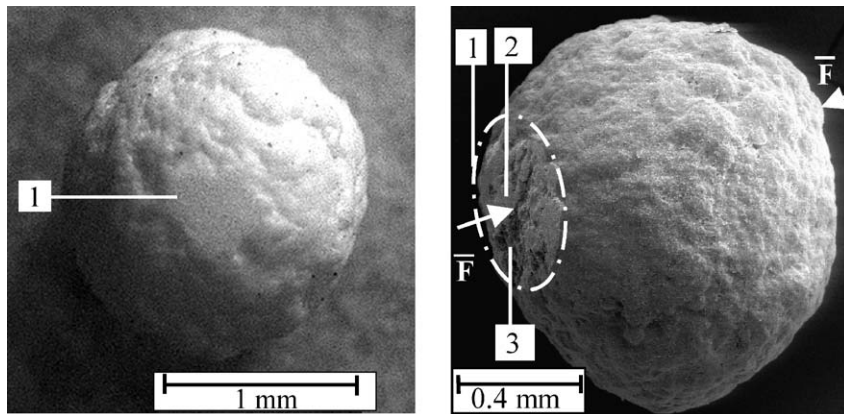


Fig. 12. SEM of flattened surface of a sodium benzoate granule after the compression test: (1) the entire approximated circular contact area; (2) the real contact area; and (3) less deformed part of a contact surface (roughness depressions).

In terms of perfect plastic material, a large flattened surface is formed at the contact. Fig. 12 shows scanning electron microscope images of a sodium benzoate granule in two different angles after the compression stress. The figure shows that the flattened contact surface (1) is not perfectly circular, since the granulates surface is not evenly curved and contains roughness. Load and the plastic deformation occurs only at the asperities (2) of the contact. Therefore a small portion is deformed (3). At this case the crack is stable and for further propagation an additional energy is required. For the sodium benzoate granulates, the cracking velocity is very small (about 20–25 mm/s). If the compression velocity is faster than the crack propagation, then the stressing velocity has a substantial influence on the cracking velocity.

The breakage phenomena depends considerably on micro and macrostructures of the granulates, which are formed during the production process. The sodium benzoate granulates are produced by the fluidized bed granulation (Fig. 13) (Heinrich et al., 2002). The process consists of the multiple spraying, spreading and solidification of the droplets on the nuclei. According to Fig. 14, the shell at the contacts first deforms and after that the crack (1) releases on the surface, which separates the stiff nucleus (2) and the shell (3) with stable propagation during compression of layered structure. The binding forces between the shell and the nuclei are smaller than the primary particle strength. The defects and the inhomogeneities present in the laminated zone of this structure enhance the crack growth. After the formation of meridian crack in the shell, the deformation and the full breakage of the nucleus takes place. That leads to the secondary increase of the force–displacement curve (point B<sub>1</sub> in Fig. 7).

#### 4.4. Breakage probability

For a given particle size, the fracture stress at the first breakage is not constant. The mechanical characteristics of the primary particles and the bonding agents are randomly

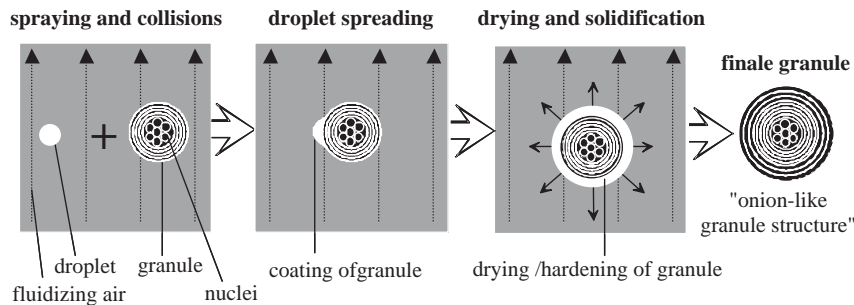


Fig. 13. Granule growth by coating from the principle of fluidized bed spray granulation.

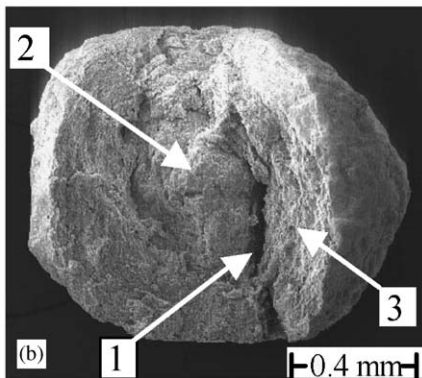
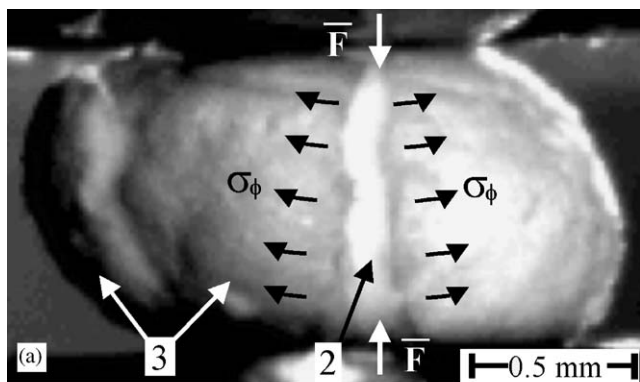


Fig. 14. Breakage phenomena of a sodium benzoate granule after the compression test: (a) digital camera image of breakage of the shell under meridian stress  $\sigma_\phi$ ; and (b) SEM of fracture surface (1—the crack, 2—the nucleus, 3—the shell).

distributed within the granulate. Even with the identical production process, the strength of the individual granulates differs in the microstructure because of the distribution and orientation of bonds, defects and pore size distribution. Besides bond strength and orientation the distribution of inhomogeneities are responsible for the breakage behaviour. The breakage probability  $P$  of an agglomerate stressed by compression can be described by Weibull statistics (Weibull, 1939) (Eq. (19)), which includes the granule size  $d$  and mass-related breakage energy  $W_m$  (Weichert, 1992):

$$P = 1 - \exp(-cd^2 W_m^z). \tag{19}$$

Table 3  
Weibull distribution parameters for the breakage probability of examined granulates

Material	Granulate diameter, $d$ (mm)	$z$	$c$ ( $\text{kg/J}$ ) $^z \text{m}^{-2}$	Correlation coefficient
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1.62–1.76	5.11	$4.4 \times 10^{-8}$	0.99
	1.40–1.70	4.70	$9.8 \times 10^{-5}$	0.97
Köstrolith®	1.20–1.40	3.57	$1.1 \times 10^{-2}$	0.98
	0.90–1.20	3.46	$2.3 \times 10^{-2}$	0.95
Sodium benzoate	1.24–1.64	4.01	$1.1 \times 10^{-4}$	0.96
	0.80–0.96	4.81	$1.8 \times 10^{-6}$	0.96

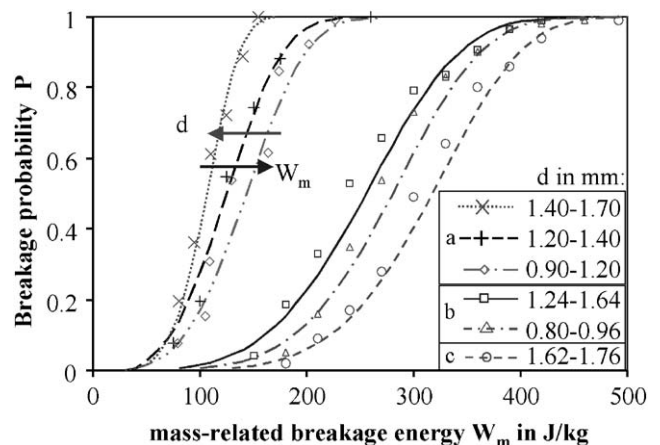


Fig. 15. Breakage probability  $P$  of the different sized examined granulates as a function of mass-related breakage energy  $W_m$ : (a) Köstrolith®; (b) sodium benzoate; and (c)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

The parameter  $z$  characterizes the defect distribution, which determines the breakage and strength of the granulates.

Table 3 shows the parameters  $z$  and  $c$  for examined granulates. In Fig. 15, the breakage probability of the experimental data are fitted by Eq. (19).

For increasing granulate size the curve is shifted to the left. That means, to initiate the fracture at the same probability level a higher mass-related energy is required for smaller granules than for larger granules.



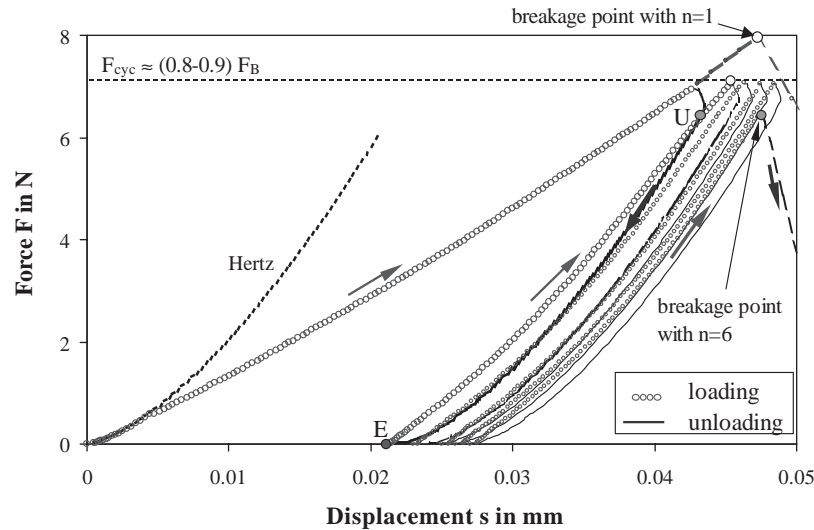


Fig. 16. Loading-unloading force-displacement curves of the Köstrolith<sup>®</sup>-granulate ( $d = 1.54$  mm;  $v_B = 0.02$  mm/s;  $F_{cyc} = 7$  N).

#### 4.5. Repeated compression of the granulates

Fig. 16 shows a typical force-displacement diagram for the repeated compression of granulates. During the measurement, a Köstrolith<sup>®</sup>-granule was repeatedly loaded and unloaded with a velocity of 0.02 mm/s up to the force  $F_{cyc} \approx (0.8-0.9)F_B$ , which is called stressing amplitude. At this load a large plastic deformation (curve O–E in Fig. 16) is observed, and this demonstrates elastic–plastic behaviour of this granulate. The unloading curve U–E is similar to the Hertzian curve, however only an elastic deformation disappears during unloading. A further unloading below the point E can be performed by applying a tensile force  $F_{cyc}$ , to determine the hysteresis loop (after reloading) for a complete unloading–reloading cycle (Tomas, 2002).

The area inside unloading and reloading curves U–E characterizes the energy dissipation or the damping behaviour of the granulate during compression. The mass-related inelastic deformation work is reduced with each cycle, in this experiment, from  $W_{m,diss} = 6.4-6.8$  J/kg in the first cycle to  $W_{m,diss} = 2.9-3.2$  J/kg in the last cycle (before breakage). During first cycle the maximum plastic deformation and the highest breakage limit can be observed.

The characteristic deformation of two granulates are shown in the Fig. 17. The curve A–B shows the change in the total strain of a granule in each loading cycle until the breakage point B. The number of cycles depends on intensity of the loading and the material properties. Compared to metals most granulates have very low strength during the cyclic stressing. For example, sodium benzoate granulates break already 14–20 compression cycles. The reduction of total deformation shows a stiffening effect during loading–unloading cycles.

In this case, the cyclic stiffening or hardening means the change in structure of the material at the contact points,

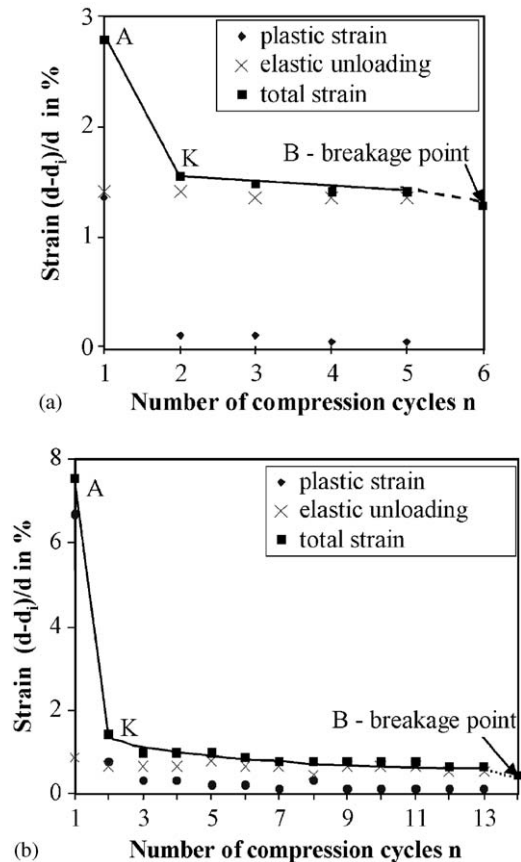


Fig. 17. Deformation curves of repeated compression cycles: (a) Köstrolith<sup>®</sup> ( $d = 1.5$  mm;  $F_{cyc} = 7$  N;  $v_B = 0.02$  mm/s); and (b) sodium benzoate ( $d = 0.9$  mm;  $F_{cyc} = 6$  N;  $v_B = 0.02$  mm/s).

where the stresses are very high, and density, stiffness and the modulus of elasticity are increased. Fig. 18 compares the fracture surfaces of sodium benzoate-granulate after one

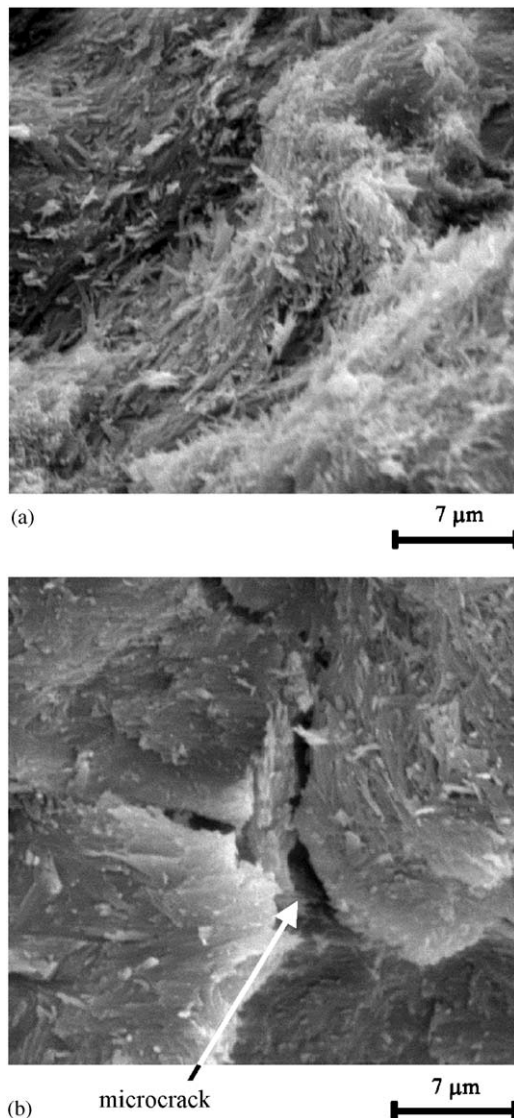


Fig. 18. SEM of fracture surface of sodium benzoate-granulate: (a) after one loading cycle; and (b) after 14 loading cycles.

(a) and 14 cycles (b). With the increase of cycle number the microcracks propagate inside the specimen. The granulate stores cyclic loading energy and damages are developing during an elastic–plastic deformation, which leads to a lower breakage force than at single loading.

## 5. Conclusions

Deformation and breakage behaviour of spherical granulates by compression was studied. The single particle compression tests were performed for different granulate sizes with stressing velocity in the range of 0.02–0.15 mm/s. The contact models and continuum mechanics were used to evaluate force–displacement curves and breakage characteristics,

which leads to the following conclusions:

1. The  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-granulates show a dominant elastic behaviour (elastic–plastic range) during the compression test, Köstrolith<sup>®</sup> has both elastic and elastic–plastic properties, and sodium benzoate granules deform perfect plastically.
2. The correlation between the force and elastic deformation was described by Hertz theory from which the contact stiffness and the modulus of elasticity were determined. These values of investigated granulates are very low compared to those of metals. An elastic–plastic contact model has been used to describe elastic–plastic deformation. Material parameters of this model can be found from experimental force–displacement curves. Experimental results have shown the influence of the granulate diameter on the force–displacement behaviour. In the case of bigger granulates both the breakage force and the contact stiffness increase during elastic and elastic–plastic range. The zeolite granulate Köstrolith<sup>®</sup> shows the viscoplastic behaviour, when the contact stiffness decreases with decrease of the stressing velocity.
3. The breakage phenomena depend on the elastic or plastic deformation of the contact before breaking and on microstructure of granules. During loading the dominant elastic  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granulates create concentric ring cracks at the periphery of two contacts. At this major axis of stressing several fragments are broken off with very high velocity. For elastic–plastic granulates, a large flattened surface at the contact and a breakage cone are formed.
4. The breakage probability versus mass-related breakage energy was described by Weibull statistics. It was shown that more mass-related breakage energy is needed to break of smaller granules than bigger ones. The energy dissipation and microcrack formation during the cyclic loading in the granulates lead to the reduction of the breakage force.

## Notation

$A$	granule contact area, mm <sup>2</sup>
$c$	breakage parameter of granules, (kg/J) <sup>z</sup> m <sup>-2</sup>
$d$	granule diameter, mm
$D$	elastic compliance, mm <sup>2</sup> /N
$E^*, G^*$	average modulus of elasticity and shear modulus, GPa
$E_1, G_1$	modulus of elasticity and shear modulus of the granulate, GPa
$E_2, G_2$	modulus of elasticity and shear modulus of the punch, GPa
$F$	normal force, N
$F_B$	breakage force, N
$F_{cyc}$	maximum force with the cyclic loading, N
$k$	fit parameter, dimensionless

$n$	number of compressions, dimensionless
$p$	pressure, MPa
$p_F$	plastic yield strength of granule contact, MPa
$P$	breakage probability, dimensionless
$r$	granule radius, mm
$s$	displacement, mm
$v_B$	stressing velocity, mm/s
$W$	breakage energy, J
$W_{\text{diss}}$	mass-related inelastic deformation work, J/kg
$W_m$	mass-related breakage energy, J/kg
$z$	defect parameter, dimensionless

### Greek letters

$\nu_1$	Poisson ratio of the granulate, dimensionless
$\nu_2$	Poisson ratio of the punch, dimensionless
$\sigma$	normal stress, MPa
$\tau$	shear stress, MPa

### Subscripts

el	elastic
el-pl	elastic-plastic
$F$	yield point, flow
$N$	normal
pl	plastic
$t$	tensile stress
1,2,3	number of the principal stresses

### Acknowledgements

The authors would like to thank the German Research Foundation for financial support through GK 828 “Micro-macro-interactions in structured media and particle systems”.

We would also like to acknowledge Dr. rer. nat. H. Heyse and Mr. M. Reppin from Inst. of Material Technology and Testing, Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, for their help in using Scanning Electron Microscope.

### References

- Adams, M.J., 2004. Modelling collisions of soft agglomerates at the continuum length scale. *Powder Technology* 140, 268–279.
- Agniel, Y., 1992. Bedeutung der Einzelgranalieneigenschaften zur Defektvermeidung in trocken gepressten keramischen Modellpulvern. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Avar, B.B., Hudyma, N., Karakouzian, M., 2003. Porosity dependence of the elastic modulus of lithophysae-rich tuff: numerical and experimental investigations. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 40, 919–928.
- Aziz, J.A., 1979. Zerkleinerung von Zementklinker in Einzelkorn-Situation, Kornschichten und im Gutbett. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Beekman, W.J., Meesters, G.M.H., Becker, T., Gaertner, A., Gebert, M., Scarlett, B., 2003. Failure mechanism determination for industrial granules using a repeated compression test. *Powder Technology* 130, 367–376.
- Bika, D.G., Gentzler, M., Michaels, J.N., 2001. Mechanical properties of agglomerates. *Powder Technology* 117, 98–112.
- Boccaccini, A.R., 1994. Zur Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften zweiphasiger und poröser Werkstoffe von der Gefüge- bzw. Porositätsstruktur. Dissertation, RWTH Aachen.
- Briscoe, B.J., Luckham, P.F., Maung, R., Aydin, I., 1998. Nano and micro-mechanics of agglomerates, *Proceedings of the World Congress on Particle Technology*, vol. 3, Brighton.
- Carey, W.F., Bosanquet, C.H., 1933. A study of crushing brittle solids. *Journal of the Soc. Glass Technology* 17, 348.
- Charé, I., 1976. Trocknung von Agglomeraten bei Anwesenheit auskristallisierender Stoffe: Festigkeit und Struktur der durch die auskristallisierten Stoffe verfestigten Granulate. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Cheong, Y.S., Salman, A.D., Hounslow, M.J., 2003. Effect of impact angle and velocity on the fragment size distribution of glass spheres. *Powder Technology* 138, 189–200.
- Cundall, P.A., Strack, O.D.L., 1979. A discrete numerical model for granular assemblies. *Geotechnique* 29 (1), 47–65.
- Fischer-Cripps, A.C., 2000. *Introduction to Contact Mechanics*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Gross, D., Seeling, Th., 2001. *Bruchmechanik mit einer Einführung in die Mikromechanik 3. Aufgabe*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Heinrich, S., Peglow, M., Ihlow, M., Henneberg, M., Mörl, L., 2002. Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modelling. *Chemical Engineering Science* 57 (20), 4369–4390.
- Hertz, H., 1882. Über die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die Reine und Angewandte Mathematik* 92, 156–171.
- Hess, W., 1980. Einfluss der Schubbeanspruchung und des Verformungsverhaltens bei der Druckzerkleinerung von Kugeln und kleinen Partikeln. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Huber, M.T., 1904. Zur Theorie der Berührung fester elastischer Körper. *Annalen der Physik* 14, 153–163.
- Iveson, S.M., Page, N.W., 2001. Tensile bond strength development between liquid-bound pellets during compression. *Powder Technology* 117, 113–122.
- Kafui, K., Thornton, C., 2000. Numerical simulations of impact breakage of a spherical crystalline agglomerate. *Powder Technology* 109, 113–132.
- Kendall, K., 1987. Relevance of contact mechanics to powders-elasticity, friction and agglomerate strength. In: Briscoe, B.J., Adams, M.J. (Eds.), *Tribology in Particulate Technology*, pp. 110–122.
- Kendall, K., Howard, A.J., Birchall, J.D., 1983. The relation between porosity, microstructure and strength, and the approach to advanced cement-based materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 310, 139–153.
- Kerber, A., 1984. Einfluss von Beanspruchungs-Geschwindigkeit, Profilierung und Rauigkeit auf die Einzelkorn-Druckzerkleinerung. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Khanal, M., Schubert, W., Tomas, J., 2004. Simulation of single and double plate stressing dynamics on particle compounds. *International Congress on Particle Technology PARTEC*, Nürnberg.
- Kienzler, R., Baudedistel, E., 1985. in 2/4. Abschlussbereich des Forschungsvorhaben DFG Schm 522/3-2 and 522/3-4.
- Kiss, L., 1979. Vergleich der Prall- und Druckzerkleinerung eines zweikomponenten, mineralischen Modellstoffes. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Klotz, K., Schubert, H., 1982. Crushing of single irregularly shaped particles by compression: size distribution of progeny particles. *Powder Technology* 32, 129–137.
- Konietzky, H., 2001. Numerische Simulation in der Geomechanik mittels expliziter Verfahren. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg.

- Ksoll, P., 1984. Verformung und Beanspruchung einer Kugel. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Lurje, A.I., 1963. Räumliche Probleme der Elastizitätstheorie. Akademie-Verlag, Berlin.
- May, P., 1975. Einzelkorndruckzerkleinerung von spröden Stoffen. Dissertation, Bergakademie Freiberg.
- Molerus, O., 1975. Theory of yield of cohesive powders. *Powder Technology* 12, 259–275.
- Pepin, X., Simons, S.J.R., Blachon, S., Rossetti, D., Couarraze, G., 2001. Hardness of moist agglomerates in relation to interparticle friction, granule liquid content and nature. *Powder Technology* 117, 123–138.
- Pierrat, P., Caram, H.S., 1997. Tensile strength of wet granular materials. *Powder Technology* 91, 83–93.
- Pisarenko, G.S., Agarev, V.A., Kvitka, A.L., Popkov, V.G., Umanskii, E.S., 1986. Festigkeitslehre 5. Aufgabe. Vischa shkola, Kiev.
- Pitchumani, R., Strien, S.A., Meesters, G.M.H., Schaafsma, S.H., Scarlett, B., 2004. Breakage of sodium benzoate granules under repeated impact conditions. *Powder Technology* 140, 240–247.
- Riehle, M., Simmchen, E., 2000. Grundlagen der Werkstofftechnik. Dt.Verl. fuer Grundstoffindustrie, Stuttgart.
- Rumpf, H., 1958. Grundlagen und Methoden des Granulierens. *Chemie-Ingenieur-Technik* 3, 144–158.
- Rumpf, H., 1962. The strength of granules and agglomerates. In: Knepper, W.A. (Ed.), *Agglomeration*. Interscience, New York, pp. 379–418.
- Rumpf, H., 1965. Die Einzelkornzerkleinerung als Grundlage einer technischen Zerkleinerungswissenschaft. *Chemie-Ingenieur-Technik* 3, 187–202.
- Salman, A.D., Fua, J., Gorham, D.A., Hounslow, M.J., 2003. Impact breakage of fertiliser granules. *Powder Technology* 130, 359–366.
- Samimi, A., Boerefijn, R., Kohlus, R., Ghadiri, M., 2002. Breakage of soft granules under uniaxial bulk compression and impact conditions. *World Congress on Particle Technology (WCPT 4)*, Sydney.
- Schönert, K., 1966. Einzel-Druckzerkleinerung und Zerklenerungskinetik. Untersuchungen an Kalkstein-, Quarz-, und Zementklinkerkörner des Größenbereiches 0,1 bis 3 mm. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Schubert, H., 1975. Tensile strength of agglomerates. *Powder Technology* 11, 107–119.
- Sheng, Y., Briscoe, B.J., Maung, R., Rovea, C., 2004. Compression of polymer bound alumina agglomerates at the micro deformation scale. *Powder Technology* 140, 228–239.
- Simon, M., Iveson, S.M., Litster, J.D., Hapgood, K., Ennis, B.J., 2001. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. *Powder Technology* 117, 3–39.
- Smith, W.O., Foote, P.D., Busang, P.F., 1929. Packing of homogeneous spheres. *Physical Review* 34, 1271–1274.
- Stieß, M., 1976. Die Druckbeanspruchung von elastischen und inelastischen Kugeln bis zum Bruch. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Tavares, L.M., King, R.P., 2002. Modeling of particle fracture by repeated impacts using continuum damage mechanics. *Powder Technology* 123, 138–146.
- Thornton, C., Ciomocos, M.T., Adams, M.J., 2004. Numerical simulations of diametrical compression tests on agglomerates. *Powder Technology* 140, 258–267.
- Tomas, J., 2000. Particle adhesion fundamentals and bulk powder consolidation. *KONA - Powder and Particle* 18, 157–169.
- Tomas, J., 2002. Zur Mechanik trockener kohäsiver Schüttgüter. *Schüttgut* 8 (6), 522–537.
- Tomas, J., Schreier, M., Gröger, T., Ehlers, S., 1999. Impact crushing of concrete for liberation and recycling. *Powder Technology* 105, 39–51.
- Tsongui, O., Vallet, D., Charmet, J.C., 1999. Numerical model of crushing of grains inside two-dimensional granular materials. *Powder Technology* 105, 190–198.
- Weibull, W., 1939. A statistical theory of the strength of materials. *Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar Nr 151*, 1939, Generalstabens Litografiska Anstalts Förlag, Stockholm.
- Weichert, R., 1992. Anwendung von Fehlstellenstatistik und Bruchmechanik zur Beschreibung von Zerklenerungsvorgängen. *Zement-Kalk-Gips* 1, 1–8.

### Further reading

- Adams, M.J., Mullier, M.A., Seville, J.P.K., 1994. Agglomerate strength measurement using a uniaxial confined compression test. *Powder Technology* 78, 5–13.



# Impact breakage of spherical granules: Experimental study and DEM simulation

Sergiy Antonyuk<sup>a,\*</sup>, Manoj Khanal<sup>a</sup>, Jürgen Tomas<sup>a</sup>, Stefan Heinrich<sup>b</sup>, Lothar Mörl<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Process Engineering, Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany

<sup>b</sup> Department of Process Equipment and Environmental Technology, Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany

Received 20 June 2005; received in revised form 16 December 2005; accepted 21 December 2005

Available online 23 March 2006

## Abstract

A single impact granule test has been used to study the breakage behaviour of granules. The impact experiments are performed for three spherical granules ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, synthetic zeolite Köstrolith® and sodium benzoate) at different velocities (from 10 to 50 m/s). The elastic and plastic breakage behaviours during the impact are explained with the help of SEM image analysis of fragments. It has been shown that the breakage behaviour is strongly dependent on the microscopic and macroscopic structure of the granules. The breakage probability is approximated by Weibull statistics. A two-dimensional discrete element simulation of the granule–wall impact at different velocities has been performed to investigate the breakage behaviour of the granules.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Granules; Impact test; Breakage mechanism; Breakage probability; DEM simulation

## 1. Introduction

During storage and transportation the granules are mechanically stressed due to particle–particle and particle–wall impacts. These lead to the breakage and attrition of granules. In this work, we focus to investigate the breakage of granules during the impact. One objective is to describe the breakage probabilities depending on the stress intensity, i.e. impact energy. This function can be also used in the integration kernels of population balance [1]. During our basis research we have recognized that we are able to explain breakage mechanisms of granules with different mechanical properties and structures.

Different experimental equipment is developed to investigate the single particle impact tests of granules. Based on the impact geometry, this equipment can be categorized into groups:

- (1) granule–wall impact;
- (2) double impact between two rigid plates;
- (3) granule–granule impact.

The first category of equipment covers a set of the equipment, where granules are accelerated up to a certain velocity and allowed to impact at a target plate. The particles are accelerated mostly with air pressure, centrifugal or gravity forces.

In air guns, granules are accelerated in a long tube up to the target by means of air pressure (Fig. 1a). These types of devices provide possibilities of single granule–wall impacts at different velocities and impact angles as well as target materials.

The measurement conditions are similar to the stressing conditions of granules during pneumatic transportation. Therefore, important information about the breakage processes during impacts with bends of the tube can be obtained by this testing method. A disadvantage of air guns is the relatively complicated attitude to achieve the accurate velocity of granules and their measurement. The velocity of a particle strongly depends on its mass and shape, therefore, even similar particle size distribution gives the difference in velocities of the examined materials. The spatial air velocity distribution, particle on flow conditions and flow patterns in the tube can cause the variations in the particle velocity. The other disadvantage of air gun is the breakage of weak granules during the turbulent motion in the acceleration tube by collision with the internal tube wall.

\* Corresponding author. Tel.: +49 391 67 11867; fax: +49 391 67 11160.  
E-mail address: [Sergiy.Antonyuk@student.uni-magdeburg.de](mailto:Sergiy.Antonyuk@student.uni-magdeburg.de) (S. Antonyuk).

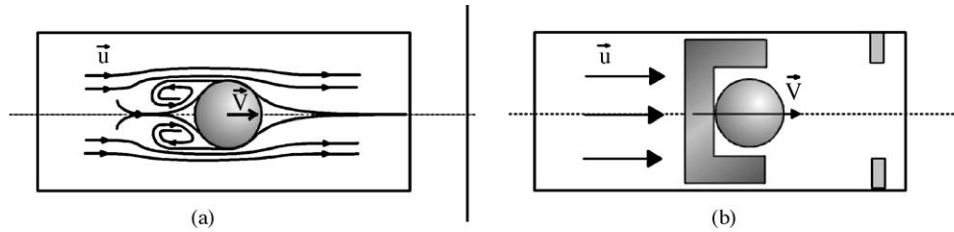


Fig. 1. Particle acceleration methods (a) without cartridge and (b) with cartridge.

In the air gun of Gildemeister [2] a particle in a cartridge is accelerated inside a tube with an air pressure up to an impact chamber (Fig. 1b). The advantage of this set-up is that air velocity can be used to achieve the predefined particle velocity, which is independent of the particle size and shape. This equipment was used to impact different materials during normal impact [3] and oblique impacts [4].

The particle velocity before impact can be calculated by measuring the time between two points on the path of the particle. This was achieved by using two parallel photodiodes [5]. Salman et al. [6] determined particle velocity using two time signals: one from the photodiode, which was placed at the required distance from the target, and another from the electromagnetic vibrational transducer positioned at the target.

Another problem on using the air gun is that the granules may undergo secondary breakage after rebound from the target inside the impact chamber. Also agglomeration of the fragments can happen, which change the particle size distribution. In order to avoid the secondary breakage, the impact chamber is lined with a rubber-foam [4,7]. In our impact device the secondary impacts are reduced by annexing the particle exhaust system to suck the fragments from the impact chamber. The particle size distribution is measured on line by means of a laser diffraction spectrometer.

The air guns have been used for the impact experiments of single particles and agglomerates-pressed agglomerates of cement matrix and quartz particles [3], brown coal [4], concrete ball [8,9], alumina [10], polystyrene, wood, carbide, calcium carbonates powder [11], fertiliser granules [6], acrylic resin and polymethyl metacrylates [12], glass [10,13].

Gravitational free fall experiments are also performed to investigate the breakage phenomena. The target can be adjusted either perpendicular [14,15] or inclined [5] to the free fall direction.

In the equipment [7,16] particles were accelerated in radial drills within a rotor by centrifugal force. In this case, particles ejected from the rotor collide on to the target. The free fall and the centrifugal impacts are similar to the air gun impact. These tests differ only in the method of feeding particles.

During the double plate moving experiment, a granule is stressed between two rigid plates. The impact velocity can be adjusted and the impact force and the deformation can be measured in these devices. This equipment was used to impact particles of quartz, apatite, limestone, cement clinker, marble [17], fluidized bed granules [19], acrylic resin and polymethyl methacrylate [20], plaster spheres [18] and concrete ball [21].

For the particle–particle impact, in contrast to the above two categories of devices, two particles are stressed without any rigid tool [22,23]. This type of stressing occurs in fluidized bed granulation and comminution. The investigation of the granule–granule interaction during stressing in the fluidized beds requires an online determination of the impact frequency and the breakage behaviour of particles inside the apparatus. In [24] acoustic sensors were used to monitor the impact frequency of the granules on the walls of the fluidized bed. The mechano-luminescence effect of stressed particles can be used during comminution to measure the stressing frequency and intensity, the size distribution and generated surface of fragments [25]. One can recognize by different light intensities whether a breakage or only a plastic deformation happens during stressing of particles.

Two numerical methods: finite element method and discrete element method—can be used to simulate the breakage mechanisms during different types of loading.

Some authors [21,27–32] have used discrete element simulation to improve the understanding of the fracture behaviour of particles. Potapov and Campbell [26] discussed the two-dimensional simulation of the brittle particle breakage mechanisms and their patterns. As expected, agglomerates show an increasing amount of breakage with increasing impact velocity, but after a certain limit breakage reaches a saturation level [30]. According to Subero et al. [30], agglomerates show no clear crack propagation but illustrate the disintegration of the agglomerate from the impact site. The increased input velocity causes more fragmentation because the energy is utilized in breaking a large number of contacts, residual kinetic energy of the rebounding fragments and dissipated by friction, plastic displacement and elastic wave propagation etc. [30].

In the impact of sub-millimetre sized crystalline agglomerates, Kafui and Thornton [33] showed that an increase in impact velocity results in a maximum wall force, shorter impact event (shorter contact time) [29,32] and more broken bonds. According to them, higher impact velocities do not produce extra fracture planes but the residual fragments are weakened due to internal bond breakage, which results in shattering at high impact velocities. Depending upon the impact velocities agglomerates either rebound, fracture or shatter. Thornton et al. [29,32] have noticed that agglomerates compared to solid particles exhibit plastic deformation in the impact zone.

Mishra and Thornton [34] showed that different parameters influence the breakage of agglomerates. The dense agglomerates show clear fracture patterns above the critical velocity

compared with the loose agglomerates under identical test conditions, which disintegrate. They have also shown how fracture patterns are affected because of changes in impact velocity, solid fraction, coordination number and the arrangement of primary particles near the impact zone under identical testing conditions.

Finite element simulation [35,36] has also been adopted to study the stress generation during loading of particles. Based on the stress distribution and the displacement patterns, it has been concluded that the crack initiates from the boundary of the contact deformation due to the maximum generated tensile stress [9].

In this research, the discrete element simulation is applied to analyze the dynamics of microscopic breakage behaviour of the experimentally investigated granules at different impact velocities.

## 2. Experimental results

### 2.1. Testing methods and materials

Fig. 2 shows the single granule impact tester. The granules are fed with the help of vibrational feeder (1) into the hopper of the injector (2). The vibrational feeder is installed in the sealed chamber, connected to the feed hopper of the injector, in order to avoid false air entrainment from the environment and a reverse flow from the injector.

The granules are fed against the injector hopper acceleration tube (3) into the air stream at a defined velocity. The air pressure is generated from the compressor (4) in the compressed air tank (5). The control valve (6) is installed between two nozzles, which are connected by means of two check valves and thus the amount of air velocity in the acceleration tube can be adjusted. The air velocity can be measured at the attached Pitot tube (7) with the micro-manometer PVM100 (from company Airflow). The granules are collided horizontally on to a hardened steel

target (8) inside the impact chamber (9). The normal direction of impact was confirmed the accomplished high-speed recording of the particle movement before the collision with the target. The video recording were performed through the glass window of the impact chamber with using digital video camera Kodak Ektapro HS Motion Analyzers (Model 4540mx) with maximum speed of 13,600 frames/s ((10) in Fig. 2).

After impact, fragments and unbroken granules fall into a filter (12). The falling velocity is accelerated by two parallel aspirators (13) at the outlet. The vertical removal of the fragments from the impact chamber at high velocity avoids additional impacts (with internal walls and other fragments) of the granules. The particle size distribution of the fragments is measured on line with a laser diffraction spectrometer (11) (Helos system type KF of the company Sympatec) before entering into the filter.

During the impact tests, the air velocity was varied from 20 to 55 m/s. The velocity of a granule can be calculated for each granule size depending on granule and air properties. Neglecting the vertical component by the gravitational force, the pressure drop of air and velocity fluctuation by turbulence, the linear horizontal motion of a particle in a flow can be estimated by following equation:

$$m_p \frac{dv}{dt} = 0.5c_D \rho_f A_p (u - v)^2 \quad (1)$$

where  $m_p$  is mass of particle,  $c_D$  is the drag coefficient,  $\rho_f$  is air density,  $A_p$  is cross-sectional area of particle,  $u$  and  $v$  represent the velocities of the gas and the granule.

The drag coefficient can be calculated due to equation of Kaskas [37], which is applicable over the whole range of Reynolds number ( $0 < Re < (2-4) \times 10^5$ ) [38]:

$$c_D = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0.4 \quad (2)$$

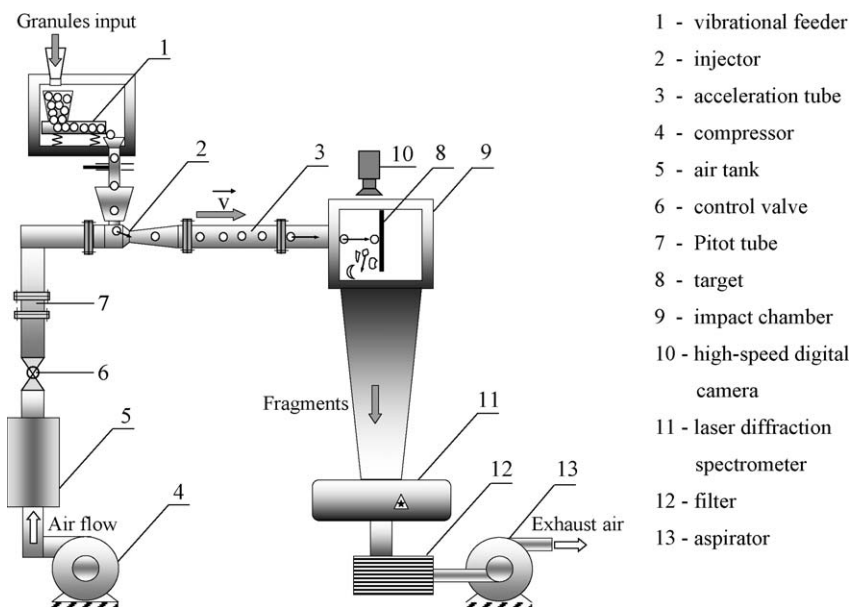


Fig. 2. Impact test rig.

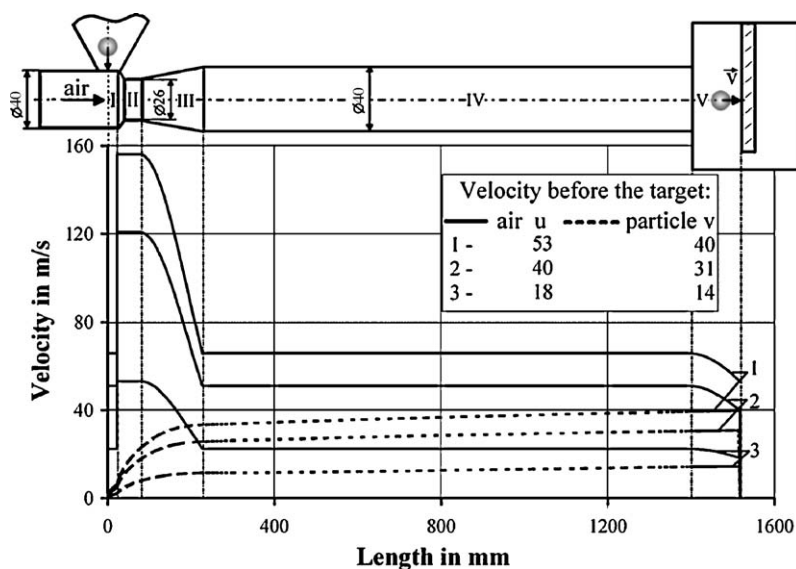


Fig. 3. Effect of an air velocity on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granule (diameter 1.8 mm) during its motion in the gun.

The velocity of a granule in the injector, acceleration tube and the impact chamber before the target (impact velocity) was obtained by numerically solving Eq. (1). The gas velocity in cross-sectional areas of the tube and the impact chamber was measured with anemometer (from company Testo) for different gas velocities in the system.

Fig. 3 shows the velocities of a spherical  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granule at three different air velocities inside the tube. The flow and granule velocities depend on the internal geometry of the tube. The granule passes a distance (total length of 1.52 m (I–V)) from the injector to the impact point of the target. Due to a small cross-sectional area of the injector, a large air pressure is obtained [39]. This accelerates the granule (I–II) to the impact point. The air velocity decreases to a constant value during its flow from the injector (III) to the long section (IV). The air velocity decreases again in the impact chamber (V), whereby the granule velocity is reduced. Before reaching the impact target  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granules attain nearly 75% of the air velocity. The granules were examined in the velocity range of 10–50 m/s.

Three different spherical granules  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the synthetic zeolite Köstrolith<sup>®</sup> and sodium benzoate ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ ) were used as test materials to examine the mechanical behaviour from elastic to plastic (Fig. 4). A summary of the material properties of these granules is given in Table 1.

The density  $\rho_g$  of porous granules was measured by the GeoPyc 1360 Envelope Density Analyzer (manufactured by Micromeritics). The measurement principle is based on the determination of the envelope volume of granules, which are shaken in a non-penetrating free flowing fine powder. The true or solid density  $\rho_s$  was measured with the helium-pycnometer 1305 (Micromeritics). The measurement principle is based on the determination of the volume of the sample without pores using gas penetration (helium) method. The porosity of the granules can be calculated with the help of the solid density and the granule density, as:  $\varepsilon = 1 - (\rho_g/\rho_s)$ .

The sphericity of granules was measured by Camsizer<sup>®</sup> (Retsch GmbH & Co. KG), which is based on the measuring principle of digital image processing. The sphericity character-

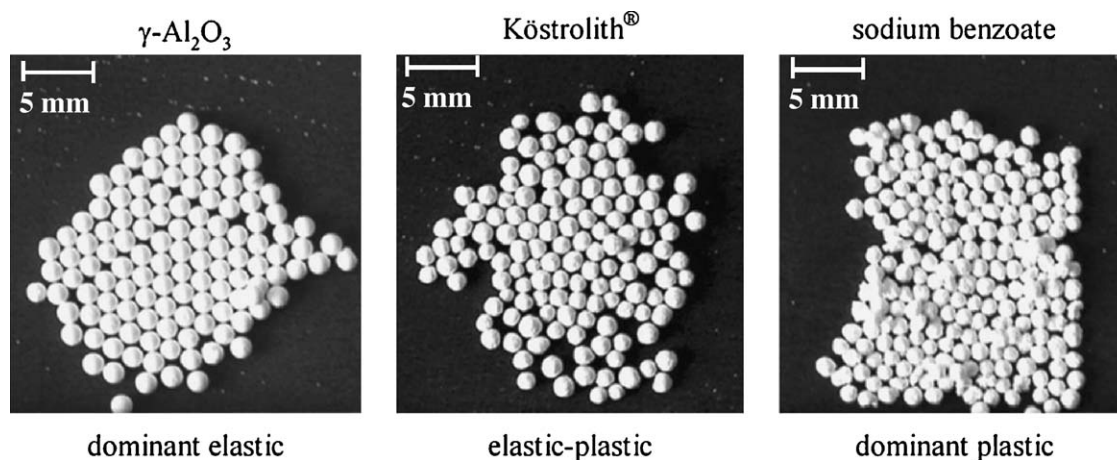


Fig. 4. Digital images of the examined granules.

Table 1  
Characteristics of the examined granules

Characteristics	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Köstrolith®	Sodium benzoate
Chemical composition (%)	97.9% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85% synthetic zeolite 13 $\times$ (30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 51% SiO <sub>2</sub> , 17% Na <sub>2</sub> O, 2% MgO); binder: clay	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> Na
Granule size (mm)	1.6–1.9	1.0–1.6	0.7–1.1; 1.0–1.6
Sphericity	0.96	0.94	0.96
Granule density (kg/m <sup>3</sup> )	1040	1300	1440
Solid density (kg/m <sup>3</sup> )	3230	2100	1500
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	145	415 (without the surface of micro-pores)	7.6
Pore volume (%)	68	45 (without the micro-pores)	4
Application	For drying processes	Adsorbent (molecular sieve) for drying processes and cleaning of gas	Food and beverage preservative
Manufacturer	Sasol GmbH, Hamburg	CWK Chemiewerk Bad Köstritz, Bad Köstritz	DSM, Geleen

izes the roundness of the particle projection and can be defined by:

$$\text{SPHT} = \frac{4\pi A_{F,P}}{U_P^2} \quad (3)$$

where  $A_{F,P}$  is the area and  $U_P$  is the perimeter of the particle projection.

The specific surface area of the granules was calculated by means of an adsorption of nitrogen molecules on the solid surface after single point BET-method with Areameter II (Ströhlein, DIN 66132). In this method, the upper limit of the specific surface area is the pore opening diameter, which must be substantially larger than the nitrogen molecule size (0.3 nm). The examined zeolite granule Köstrolith® is a molecular sieve, whose crystals have three-dimensional pores of approximately 0.9 nm [40,41]. The specific surface area of Köstrolith® granules, measured with the BET-method, corresponds to macro- and meso-pores with more than 2 nm, and therefore the true surface is larger than the values indicated in Table 1.

Before the impact test, the granules were examined by compression [42]. The single granule compression tests were performed by means of a granule strength-measuring device, produced by Etewe GmbH (Karlsruhe) at a constant stressing velocity 0.02 mm/s. The narrow size fractions were separated before the experiments in order to avoid large data deviations. The obtained mechanical and breakage properties are shown

in Table 2. The elastic as well as plastic deformation can be described with the contact stiffness. The contact stiffness in normal direction during the elastic and elastic–plastic deformation increases with increase in deformation and granule diameter and is shown in Table 2 for certain value of the force (including yield point  $F_F$  and breakage force  $F_B$ ). The contact stiffness is constant during the plastic deformation. The compression tests revealed that the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-granule shows dominant elastic deformation behaviour, the Köstrolith® has both elastic and elastic–plastic properties, and the sodium benzoate deforms plastically.

## 2.2. Breakage mechanism

The breakage phenomena depend on the kinetic impact energy, the material behaviour, the contact geometry and shape of partners. The material behaviour whether elastic or plastic during the impact depends on the stressing intensity and the granule size. The micro- and macro-structure of the granules are important for the fracture behaviour. Therefore the breakage phenomena of the tested spherical granules are discussed by considering these factors.

### 2.2.1. $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-granules

The smooth round surface of a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-granule with a thin shell is shown in Fig. 5 (left). The shell covers irregularities and pores of the granule. Inter-particle collisions of granules

Table 2  
Mechanical characteristics of the examined granules by compression

Granules	Diameter, $d$ (mm)	Breakage force $F_B$ (N)	Yield point		Modulus of elasticity (GPa)		Stiffness in normal direction (N/mm)		
			$F_F$ (N)	$s_F$ ( $\mu$ m)	$E$	$G$	$k_{N,el}$ for $F_F$	$k_{N,el-pl}$ for $F_B$	$k_{N,pl}$
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.62–1.76	39 $\pm$ 3.6 <sup>a</sup>	8.5 $\pm$ 2.0	12.5 $\pm$ 3.8	14.5 $\pm$ 0.31	5.56	2120 $\pm$ 330	1819 $\pm$ 174	–
Köstrolith®	0.90–1.20	6.6 $\pm$ 1.1	0.9 $\pm$ 0.08	10 $\pm$ 0.9	2.2 $\pm$ 0.14	0.84	258 $\pm$ 27	223 $\pm$ 25	–
	1.20–1.40	8.8 $\pm$ 1.1	1.0 $\pm$ 0.08	10 $\pm$ 0.9	2.3 $\pm$ 0.16	0.90	294 $\pm$ 34	256 $\pm$ 26	–
	1.40–1.70	9.7 $\pm$ 1.4	1.1 $\pm$ 0.09	10 $\pm$ 0.6	2.4 $\pm$ 0.18	0.94	325 $\pm$ 39	284 $\pm$ 30	–
Sodium benzoate	0.80–0.96	6.2 $\pm$ 0.8	<0.1	<1	–	–	–	–	288 $\pm$ 61
	1.24–1.60	16.2 $\pm$ 2.1	<0.1	<1	–	–	–	–	491 $\pm$ 98

<sup>a</sup>  $\pm$ Standard deviation.



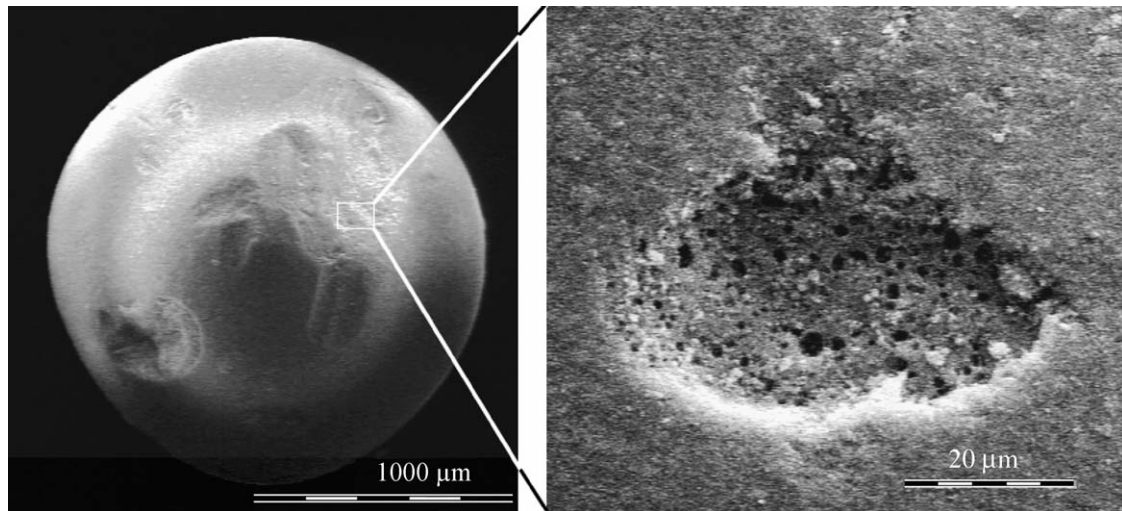


Fig. 5. SEM of a local damage on the surface of a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granule before impact.

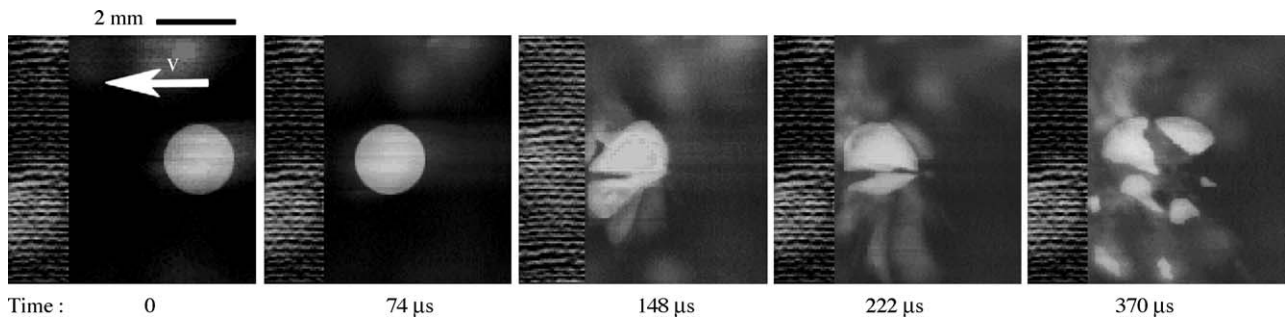


Fig. 6. Images from the high-speed video recording of impact of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granule at 23 m/s.

and with walls often arise during production and transportation, which lead to local damages of the shell (Fig. 5, right). The damages mostly initiate at defects and their size and position on the surface of the granules have a large influence on the granules failure strength and breakage probability during impact [43]. During loading, the surfaces of the pores have substantially higher tension than elsewhere, which increase the probability of breakage at these domains.

The impact breakage of the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granule can be seen in the images from the high-speed video recording (Fig. 6).

The  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granules behave elastic-brittle during impacts. The meridian cracks occur after the contact with the target wall (Fig. 7). The cracks initiate from the perimeter of a circular contact area, where a maximum tension stress appears [44]. With a rapid propagation of cracks (divergent to the impact axis), the grains will be separated into several meridian fragments (Fig. 7). The smooth area of the meridian cracks through the porous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granules ((1) in Fig. 8) clearly refers to a brittle fracture, without plastic deformation. In addition many small cracks within the conical contact area ((2) in Fig. 8) occur, where the

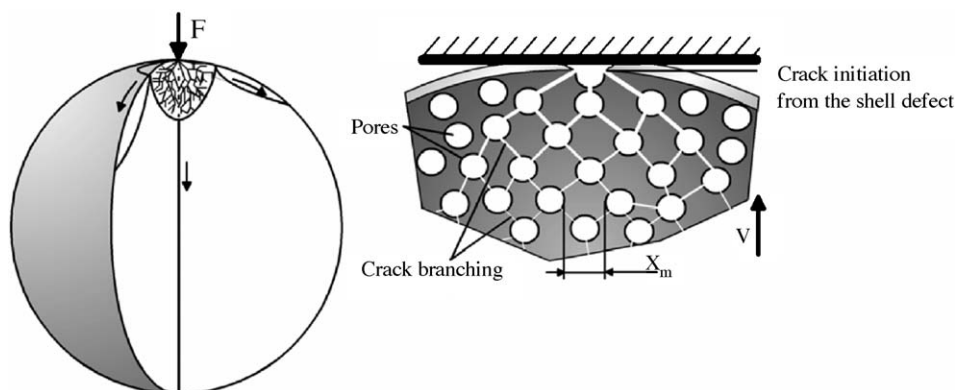


Fig. 7. Cracks propagation during impact of an elastic  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granule.

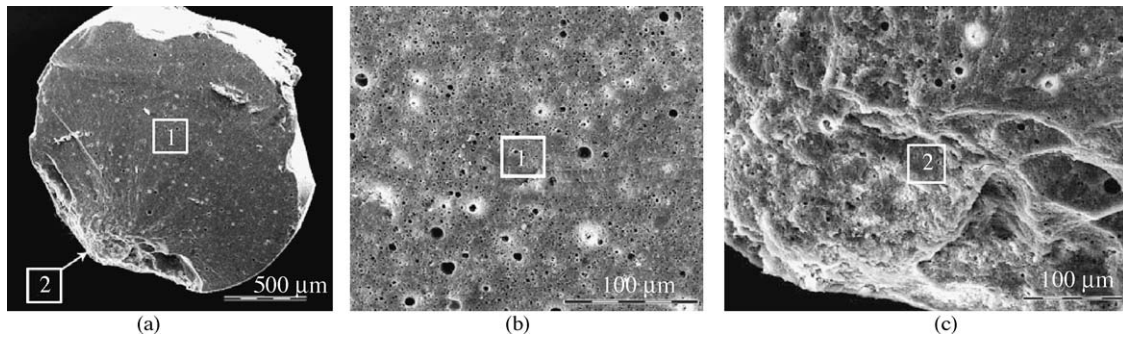


Fig. 8. SEM of a fractured surface of a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granule after impact at 31 m/s ((1) meridian fractured surface; (2) fractured surface in a contact area).

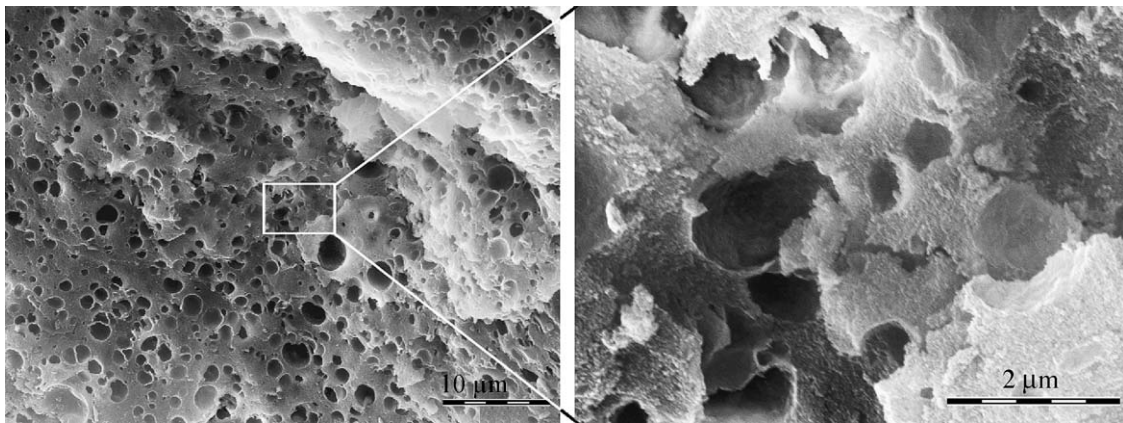


Fig. 9. SEM of a fractured surface in a contact area ((2) in Fig. 6) resulting from crack branching on a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granule after impact at 31 m/s.

energy density is very high at the moment of impact. The crack propagates from one pore to another pore, as shown schematically in Fig. 7. As a result, many fine particles are formed within the range of 0.5–100  $\mu\text{m}$ , where the lower limit is equivalent to the average distance between two pores (Fig. 9). At high granule velocity, secondary cracks are formed and they are perpendicular to the direction of impact.

#### 2.2.2. Köstrolith<sup>®</sup> granules

Köstrolith<sup>®</sup> granules show an elastic as well as an elastic–plastic behaviour during impact. The flattened surface developed under compressive stress at contact deforms plastically, and a sharp non-fragmented cone penetrates into the

sample. The resulting tension leads to the meridian cracks, which separate fragments from the remaining cone (Fig. 10).

The Köstrolith<sup>®</sup> granules are produced from a granulation of fine crystal aggregates (synthetic zeolite, type 13 $\times$ ) of the size range 1–8  $\mu\text{m}$ . In the granulation, clay serves as binder and water as solvent, which form the solid bridges between the primary particles after drying. The zeolite primary particles are bonded by the binder, which can be seen on the SEM of the granule surface (Fig. 11).

The primary particles do not have any direct contact but are connected by the solid bridge bonds. A primary particle can have three to six solid bridge bonds because the binder is not homogeneously distributed throughout the particles. Dur-

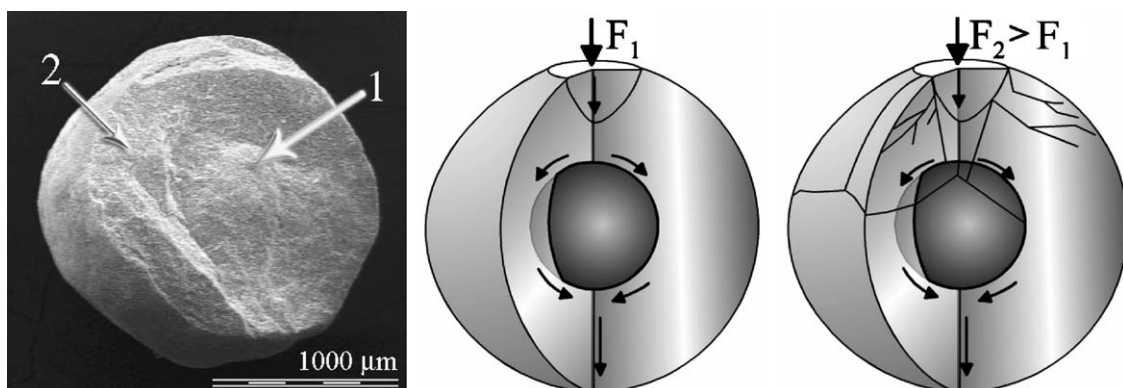


Fig. 10. SEM of a Köstrolith<sup>®</sup>-granule fragment after impact at 18 m/s ((1) nucleus; (2) shell) and a schematic of crack propagation at different impact forces.



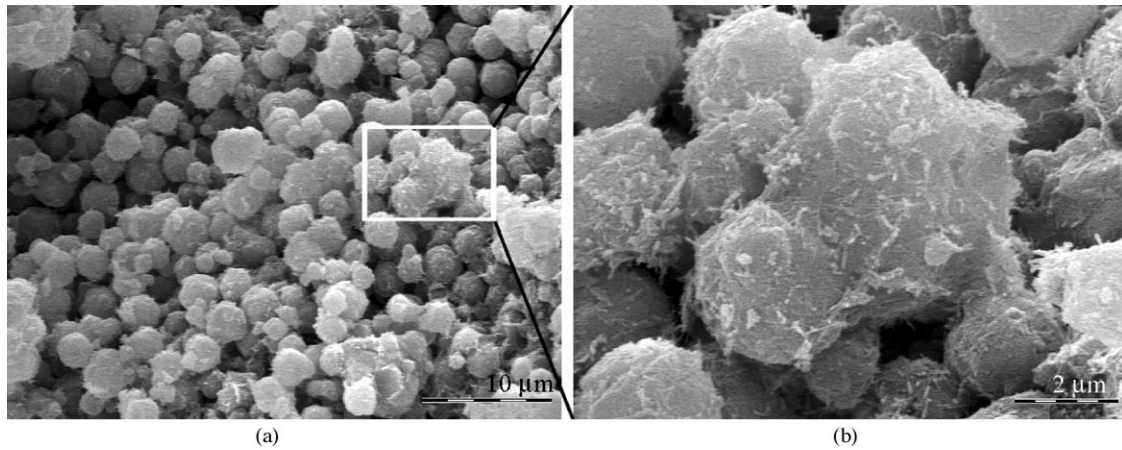


Fig. 11. SEM of a surface area of a Köstrolith<sup>®</sup>-granule before impact ((a) surface; (b) solid bridge bonds between primary particles).

ing the granulation the nuclei are formed from individual primary particles, and after that they grow in size by accumulating primary particles to form spherical granules. The layers developing first on the nucleus surface have many defects in solid bridges and large porosity, and hence they are weak. Compared to these layers the nucleus of the granule has a closer primary particle packing, a better distribution of the binder and a firmer structure. During impact the cracks at an inelastically deformed contact area propagate through the weakest granule layers towards the nucleus, see Fig. 10. The nucleus remains unbroken. The nucleus can be fractured at impact velocities larger than 30–35 m/s owing to the high inertial forces (Fig. 10, right).

On the micro-level one can distinguish between the trans- and inter-particle breakage (similar to inter- and trans-crystalline breakage in damage mechanics of materials). In the case of trans-particle breakage, primary particles and binder are destroyed. On the other hand at the inter-particle breakage, the failure appears at the contacts of primary particles. This means the breakage of the only solid bridge bonds. The second case was observed at the Köstrolith<sup>®</sup>-granules. The undestroyed primary particles with broken solid bridges can be seen in the SEM of the fractured

surface (Fig. 12) and compared with structure before the impact in Fig. 11.

### 2.2.3. Sodium benzoate granules

The sodium benzoate granules are produced by fluidized bed granulation. The process consists of multiple spraying, spreading and solidification of the droplets on the nuclei (Fig. 13) [45]. By this method, the layered structure of the granules with a firm nucleus and a soft shell is formed as shown in Fig. 14.

The sodium benzoate granules behave dominantly plastic during impact. The extreme plastic behaviour has been confirmed by compression tests [42]. During impact a substantial plastic deformation of a shell within the contact area arises. The fractured surface of the shell in Fig. 14 shows the distorted needle-shaped primary particles, which confirms the plastic breakage during impact. The high tensile stress, perpendicular to the direction of impact, leads to the formation of the meridian cracks. These cracks divide the shell and the firm nucleus (Fig. 14, right). Similar to the Köstrolith<sup>®</sup> granules the cohesive forces of the first shell layer with the nucleus are substantially weaker than between the shell–shell layers. The fractured surface in the area of the nucleus is shown in Fig. 15a. Only a

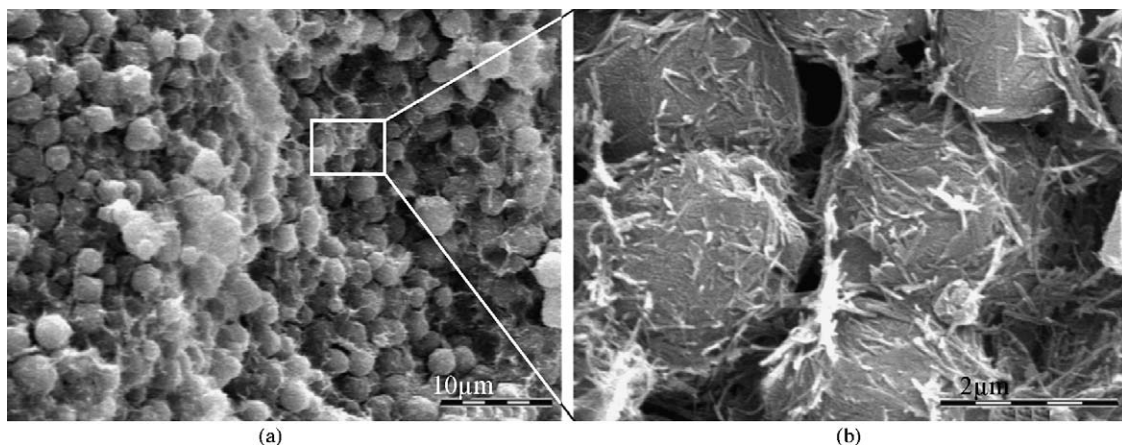


Fig. 12. SEM of fractured surface of an elastic–plastic Köstrolith<sup>®</sup>-granule after impact at 18 m/s ((a) fractured surface; (b) broken solid bridge bonds between primary particles).



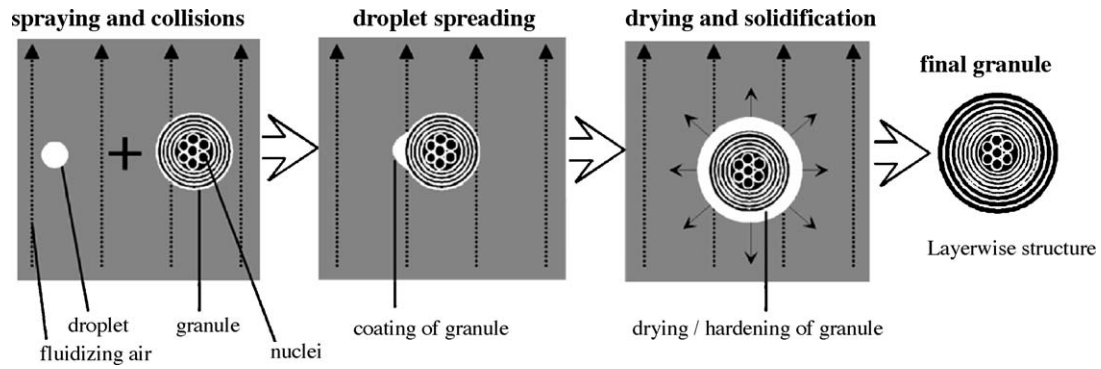


Fig. 13. Granule growth by coating from the principle of a fluidized bed spray granulation.

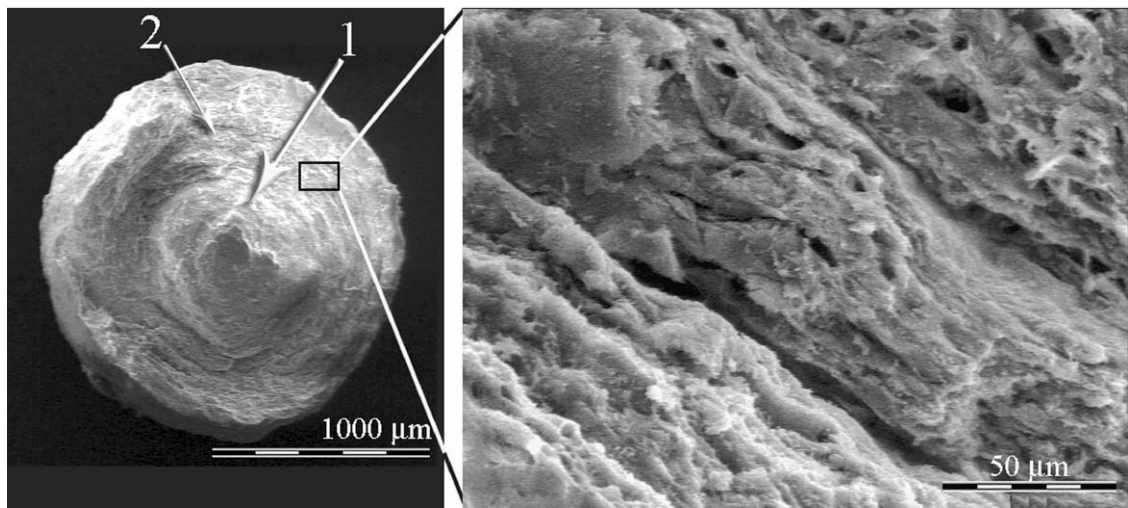


Fig. 14. SEM of a meridional fragment of a sodium benzoate after impact at 31 m/s ((1) nucleus; (2) shell).

small contact between the nucleus and the shell existed before the breakage, where the needle-shaped primary particles were broken (Fig. 15b). Such structural defect reduces the granule strength and enhances the crack growth, mainly, through the shell–nucleus interface. At high inertial force the nucleus can also be fractured.

### 2.3. Particle size distribution after impact and breakage probability

Fig. 16 shows the typical particle size distribution functions of fragments (mass-related) after the impact of sodium benzoate at four velocities and together with the distribution before the

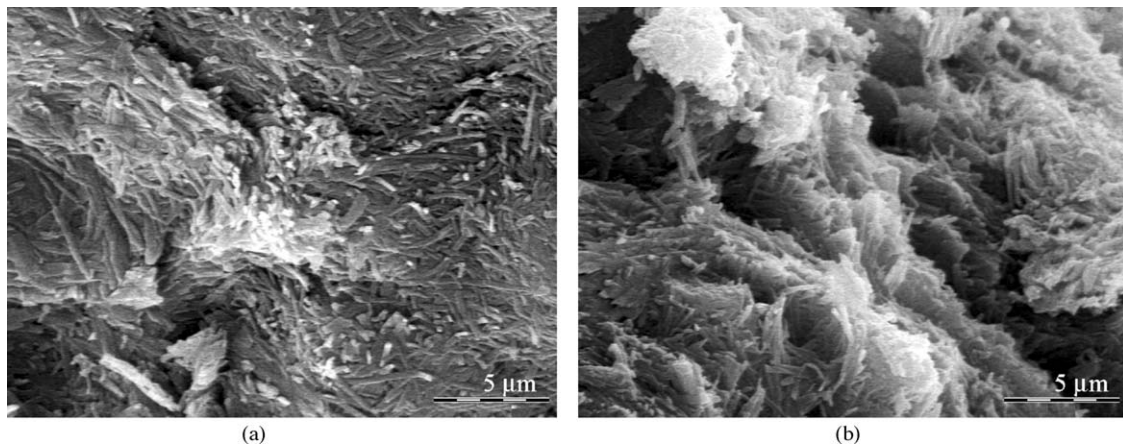


Fig. 15. SEM of a fractured surface of a sodium benzoate after impact at 31 m/s ((a) fractured surface of the nucleus; (b) fractured shell).

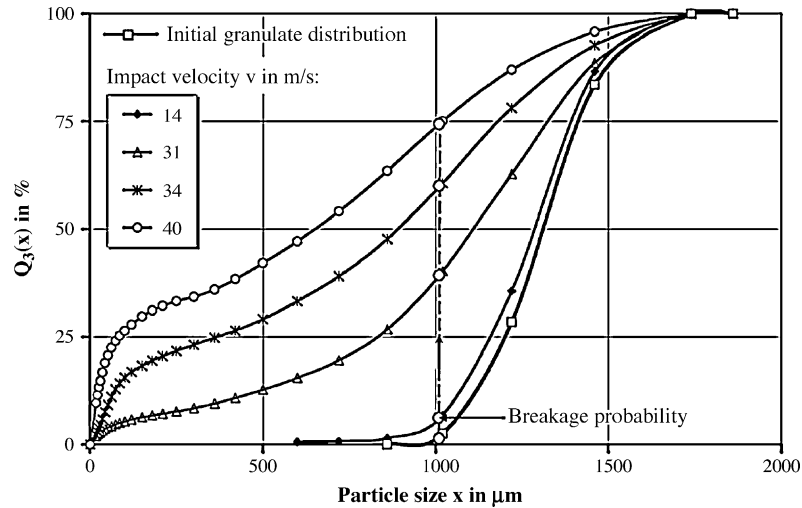


Fig. 16. Effect of impact velocity on a particle size distribution function by mass  $Q_3(x)$  after impact of sodium benzoate (1.0–1.6 mm).

impact. With increasing impact velocity the lower limit shifts towards the fine particle range, i.e. the mass fraction of fragments increases, thus smaller sizes. These distributions are used to determine the breakage probability at each impact velocity (or kinetic energy). The breakage probability represents the value of respective size distribution (mass basis) after impact at the lower limit of particle size before impact (about 1000  $\mu\text{m}$  in Fig. 16).

Fig. 17 shows the breakage probability as function of the mass-related impact energy. The breakage probability distribution  $P$  of the spherical particles can be described by Weibull statistics by Eq. (4). The mass-related impact energy  $W_m$  is calculated from the kinetic energy of the granule having impact velocity ( $v$ ), as:  $W_m = v^2/2$ .

$$P = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{x_{50,3}}{x_0} \right)^2 \left( \frac{W_m}{W_{m,0}} \right)^z \right] \quad (4)$$

For the Eq. (4), the mean value  $x_{50,3}$  of an initial granule size distribution was used. The exponent  $z$  determines the slope of the breakage probability distribution. The respective energy barrier

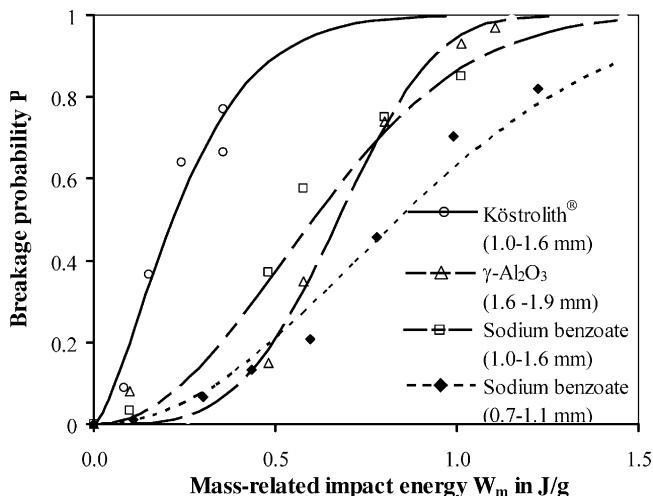


Fig. 17. Breakage probability  $P$  of examined granules as a function of a mass-related impact energy  $W_m$ .

( $W_{m,\min} - W_{m,\max}$ ) becomes narrower for the larger  $z$ -value of the granules. The dispersion of the mass-related impact energy for the granule can be explained with the random distribution of the mechanical characteristics of primary particles and the bonding agents. Even with the identical production process, the individual granules differ in micro-structure because of the distribution and orientation of bonds, defects and shape and size of porosities.

The experimental observations show that the average number of contacts (coordination number) of primary particles decrease with the increasing porosity [46,47]. The increasing porosity leads to the reduction of the strength [48]. In brittle materials, as explained already for  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , the cracks are formed from the surface defects, whose distribution has an influence on the breakage probability. Therefore the constant  $z$  in Eq. (4) characterizes the material properties and the defect distribution in the granules.

The second parameter  $W_{m,0}$  is a characteristic value of mass-related breakage energy of the granules. This parameter and the particle size  $x_{50,3}$  affect the position of the breakage probability distribution function. If the parameters  $x_{50,3}$  and  $z$  are constant, then the distribution functions shift in-parallel to the right with the increasing  $W_{m,0}$ . The related parameter  $x_0$  (1 mm) in Eq. (4) was used for dimensionless representation of probability function.

Table 3 shows the values for the parameters  $x_{50,3}$ ,  $z$  and  $W_{m,0}$  for three examined granules. It is shown that the Köstrolith<sup>®</sup>-

Table 3  
Weibull distribution parameters for the breakage probability of examined granules

Material	Granule size $x_{50,3}$ (mm)	$z$	$W_{m,0}$ (J/g)	Correlation coefficient
Köstrolith <sup>®</sup>	1.38	1.44	0.44	0.98
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.80	3.63	1.03	0.99
Sodium benzoate	1.31	2.00	0.87	0.99
	0.93	2.10	0.93	0.99

granules requires less energy for the breakage than  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and sodium benzoate granules. The breakage probability of sodium benzoate is represented for small and large fractions. As expected, the curve shifts towards the left with increasing granule size. This shows that small granules require more mass related kinetic energy to break than large granules for the same amount of breakage.

### 3. Simulation of the granules breakage with discrete element method

#### 3.1. Method description

Discrete element method simulation is one of the emerging tools to investigate the fracture behaviour of non-homogeneous materials. The discrete element method (DEM) treats the specimen as constituents of different individual small balls as particles. In the DEM all the constituents are considered as distinct elements and laws of motion and laws of contact are applied to each element. The DE model is developed with the particle flow code (PFC2D, from ITASCA) [49], which considers each element as rigid ball having own mechanical properties.

Fig. 18 shows a contact between two particles,  $i$  and  $j$ , having radius  $R_i$  and  $R_j$ , respectively, with overlap  $s_{ij}$ .

Fig. 19 shows the flow chart of DEM. The discrete element solution scheme assumes each of its constituents as a separate entity. The assembled particles are assigned initial and boundary conditions.

The force Eq. (5) and momentum Eq. (6) balances, and material constitutive laws are evaluated for each particle at contacts.

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{j=1}^l (\vec{F}_{c,n}^{(ij)} + \vec{F}_{c,s}^{(ij)}) + \sum_{j=1}^p (\vec{F}_{b,n}^{(ij)} + \vec{F}_{b,s}^{(ij)}) + m_i \vec{g} \quad (5)$$

where  $m$  is the mass of the particle,  $F_c$  and  $F_b$  are the contact force and bond force (solid bridge bond) between the particles  $i$  and  $j$  arising from the particles arrangement in normal (index  $n$ ) and in shear (index  $s$ ) directions,  $l$  and  $p$  are the number of

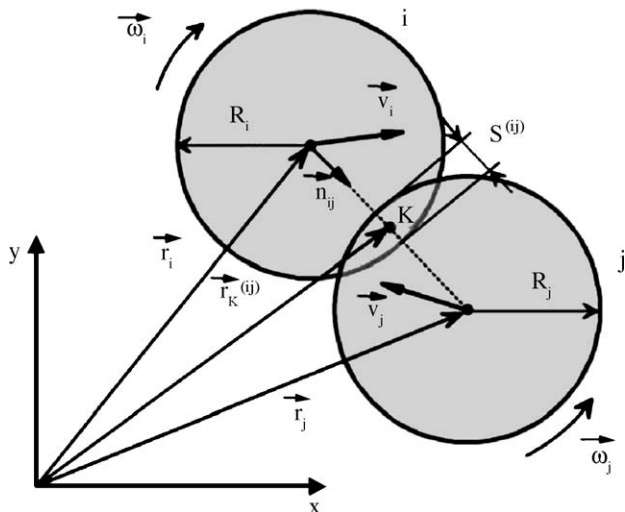


Fig. 18. Particle contact.

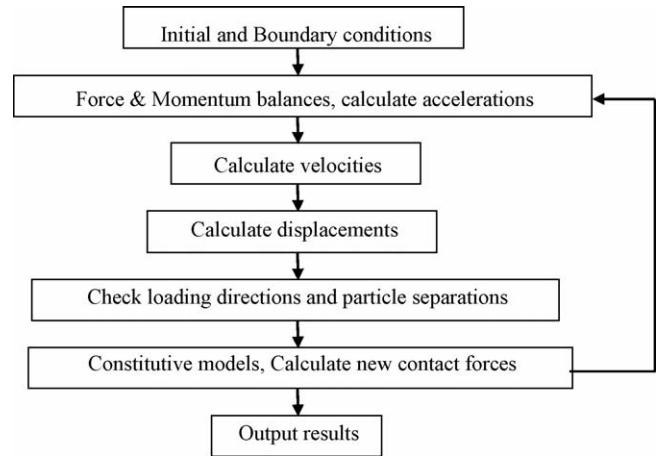


Fig. 19. Flow chart of DEM.

contacts and solid bridge bonds for particle  $i$ .

$$I_i \frac{d\vec{\omega}_i}{dt} = \sum_{j=1}^l (\vec{r}_c^{(ij)} \times \vec{F}_c^{(ij)}) + \sum_{j=1}^p \vec{M}_b^{(ij)} + \vec{M}_{mg}^{(i)} \quad (6)$$

where  $I_i$  and  $\omega_i$  are the moment of inertia and angular velocity for particle  $i$ .  $M_b$  and  $M_{mg}$  are moments generated from the solid bridge bond and a body force, respectively, and  $mg$  is the index of the gravitational force.

The force and momentum balances are used to determine the motion of each particle arising from the contact and body forces acting upon it and the material constitutive behaviour (contact law) is used to update the contact forces arising from the relative motion at each contact [49]. From the force and momentum balances, the accelerations are calculated. The velocities are computed from a time integration of the accelerations and so on for displacements. These calculations are adopted for each particle in every time step. This individual particle allows to delete the contact with its adjacent particles when it experiences the external force equivalent or higher than its bonding strength. This contact deletion (breakage) process shows the fragmentation behaviour of a crushing system very similar to the reality. The detailed calculation procedure is given in [49].

#### 3.2. Contact and solid bridge models

Particles behaviour during contact is described by suitable contact laws. In the simulation a spring mass contact and a solid bridge bond models have been used. The spring mass contact model is shown in Fig. 20. Eqs. (7) and (8) represent the normal and shear forces, respectively, acting on the particles at contact. The normal contact force results from the sum of an elastic spring force and a damping force. The tangential contact force considers additionally the friction at the contact between the particles.

- Normal force

$$\vec{F}_{c,n}^{(ij)} = (k_{c,ij,n} s_{ij,n}^a + \eta_{ij,n} \dot{s}_{ij,n}) \vec{n}_{ij} \quad (7)$$

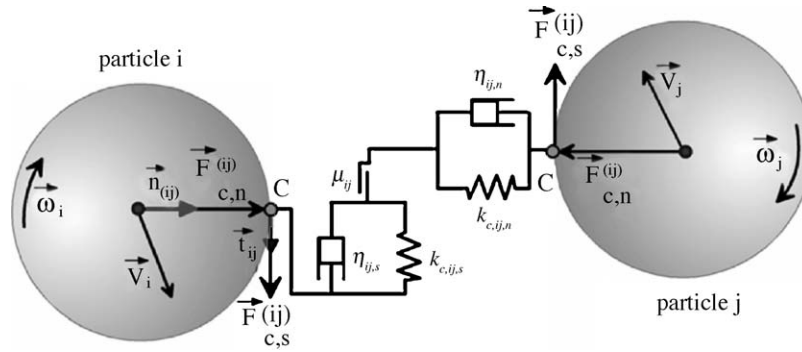


Fig. 20. Contact laws for normal and tangential displacements spring mass model.

• Shear force

$$\vec{F}_{c,s}^{(ij)} = \min \left| \begin{matrix} (k_{c,ij,s} s_{ij,s}^a + \eta_{ij,s} \dot{s}_{ij,s}) \vec{t}_{ij} \\ (\mu_{ij} F_{c,n}^{(ij)}) \vec{t}_{ij} \end{matrix} \right| \quad (8)$$

where  $k_{c,ij,n}$  is the contact stiffness in normal direction;  $k_{c,ij,s}$  the contact stiffness in shear direction;  $s_{ij,n}$  the overlap between two particles in normal direction,  $s_{ij,s}$  the overlap in shear direction,  $a$  the constant ( $a = 1$ , Hooks law and  $a = 1.5$ , Hertz contact law),  $\eta_{ij}$  the damping coefficient, and  $\mu_{ij}$  is the dynamic friction coefficient. The unit vector  $n_{ij}$  is directed outward from particle  $i$  and is normal to the contact surface of the partners and perpendicular to the unit tangential vector  $t_{ij}$ .

The firm adhesion between two particles describes the solid bridge model. The sketch of the solid bridge bond is shown in Fig. 21. The solid bridge bonds are physically strong contact bonds, which can be visualized as a set of elastic springs (acting in parallel with a point contact spring) with constant normal and shear stiffness, uniformly distributed over either a circular or rectangular cross-section lying on the contact plane and centered at the contact point. In simple, it can be interpreted as a number of spring contacts joined between pair of particles. The equivalent stiffness of the set of springs in normal direction can be represented by a right hand side picture of Fig. 21 and is

evaluated by:

$$k_{eqiv,n} = \left( \frac{1}{k_{c,i,n}} + \frac{1}{k_{c,j,n}} \right)^{-1} + k_{b,m,n} A_{ij} \quad (9)$$

where  $k_{b,m,n}$  is the area related solid bridge stiffness in normal direction, and  $A_{ij}$  is the cross-sectional area of this bridge.

The similar equation can be derived for the shear direction. The first term on the right hand side represents the contact between balls and the last term shows the stiffness of solid bridge bond.

The solid bridge bond is more or less a kind of a solid-state bond between the particles. It describes the constitutive behaviour of a finite-sized piece of cementations material deposited between two particles. The SEM of the Köstrolith® granule shows the solid bridge bonds between primary particles (Fig. 11). These bonds can transmit both forces (normal and shear) and moments between particles (Fig. 22), whereas, contact bonds (having point contact between partners) can only transmit forces (tensile normal and shear) acting at the contact point. Eqs. (10) and (11) represent the normal and shear forces, respectively, acting on the particles.

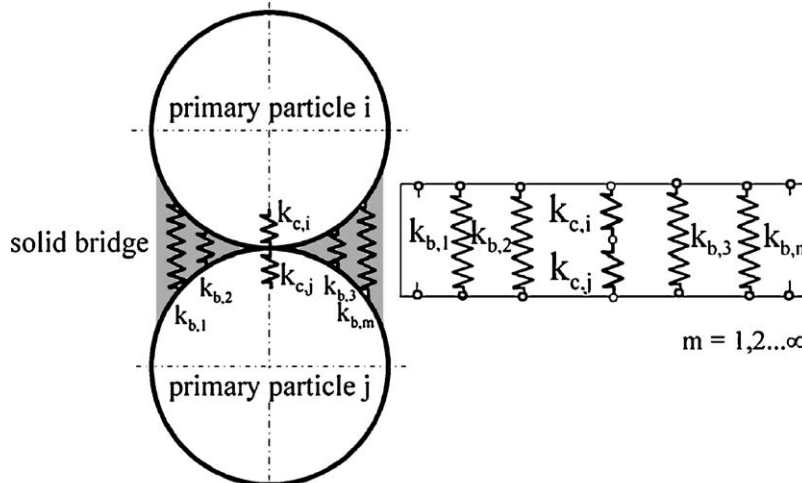


Fig. 21. Sketch of solid bridge bond consisting of a number of springs.



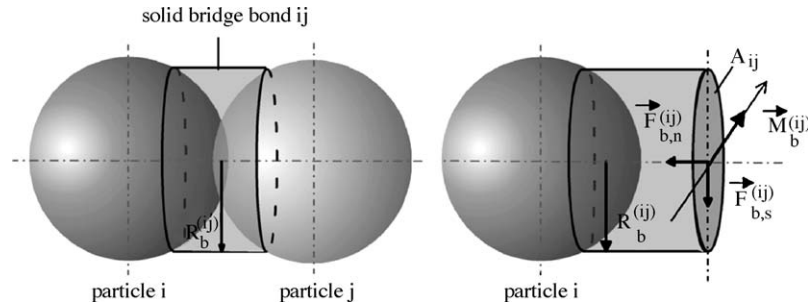


Fig. 22. Solid bridge bond model.

- Normal force

$$\vec{F}_{b,n}^{(ij)} = (k_{b,m,n} A_{ij} s_{ij,n}) \vec{n}_{ij} \quad (10)$$

- Shear force

$$\vec{F}_{b,s}^{(ij)} = (k_{b,m,s} A_{ij} s_{ij,s}) \vec{l}_{ij} \quad (11)$$

The moment in cross-section area can be expressed as:

$$M_b^{(ij)} = k_{b,m,n} I_b^{(ij)} \Delta\varphi_{ij} \quad (12)$$

where  $I_b$  is the moment of inertia of the circular bond cross-section about an axis of symmetry. The increment of the rotation angle  $\varphi_{ij}$  between two particles is given by:

$$\Delta\varphi_{ij} = (\omega_i - \omega_j) \Delta t \quad (13)$$

where  $\omega$  is the angular velocity of the particle.

The relative motion at the contact (with solid bridge bond) causes a force and a moment to develop within the bond material as a result of the solid bridge bond stiffnesses. This force and moment acting on the two bonded particles ( $i$  and  $j$ ) can be reduced to the normal ( $\sigma_{ij}$ ) and shear ( $\tau_{ij}$ ) stresses acting within the cross-section of a solid bridge bond. If either of these stresses reaches its corresponding bond strength ( $\sigma_{b,\max}$  and  $\tau_{b,\max}$ ), the solid bridge bond breaks [49], Eq. (14). Due to this, the modelling allows to study the crack simulations.

$$\sigma_{ij} = \frac{-F_{b,n}^{(ij)}}{A_{ij}} + \frac{|M_b^{(ij)}|}{I_b^{(ij)}} R_b^{(ij)} = \sigma_{b,\max} \quad \text{or}$$

$$\tau_{ij} = \frac{|F_{b,s}^{(ij)}|}{A_{ij}} = \tau_{b,\max} \quad (14)$$

$R_b$  is the radius of the bond cross-section.

### 3.3. Time step

Time step plays a vital role in calculation and thus for the results. If the calculation time step is too large, the system cannot represent disturbances effecting each particle. This means that the propagating waves are not sufficient to carry disturbances occurring to each particle. On the other hand, if it is too small, it unnecessarily consumes more time for the calculations, which directly increases the cost of the calculations. The solution is stable only if the time-step does not exceed a critical time-step that is related to the minimum eigenperiod of the total system

[49]. However, the global eigenvalue analyzes are impractical to apply to large and constantly changing systems, generally encountered in the large discrete particle simulations [49].

The critical time step (see [49]) corresponding to a second order finite difference scheme for the simple mass spring system of point mass  $m$  and spring stiffness  $k$ , the motion of which is governed by differential equation  $m\ddot{s} = -ks$  with  $\dot{s} = dv/dt$  is given by:

$$t = \frac{T}{\pi} \quad (15)$$

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} \quad (16)$$

Here,  $T$  is the period of the system. For different weighted masses with the same stiffness, the minimum mass of them is taken for the calculation of the time interval. When there are a number of particles having different masses and stiffnesses, the smallest period will occur when the masses are moving in synchronized opposing motion such that there is no motion at the centre of the spring [49]. In this case, the critical time step can be found to be

$$t_{\text{crit}} = 2\sqrt{\frac{m}{4k}} = \sqrt{\frac{m}{k^{\text{tran}}}} \quad (17)$$

This equation gives the time step for the translational motion, and similarly the equation below gives the time step for the rotational motion:

$$t_{\text{crit}} = \sqrt{\frac{I}{k^{\text{rot}}}} \quad (18)$$

where  $k^{\text{tran}}$  and  $k^{\text{rot}}$  are the translational and rotational stiffness, respectively, for the particle having moment of inertia  $I$ .

For large number of particles, there are various sized particles having various masses and stiffnesses. In this case, the critical time step is found for each particle by Eqs. (17) and (18) for each degree of freedom. The critical time step is chosen to be the minimum of all the critical time steps computed for each particle.

The above obtained critical time steps are multiplied by some safety factors and used for calculating displacements, velocities and accelerations. The safety factor constants are less than 1 for more accurate results, and when it is more than 1 the results may be inaccurate. During the calculation steps it is assumed that the accelerations and velocities remain constant in this time interval.

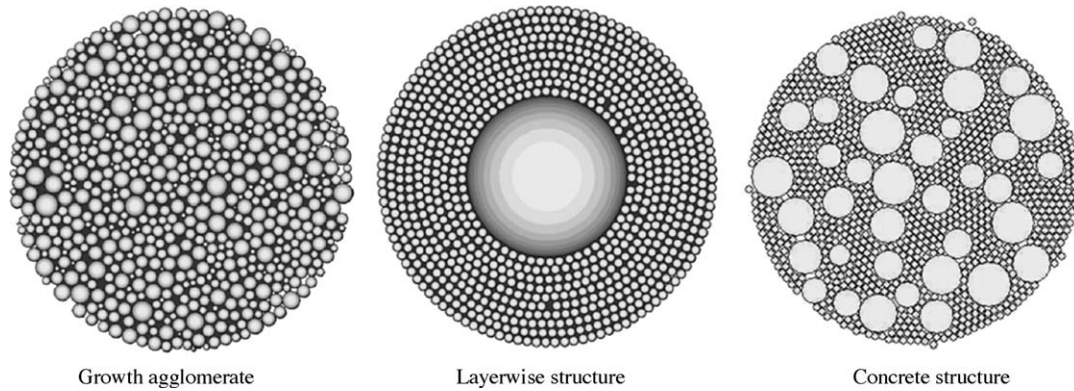


Fig. 23. Different types of agglomerate structures.

On the one hand, simple laws of motion and contact are involved in the DEM but on the other hand PFC2D requires micro-properties for modelling. It is very difficult to assign the exact micro-properties, though the existing equations are also available to find the direct relationship between the micro- and macro-properties [49]. For this research work, the existing equations did not work as required. Hence, a calibration method [31] was adopted to estimate the reasonable values of the micro-properties. The adjoining particles are bonded with the bond strength, which is a model property to bind the particles. On the process of disintegration, the bonds between the particles can be deleted but the stiffness values (in shear and compression) remain the same and become activate again if the particles come in contact with each other during fragmentation.

#### 3.4. Results of discrete element simulation

Three different structures of the agglomerate can be simulated with the discrete element method. In this paper, only the growth agglomerate structure (left hand side of Fig. 23) will be discussed. The concrete (right hand side of Fig. 23) structure has been already presented in [9]. The layer-wise structure will be presented in another paper.

The paper presents the results of two-dimensional numerical simulation during impact. In the model, the granule was represented as a disk. In real world of particles, the stress field

Table 4  
Macro-properties of the modelled granule

Characteristics	Value
Granule diameter (m)	$1.2 \times 10^{-3}$
Solid density ( $\text{kg/m}^3$ )	2100
Normal stiffness (N/m)	$3.0 \times 10^5$
Compressive strength (MPa)	8.8
Elastic modulus (GPa)	2.3

is three-dimensional during impact deformation. But due to the rotational symmetry of the state of stress the ball can be approximated as a axisymmetric characteristic 2D element (disk shape). Hence, stress distribution, breakage force, breakage energy as well as the mechanical characteristics (modulus of elasticity, contact stiffness, micro-yield stress and force) can be measured by uniaxial compression test. Due to an anisotropic nature of the granule, these material properties and breakage behaviour are valid only for the 2D loading condition but can be used for the calibration of the 2D discrete element model. The results of this DEM-model are suitable for the analysis of the breakage behaviour of cylindrical agglomerates and tablets. With the suitable assumption like, isotropy, they can be transferred for a 3D system.

The chosen model is in analogy with the experimentally studied zeolite granule. The macro-properties of these granules

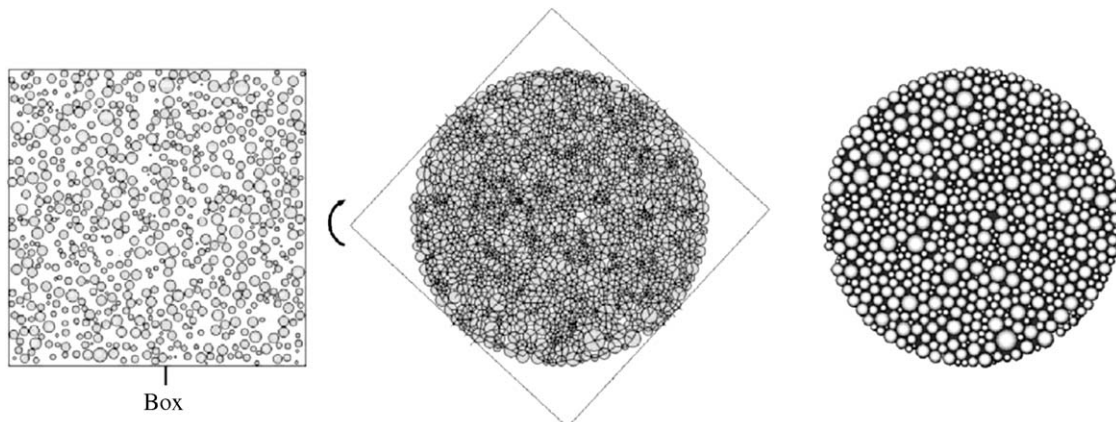


Fig. 24. Generation steps of the granule.

Table 5  
Micro-properties of the modelled primary particles and the solid bridge bonds

Characteristics	Value
Number of particles	690
Normal and tangential stiffness of particles (N/m)	$3 \times 10^4$
Friction coefficient between the particles	0.5
Damping coefficient of particles	0.7
Coordination number of particles	4.1
Normal and shear stiffness of solid bridge bonds (N/m <sup>3</sup> )	$1.5 \times 10^{10}$
Normal and shear strength of solid bridge bonds (N/m <sup>2</sup> )	$1.6 \times 10^4$
Bond radius	0.7

(Table 4) were used during the calibration of the DEM-model for the fitting of the micro-characteristics primary particles and the bonding agent (Table 5).

Fig. 24 represents the generation steps of a granule. As the first step the primary particles in a closed square box with rigid walls were randomly generated. Then, at expense of the fast box rotation and the simultaneous enlargement of the particle diameter, the spherical close packing with minimum particle overlap is reached. The central picture in Fig. 24 shows the contact network between primary particles. The final primary particle size distribution (in Fig. 25) corresponds to the normal distribution with the median  $\mu = 40.8 \mu\text{m}$  and the standard deviation  $\sigma = 14.1 \mu\text{m}$ . The solid bridge bonds were modelled only in contacts of particles, so that the bridge bond number is equal to the contact number. The characteristics of the solid bridge bonds are given in Table 5. The bond radius is a ratio of the radius of the solid bridge bond between particle  $i$  and  $j$  to the radius of smaller of these particles  $R_b^{(ij)} / R_{\min}^{(ij)}$ . After removal of the box's walls the granule was impacted with the wall. The wall properties were

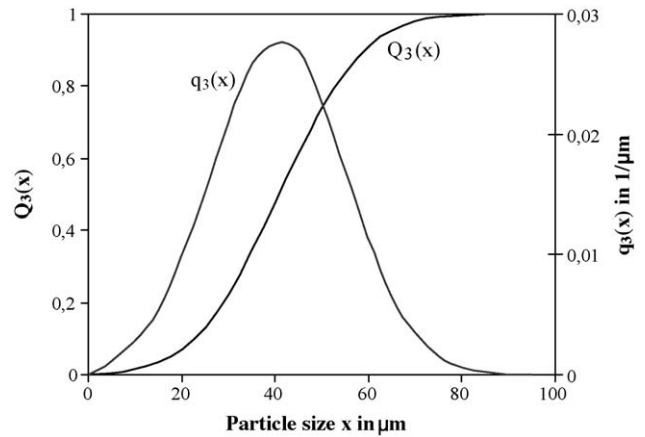


Fig. 25. Mass related size distribution function  $Q_3(x)$  and frequency distribution function  $q_3(x)$  of primary particles for the modelled granule.

selected according to a typical sort of steel with the stiffness value of  $10^8 \text{ N/m}$  and the friction coefficient of 0.5. The value of time steps by simulation was in the range of 0.15–0.22  $\mu\text{s}$ .

The impact events of the specimen at a velocity of 50 m/s are shown in Fig. 26. The specimen undergoes contact deformation as it touches the target wall, which is shown as vertical line in Fig. 26. When the applied stress is equal to the bonding strength of the material, crack initiates from the periphery of the contact deformation (see [9]). It can be noticed from these different stages that cracks are initiated and propagate between the primary particles. When there are smaller particles then the cracks are advanced by a diameter of these smaller particles, i.e. the cracks are propagated by breaking the bond between the primary particles with a distance equivalent to the encountered

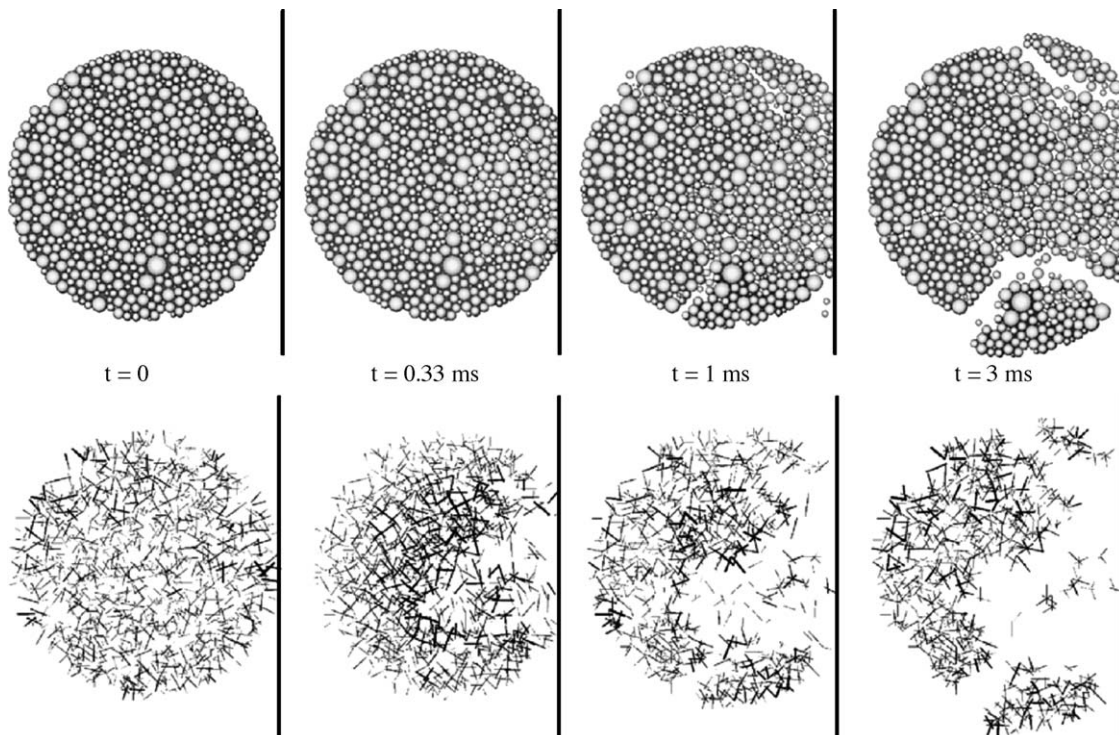


Fig. 26. Fracture events (top) and corresponding shear forces (bottom),  $v = 50 \text{ m/s}$ .



particles or those particles, which have lost the bonds. The figure also shows the corresponding shear force network in solid bridge bonds during impact. The shear force network shows a propagation of disturbances during impact. The decrease in the network density at the contact site suggests that the sample is fragmented to form the wedge [21] (which is a cone in experiments) and lost the contact between the particles.

Fig. 27 shows the fractured specimens and their respective shear force network of the solid bridge bonds during fracture at three different impact velocities: 20, 33 and 60 m/s. The different clusters of particles show the different fragments produced after impact. These figures clearly demonstrate that though the impact velocities are different, the contact deformation zone forms the similar disturbed region. The disturbed region is similar to the cone in experiments and wedge in two-dimensional simulations.

Increase in impact velocity causes increase in area of contact deformation and the increase in size of the wedge [21]. The sample produces large number of fragments at larger velocities. At 60 m/s, the majority of solid bridge bonds between primary particles are separated out. As a result, there is no network of shear forces for many bonds of primary particles, as one can see in Fig. 27. This can be characterized by the formation of cone of the fines at high velocity impacts, as explained above in Section 2.2.

Fig. 28 shows the shear force network of the solid bridge bonds during the stress wave propagation in the granule under impact. It can be seen from the figure that with the increase in contact time, the radius of the contract area increases. The movement of the dark lines shows the propagation of the disturbances in solid bridge bonds before failure of the specimen.

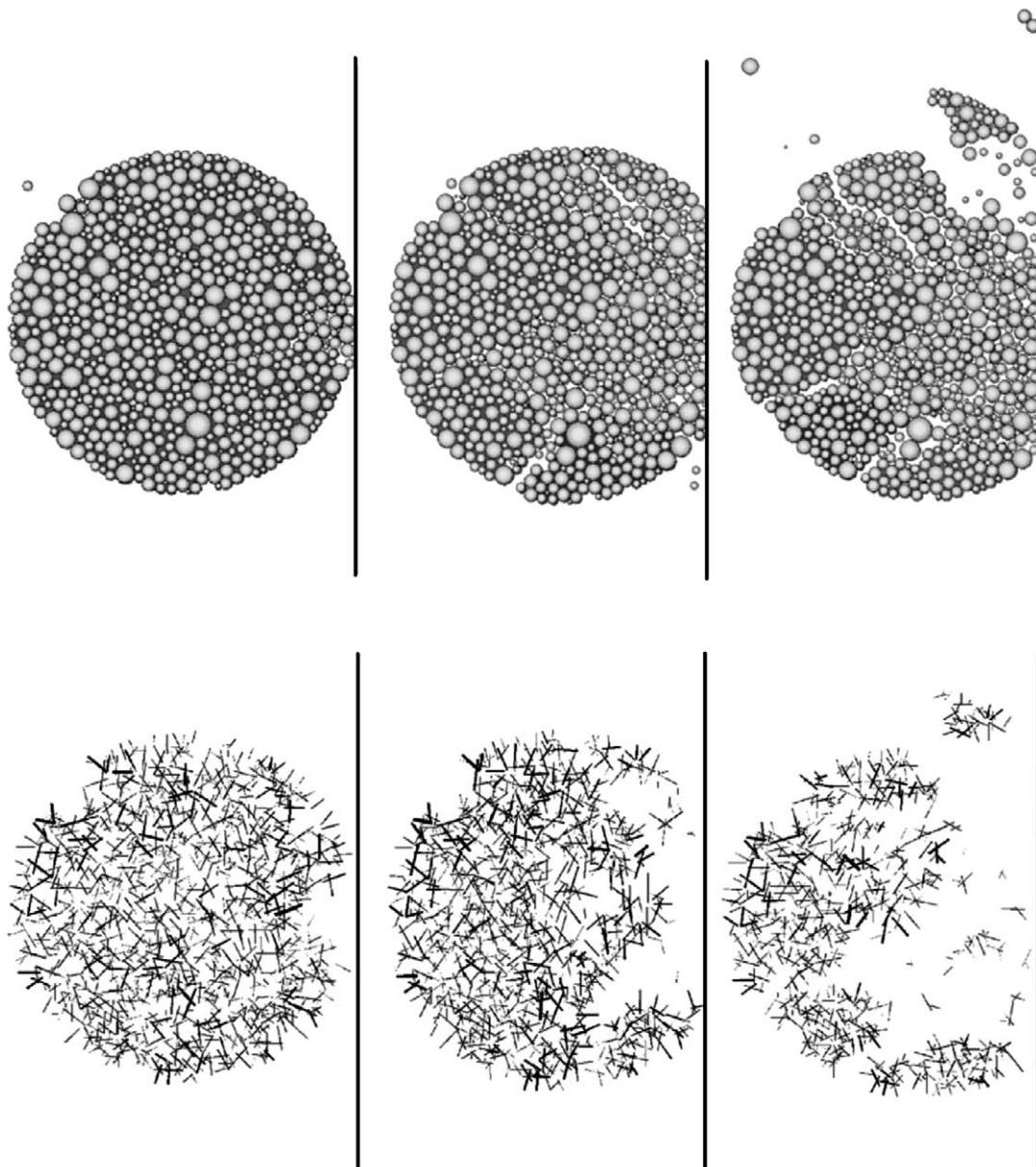


Fig. 27. Fractured specimens (top) and corresponding shear forces (in unbroken solid bridge bonds) (bottom) at different velocities:  $v = 20$  m/s (left),  $v = 33$  m/s (middle) and  $v = 60$  m/s (right);  $t = 3$  ms.



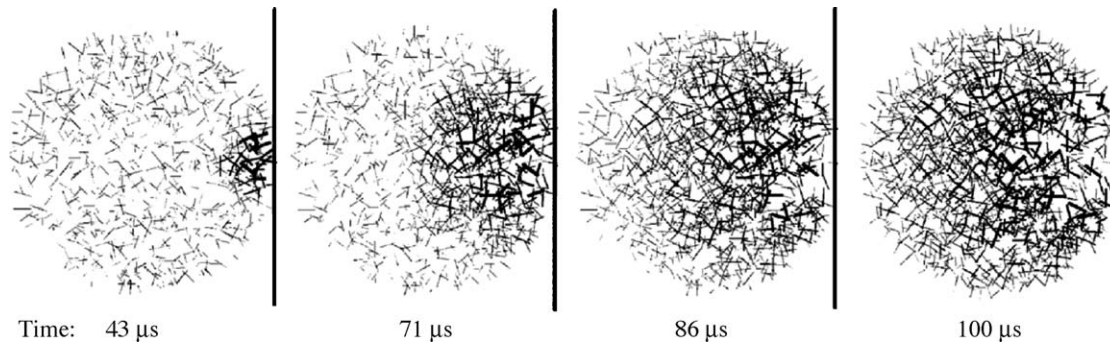


Fig. 28. Shear force network of the solid bridge bonds during the stress wave propagation in the granule by impact breakage at 40 m/s.

These waves carry the applied (generated) stress to each bond and when the applied stress is equal to the bond strength, the solid bridge bonds delete the contact between the primary particles. During simulation it was noted that when the particles experience tensile strength the solid bridge bonds between them break. Thus crack advances inside the specimen. After the propagation of the energy wave, the specimen again relaxes.

#### 4. Conclusions

The mechanical breakage behaviour of spherical granules during normal impact with rigid wall was examined. The breakage mechanism shows the formation of large, middle and fine fragments. After primary breakage the large fragments ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , meridian fragments, Köstrolith<sup>®</sup> and sodium benzoate, nucleus and shell) are formed. The secondary cracks release in the meridian fragments and they contribute to the middle fragments. The fine fragments are formed within the crack growth area. Due to a multiple branching of cracks in the contact area, the cone of the fines was also observed in  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granules.

During impact, the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -granule shows elastic–brittle behaviour, Köstrolith<sup>®</sup> has elastic–plastic properties, and sodium benzoate demonstrates plastic breakage. The fracture behaviour of these granules during impact resembles compression tests [42].

The breakage probability was determined by using particle size distribution after the impact and described by modified Weibull distribution depending on impact energy. It was shown that for the breakage of small granules a larger mass-related impact energy is needed as compared to the larger granules. This breakage probability function is important to evaluate the population balance during breakage. The complete description of the population balance including the breakage function will be presented later.

The DEM simulation of the impact test of granules shows the similar cone type disturbed region as shown by experiments for brittle granules,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The diameter of the contact region depends on the impact velocities. Depending upon the impact velocities the cracks are propagating inside the specimen by breaking the solid bridges between the primary particles. The large impact velocities lead to the complete disintegration (break-up) of the granule into predefined primary particles. The

discrete element simulation approach provides a suitable tool to investigate the cracking mechanism of the different structured granules. The presented results of the 2D simulation are transferable to the 3D case only under the assumption of the isotropy of the material. In order to arrive at the useful and quantifiable statements these results must be used for the 3D model, which is being developed in a further work.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from the German Research Foundation (DFG) through the GK 828. We would also like to acknowledge Dr. rer. nat. H. Heyse and Mr. M. Reppin from Inst. of Material Technology and Testing, Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, for their help in using Scanning Electron Microscope. We also thank Institute of Electric Power Systems, Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, for an allotment of the high-speed camera used in this study, and Ms. K. Mecke for the help in video recording.

#### Appendix A. Nomenclature

$a$	constant of the contact law
$A_{ij}$	cross-sectional area of the solid bridge
$A_{F,P}$	area of the particle projection
$A_p$	cross-sectional area of the granule
$c_D$	drag coefficient
$E$	modulus of elasticity of the granule
$g$	gravitational acceleration
$G$	shear modulus of the granule
$F_b^{(ij)}$	bond force
$F_c^{(ij)}$	contact force
$F_F$	yield force
$I_b$	moment of inertia of the circular bond cross-section about an axis of symmetry
$I_i$	moment of inertia for particle
$k_{b,m,n}$	the area related solid bridge stiffness in normal direction
$k_{c,ij,n}$	contact stiffness in normal direction
$k_{c,ij,s}$	contact stiffness in shear direction

$k_{N,el}$	contact stiffness in normal direction during elastic deformation
$k_{N,el-pl}$	contact stiffness in normal direction during elastic–plastic deformation
$k_{N,pl}$	contact stiffness in normal direction during plastic deformation
$k^{tran}$	translation stiffness
$k^{rot}$	rotational stiffness
$m_p$	particle mass
$M_b$	cross sectional moment of the solid bridge bond
$n_{ij}$	unit vectors in normal direction
$P$	breakage probability
$Q_3(x)$	particle size distribution function by mass
$R_b^{(ij)}$	radius of solid bridge bond between two particles
$Re$	Reynolds number
$s$	displacement
$s_F$	contact deformation at yield point
$s_{ij,n}$	overlap between two particles in normal direction
$s_{ij,s}$	overlap between two particles in shear direction
$T$	period
$t$	impact time
$t_{ij}$	unit vectors in tangential direction
$u$	air velocity
$U_P$	perimeter of the particle projection
$v$	particle velocity
$W_m$	mass-related impact energy
$W_{m,0}$	characteristic value of mass-related breakage energy
$x$	particle size
$x_{50,3}$	mean value of an initial granules size distribution by mass
$z$	defect parameter

### Greek letters

$\eta_{ij}$	damping coefficient between two particles
$\mu_{ij}$	dynamic friction coefficient between two particles
$\rho_f$	air density
$\sigma_{ij}$	normal stress acting within the cross-section of a solid bridge bond
$\sigma_{b,max}$	solid bridge bond normal strength
$\tau_{ij}$	shear stress acting within the cross-section of a solid bridge bond
$\tau_{b,max}$	solid bridge bond shear strength
$\varphi_{ij}$	rotation angle between two particles
$\omega$	angular velocity for particle

### References

- [1] H.S. Tan, A.D. Salman, M.J. Hounslow, Kinetics of fluidized bed melt granulation IV. Selecting the breakage model, *Powder Technol.* 143/144 (2004) 65–83.
- [2] H.-H. Gildemeister, Spannungszustand und Bruchphänomene in prallbeanspruchten Kugeln, PhD Thesis, Universität Karlsruhe, 1979.
- [3] L. Kiss, Vergleich der Prall- und Druckzerkleinerung eines zweikomponentigen, mineralischen Modellstoffes, PhD Thesis, Universität Karlsruhe, 1979.
- [4] I. Tschorbadjiski, Beanspruchungsmechanismus der Prallzerkleinerung beim schiefen Stoß und Einwirkung des Aufprallwinkels auf die Einzelkorn-Prallzerkleinerung von rheinischer Braunkohle, *Aufbereitungs-Technik* 6 (1969) 277–283.
- [5] A. Samimi, R. Moreno, M. Ghadiri, Analysis of impact damage of agglomerates: effect of impact angle, *Powder Technol.* 143/144 (2004) 97–109.
- [6] A.D. Salman, J. Fu, D.A. Gorham, M.J. Hounslow, Impact breakage of fertiliser granules, *Powder Technol.* 130 (2003) 359–366.
- [7] L. Vogel, Zur Bruchwahrscheinlichkeit prallbeanspruchter Partikel, PhD Thesis, Technische Universität München, Shaker-Verlag, 2004.
- [8] J. Tomas, M. Schreier, T. Gröger, S. Ehlers, Impact crushing of concrete for liberation and recycling, *Powder Technol.* 105 (1999) 39–51.
- [9] M. Khanal, W. Schubert, J. Tomas, Ball impact and crack propagation—simulations of particle compound material, *Granular Mater* 5 (2004) 177–184.
- [10] A.D. Salman, C.A. Biggs, J. Fu, I. Angyal, M. Szabo, M.J. Hounslow, An experimental investigation of particle fragmentation using single particle impact studies, *Powder Technol.* 128 (2002) 36–46.
- [11] A.D. Salman, G.K. Reynolds, J.S. Fu, Y.S. Cheong, C.A. Biggs, M.J. Adams, D.A. Gorham, J. Lukenics, M.J. Hounslow, Descriptive classification of the impact failure modes of spherical particles, *Powder Technol.* 143/144 (2004) 19–30.
- [12] O. Lecoq, N. Chouteau, M. Mebtoul, J.-F. Large, P. Guigon, Fragmentation by high velocity impact on a target: a material grindability test, *Powder Technol.* 133 (2003) 113–124.
- [13] Y.S. Cheong, A.D. Salman, M.J. Hounslow, Effect of impact angle and velocity on the fragment size distribution of glass spheres, *Powder Technol.* 138 (2003) 189–200.
- [14] J.S. Fu, Y.S. Cheong, G.K. Reynolds, M.J. Adams, A.D. Salman, M.J. Hounslow, Impact deformation and rebound of wet granules. An experimental study of the variability in the properties and quality of wet granules, *Powder Technol.* 140 (2004) 209–216.
- [15] J. Subero, M. Ghadiri, Breakage patterns of agglomerates, *Powder Technol.* 120 (2001) 232–243.
- [16] M. Marktscheffel, K. Schönert, Liberation of composite particles by single particle compression, shear and impact loading, in: Preprints of the 6th European Symposium Comminution, Nürnberg, 1986, pp. 29–45.
- [17] L.M. Tavares, R.P. King, Modelling of particle fracture by repeated impacts using continuum damage mechanics, *Powder Technol.* 123 (2002) 138–146.
- [18] S.Z. Wu, K.T. Chau, T.X. Yu, Crushing and fragmentation of brittle spheres under double impact test, *Powder Technol.* 143/144 (2004) 41–55.
- [19] R. Pitchumani, S.A. Strien, G.M.H. Meesters, S.H. Schaafsma, B. Scarlett, Breakage of sodium benzoate granules under repeated impact conditions, *Powder Technol.* 140 (2004) 240–247.
- [20] M.M. Chaudhri, Impact breakage of semi-brittle spheres, *Powder Technol.* 143/144 (2004) 31–40.
- [21] M. Khanal, Simulation of crushing dynamics of an aggregate-matrix composite by compression and impact stressings, PhD Thesis, Universität Magdeburg, Docupoint Verl., 2005.
- [22] L. Labous, A.D. Rosato, R.N. Dave, Measurements of collisional properties of spheres using high-speed video analysis, *Phys. Rev. E* 56 (Nr. 5, B) (1997) 5717–5725.
- [23] G. Weir, S. Tallon, The coefficient of restitution for normal incident, low velocity particle impacts, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 3637–3647.
- [24] H. Tsujimoto, T. Yokoyama, C.C. Huang, I. Sekiguchi, Monitoring particle fluidization in a fluidized bed granulator with an acoustic emission sensor, *Powder Technol.* 113 (2000) 88–96.
- [25] S. Aman, J. Tomas, On-line determination of particle size during fine grinding based on luminescence properties of solids, *Int. J. Miner. Process.* 74S (2004) 345–353.
- [26] A.V. Potapov, C.S. Campbell, Parametric dependence of particle breakage mechanisms, *Powder Technol.* 120 (2001) 164–174.
- [27] A.V. Potapov, C.S. Campbell, Computer simulation of impact-induced particle breakage, *Powder Technol.* 82 (1994) 207–216.
- [28] R. Moreno, M. Ghadiri, S.J. Antony, Effect of impact angle on the breakage of agglomerates: a numerical study using DEM, *Powder Technol.* 130 (2003) 132–137.
- [29] C. Thornton, M.T. Ciomocos, M.J. Adams, Numerical simulations of agglomerate impact breakage, *Powder Technol.* 105 (1999) 74–82.

- [30] J. Subero, Z. Ning, M. Gadhiri, C. Thornton, Effect of interface energy on the impact strength of agglomerates, *Powder Technol.* 105 (1999) 66–73.
- [31] W. Schubert, M. Khanal, J. Tomas, Impact crushing of particle–particle compounds—experiment and simulation, *Int. J. Miner. Process.* 75 (1/2) (2005) 41–52.
- [32] C. Thornton, K.K. Yin, M.J. Adams, Numerical simulations of impact fracture and fragmentation of agglomerates, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 (1996) 424–435.
- [33] K.D. Kafui, C. Thornton, Numerical simulations of impact breakage of a spherical crystalline agglomerate, *Powder Technol.* 109 (2000) 113–132.
- [34] B.K. Mishra, C. Thornton, Impact breakage of a particle agglomerates, *Int. J. Miner. Process.* 61 (2001) 225–239.
- [35] R. Kienzler, E. Baudendistel, Numerische Beanspruchungsanalyse einer definiert belasteten Kugel 2/4, Abschlußbericht des Forschungsvorhabens DFG Schm. 522/3-2 und 522/3-4, 1985.
- [36] R. Kienzler, W. Schmitt, On single particle comminution, numerical analysis of compressed spheres, *Powder Technol.* 61 (1990) 29–38.
- [37] Kaskas A.A., Schwarmgeschwindigkeit in Mehrkornsuspensionen am Beispiel der Sedimentation. Dissertation, TU Berlin, 1970.
- [38] Schubert, Heinrich, *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Bd. 1, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003.
- [39] K. Leschonski, A. Kmie'c, *Injectors: Principles of Designing and Computational Methods*, Oficyna Wydawn. Politechn., Wrocław, 1997.
- [40] U. Hatje, Anwendung der zeitaufgelösten Röntgenabsorptionsspektroskopie auf zeolithische Systeme der heterogenen Katalyse, PhD Thesis, Universität Hamburg, 1999.
- [41] S. Antonyuk, J. Tomas, S. Heinrich, L. Mörl, Micro–macro-breakage behaviour of elastic-plastic granulate by compression, *Chem. Eng. Technol.* 28 (5) (2005) 623–629.
- [42] S. Antonyuk, J. Tomas, S. Heinrich, L. Mörl, Breakage behaviour of spherical granulates by compression, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 4031–4044.
- [43] R. Weichert, Anwendung von Fehlstellenstatistik und Bruchmechanik zur Beschreibung von Zerkleinerungsvorgängen, *Zement-Kalk-Gips* 1 (1992) 1–8.
- [44] M.T. Huber, Zur Theorie der Berührung fester elastischer Körper, *Annalen der Physik* 14 (1904) 153–163.
- [45] S. Heinrich, M. Peglow, M. Ihlow, M. Henneberg, L. Mörl, Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modelling, *Chem. Eng. Sci.* 57 (20) (2002) 4369–4390.
- [46] W.O. Smith, P.D. Foote, P.F. Busang, Packing of homogeneous spheres, *Phys. Rev.* 34 (1929) 1271–1274.
- [47] D.G. Bika, M. Gentzler, J.N. Michaels, Mechanical properties of agglomerates, *Powder Technol.* 117 (2001) 98–112.
- [48] H. Rumpf, *Grundlagen und Methoden des Granulierens*, *Chemie-Ingenieur-Technik* 3 (1958) 144–158.
- [49] *Particle Flow Code in Two-Dimensions Manual*, Version 3.0, Itasca Consulting Group Inc., Minneapolis, MN, USA, 2002.

# **Experimental study and DEM simulation of granule breakage by impact**

Sergiy Antonyuk<sup>a</sup>, Jürgen Tomas<sup>a</sup>,  
Stefan Heinrich<sup>b</sup>, Lothar Mörl<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Process Engineering,

<sup>b</sup> Department of Process Equipment and Environmental Technology,  
Otto-von-Guericke-University of Magdeburg, Germany.

E-mail: [Sergiy.Antonyuk@student.uni-magdeburg.de](mailto:Sergiy.Antonyuk@student.uni-magdeburg.de)

Tel.: +49-391-67-11867; Fax.: +49-391-67-11160

## **ABSTRACT**

A single impact granule test has been used to study the breakage behaviour of granules. The impact experiments are performed for three spherical granules ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, synthetic zeolite Köstrolith<sup>®</sup> and sodium benzoate) at different velocities (from 15 to 55 m/s). The elastic and plastic breakage behaviours during the impact are explained with the help of SEM image analysis of fragments. It has been shown that the breakage behaviour is strongly dependent on the microscopic and macroscopic structure of the granules. The breakage probability is approximated by Weibull statistics. A two dimensional discrete element simulation of the granule-wall impact at different velocities has been performed to investigate the breakage behaviour of the granules.

**KEYWORDS:** Granules; Impact test; Breakage mechanism; Breakage probability; DEM Simulation

## 1. INTRODUCTION

Granulates are used in many industrial applications e.g. catalysts, adsorbents, ceramics, pesticides, fertilizers, tablets etc. During storage and transportation the granules are mechanically stressed due to particle-particle and particle-wall impacts. These lead to the breakage and attrition of granules. In this work, we focus to investigate the breakage of granules during the impact. One objective is to describe the breakage probabilities depending on the stress intensity, i.e. impact energy. During our basis research we have recognized that we are able to explain breakage mechanisms of granules with different mechanical properties and structures.

Different experimental equipment is developed to investigate the single particle impact tests of granules. Based on the impact geometry, this equipment can be categorized into groups:

- 1) granule-wall impact;
- 2) double impact between two rigid plates;
- 3) granule-granule impact.

In air guns, granules are accelerated in a long tube up to the target by means of air pressure. These types of devices provide possibilities of single granule - wall impacts at different velocities and impact angles as well as target materials. The measurement conditions are similar to the stressing conditions of granules during pneumatic transportation. Therefore, important information about the breakage processes during impacts with bends of the tube can be obtained by this testing method. The air guns have been used for the impact experiments of single particles and agglomerates – pressed agglomerates of cement matrix and quartz particles [1], brown coal [2], concrete ball [3], alumina [4], polystyrene, wood, carbide, calcium carbonates powder [5], acrylic resin and polymethyl methacrylates [6], glass [4], [7].

During the double plate moving experiment, a granule is stressed between two rigid plates. The impact velocity can be adjusted and the impact force and the deformation can be measured in these devices. This equipment was used to study of breakage behaviour of quartz, apatite, limestone, cement clinker, marble [8], sodium benzoate granules [10], acrylic resin and polymethyl methacrylate [11], plaster spheres [9] and concrete ball [12].

For the particle-particle impact, in contrast to the above two categories of devices, two particles are stressed without any rigid tool [13], [14]. This type of stressing occurs in fluidized bed granulation and comminution.

The discrete element method can be used to simulate the breakage mechanisms during different types of loading. Some authors [12, 15-20] have used discrete element simulation to improve the understanding of the fracture behaviour of particles. Potapov and Campbell [15] discussed the two dimensional simulation of the brittle particle breakage mechanisms. As expected, agglomerates show an increasing amount of breakage with increasing impact velocity, but after a certain limit breakage reaches a saturation level [18]. According to Subero et al. [18], agglomerates show no clear crack propagation but illustrate the disintegration of the agglomerate from the impact site. The increased input velocity causes more fragmentation because the energy is utilized in breaking a large number of contacts, residual kinetic energy of the rebounding fragments and dissipated by friction, plastic displacement and elastic wave propagation etc [18].

Mishra and Thornton [21] showed that different parameters influence the breakage of agglomerates. The dense agglomerates show clear fracture patterns above the critical velocity compared with the loose agglomerates under identical test conditions, which disintegrate. They have also shown how fracture patterns are affected because of changes in impact velocity, solid fraction and coordination number.

In this research, the discrete element simulation is applied to analyze the dynamics of breakage behaviour of the experimentally investigated granules at different impact velocities.

## 2. Experimental results

### 2.1 Testing methods and materials

Fig. 1 shows the single granule impact tester. The granules are fed with the help of vibrational feeder 1 into the hopper of the injector 2. The granules are fed against the injector hopper acceleration tube 3 into the air stream at a defined velocity. The air pressure is generated from the compressor 4 in the compressed air tank 5. The control valve 6 is installed between two nozzles, which are connected by means of two check valves and thus the amount of air velocity in the acceleration tube can be adjusted. The air velocity can be measured at the attached Pitot tube 7 with the micro manometer PVM100 (from company Airflow).

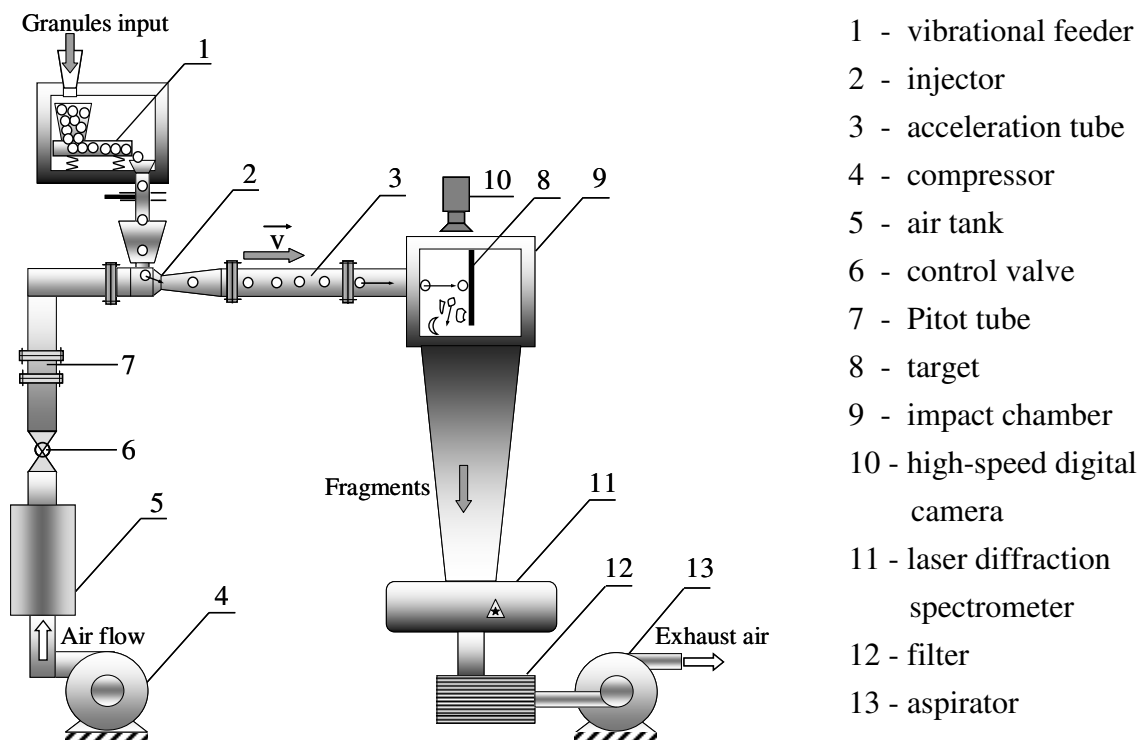


Fig. 1: Impact test rig.

The granules collide horizontally on to a hardened steel target 8 inside the impact chamber 9. The normal direction of impact was confirmed the accomplished high-speed recording of the particle movement before the collision. The video recording were performed through the glass window of the impact chamber using digital video camera Kodak Ektapro HS Motion Analysers (Model 4540mx) with maximum speed of 13600 frames per second (10 in Fig. 1).

After impact, fragments and unbroken granules fall into a filter 12. The falling velocity is accelerated by two parallel aspirators 13 at the outlet. The particle size distribution of the fragments is measured on line with a laser diffraction spectrometer 11 (Helos system type KF of the company Sympatec) before entering into the filter.

During the impact tests, the air velocity was varied from 15 to 55 m/s. The velocity of a granule was calculated for each granule size depending on granule and air properties [22].

Three different spherical granules  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the synthetic zeolite Köstrolith<sup>®</sup> and sodium benzoate were used as test materials to examine the mechanical behaviour from elastic to plastic (Fig. 2). A summary of the material properties of these granules is given in Table 1.

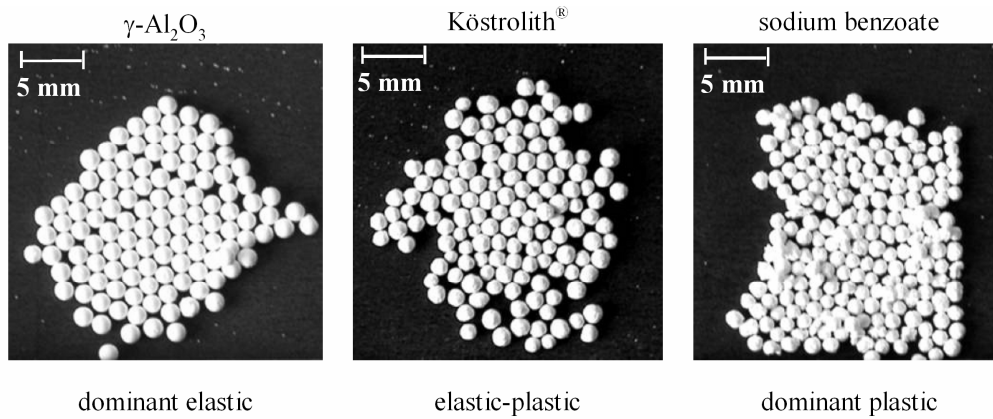


Fig. 2: Digital images of the examined granules.

Table 1: Characteristics of the examined granules.

Characteristics	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Köstrolith®	Sodium benzoate
Chemical composition	97.9 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	85 % synthetic zeolite 13X binder: clay	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$
Granule size in mm	1.6-1.9	1.0-1.5	0.7-1.1; 1.0-1.6
Sphericity	0.96	0.94	0.96
Granule density in $\text{kg/m}^3$	1040	1300	1440
Solid density in $\text{kg/m}^3$	3230	2100	1500
Application	for drying processes	adsorbent for drying processes and cleaning of gas	food and beverage preservative
Manufacturer	Sasol GmbH, Hamburg	CWK Chemiewerk Bad Köstritz, Bad Köstritz	DSM, Geleen

## 2.2 Breakage mechanism

The breakage phenomena depend on the kinetic impact energy, the material behaviour, the contact geometry and shape of partners. The material behaviour whether elastic or plastic during the impact depends on the stressing intensity and the granule size. The micro and macro structure of the granules are important for the fracture behaviour.

### $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -granules

The impact breakage of the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -granule can be seen in the images from the high-speed video recording (Fig. 3 a). The  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -granules behave elastic-brittle during impacts. The primary meridian cracks initiate from the perimeter of a circular contact area, where a maximum tension stress appears [23]. With a rapid propagation of cracks, the grains will be separated into several meridian fragments. The smooth area of the meridian cracks through the porous  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -granules ((1) in Fig. 4) clearly refers to a brittle fracture, without plastic deformation. In addition many small cracks within the conical contact area ((2) in Fig. 4) occur, where the energy density is very high at the moment of impact. The crack propagates from one pore to another pore. As a result, many fine particles are formed within the range of 0.5  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$ , where the lower limit is equivalent to the average distance between two pores (Fig. 5). At high granule velocity, secondary cracks are formed and they are perpendicular to the direction of impact.



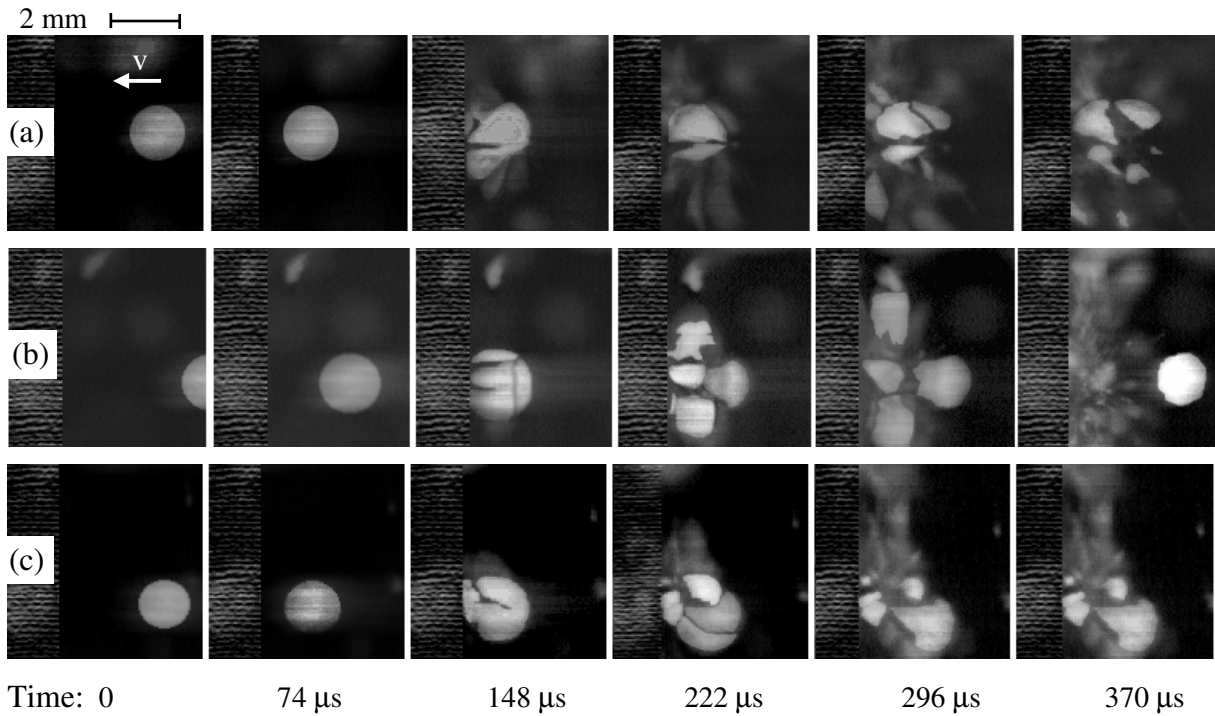


Fig. 3: Images from the high-speed video recording of impact of granules at 23 m/s (13600 frames per second): (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b) Köstrolith<sup>®</sup>, (c) Sodium benzoate.

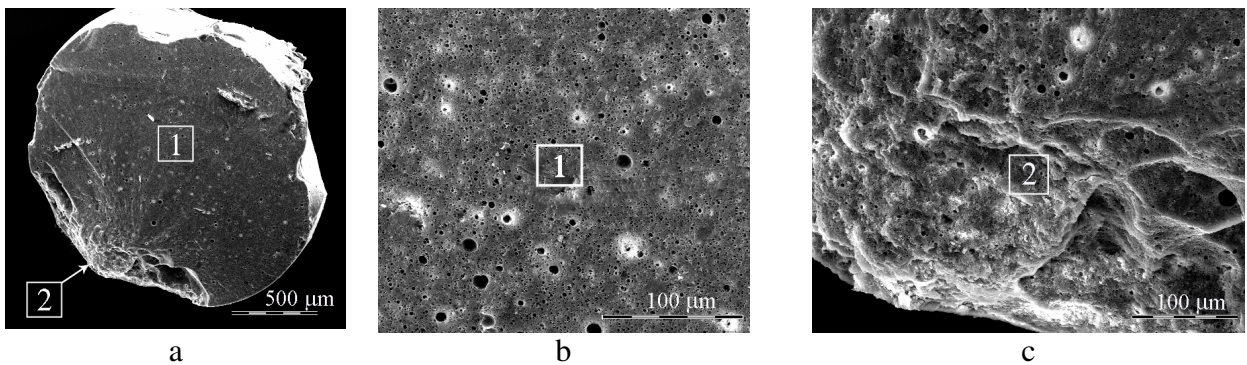


Fig. 4: SEM of a fractured surface of a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  - granule after impact at 31 m/s (1 - meridian fractured surface, 2 - fractured surface in a contact area).

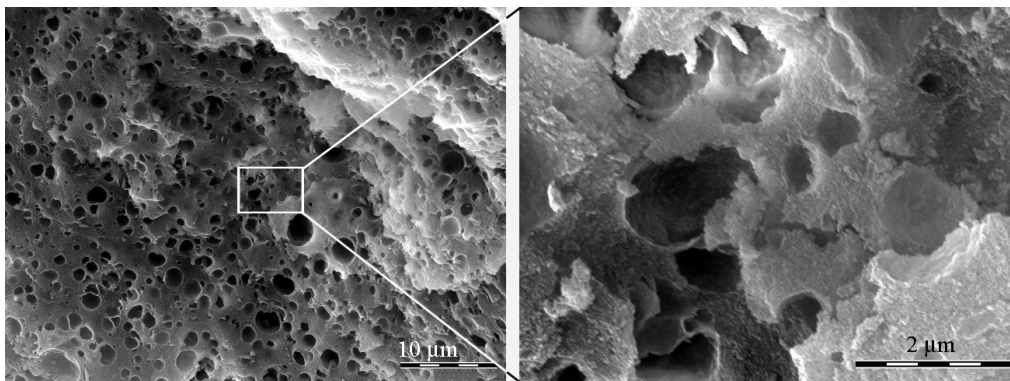


Fig. 5: SEM of a fractured surface in a contact area (2 in Fig 6) resulting from crack branching on a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  - granule after impact at 31 m/s.



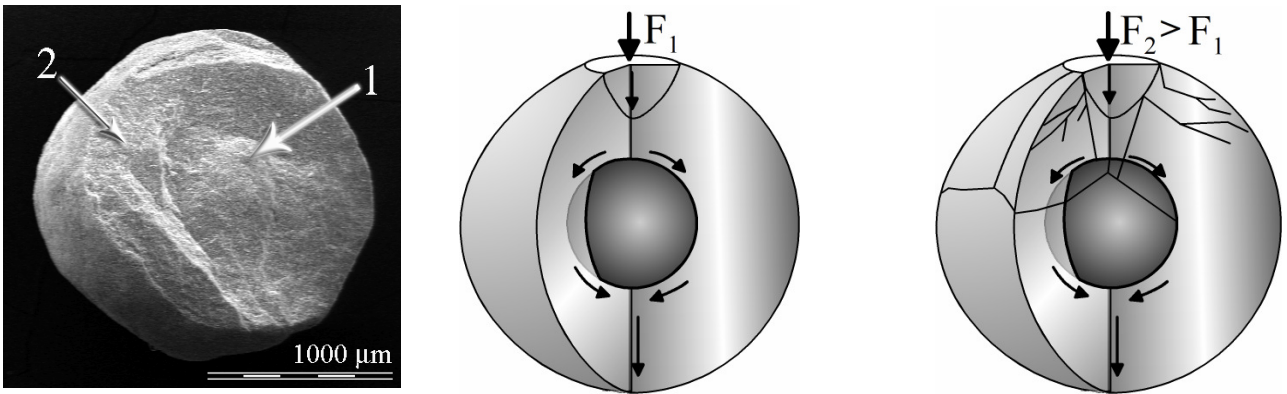


Fig. 6: SEM of a Köstrolith<sup>®</sup> - granule fragment after impact at 18 m/s (1 – nucleus, 2 – shell) and a schematic of crack propagation at different impact forces.

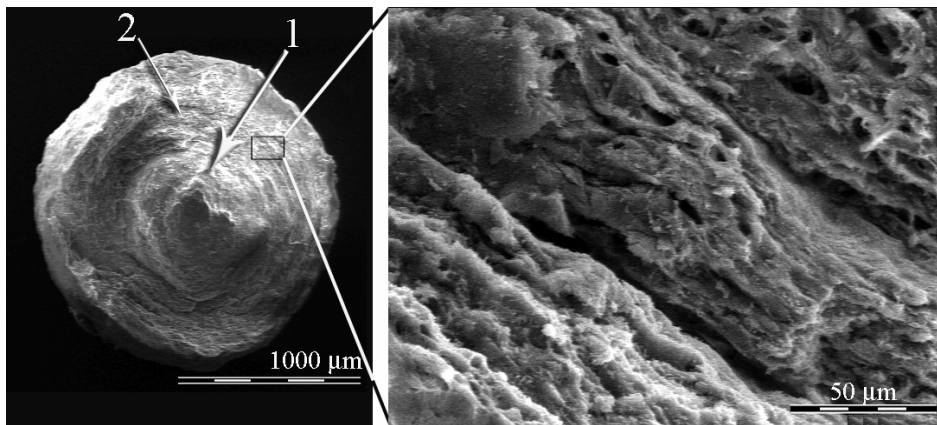


Fig. 7: SEM of a meridian fragment of sodium benzoate after impact at 31 m/s (1 - nucleus, 2 - shell).

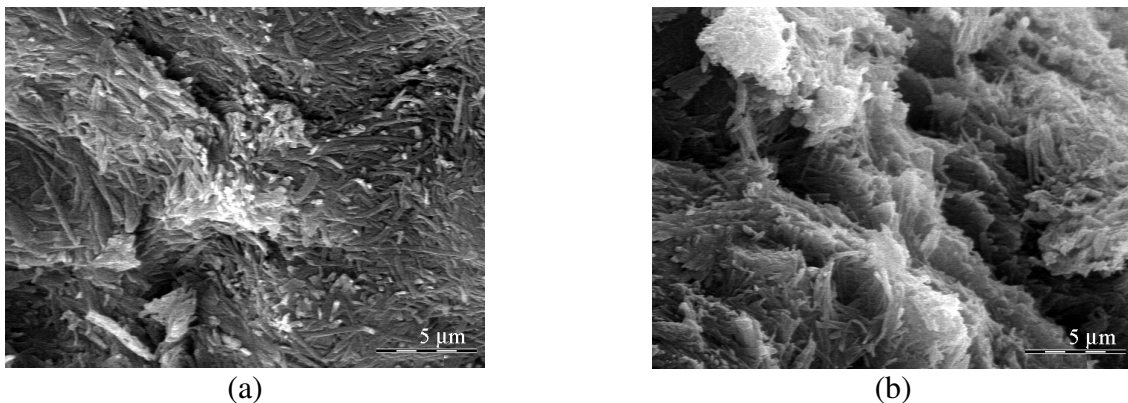


Fig. 8: SEM of a fractured surface of sodium benzoate after impact at 31 m/s: (a) fractured surface of the nucleus, (b) fractured shell.

### *Köstrolith<sup>®</sup> granules*

Köstrolith<sup>®</sup>-granules show an elastic as well as an elastic-plastic behaviours during impact. The flattened surface developed under compressive stress at contact deforms plastically, and a sharp non-fragmented cone penetrates into the sample. The resulting tension leads to the meridian cracks, which separate fragments from the remaining cone (Fig. 3 (b) and Fig. 6). During impact the cracks at an inelastically deformed contact area propagate through the weakest granule layers towards the nucleus, see Fig. 6. The nucleus remains unbroken. The nucleus can be fractured at impact velocities larger than 30-35 m/s owing to the high inertial forces (Fig. 6 right).

## Sodium benzoate granules

The sodium benzoate granules are produced by fluidized bed granulation [24]. By this method, the layered structure of the granules with a firm nucleus and a soft shell is formed as shown in Fig. 7. The sodium benzoate granules behave dominantly plastic during impact. The extreme plastic behaviour has been confirmed by compression tests [25]. During impact a substantial plastic deformation of a shell within the contact area arises. The fractured surface of the shell in Fig. 7 shows the distorted needle-shaped primary particles, which confirms the plastic breakage during impact. The high tensile stress, perpendicular to the direction of impact, leads to the formation of the meridian cracks. These cracks divide the shell and the firm nucleus (Fig. 7 right). Similar to the Köstrolith<sup>®</sup>-granules the cohesive forces of the first shell layer with the nucleus are substantially weaker than between the shell-shell layers. The fractured surface in the area of the nucleus is shown in Fig. 8 a. only a small contact between the nucleus and the shell existed before the breakage, where the needle-shaped primary particles were broken (Fig. 8 b). Such structural defect reduces the granule strength and enhances the crack growth, mainly, through the shell-nucleus interface. At high inertial force the nucleus can also be fractured.

### 2.3 Breakage probability

The breakage probability was determined by using particle size distributions after the impacts at different velocities and described by using a modified Weibull distribution. Fig. 9 shows the breakage probability as function of the mass-related impact energy. The breakage probability distribution  $P$  of the spherical particles can be described by Weibull statistics by Eq. (1). The mass-related impact energy  $W_m$  is calculated from the kinetic energy of the granule having impact velocity ( $v$ ), as:  $W_m = v^2 / 2$ .

$$P = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{x_{50,3}}{x_0} \right)^2 \cdot \left( \frac{W_m}{W_{m,0}} \right)^z \right] \quad (1)$$

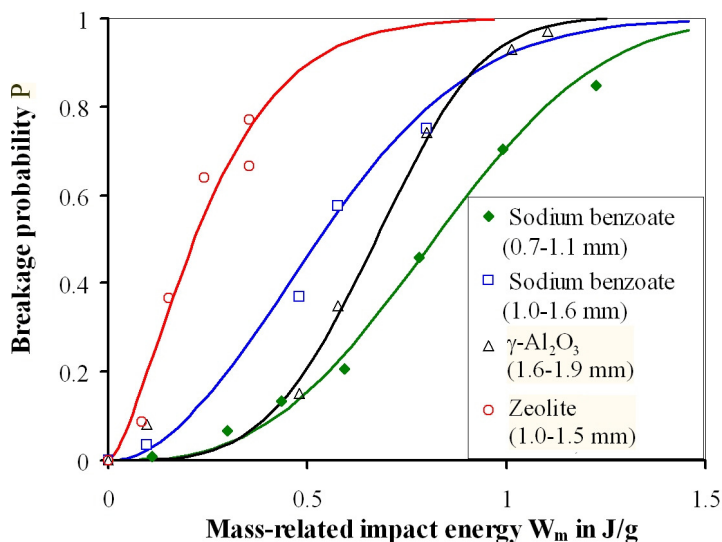


Table 2. Weibull distribution parameters for the breakage probability of examined granules.

Granulate	$x_{50,3}$ in mm	$z$	$W_{m,0}$ in J/g
Zeolite	1.38	1.44	0.44
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80	3.63	1.03
Sodium benzoate	1.31	2.00	0.87
	0.93	2.10	0.93

Fig. 9: Breakage probability  $P$  of examined granulates versus mass-related impact energy  $W_m$ .

For the Eq. (1), the mean value  $x_{50,3}$  of an initial granule size distribution was used. The exponent  $z$  determines the slope of the breakage probability distribution. The respective energy barrier

$(W_{m,\min} - W_{m,\max})$  becomes narrower for the larger  $z$  value of the granules. Therefore the constant  $z$  in Eq. (1) characterizes the material properties and the defect distribution in the granules.

The second parameter  $W_{m,0}$  is a characteristic value of mass-related breakage energy of the granules. This parameter and the particle size  $x_{50,3}$  affect the position of the breakage probability distribution function. If the parameters  $x_{50,3}$  and  $z$  are constant, then the distribution functions shift in-parallel to the right with the increasing  $W_{m,0}$ . The related parameter  $x_0$  (1 mm) in Eq. (1) was used for dimensionless representation of probability function.

Table 2 shows the values for the parameters  $x_{50,3}$ ,  $z$  and  $W_{m,0}$  for three examined granules. It is shown that the Köstrolith<sup>®</sup>-granules require less energy for the breakage than  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sodium benzoate granules. The breakage probability of sodium benzoate is represented for small and large fractions. As expected, the curve shifts towards the left with increasing granule size. This shows that small granules require more mass related kinetic energy to break than large granules for the same amount of breakage.

### 3. Simulation of the granules breakage with Discrete Element Method

The Discrete Element Method (DEM) treats the specimen as constituents of different individual small balls as particles. In the DEM all the constituents are considered as distinct elements and laws of motion and laws of contact are applied to each element. The DE model is developed with the Particle Flow Code (PFC2D, from ITASCA) [26], which considers each element as rigid ball having own mechanical properties [25].

The paper presents the results of two-dimensional numerical simulation during impact. In the model the granule was represented as a disk. The chosen model is in analogy with the experimentally studied zeolite granule. The macro properties of these granules (Table 3) were used during the calibration of the DEM-model for the fitting of the micro characteristics primary particles and the bonding agent (Table 4).

Table 3: Macro properties of the modelled granule.

Characteristics	Value
Granule diameter in m	$1.2 \cdot 10^{-3}$
Solid density in kg/m <sup>3</sup>	2100
Normal stiffness in N/m	$3.0 \cdot 10^5$
Compressive strength in MPa	8.8
Elastic modulus in GPa	2.3

Table 4: Micro properties of the modelled primary particles and the solid bridge bonds.

Characteristics	Value
Number of particles	690
Normal and tangential stiffness of particles in N/m	$3 \cdot 10^4$
Friction coefficient between the particles	0.5
Damping coefficient of particles	0.7
Coordination number of particles	4.1
Stiffness of solid bridge bonds in N/m <sup>3</sup>	$1.5 \cdot 10^{10}$
Strength of solid bridge bonds in N/m <sup>2</sup>	$1.6 \cdot 10^4$
Bond radius	0.7

The primary particle size distribution of the modelled granule corresponds to the normal distribution with the median  $d_{50} = 40.8 \mu\text{m}$  and the standard deviation  $\sigma = 14.1 \mu\text{m}$ . The solid bridge bonds were modelled only in contacts of particles, so that the bridge bond number is equal to the contact number. The characteristics of the solid bridge bonds are given in Table 4. The bond radius is a ratio of the radius of the solid bridge bond between particles to the radius of smaller of these particles. The wall properties were selected according to a typical sort of steel with the stiffness value of  $10^8 \text{ N/m}$  and the friction coefficient of 0.5. The value of time steps by simulation was in the range of  $0.15 \mu\text{s}$  to  $0.22 \mu\text{s}$ .

The impact events of the specimen at a velocity of 50 m/s are shown in Fig. 10. The specimen undergoes contact deformation as it touches the target wall, which is shown as vertical line in the Fig. 10. When the applied stress is equal to the bonding strength of the material, crack initiates from the periphery of the contact deformation (see [12]). It can be noticed from these different stages that cracks are initiated and propagate between the primary particles. When there are smaller particles then the cracks are advanced by a diameter of these smaller particles, i.e., the cracks are propagated by breaking the bond between the primary particles with a distance equivalent to the encountered particles or those particles which have lost the bonds. The figure also shows the corresponding shear force network in solid bridge bonds during impact. The shear force network shows a propagation of disturbances during impact. The decrease in the network density at the contact site suggests that the sample is fragmented to form the wedge [12] (which is a cone in experiments) and lost the contact between the particles.

Fig. 11 shows the fractured specimens and their respective shear force network of the solid bridge bonds during fracture at three different impact velocities - 20 m/s, 33 m/s and 60 m/s. The different clusters of particles show the different fragments produced after impact. These figures clearly demonstrate that though the impact velocities are different, the contact deformation zone forms the similar disturbed region. The disturbed region is similar to the cone in experiments and wedge in two dimensional simulations. Increase in impact velocity causes increase in area of contact deformation and the increase in size of the wedge [12]. The sample produces large number of fragments at larger velocities. At 60 m/s, the majority of solid bridge bonds between primary particles are separated out. As a result, there is no network of shear forces for many bonds of primary particles, as one can see in Fig. 11. This can be characterized by the formation of cone of the fines at high velocity impacts, as explained above in the breakage mechanism section.

#### 4. Conclusions

The mechanical breakage behaviour of spherical granules during normal impact with rigid wall was examined. The breakage mechanism shows the formation of large, middle and fine fragments. After primary breakage the large fragments ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - meridian fragments, Köstrolith<sup>®</sup> and sodium benzoate - nucleus and shell) are formed. The secondary cracks release in the meridian fragments and they contribute to the middle fragments. The fine fragments are formed within the crack growth area. Due to a multiple branching of cracks in the contact area, the cone of the fines was also observed in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granules.

During impact, the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granule shows elastic-brittle behaviour, Köstrolith<sup>®</sup> has elastic-plastic properties, and sodium benzoate demonstrates plastic breakage. The fracture behaviour of these granules during impact resembles compression tests [25, 27].

The breakage probability was determined by using particle size distribution after the impact and described by modified Weibull distribution depending on impact energy. It was shown that for the breakage of small granules a larger mass-related impact energy is needed as compared to the larger granules.

The DEM simulation of the impact test of granules shows the similar cone type disturbed region as shown by experiments for brittle granules. The diameter of the contact region depends on the impact velocities. Depending upon the impact velocities the cracks are propagating inside the specimen by breaking the solid bridges between the primary particles. The large impact velocities lead to the complete disintegration (break up) of the granule into predefined primary particles. The discrete element simulation approach provides a suitable tool to investigate the cracking mechanism of the different structured granules.



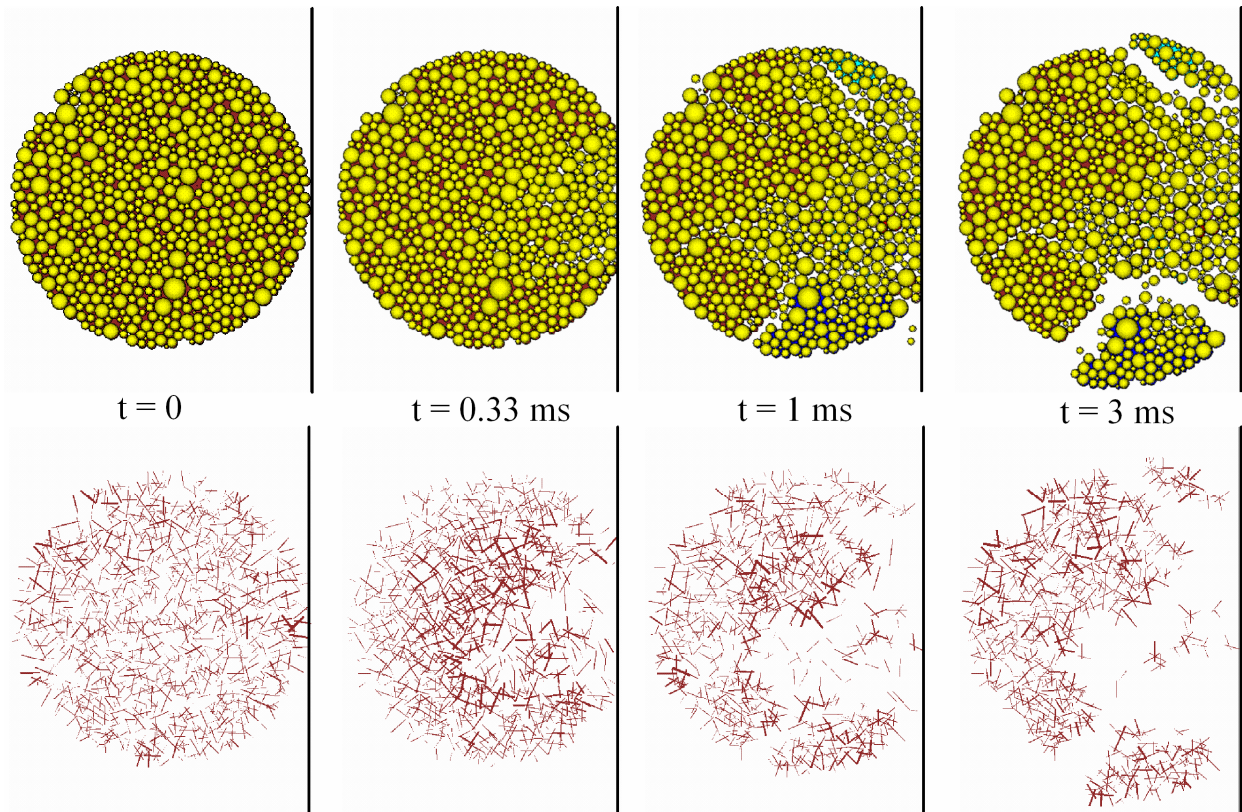


Fig. 10: Fracture events (top) and corresponding shear forces (bottom),  $v = 50$  m/s.

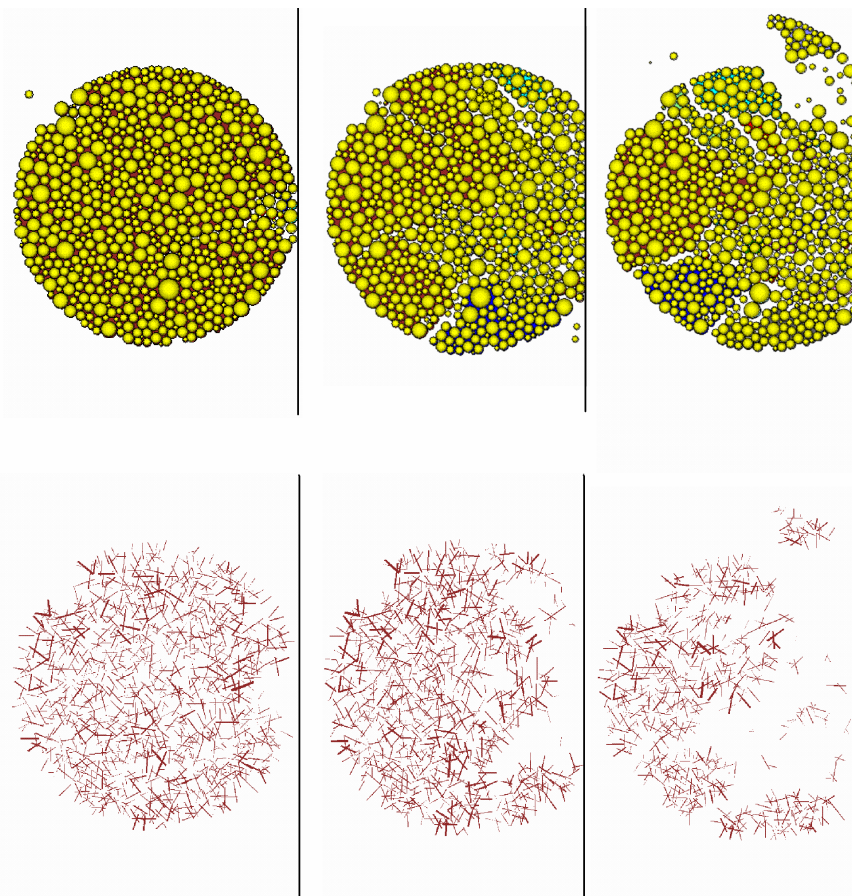


Fig. 11: Fractured specimens (top) and corresponding shear forces (in unbroken solid bridge bonds) (bottom) at different velocities:  $v = 20$  m/s (left),  $v = 33$  m/s (middle) and  $v = 60$  m/s (right);  $t = 3$  ms.

## References

- [1] L. Kiss, Vergleich der Prall- und Druckzerkleinerung eines zweikomponentigen, mineralischen Modellstoffes, Ph.D. Thesis, Universität Karlsruhe, 1979.
- [2] I. Tschorbadjiski, Beanspruchungsmechanismus der Prallzerkleinerung beim schiefen Stoß und Einwirkung des Aufprallwinkels auf die Einzelkorn-Prallzerkleinerung von rheinischer Braunkohle, *Aufbereitungs-Technik*, 6 (1969), 277-283.
- [3] J. Tomas, M. Schreier, T. Gröger and S. Ehlers, Impact crushing of concrete for liberation and recycling, *Powder Technol.*, 105 (1999), 39-51.
- [4] A.D. Salman, C.A. Biggs, J. Fu, I. Angyal, M. Szabo´ and M.J. Hounslow, An experimental investigation of particle fragmentation using single particle impact studies, *Powder Technol.*, 128 (2002), 36-46.
- [5] A.D. Salman, G.K. Reynolds, J.S. Fu, Y.S. Cheong, C.A. Biggs, M.J. Adams, D.A. Gorham, J. Lukenics and M.J. Hounslow, Descriptive classification of the impact failure modes of spherical particles, *Powder Technol.*, 143-144 (2004), 19-30.
- [6] O. Lecoq, N. Chouteau, M. Mebtoul, J.-F. Large and P. Guigon, Fragmentation by high velocity impact on a target: a material grindability test, *Powder Technol.*, 133 (2003), 113-124.
- [7] Y. S. Cheong, A. D. Salman, M. J. Hounslow, Effect of impact angle and velocity on the fragment size distribution of glass spheres, *Powder Technol.*, 138 (2003), 189-200.
- [8] L.M. Tavares, R.P. King, Modeling of particle fracture by repeated impacts using continuum damage mechanics, *Powder Technol.*, 123 (2002), 138-146.
- [9] S.Z. Wu, K.T. Chau, T.X. Yu, Crushing and fragmentation of brittle spheres under double impact test, *Powder Technol.*, 143-144 (2004), 41-55.
- [10] R. Pitchumani, S. A. Strien, G.M.H. Meesters, S.H. Schaafsma and B. Scarlett, Breakage of sodium benzoate granules under repeated impact conditions, *Powder Technol.*, 140 (2004), 240-247.
- [11] M.M. Chaudhri, Impact breakage of semi-brittle spheres, *Powder Technol.*, 143-144 (2004), 31-40.
- [12] M. Khanal, Simulation of crushing dynamics of an aggregate-matrix composite by compression and impact stressings, Ph.D. Thesis, Universität Magdeburg, Docupoint Verl., 2005.
- [13] L. Labous, A. D. Rosato, R. N. Dave, Measurements of collisional properties of spheres using high-speed video analysis, *Physical review*, E 56 (1997), Nr. 5, B, 5717-5725.
- [14] G. Weir, S. Tallon, The coefficient of restitution for normal incident, low velocity particle impacts, *Chem. Eng. Sci.*, 60 (2005), 3637-3647.
- [15] A. V. Potapov, C. S. Campbell, Parametric dependence of particle breakage mechanisms, *Powder Technol.*, 120 (2001), 164-174.
- [16] R. Moreno, M. Gadhiri, S. J. Antony, Effect of impact angle on the breakage of agglomerates: a numerical study using DEM, *Powder Technol.*, 130 (2003), 132-137
- [17] C. Thornton, M. T. Ciomocos, M. J. Adams, Numerical simulations of agglomerate impact breakage, *Powder Technol.*, 105 (1999), 74-82.
- [18] J. Subero, Z. Ning, M. Gadhiri and C. Thornton, Effect of interface energy on the impact strength of agglomerates, *Powder Technol.*, 105 (1999), 66-73.
- [19] W. Schubert, M. Khanal, J. Tomas, Impact Crushing of Particle-Particle Compounds– Experiment and Simulation, *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 75, 1-2 (2005), 41-52.
- [20] C. Thornton, K. K. Yin, M. J. Adams, Numerical simulations of impact fracture and fragmentation of agglomerates, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29 (1996), 424-435.
- [21] B. K. Mishra, C. Thornton, Impact breakage of a particle agglomerates, *Int. J. Miner. Process.*, 61 (2001), 225-239.
- [22] S. Antonyuk, J. Tomas, S. Heinrich and L. Mörl, Impact breakage of spherical granules: experimental study and DEM simulation, *Chem. Eng. and Processing* (2006), in Press.

- [23] M.T. Huber, Zur Theorie der Berührung fester elastischer Körper, *Annalen der Physik*, 14 (1904), 153-163.
- [24] S. Heinrich, M. Peglow, M. Ihlow, M. Henneberg, L. Mörl., Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modelling, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 20 (2002), 4369-4390.
- [25] S. Antonyuk, J. Tomas, S. Heinrich and L. Mörl, Breakage behaviour of spherical granulates by compression, *Chem. Eng. Sci.*, 60 (2005), 4031-4044.
- [26] Particle Flow Code in 2 Dimensions Manual, Vers. 3.0, Itasca Consulting Group Inc., Minneapolis, Minnesota, US (2002).
- [27] S. Antonyuk, J. Tomas, S. Heinrich and L. Mörl, Micro-macro breakage behaviour of elastic-plastic granulate by compression, *Chem. Eng. and Technol.* 28, 5 (2005), 623-629.

# EXPERIMENTAL STUDY AND DEM SIMULATION OF GRANULE BREAKAGE BY IMPACT

**S. Antonyuk<sup>1</sup>, J. Tomas<sup>1</sup>, S. Heinrich<sup>2</sup>, L. Mörl<sup>2</sup>**

1. Department of Process Engineering,

2. Department of Process Equipment and Environmental Technology,

Otto-von-Guericke-University of Magdeburg,

Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, GERMANY

E-mail: Sergiy.Antonyuk@student.uni-magdeburg.de

Phone: +49-391-67-11867; Fax.: +49-391-67-11160

**Abstract** - A single impact granule test has been used to study the breakage behaviour of three spherical granules ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolite and sodium benzoate) at different velocities. The breakage probability is approximated by Weibull statistics. A two dimensional DEM simulation of the central impact has been performed to investigate the breakage behaviour of the granules.

## 1. INTRODUCTION

Granules are used in many industrial applications e.g. as catalysts, adsorbents, ceramics, fertilizers, tablets etc. During storage and transportation the granules are mechanically stressed due to particle-particle and particle-wall impacts. These lead to the breakage and attrition of granules. In this work, we focus to investigate the breakage of granules during the impact.

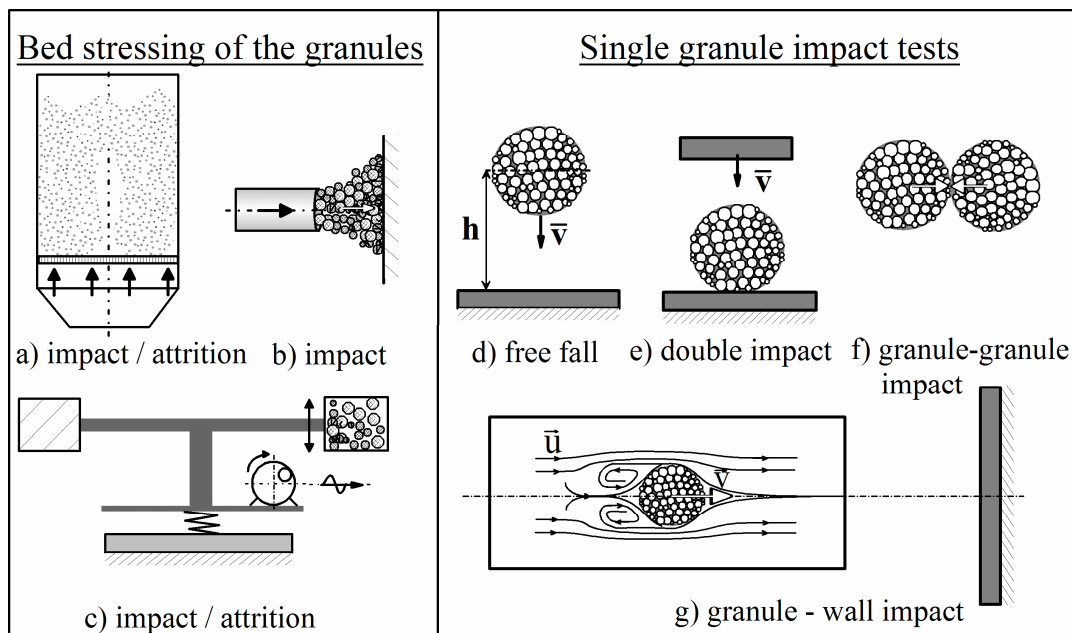


Fig. 1: Impact testing methods.

The breakage of granules by impact and attrition can be examined by two different methods: bed stressing of the granules (Fig. 1 a-c) and single granule impact tests (Fig. 1 d-g). For the bed stressing the fluidized bed, the vibration chamber and the air gun are used. A single granule can be tested by granule-wall impact, double impact between two rigid plates and by granule-granule impact. We use the single impact test in an air gun, because with this test the single granule properties and their influence on the bed behaviour can be determined.

In an air gun, granules are accelerated in a long tube up to the target by means of air pressure. These types of devices provide possibilities of single granule - wall impacts at different



velocities and impact angles as well as target materials. The measurement conditions are similar to the stressing conditions of granules during pneumatic transportation. Therefore, important information about the breakage processes during impacts with bends of the tube can be obtained by this testing method. The air guns have been used for the impact experiments of single particles and agglomerates – pressed agglomerates of cement matrix and quartz particles [1], brown coal [2], concrete ball [3], alumina [4], polystyrene, wood, carbide, calcium carbonates powder [5], acrylic resin and polymethyl metacrylates [6], glass [4], [7].

The discrete element method can be used to simulate the breakage mechanisms during different types of loading. Some authors [8-14] have used discrete element simulation to improve the understanding of the fracture behaviour of particles. Potapov and Campbell [9] discussed the two dimensional simulation of the brittle particle breakage mechanisms. As expected, agglomerates show an increasing amount of breakage with increasing impact velocity, but after a certain limit breakage reaches a saturation level [12]. According to Subero et al. [12], agglomerates show no clear crack propagation but illustrate the disintegration of the agglomerate from the impact site. The increased input velocity causes more fragmentation because the energy is utilized in breaking a large number of contacts, residual kinetic energy of the rebounding fragments and dissipated by friction, plastic displacement and elastic wave propagation etc. [12].

Mishra and Thornton [15] showed that different parameters influence the breakage of agglomerates. The dense agglomerates show clear fracture patterns above the critical velocity compared with the loose agglomerates under identical test conditions, which disintegrate. They have also shown how fracture patterns are affected because of changes in impact velocity, solid fraction and coordination number.

In this research, the discrete element simulation is applied to analyze the dynamics of breakage behaviour of the experimentally investigated granules at different impact velocities.

## **2. EXPERIMENTAL RESULTS**

### **2.1 Testing methods and materials**

Fig. 1 shows the single granule impact tester. The granules are fed with the help of vibrational feeder 1 into the hopper of the injector 2. The granules are fed against the injector hopper acceleration tube 3 into the air stream at a defined velocity. The air pressure is generated from the compressor 4 in the compressed air tank 5. The control valve 6 is installed between two nozzles, which are connected by means of two check valves and thus the amount of air velocity in the acceleration tube can be adjusted. The air velocity can be measured with the installed Pitot tube 7 with the micro manometer PVM100 (from company AIRFLOW).

The granules collide horizontally on to a hardened steel target 8 inside the impact chamber 9. The normal direction of impact was confirmed the accomplished high-speed recording of the particle movement before the collision.

After impact, fragments and unbroken granules fall into a filter 12. The falling velocity is accelerated by two parallel aspirators 13 at the outlet. The particle size distribution of the fragments is measured on line with a laser diffraction spectrometer 11 (Helos system type KF of the company SYMPATEC) before entering into the filter.

During the impact tests, the air velocity was varied from 15 to 55 m/s. The velocity of a granule was calculated for each granule size depending on granule and air properties [17].

Three different spherical granules  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the synthetic zeolite and sodium benzoate were used as test materials to examine the mechanical behaviour from elastic to plastic. A summary of the material properties of these granules is given in Table 1.

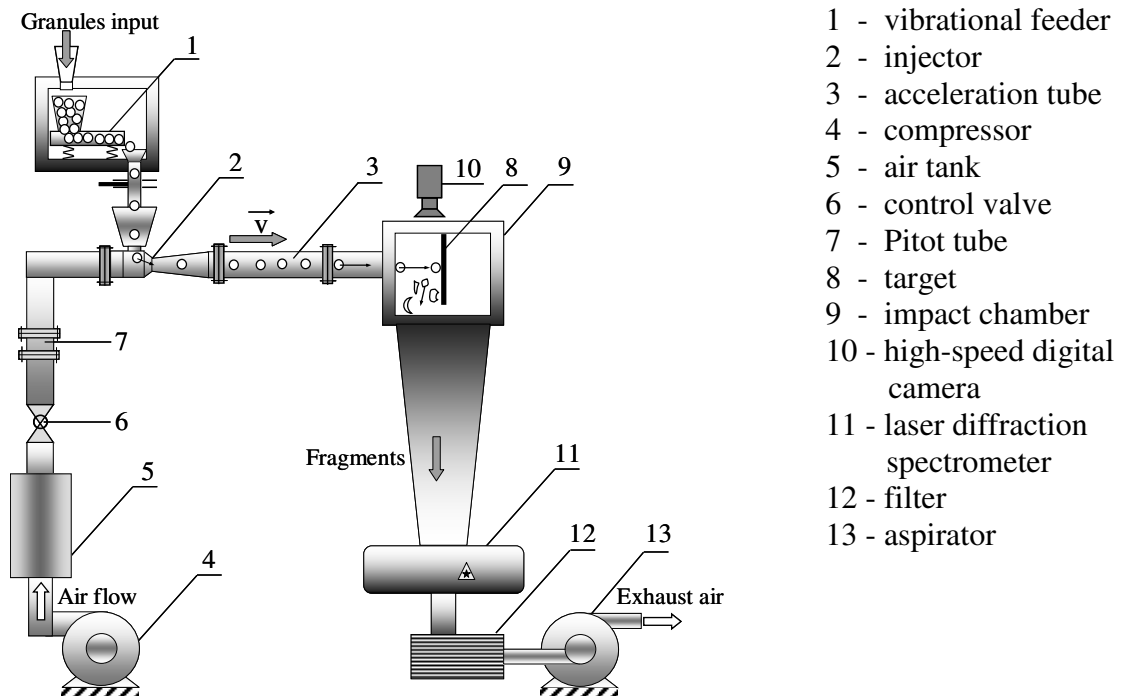


Fig. 2: Impact test rig.

Table 1: Characteristics of the examined granules.

Characteristics	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Zeolite	Sodium benzoate
Chemical composition	97.9 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	85 % synthetic zeolite 13X binder: clay	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$
Granule size in mm	1.6-1.9	1.0-1.5	0.7-1.1; 1.0-1.6
Sphericity	0.96	0.94	0.96
Granule density in $\text{kg/m}^3$	1040	1150	1440
Solid density in $\text{kg/m}^3$	3230	2100	1500
Application	for drying processes	adsorbent for drying processes and cleaning of gas	food and beverage preservative
Manufacturer	Sasol GmbH, Hamburg	CWK Chemiewerk Bad Köstritz, Bad Köstritz	DSM, Geleen

## 2.2 Breakage probability

The breakage probability was determined by using particle size distributions after the impacts at different velocities and described by using a modified Weibull distribution. Fig. 3 shows the breakage probability as function of the mass-related impact energy. The breakage probability distribution  $P$  of the spherical particles can be described by Weibull statistics by Eq. (1). The mass-related impact energy  $W_m$  is calculated from the kinetic energy of the granule having impact velocity ( $v$ ), as:  $W_m = v^2 / 2$ .

$$P = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{d_{50,3}}{d_0} \right)^2 \cdot \left( \frac{W_m}{W_{m,0}} \right)^z \right] \quad (1)$$

For the Eq. (1), the mean value  $d_{50,3}$  of an initial granule size distribution was used. The exponent  $z$  determines the slope of the breakage probability distribution. The respective energy barrier ( $W_{m,\min} - W_{m,\max}$ ) becomes narrower for the larger  $z$  value of the granules. Therefore the

constant  $z$  in Eq. (1) characterizes the material properties and the defect distribution in the granules.

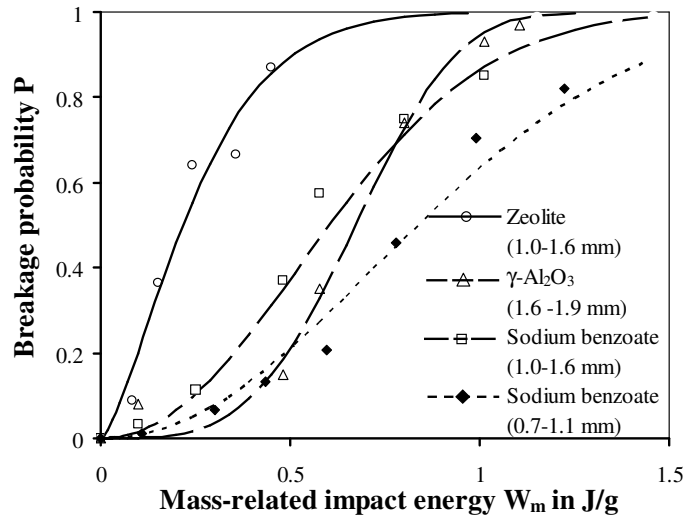


Fig. 3: Breakage probability  $P$  of examined granules versus mass-related impact energy  $W_m$ .

Table 2: Weibull distribution parameters for the breakage probability of examined granules.

Granules	$d_{50,3}$ in mm	$z$	$W_{m,0}$ in J/g
Zeolite	1.38	1.44	0.44
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80	3.63	1.03
Sodium benzoate	1.31	2.00	0.87
	0.93	2.10	0.93

The second parameter  $W_{m,0}$  is a characteristic value of mass-related breakage energy of the granules. This parameter and the particle size  $d_{50,3}$  affect the position of the breakage probability distribution function. If the parameters  $d_{50,3}$  and  $z$  are constant, then the distribution functions shift in-parallel to the right with the increasing  $W_{m,0}$ . The related parameter  $d_0$  (1 mm) in Eq. (1) was used for dimensionless representation of probability function.

Table 2 shows the values for the parameters  $d_{50,3}$ ,  $z$  and  $W_{m,0}$  for three examined granules. It is shown that the zeolite-granules require less energy for the breakage than  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sodium benzoate granules. The breakage probability of sodium benzoate is represented for small and large fractions. As expected, the curve shifts towards the left with increasing granule size. This shows that small granules require more mass-related kinetic energy to break than large granules for the same amount of breakage.

### **3. DEM-SIMULATION OF THE GRANULES BREAKAGE**

The Discrete Element Method (DEM) treats the specimen as constituents of different individual small balls as particles. In the DEM all the constituents are considered as distinct elements and laws of motion and laws of contact are applied to each element. The DE model is developed with the Particle Flow Code (PFC<sup>2D</sup>, from ITASCA) [16]. The detailed description of the DE model of granule is given in our previous paper [17].

#### **3.1 Simulation data**

The paper presents the results of two-dimensional numerical simulation of central granule-wall impact. In the model the granule was represented as a disk. The chosen model is in analogy with the experimentally studied zeolite granule. The macro properties of these granules (Table 3) were used during the calibration of the DEM-model for the fitting of the micro characteristics primary particles and the bonding agent (Table 4).

The primary particle size distribution of the modelled granule corresponds to the normal distribution with the median  $d_{50} = 52 \mu\text{m}$  and the standard deviation  $\sigma = 11.8 \mu\text{m}$ . The solid bridge bonds were modelled only in contacts of particles, so that the bridge bond number is equal to the contact number. The characteristics of the solid bridge bonds are given in Table 4. The bond radius is a ratio of the radius of the solid bridge bond between particles to the radius of smaller of these particles. The wall properties were selected according to a typical sort of steel

Table 3: Macro properties of the modelled granule.

Characteristics	Value
Granule diameter in mm	1.2
Granule density in kg/m <sup>3</sup>	1150
Normal stiffness in N/m	$1.5 \cdot 10^5$
Compressive strength in MPa	8.8
Elastic modulus in GPa	2.3

Table 4: Micro properties of the modelled primary particles and the solid bridge bonds.

Characteristics	Value
Number of particles	690
Normal and tangential stiffness of particles in N/m	$6 \cdot 10^4$
Friction coefficient between the particles	0.5
Damping coefficient of particles in kg/s	0.2
Coordination number of particles	4.4
Stiffness of solid bridge bonds in N/m <sup>3</sup>	$1.5 \cdot 10^{10}$
Strength of solid bridge bonds in N/m <sup>2</sup>	$1.8 \cdot 10^4$
Bond radius ratio	0.7

with the stiffness value of  $10^8$  N/m and the friction coefficient of 0.5. The value of time steps by simulation was in the range of 0.15  $\mu$ s to 0.22  $\mu$ s.

### **3.2 Simulation results**

The impact events of the specimen at an impact velocity of 30 m/s are shown in Fig. 4. The granule undergoes contact deformation as it touches the target wall. The solid bridge bonds in the contact area became the maximum stresses, which explain the breakage release of these places. The primary cracks are released under the maximum shear stress at the contact and propagate between the primary particles under the maximum tensile stress. These cracks can be seen in decrease the corresponding normal force network in solid bridge bonds during impact (Fig. 4 bottom).

The fractured specimens at three different impact velocities (Fig. 5) clearly demonstrate that increase in impact velocity causes increase in area of contact deformation and the increase in size of disturbed region. This region is similar to the cone in experiments and wedge in two dimensional simulations. The sample produces large number of fragments at larger velocities. At 50 m/s, the majority of solid bridge bonds between primary particles are broken.

Fig. 6 illustrates the effect of impact velocity on the force and time of the impact. The minimum velocity, which leads to the breakage of the granule, was obtained by  $v_{\min} = 11.6$  m/s. In the case of impact without breakage, the impact force increases and the time of impact decreases with an increasing impact velocity. The breakage can increase considerably the impact time ( $v > v_{\min}$  in Fig. 6 c). At high impact velocity ( $v > 50$  m/s), the majority of solid bridge bonds between primary particles are disintegrated and the fragments detach. An increasing of impact velocity after 50 m/s does not change the time of impact.

Fig. 6 a shows a force-time curve during the elastic impact of a particle according to the HERTZ theory. Compared to the elastic impact, the impact force of viscoelastic granule (DEM model) is smaller and the impact time is larger. The energy losses during impact are resulting because of viscous damping and friction within the structure of granules.

## **4. CONCLUSIONS**

The mechanical breakage behaviour of spherical granules during normal impact with rigid wall was examined. The breakage probability was determined by using particle size distribution after the impact and described by modified Weibull distribution depending on impact energy. It was shown that for the breakage of small granules larger mass-related impact energy is needed as compared to the larger granules.

The DEM simulation of the impact test of granules shows the similar cone type disturbed region as shown by experiments for granules. The diameter of the contact region depends on the impact velocities. Depending upon the impact velocities the cracks are propagating inside the specimen

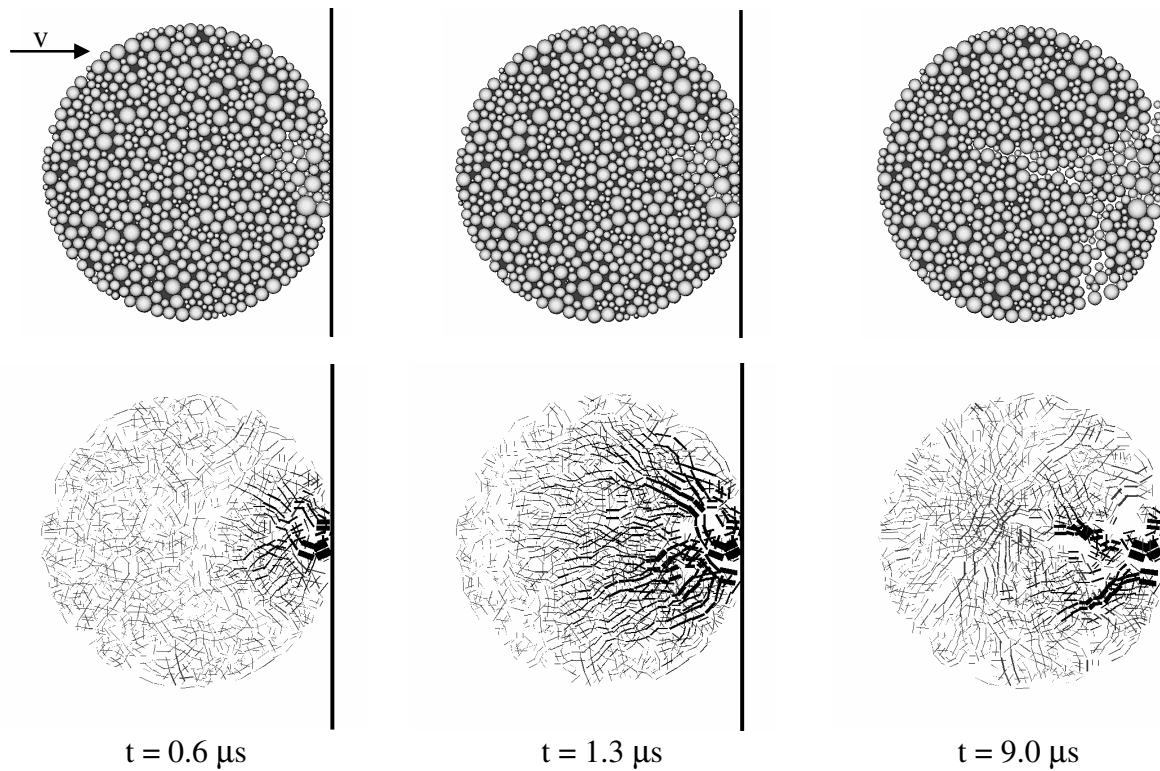


Fig. 4: Fracture events (top) and corresponding normal force network in solid bridge bonds (bottom),  $v = 30 \text{ m/s}$ .

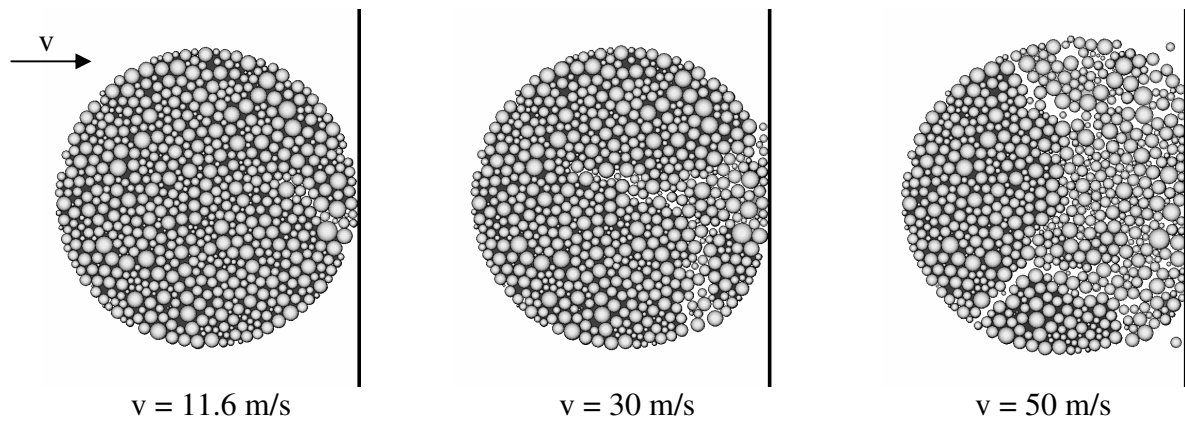


Fig. 5: Fractured specimens at different impact velocities,  $t = 9 \mu\text{s}$ .

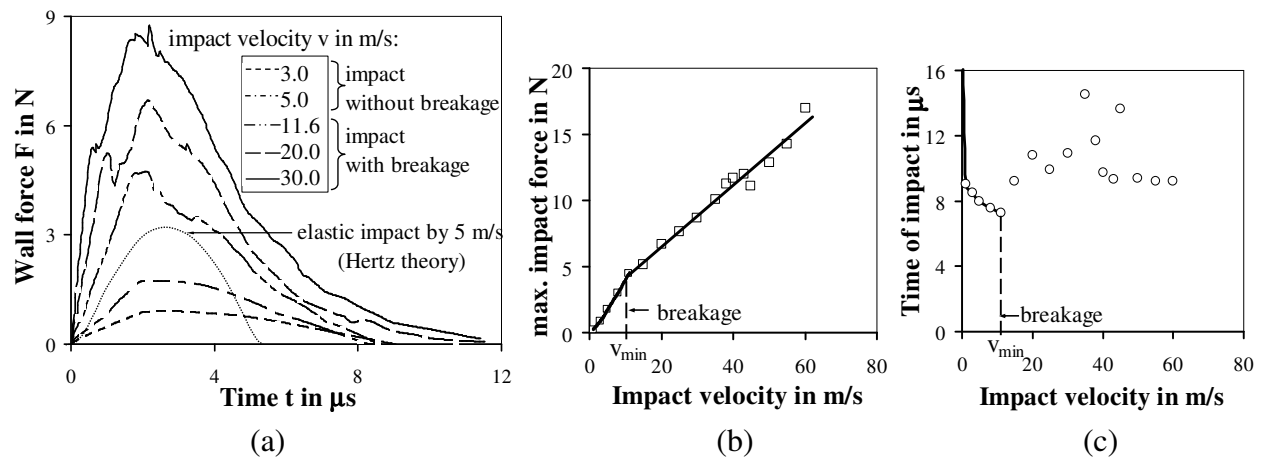


Fig. 6: Effect of impact velocity of the granule on the force-time behaviour during central impact with the wall (a), the maximal force response at wall (b) and the time of impact (c).

by breaking the solid bridges between the primary particles. The large impact velocities lead to the complete disintegration (break up) of the granule into primary particles. Compared to the elastic impact according the Hertz-theory, the impact force of visco-elastic granule, which is calculated with DEM, is smaller and the impact time is larger. The calculation of a stress distribution in solid bridge bonds during impact has shown that the primary cracks are released under the maximum shear stress at the contact and propagate under the maximum normal tensile stress.

## 5. REFERENCES

- [1] L. Kiss, Vergleich der Prall- und Druckzerkleinerung eines zweikomponentigen, mineralischen Modellstoffes, *Ph.D. Thesis*, Universität Karlsruhe, 1979.
- [2] I. Tschorbadjiski, Beanspruchungsmechanismus der Prallzerkleinerung beim schiefen Stoß und Einwirkung des Aufprallwinkels auf die Einzelkorn-Prallzerkleinerung von rheinischer Braunkohle, *Aufbereitungstechnik* **6**, pp. 277-283, 1969.
- [3] J. Tomas, M. Schreier, T. Gröger and S. Ehlers, Impact crushing of concrete for liberation and recycling, *Powder Technol.* **105**, pp. 39-51, 1999.
- [4] A.D. Salman, C.A. Biggs, J. Fu, I. Angyal, M. Szabo' and M.J. Hounslow, An experimental investigation of particle fragmentation using single particle impact studies, *Powder Technol.* **128**, pp. 36-46, 2002.
- [5] A.D. Salman, G.K. Reynolds, J.S. Fu, Y.S. Cheong, C.A. Biggs, M.J. Adams, D.A. Gorham, J. Lukenics and M.J. Hounslow, Descriptive classification of the impact failure modes of spherical particles, *Powder Technol.* **143-144**, pp. 19-30, 2004.
- [6] O. Lecoq, N. Chouteau, M. Mebtoul, J.-F. Large and P. Guigon, Fragmentation by high velocity impact on a target: a material grindability test, *Powder Technol.* **133**, pp. 113-124, 2003.
- [7] Y. S. Cheong, A.D. Salman and M.J. Hounslow, Effect of impact angle and velocity on the fragment size distribution of glass spheres, *Powder Technol.* **138**, pp. 189-200, 2003.
- [8] M. Khanal, Simulation of crushing dynamics of an aggregate-matrix composite by compression and impact stressings, *Ph.D. Thesis*, University Magdeburg, Docupoint Verl., 2005.
- [9] A. V. Potapov, C. S. Campbell, Parametric dependence of particle breakage mechanisms, *Powder Technol.* **120**, pp. 164-174, 2001.
- [10] R. Moreno, M. Ghadiri, S. and J. Antony, Effect of impact angle on the breakage of agglomerates: a numerical study using DEM, *Powder Technol.* **130**, pp. 132-137, 2003.
- [11] C. Thornton, M. T. Ciomocos, M. J. Adams, Numerical simulations of agglomerate impact breakage, *Powder Technol.* **105**, pp. 74-82, 1999.
- [12] J. Subero, Z. Ning, M. Ghadiri and C. Thornton, Effect of interface energy on the impact strength of agglomerates, *Powder Technol.* **105**, pp. 66-73, 1999.
- [13] W. Schubert, M. Khanal, J. Tomas, Impact Crushing of Particle-Particle Compounds– Experiment and Simulation, *Int. J. Miner. Process.* **75**, **1-2**, pp. 41-52, 2005.
- [14] C. Thornton, K. K. Yin, M. J. Adams, Numerical simulations of impact fracture and fragmentation of agglomerates, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, pp. 424-435, 1996.
- [15] B.K. Mishra and C. Thornton, Impact breakage of a particle agglomerates, *Int. J. Miner. Process.* **61**, pp. 225-239, 2001.
- [16] Particle Flow Code in 2 Dimensions, *Manual*, Vers. 3.0, Itasca Consulting Group Inc., Minneapolis, Minnesota, US, 2002.
- [17] S. Antonyuk, J. Tomas, S. Heinrich and L. Mörl, Impact breakage of spherical granules: experimental study and DEM simulation, *Chem. Eng. and Process.*, 2006, in Press.

## Hydrodynamics of shallow fluidized bed of coarse particles

Danica Brzic<sup>a,\*</sup>, Desislava Ahchieva<sup>b,1</sup>, Elka Piskova<sup>b</sup>, Stefan Heinrich<sup>b</sup>, Zeljko Grbavcic<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Technology and Metallurgy, Department of Chemical Engineering, University Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia and Montenegro

<sup>b</sup> Otto-von-Guericke-University Magdeburg, Department of Process Equipment and Environment Technology, Chair of Chemical Apparatus Design, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany

Received 26 November 2004; received in revised form 5 September 2005; accepted 13 September 2005

### Abstract

The aim of the present study is experimental investigation of hydrodynamics of shallow fluidized bed of coarse particles. Air was fluidizing fluid.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  particles of 1 mm and 1.8 mm in diameter and density of  $1080\text{ kg m}^{-3}$  (both Geldart D) were used. Experiments were carried out in a column with rectangular cross-section area of  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ , at temperatures of  $20^\circ\text{C}$  and  $500^\circ\text{C}$ . Measurements of absolute and differential pressure fluctuations were employed. Standard deviation and amplitude spectra analysis were used to determine fluidization regimes. In the range of superficial velocities  $0\text{--}4.5\text{ m s}^{-1}$ , three different regimes were found: single bubble regime, rapidly growing bubble regime and turbulent fluidization. General qualitative characteristics of those regimes regarding bed structure were ascertained. Transition velocities between regimes were experimentally determined and compared with literature correlations. A new correlation for prediction the velocity at the beginning of turbulent fluidization in the coarse particle systems was proposed as follows:  $Re_c = 0.326Ar^{0.52}$ .

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Regimes of fluidization; Coarse particles; Pressure fluctuation; Transition velocities

### 1. Introduction

Gas–solid fluidized beds have been widely used for many physical and chemical industrial processes. Shallow fluidized beds are applied for the processes which require short contact time between gas and particles (i.e. for reaching higher selectivity of intermediate component in a complex reaction net). For efficient designing of these processes hydrodynamics of the bed is of great importance. Therefore, many authors have investigated hydrodynamics of circulating and non-circulating fluidized beds of moderate and fine particles [1–7]. However, fluidized beds of coarse particles ( $d_p > 1\text{ mm}$ ) were much less investigated [8–11].

For investigation of hydrodynamics different measurement techniques are applied such as: visual observation and video recording [4], pressure fluctuation measurements [2–4,6,7,12], local voidage fluctuation measurements by means of optical fiber probes [13] and electrical capacitance tomography [5]. Also, dif-

ferent approaches for data analysis could be used such as time and frequency domain analysis as well as chaos analysis. Time domain approaches include: (a) observation of the time sequence of measured signal of pressure or voidage fluctuations [1,4,11]; (b) standard deviation analysis [1,2,5,7]; (c) analysis of other statistical moments like skewness and flatness [1], autocorrelation and crosscorrelation functions [11]. Standard deviation analysis is the most common method based on plotting the standard deviation of pressure or voidage fluctuations versus gas velocity where the magnitude of standard deviation is proportional to the bubble size. Frequency domain approach is based on applying Fast Fourier Transform (FFT) on fluctuating pressure or voidage signal and obtaining amplitude spectra or power density spectra. Broadness of spectrum, existence and shifting of dominant frequencies are parameters connected to the structure of the bed. Frequency domain analysis is useful tool to prove the existence of the same regime in different systems (or under different conditions) by comparing the amplitude spectra in the same range of frequencies [14]. In the frame of chaos analysis, many researchers have used the Kolmogorov entropy in order to characterize fluidization regimes [3,6].

Previous investigations have confirmed the existence of six main fluidization regimes: particulate fluidization (only Geldart A particles), bubbling fluidization, slugging, turbulent fluidiza-

\* Corresponding author. Tel.: +381 11 3303 768; fax: +381 11 3370 387.

E-mail addresses: danica@tmf.bg.ac.yu (D. Brzic),

desislava.ahchieva@vst.uni-magdeburg.de (D. Ahchieva).

<sup>1</sup> Tel.: +49 391 67 12331; fax: +49 391 67 12129.

### Nomenclature

$A_m$	amplitude of pressure fluctuations, Pa
$Ar$	Archimedes number, $(=gd_p^3(\rho_p - \rho_f)/\mu^2)$
$d_p$	particle diameter, mm
$D$	equivalent column diameter, m
$f$	frequency, Hz
$g$	gravity acceleration, $m\ s^{-2}$
$h$	distance from distributor plate in Eq. (2), cm
$H_0$	settled bed height, m
$P_2$	measured absolute pressure at position H2, Pa
$\Delta P_{1-3}$	measured differential pressure between positions H1 and H3, Pa
$Re_c$	Reynolds number at $U_c$ , $(= \rho_f d_p U_c / \mu)$
S.D.	standard deviation of pressure fluctuations, Pa
$t$	time, s
$U$	superficial gas velocity, $m\ s^{-1}$
$U_c$	transition velocity rapidly growing bubble to turbulent regime, $m\ s^{-1}$
$U_{mb}$	minimum bubbling velocity, $m\ s^{-1}$
$U_{mf}$	minimum fluidization velocity, $m\ s^{-1}$
$U_r$	transition velocity single bubble to rapidly growing bubble regime, $m\ s^{-1}$
$U_t$	terminal velocity of particles, $m\ s^{-1}$

### Greek letters

$\mu$	gas viscosity, Pa s
$\theta$	temperature, °C
$\rho_p$	particle density, $kg\ m^{-3}$
$\rho_f$	gas density, $kg\ m^{-3}$

tion, fast fluidization and pneumatic conveying. In addition, some researchers pointed out that within bubbling fluidization several modes could exist. Catipovic et al. [9] have found three sub-regimes within the bubbling fluidization, depending mainly on the particle size: slow bubble, fast bubble and rapidly growing bubble regime. Svensson et al. [15] have reported the existence of single bubble and multiple bubble regimes depending on the distributor pressure drop.

From available literature, it can be concluded that regime of fluidization depends on: size and density of particles, superficial gas velocity, physical properties of gas, type of gas distributor and its pressure drop, temperature and pressure, settled bed height and diameter of the fluidization column. Furthermore, the regime is a complex function of these parameters and therefore its theoretical prediction is still hard and uncertain. Several maps of fluidization regimes which could be found in literature [16–18] are mainly based on results of investigations of fluidized beds of Geldart A and B particles, while data concerning fluidized beds of Geldart D particles are missing.

In this work, an experimental study of existing regimes in shallow fluidized bed of Geldart D particles is presented. Experiments were based on absolute and differential pressure measurements. Data were further processed by means of standard deviation and amplitude spectra analysis. We aimed to determine

experimentally the transition velocities between regimes and to develop a correlation for prediction the velocity at the beginning of turbulent fluidization in the coarse particle systems. The general goal was to contribute to the development of general criteria for fluidization regime prediction.

## 2. Experimental

### 2.1. Experimental set up

Experiments were carried out in the experimental apparatus schematically shown in Fig. 1. A column with rectangular cross-section area of 100 mm × 100 mm and total height of 1.5 m was made of stainless steel. At opposite walls of the column two round glass windows (6 cm in diameter) were inserted for visual observation. Perforated plate gas distributor with 4.2% open area and rectangular arrangement of holes (0.3 mm in diameter) was used. Pressure drop through the gas distributor was up to 2.7 kPa at operating conditions in this study.

Spherical  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles (Condea Chemie) of 1 mm and 1.8 mm in diameter and density of 1080 kg m<sup>-3</sup> (both Geldart D) were used as fluidizing particles. Important features of the particles at both tested temperatures were given in Table 1. Minimum fluidization velocity ( $U_{mf}$ ) was calculated from Wen–Yu correlation [19] and the terminal velocity of particles ( $U_t$ ) was determined from theoretical equations [19].

Air for fluidization was introduced at the bottom of the column by a compressor followed by an oil filter. Air flowrate was adjusted by the electronic massflow controller (F-203AC-FBB-55-V, Bronkhorst). For high temperature measurements air was heated by an electrical pre-heater with maximum power of 5 kW. Spiral electrical heater wound around the outside wall of the column (with maximum power of 700 W) was used to provide constant temperature of the bed. Column was coated by thermal insulation to avoid heat loss.

### 2.2. Measuring instruments and operating conditions

Temperature in the centre of the bed was measured by Ni–Cr–Ni thermocouples located at three positions: H1—20 mm below the distributor plate, H2—47 mm above the distributor plate and H3—248 mm above the distributor plate (Fig. 1).

Pressure taps were installed at the same positions H1, H2 and H3. Differential pressure transducer (PD-23, Keller) was used to measure differential pressure fluctuations between positions H1 and H3. Absolute pressure transducer (PA-23/25, Keller) was used to measure absolute pressure fluctuations at position H2. Pressure transducers were connected via A/D converter to

Table 1  
Properties of bed materials

$d_p$ (mm)	$\theta$ (°C)	$U_{mf}$ (m s <sup>-1</sup> )	$U_t$ (m s <sup>-1</sup> )	$Ar$ (—)
1.8	20	0.57	7.05	226833
	500	0.50	8.99	22064
1.0	20	0.28	4.53	38895
	500	0.17	5.00	3783



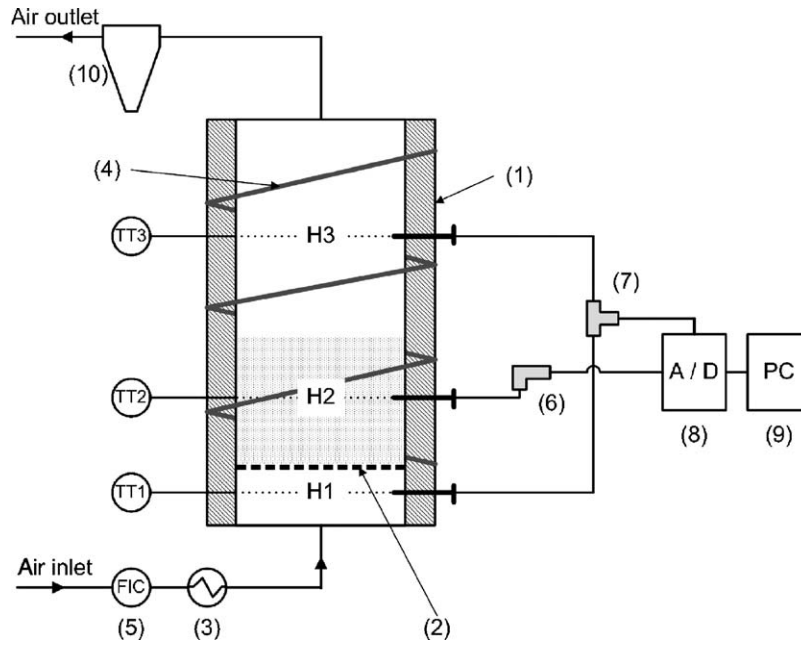


Fig. 1. Experimental equipment: (1) fluidized bed apparatus, (2) gas distributor, (3) electrical pre-heater, (4) spiral heater, (5) massflow controller, (6) absolute pressure sensor, (7) differential pressure sensor, (8) A/D converter, (9) computer and (10) cyclone.

a PC with DIA/DAGO software for data acquisition. Sampling frequency was in both cases (absolute and differential pressure measurements) 100 Hz and 2048 data points were recorded for 20 s in each run.

During the experimental measurements, particle diameter, settled bed height and bed temperature were operating variables as it is summarized in Table 2. At 500 °C, it was not possible to keep the temperature absolutely constant due to the variations in volumetric flow of gas, such that the temperature was in the range of  $500 \pm 10$  °C.

Standard deviation of pressure fluctuations (S.D.) was calculated as:

$$\text{S.D.} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (1)$$

where  $x_i$  is the sample  $i$  from time series and  $\bar{x}$  is the mean value of time series (of pressure fluctuations).  $N$  is the number of sample points in one time series (2048).

The amplitude spectra were obtained by Fast Fourier Transform of the pressure–time series data.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Regimes of fluidization

##### 3.1.1. Determination of regimes

Fluidization regimes were determined by using a common method of standard deviation of pressure fluctuations. The standard deviation of pressure fluctuations versus superficial gas velocity plot for both tested particle diameters is presented in Fig. 2. A careful observation of the change in standard deviation with increasing gas velocity between  $0 \text{ m s}^{-1}$  and  $5 \text{ m s}^{-1}$  reveals three velocities which bound the areas of different dynamical behavior of the bed.

A point at which standard deviation starts increasing due to the bubble formation is known as a minimum bubbling velocity ( $U_{mb}$ ). In a narrow range of gas velocities above  $U_{mb}$ , it can be

Table 2  
Experimental operating variables

$d_p$ (mm)	$H_0$ (m)	$\theta$ (°C)	Measured quantity (Pa)	Velocity range ( $\text{m s}^{-1}$ )	Number of experiments (–)
1.8	0.046	20	$\Delta P_{1-3}$	0–2	17
		$500 \pm 10$		0–2.4	18
	0.093	20	$P_2$	0–2	18
		$500 \pm 10$		0–4.3	25
1.0	0.093	20	$P_2$	0–2.2	26
		$500 \pm 10$		$\Delta P_{1-3}$	0–2.2
	0.046	20	$\Delta P_{1-3}$	0–4.3	33
		$500 \pm 10$			

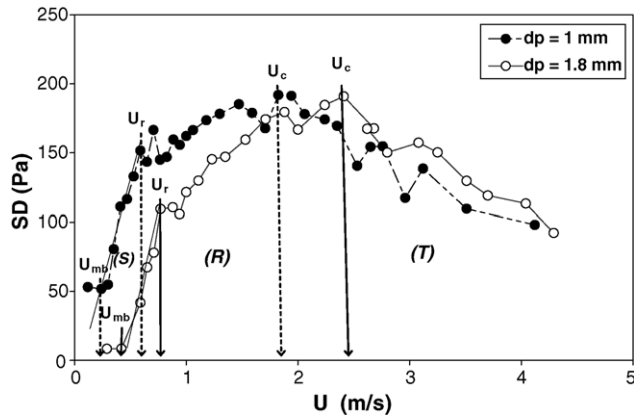


Fig. 2. Standard deviation of differential pressure fluctuations as function of superficial gas velocity ( $H_0 = 0.093$  m,  $\theta = 500$  °C).

seen a rising linear trend of S.D. versus  $U$  dependence, which is, according to Makkawi and Wright [5], characteristic for the single bubble regime (S). Sharp slope means very fast growth of the bubbles with small increase in gas velocity. Since the slope is the same for both particle diameters, it can be concluded that dynamics of bubble growth is the same in both systems.

At the velocity marked as  $U_r$  linear trend of standard deviation is suddenly changed. This change in the trend of standard deviation could be connected to the redistribution of gas in the bed due to the formation of a large bubble reaching in size the equivalent column diameter and its explosion. The velocity  $U_r$  is taken as a transition to rapidly growing bubble regime (R). Some authors call this regime exploding bubble regime [3,4]. In this regime large oscillations of the bed surface were observed visually.

The most obvious transition velocity is the velocity  $U_c$  corresponding to the maximum of standard deviation. Above this velocity S.D. shows a falling trend indicating a decrease in the bubble diameter. The velocity  $U_c$  is well known as a beginning of turbulent fluidization (T). Nakajima et al. [20] have suggested that at this velocity emulsion phase starts expanding, causing bubble breakage and disappearance. It can be seen in Fig. 2 that in the coarse particle systems disappearance of bubbles occurs very gradually in a wide range of superficial gas velocities (up to  $4.5$  m s<sup>-1</sup>).

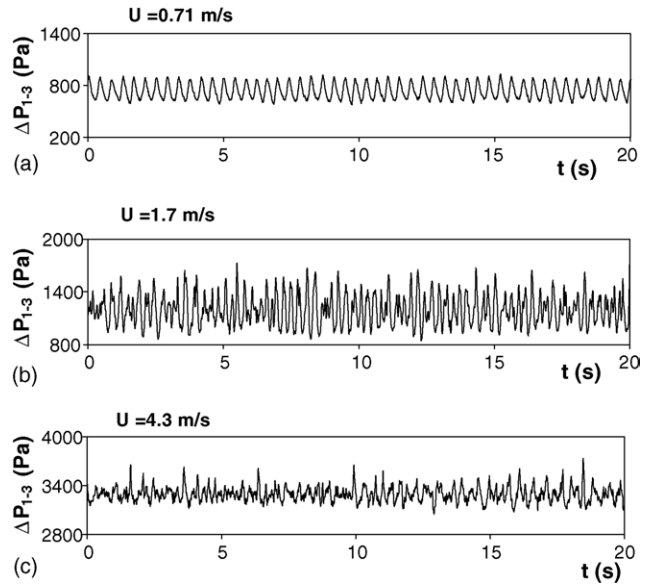


Fig. 3. Differential pressure signals measured in the bed with 1.8 mm particles for  $H_0 = 0.093$  m and  $\theta = 500$  °C: (a) in single bubble regime, (b) in rapidly growing bubble regime and (c) in turbulent regime.

### 3.1.2. Influence of temperature and settled bed height on transition velocity $U_c$

Experimental values of  $U_{mb}$ ,  $U_r$  and  $U_c$  (determined as it was described in Section 3.1.1) for all investigated operating conditions are given in Table 3.

Obtained values of  $U_c$  are in the range  $(3-4) \times U_{mf}$  for 1.8 mm particles and  $(4-6) \times U_{mf}$  for 1 mm particles. For very shallow bed ( $H_0 = 0.046$  m  $\approx D/2$ ) no influence of bed temperature on transition velocity  $U_c$  was observed, while for beds with  $H_0 = 0.093$  m  $\approx D$ , higher  $U_c$  was obtained for temperature of 500 °C. This could be probably a consequence of the higher gas-particle frictional resistance in emulsion phase at 500 °C, since the gas viscosity is increased and gas density is decreased.

Table 3 also shows that lower values for  $U_c$  were obtained for the smaller settled bed height. Smaller settled bed height corresponds to the lower apparent weight of the emulsion phase and requires lower energy of gas for expansion and breakage of the bubbles. Satija and Fan [11] have also reported lower values of  $U_c$  for smaller settled bed heights in the fluidized beds of particles ranging 1–7 mm in diameter.

Table 3  
Experimental values for  $U_{mb}$ ,  $U_r$  and  $U_c$

$d_p$ (mm)	$H_0$ (m)	$\theta$ (°C)	$U_{mb}$ (m s <sup>-1</sup> )	$U_r$ (m s <sup>-1</sup> )	$U_c$ (m s <sup>-1</sup> )	From fluctuations of
1.8	0.046	20	0.61	0.79	1.23	Differential pressure
		500	0.59	0.80	1.23	
	0.093	20	0.60	0.70	1.7	Absolute pressure
		500	0.59	0.77	2.4	
		20	0.60	0.70	1.5	
		500	0.48	0.77	2.0	
1.0	0.093	20	0.33	0.56	1.23	Differential pressure
		20	0.33	0.60	1.50	
		200	0.30	0.59	1.82	

Values of transition velocity  $U_c$  determined from absolute pressure fluctuations data are lower than those from differential pressure fluctuations data for the same conditions (Table 3), which is in agreement with results reported by Bi and Grace [21]. This fact is important to be known when results of different studies are compared.

### 3.1.3. Qualitative characteristics of the regimes

In order to show the qualitative differences in bed structure at three observed fluidization regimes, experimental data are presented in time and frequency domain.

Original pressure signals as functions of time, concerning different regimes in the bed with 1.8 mm particles, are shown in Fig. 3. Signals are presented in the windows of the same width (of 1200 Pa) for comparison of amplitudes. Although the analysis of pressure signals is subjective, the differences in magnitudes of fluctuations and randomness are obvious. For velocity of  $0.71 \text{ m s}^{-1}$ , corresponding to the single bubble regime (S in Fig. 2), strong periodicity of signal can be observed (Fig. 3a)

and attributed to the cyclic appearance and rising of large single bubbles through the bed. This shape of the signal might be observed in deeper beds at slugging regime, leading Canada et al. [8] to call this regime ‘apparent slugging’. However, for velocity of  $1.7 \text{ m s}^{-1}$  corresponding to the rapidly growing bubble regime (R in Fig. 2), signal without clear periodicity (Fig. 3b) confirms that regular dynamics of large single bubbles is disturbed and more complex flow takes place. In addition, higher amplitudes indicate that sizes of bubbles are larger. Sharp decreases of pressure drop could be the consequence of explosion of large bubbles under the top of the bed. This was visually observed as the whole bed movements up and down. For the velocity of  $4.3 \text{ m s}^{-1}$  corresponding to the turbulent regime (T in Fig. 2), significant decrease of amplitudes and very random nature of pressure fluctuations could be seen (Fig. 3c), indicating a relatively high degree of homogeneity of the bed in this regime.

In the frequency domain, amplitude spectra of pressure fluctuations were analyzed and frequency distribution was used

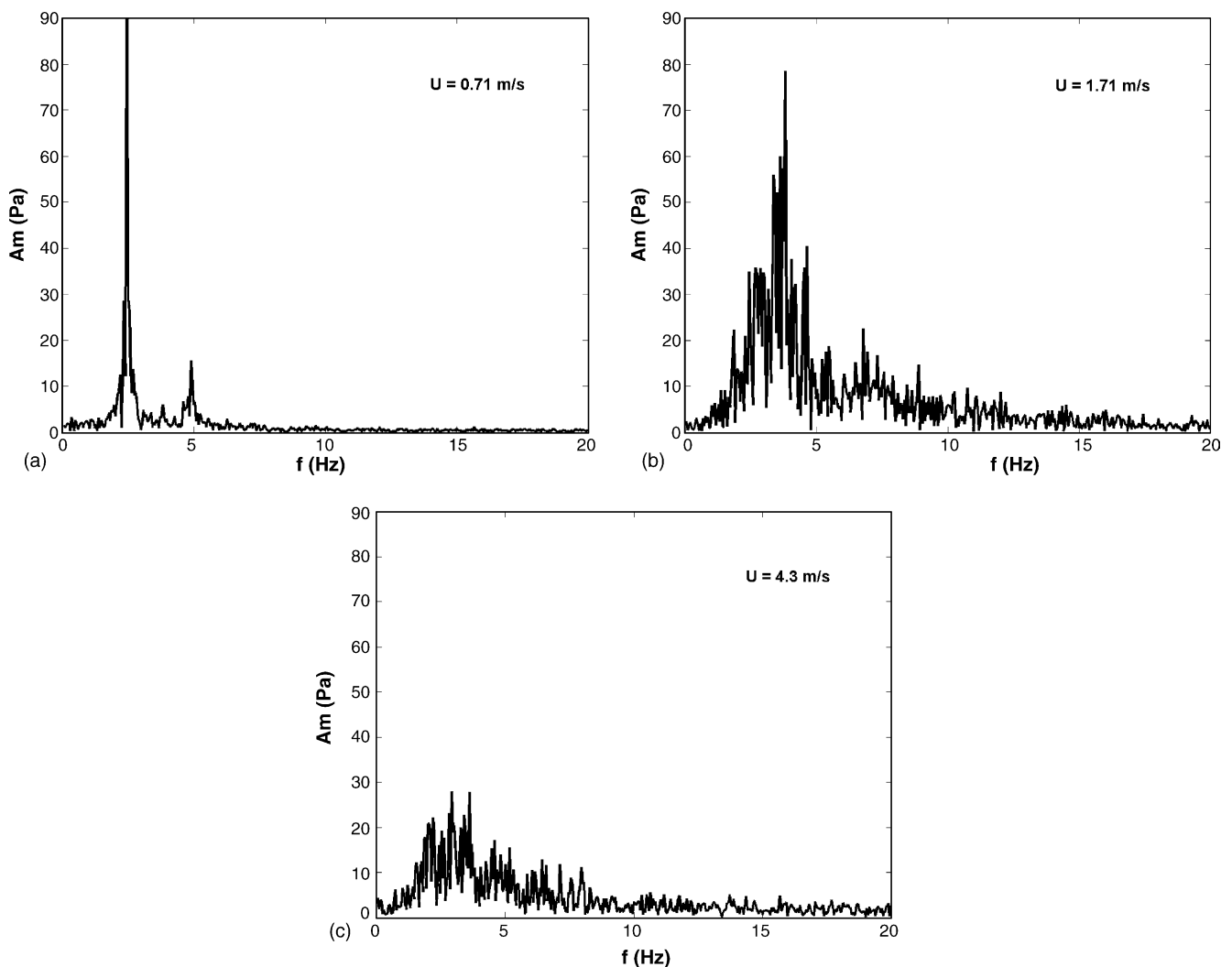


Fig. 4. Amplitude spectra of differential pressure signals measured in the bed with 1.8 mm particles ( $H_0 = 0.093 \text{ m}$  and  $\theta = 500^\circ \text{C}$ ): (a) in single bubble regime, (b) in rapidly growing bubble regime and (c) in turbulent regime.

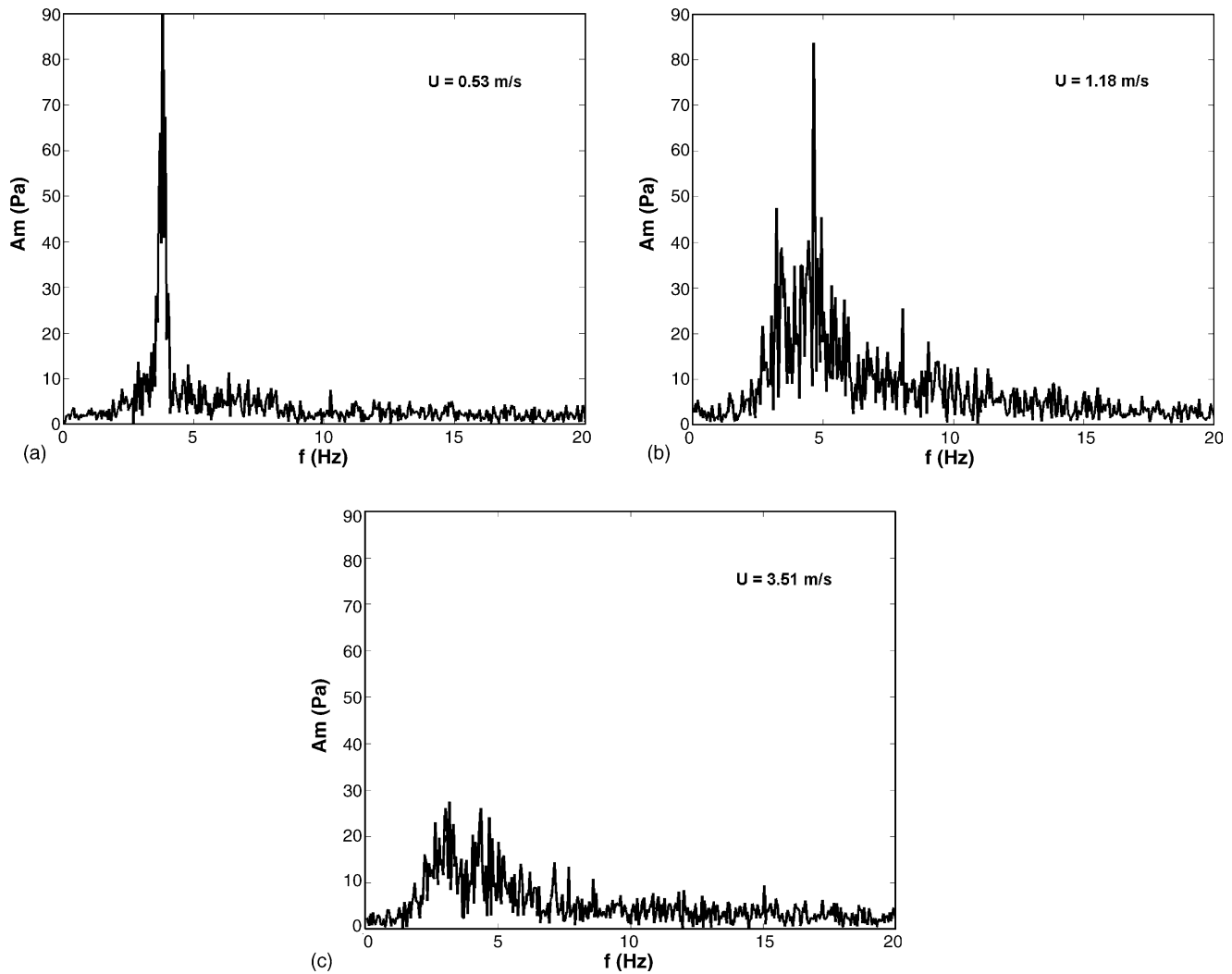


Fig. 5. Amplitude spectra of differential pressure signals measured in the bed with 1 mm particles ( $H_0 = 0.093$  m and  $\theta = 500$  °C): (a) in single bubble regime, (b) in rapidly growing bubble regime and (c) in turbulent regime.

as an index of flow pattern. Amplitude spectra corresponding to pressure signals shown in Fig. 3 (measured in bed with 1.8 mm particles) are shown in Fig. 4. Three amplitude spectra of pressure signals measured in the bed with 1 mm particles, also concerning different regimes, are presented in Fig. 5. By comparing, for example, the amplitude spectra for  $0.71 \text{ m s}^{-1}$  in 1.8 mm particle bed with amplitude spectra for  $0.53 \text{ m s}^{-1}$  in 1 mm particle bed (Figs. 4a and 5a), it is obvious that frequency distribution is almost equal confirming the same regime in these two systems. Similarly, comparison of other two pairs of amplitude spectra (Figs. 4b and c and 5b and c) leads to the same conclusion. On the other hand, in one single system, broadness of spectrum, magnitudes and dominant frequencies alter significantly with the change in gas velocity. Single bubble regime (Figs. 4a and 5a) is characterized by very sharp narrow peak which represents passes of large single bubbles through the bed. Dominant frequencies of bubbles are 2.5 Hz (for 1.8 mm particles,  $U = 0.71 \text{ m s}^{-1}$ ) and 3.8 Hz (for 1 mm particles,  $U = 0.53 \text{ m s}^{-1}$ ). Makkawi and Wright [5] have reported bubble frequencies  $\sim 3$  Hz for this regime (at a level of 3.8 cm

above the distributor plate). In the rapidly growing bubble regime (Figs. 4b and 5b) broadening of spectrum between 2 Hz and 10 Hz could be seen. Higher dominant frequencies (3.7 Hz and 4.8 Hz for 1.8 mm and 1 mm particles, respectively) indicate that residence time of bubbles in the bed is very short. Turbulent regime (Figs. 4c and 5c) is recognized in both systems by extremely low amplitudes (less than 30 Pa). Complete disappearance of dominant frequency confirms the absence of bubbles in the bed.

### 3.2. Correlations for transition velocities

For the transition velocity  $U_r$  following equation proposed by Catipovic et al. [9] was found in literature:

$$U_r - U_{mf} = 21.58 \times h^{0.17}. \quad (2)$$

We have calculated  $U_r$  from the Eq. (2) using theoretical values of  $U_{mf}$  (Table 1) and the distance of absolute pressure sensor from the distributor plate (47 mm) as  $h$ . Comparison of

Table 4  
Comparison of experimental values for  $U_T$  with correlation of Catipovic et al. [9]

$d_p$ (mm)	$\theta$ (°C)	Predicted $U_T$ (ms <sup>-1</sup> )	Relative error (%)
1.0	20	0.56	0
1.8	20	0.84	20
	500	0.76	1.29

our experimental values of  $U_T$  (obtained from absolute pressure data, Table 3) with those predicted by Eq. (2) is given in Table 4. Good agreement was obtained as it was expected since the Eq. (2) had been derived for Geldart D particle systems.

For the transition velocity  $U_c$  numerous correlations could be found in literature and they were summarized by Makkawi and Wright [5] and Arnaldos and Casal [18]. However, there are no correlations concerning coarse particles only. We have chosen several of the proposed correlations according to applicable range regarding our conditions and compared with our experimental values of  $U_c$  in the Table 5. Comparison was done by taking into account the origin of data which correlations are based on. Eq. (4) from Bi and Grace [21] and Eq. (7) from Nakajima et al. [20] showed reasonably good agreement with experimental data regarding both particle diameters. Other correlations gave poor predictions especially for 1.8 mm particles implying the need for development of correlations for  $U_c$  prediction in the coarse particle systems.

For this reason, we have attempted to correlate data of  $U_c$  obtained in this work (from differential pressure measurements for both particle diameter at both temperatures) together with data of  $U_c$  reported in literature for particles larger than 1 mm [8,22–24] as it is shown in Fig. 6. Data were expressed in terms of Reynolds and Archimedes numbers and the following correlation was obtained by the least squares fit:

$$Re_c = 0.326Ar^{0.52} \quad (8)$$

Obtained correlation agreed well with the experimental data ( $R^2 = 0.984$ ) in the range of  $Ar$  number  $2 \times 10^3 < Ar < 2 \times 10^6$ .

Although the simple form of equation as  $Re_c = aAr^b$  does not take into account bed diameter and settled bed height, it was shown to be the most adequate form according to the wide statistical analysis of Arnaldos and Casal [18], and also suitable for making maps of fluidization regimes and for scale-up.

Table 5  
Comparison of experimental values for  $U_c$  with literature correlations

Author	Correlation	Predicted $U_c$ (ms <sup>-1</sup> )		Relative error (%)		Applicable range
		$d_p = 1$ mm	$d_p = 1.8$ mm	$d_p = 1$ mm	$d_p = 1.8$ mm	
Bi and Grace [21]	$Re_c = 1.24Ar^{0.45}$ (3)	2.18	2.68	45.3	57.6	$2 < Ar < 10^8$
Bi and Grace [21]	$Re_c = 0.57Ar^{0.46}$ (4)	1.11	1.39	9.75	7.33	$1 < Ar < 10^6$
Horio [23]	$Re_c = 0.936Ar^{0.472}$ (5)	2.08	2.65	38.7	55.9	$54 < d_p < 2600 \mu\text{m}$
Lee and Kim [17]	$Re_c = 0.7Ar^{0.485}$ (6)	1.78	2.33	18.6	37.0	$0.44 < Ar < 4 \times 10^7$
Nakajima et al. [20]	$Re_c = 0.633Ar^{0.467}$ (7)	1.33	1.69	11.3	0.58	$1 < Ar < 10^5$

Eqs. (3), (5) and (7) are from differential pressure data. Eq. (4) is from absolute pressure data. Eq. (6) is from bed expansion data.

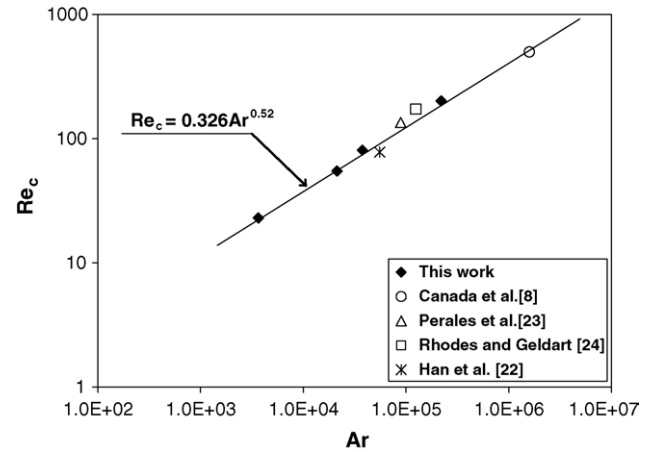


Fig. 6. Correlation for  $U_c$  prediction in the coarse particle systems.

#### 4. Conclusions

In spite of numerous interesting studies regarding fluidization regimes in beds of Geldart A and B particles, information concerning dynamical behavior of Geldart D particle fluidized beds is rather limited.

By using the standard deviation of pressure fluctuations and amplitude spectra analysis, in this work it was found that shallow fluidized beds of coarse particles passed through three different fluidization regimes with increasing gas velocity: single bubble regime ( $U_{mb} < U < U_T$ ), rapidly growing bubble regime ( $U_{mb} < U < U_T$ ) and turbulent fluidization ( $U > U_c$ ). Single bubble regime exists in a very narrow range of velocities above  $U_{mb}$  and it is characterized by periodic risings of large single bubbles through the bed. In rapidly growing bubble regime large voids of gas pass very fast through the bed so that this regime should be avoided due to the poor contact between gas and particles and high instabilities of the system. Turbulent regime in the coarse particle systems investigated in this work, starts at gas velocities  $(3-6) \times U_{mf}$ , and it is characterized by very gradual disappearance of bubbles with increase in gas velocity. Transition velocity  $U_c$  was found to depend on settled bed height and temperature such that it was lower for smaller settled bed height and lower temperature.

It is worth noting that values for the transition velocity  $U_c$  obtained from absolute and differential pressure data are different. This fact should be taken into account when comparisons or generalizations are made.

In order to provide the prediction of transition velocity  $U_c$  in coarse particle systems the new correlation was proposed as follows:  $Re_c = 0.326Ar^{0.52}$  and it could be used with a high level of confidence in the range of  $Ar$  numbers  $2 \times 10^3 < Ar < 2 \times 10^6$ .

## References

- [1] G.S. Lee, S.D. Kim, Pressure fluctuations in fluidized beds, *J. Chem. Eng. Jpn.* 21 (1988) 515–521.
- [2] D. Bai, E. Shibuya, K. Kato, Characterization of gas fluidization regimes using pressure fluctuations, *Powder Technol.* 87 (1996) 105–111.
- [3] R.C. Zijerveld, F. Johnsson, A. Marzocchella, J.C. Schouten, C.M. Van den Bleek, Fluidization regimes and transitions from fixed bed to dilute transport flow, *Powder Technol.* 95 (1998) 185–204.
- [4] F. Johnsson, R.C. Zijerveld, J.C. Schouten, C.M. Van den Bleek, B. Leckner, Characterization of fluidization regimes by time-series analysis of pressure fluctuations, *Int. J. Multiphase Flow* 26 (2000) 663–715.
- [5] Y.T. Makkawi, P.C. Wright, Fluidization regimes in a conventional fluidized bed characterized by means of electrical capacitance tomography, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2411–2437.
- [6] Q. Guo, G. Yue, T. Suda, J. Sato, Flow characteristics in a bubbling fluidized bed at elevated temperature, *Chem. Eng. Process.* 42 (2003) 439–447.
- [7] V.N. Kashkin, V.S. Lakhmostov, I.A. Zolotarskii, A.S. Noskov, J.J. Zhou, Studies on the onset velocity of turbulent fluidization for alpha-alumina particles, *Chem. Eng. J.* 91 (2003) 215–218.
- [8] G.S. Canada, M.H. McLaughlin, F.W. Staub, Flow Regimes, Void fraction distribution in gas fluidization of large particles without tube banks, *AIChE Symp. Ser.* 74 (176) (1978) 14–26.
- [9] N.M. Catipovic, G.N. Jovanovic, T.J. Fitzgerald, Regimes of fluidization for large particles, *AIChE J.* 24 (3) (1978) 543–546.
- [10] R.R. Cranfield, D. Geldart, Large particle fluidisation, *Chem. Eng. Sci.* 29 (1973) 935–947.
- [11] S. Satija, L.-S. Fan, Characteristics of slugging regime and transition to turbulent regime for fluidized beds of large coarse particles, *AIChE J.* 31 (9) (1985) 1554–1562.
- [12] O. Trnka, V. Vesely, M. Hartman, Identification of the state of a fluidized bed by pressure fluctuations, *AIChE J.* 46 (3) (2000) 509–514.
- [13] H. Cui, P. Sauriol, J. Chaouki, High temperature fluidized bed reactor: measurements, hydrodynamics and simulation, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1071–1077.
- [14] L.R. Glicksman, M. Hyre, K. Woloshun, Simplified scaling relationships for fluidized beds, *Powder Technol.* 77 (1993) 177–199.
- [15] A. Svensson, F. Johnsson, B. Leckner, Bottom bed regimes in a circulating fluidized bed boiler, *Int. J. Multiphase Flow* 22 (1996) 1187–1204.
- [16] H.T. Bi, J.R. Grace, Flow regime diagrams for gas–solid fluidization and upward transport, *Int. J. Multiphase Flow* 21 (1995) 1229–1236.
- [17] G.S. Lee, S.D. Kim, Bed expansion characteristic and transition velocity in turbulent fluidized beds, *Powder Technol.* 62 (1990) 207–215.
- [18] J. Arnaldos, J. Casal, Prediction of transition velocities and hydrodynamical regimes in fluidized beds, *Powder Technol.* 86 (1996) 285–298.
- [19] D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
- [20] M. Nakajima, M. Harada, R. Asai, Y. Yamazaki, G. Jimbo, in: P. Basu, J.F. Large (Eds.), *Circulating Fluidized Bed Technology*, vol. II, Pergamon Press, Toronto, Ontario, 1986, p. 21.
- [21] H.T. Bi, J.R. Grace, Effect of measurement method on the velocities used to demarcate the onset of turbulent fluidization, *Chem. Eng. J.* 57 (1995) 261–271.
- [22] G.Y. Han, G.S. Lee, S.D. Kim, *J. Korean Chem. Eng.* 2 (1985) 141.
- [23] J.F. Perales, T. Coll, M.F. Llop, L. Puigjaner, J. Arnaldos, J. Casal, in: P. Basu, M. Horio, M. Hasatani (Eds.), *Circulating Fluidized Bed Technology*, vol. III, Pergamon, Oxford, 1991, pp. 73–78.
- [24] M.J. Rhodes, D. Geldart, in: K. Østergaard, A. Sorensen (Eds.), *Fluidization V*, Engineering Foundation, New York, 1986, pp. 281–288.

# Oxidative dehydrogenation of ethane in a fluidized bed membrane reactor

Desislava Ahchieva<sup>a,\*</sup>, Mirko Peglow<sup>a</sup>, Stefan Heinrich<sup>a</sup>, Lothar Mörl<sup>a</sup>,  
Tania Wolff<sup>b</sup>, Frank Klose<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, IAUT, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

<sup>b</sup> Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Sandtorstraße 1, D-39106 Magdeburg, Germany

<sup>c</sup> Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, IFAT, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

Received 24 May 2005; received in revised form 19 July 2005; accepted 22 July 2005

Available online 19 October 2005

## Abstract

The performance of a pilot scale fluidized bed membrane reactor (FLBMR) was studied experimentally in comparison to the conventional operation as a fluidized bed reactor (FLBR) for the catalytic oxidative dehydrogenation of ethane using a  $\gamma$ -alumina supported vanadium oxide catalyst. For both reactor configurations, the influence of process parameters such as temperature and contact time was investigated. Further, the experimental data obtained were compared to previous experiments with a fixed-bed reactor (FBR) and a packed-bed membrane reactor (PBMR) operated with a similar catalyst.

For identical overall feed rates, the distributed oxidant feeding in the FLBMR improves the selectivity to ethylene significantly. The beneficial effect of oxidant dosing over the membrane is most pronounced at high temperatures and long contact times. Under limiting oxidant supply the FLBMR and the PBMR show a similar performance, but under moderate oxygen excess the FLBMR outperforms the PBMR significantly. The maximum ethylene yield observed in the FLBMR was 37% compared to 35% for the PBMR. Beside a high productivity, for the FLBMR a broader favorable operation range with respect to the oxygen–hydrocarbon ratio was observed, what indicates a lower sensitivity against oscillations and disturbances in the reactant feed, corresponding to a higher safety of operation. Because of an excellent heat transfer characteristics, the fluidized bed membrane reactor concept is very promising for maximizing the yield of the desired intermediates also in large-scale plants, especially for strongly exothermic reactions.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Fluidized bed reactor; Membrane reactor; Oxidative dehydrogenation; Ethane

## 1. Introduction

Ethylene is one of the most important raw materials in the industrial organic chemistry. The world capacities for its production are 109.4 million t/year (2002) [1]. Ethylene is widely applied in important technical processes for the production of other valuable base chemicals, e.g. polyethylene and copolymers, ethylene oxide, acetaldehyde, ethanol, vinyl acetate, and higher linear olefins and alcohols

[2]. It is the feedstock near 30% of all produced petrochemicals [3].

Presently, ethylene is produced mainly by thermal or catalytic cracking of alkanes from crude oil or natural gas at temperatures between 500 and 900 °C, depending on the feedstock applied. Based on the formation and interaction of radicals, the reaction mechanism is very complex, including hundreds of reactions like elimination, isomerisation, condensation, cyclization and aromatization. Thus, the product mixture is rather complex and much effort is required for downstream processing. Furthermore, thermal cracking is highly endothermic (1360–4900 kJ/kg depending on the feedstock used [2]) causing high energy costs.

\* Corresponding author. Tel.: +49 391 67 12331; fax: +49 391 67 12129.

E-mail address: [desislava.ahchieva@vst.uni-magdeburg.de](mailto:desislava.ahchieva@vst.uni-magdeburg.de)  
(D. Ahchieva).



Moreover, under reaction conditions, coke is formed, so that cracking plants have to be shut down periodically to remove the coke deposits. Much effort is done to develop new processes to overcome these drawbacks [2,3].

One possible alternative is the oxidative dehydrogenation of ethane (ODHE). ODHE has some important advantages compared to cracking. The reaction is significantly exothermic ( $\Delta_R H = -105$  kJ/mol  $C_2H_6$ ), further the number of products is rather limited (typically only  $C_1$  and  $C_2$  products), so that much lower effort is required for the separation of the product mixture. There is no or less soot formation, so that a reactor can be operated for a longer period. The main disadvantage of ODHE is that the maximum possible yield of ethylene is limited by the reaction kinetics. The thermodynamically favored products are  $CO_2$  and  $H_2O$ . Deep oxidation generates a large amount of heat ( $\Delta_R H = -1428$  kJ/mol  $C_2H_6$ ) what can cause a runaway of the reactor and even explosions. This requires careful process control for the safe plant operation. Presently, ODHE is not commercialized, but research activities are very intensive to develop an economically feasible process. Therefore, the research strategy is two-fold: first, the discovery of highly active and selective catalysts [4–7] and second, the development of convenient reactor technologies for the effective and safe plant operation. Significant progress was reached in both areas within the last decades.

As can be concluded from [8], the impact from reaction engineering due to efficiency enhancement in the selective oxidation of hydrocarbons can be focused on the application of two principles: (a) the spatial or time-resolved separation of the reduction and re-oxidation step of the catalyst by the application of the riser-regenerator concept (commercially realized by DuPont for the oxidation of butane to maleic anhydride [9]) or by periodic or cyclic reactor operation [10,11] and (b) the stage-wise dosing of the oxidant e.g. over membranes [12–14]. Membrane reactors where the oxidant is fed in a distributed manner over the membrane were proposed to enhance the selectivity of olefin formation and the process safety due to a lower local average oxygen concentration. This situation differs from the application of membranes for the equilibrium limited dehydrogenation of alkanes, where the membrane (mostly a noble metal membrane or a noble metal impregnated ceramic membrane) is used to shift the equilibrium [15,16]. However, also dehydrogenation is endothermic ( $\Delta_R H = +137$  kJ/mol  $C_2H_6$ ) and the problem of soot formation is still present.

The recent advances in development of suitable inorganic materials enhance the possibility to integrate membranes into catalytic reactors significantly. Several reviews [12–14] and even special issues of catalysis related journals [17,18] illustrate the large progress in the field of inorganic membrane reactors within the last two decades. Various types of membrane reactors (packed-bed membrane reactors – PBMR – with inert membranes filled with catalyst particles, catalytic membrane reactors – CMR – where the catalytic functionality is incorporated into the membrane) are

reported to allow a significant enhancement of olefin or oxygenate formation. Different types of membranes (non-permselective porous membranes with convective or diffusive gas permeation through the membrane, oxygen selective gas-dense membranes with ionic transport mechanisms) are suitable for the oxidative dehydrogenation and partial oxidation of hydrocarbons due to their sufficient resistance against thermal and mechanical stress. Many publications have demonstrated impressively the potential of the concept of distributed oxidant dosing for productivity improvement in selective oxidation.

For the selective oxidation of hydrocarbons, it appears to be especially advantageous to combine the favorable strategy of the membrane assisted oxidant dosing with the high thermal homogeneity of fluidized bed reactors (FLBR). This concept was already proposed in the review articles by Saracco et al. [14] and Dixon [19]. However, these publications do not cite any example, where this reactor principle was really investigated.

A very limited number of studies were found in the literature probing the concept of fluidized bed membrane reactors (FLBMR) with distributed oxidant supply for catalytic oxidation. Deshmukh et al. [20] investigated theoretically and experimentally a FLBMR with ceramic membranes for the partial oxidation of methanol to formaldehyde. The study was performed at high methanol concentration, and by distributive feeding of oxygen over the membrane an increased formaldehyde formation was observed. The authors demonstrated, that the FLBMR shows a higher productivity combined with more severe reaction conditions, while the explosive mixtures or temperature runaways can be avoided.

Most of the experimental and theoretical FLBMR studies available in literature, e.g. by Adris et al. [21,22], Mieczko et al. [23] and Ostrowski et al. [24,25] deal with methane oxidation to syngas. The focus of these studies was on the selective removal of hydrogen from the reaction zone over permselective noble metal or zeolite membranes to improve the syngas yield.

In the present study the potential of the FLBMR concept in a pilot scale reactor is examined. The oxidative dehydrogenation of ethane over a  $VO_x/\gamma-Al_2O_3$  catalyst was selected as a model system. In the FLBMR, the principle of distributed oxidant dosing was applied and the oxidant was typically fed through one vertically mounted membrane tube. The performance of the reactor was investigated in comparison to the conventional fluidized-bed reactor under various sets of experimental conditions. Additionally, selected experiments were performed with three parallel vertically mounted membranes to evaluate possible cross-sectional effects of membrane assisted oxidant dosing. Since the same catalyst was used in recently published lab scale studies on fixed-bed (FBR) and packed-bed membrane reactors (PBMR) [26,27], the performance of the FLBMR and FLBR will be compared to these previous data.



## 2. Experimental

### 2.1. Reactor

The experiments for both reactor configurations, FLBMR and FLBR, were performed in the same pilot plant depicted schematically in Fig. 1. It consists of a gas dosing unit providing the fluidization gas (1) and the permeation gas inserted over the membrane (2), the pilot-plant scale reactor (3) with the catalyst and the membrane (4), a cyclone (5) and a washer (6) at the reactor outlet to collect particles from catalyst attrition and to avoid a carryover of fines into the environment, and a gas chromatograph (7) for the analysis of reactant and product gas mixtures. The gas-dosing unit is equipped with electronic mass flow controllers (HITEC series by Bronkhorst/Netherlands) allowing to prepare the desired compositions of reactant gases in the different experiments. Nitrogen and ethane were purchased from Westfalen Gas AG/Germany and had a purity of 99.998 and 99.95%, respectively. The air (dried) was provided by a compressor. The mixed fluidization gas can be heated by a separate electrical pre-heater (5 kW). In case of FLBMR measurements  $C_2H_6/N_2$  mixtures were used for fluidization and the oxidant (air or air–nitrogen mixture) was dosed in a distributed manner over the installed sintered metal membrane described in the next section. During the FLBR experiments no membrane was installed inside the reactor

and the complete reactant mixture was fed as fluidization gas.

The reactor was made from stainless steel (AlCr-Siromal) and had an inner cross-section of 100 mm × 100 mm and a total height of 2.1 m. The preheated fluidization gas enters the reaction zone through a perforated plate (AlCr-Siromal) with 4.2% open area. A spiral wound electrical heater (700 W) was used to heat the reactor walls. The set point for the wall heater was always adjusted to the same value like that of the preheater for the fluidization gas. Additionally, reactor walls were well insulated.

The membrane (sintered porous tubular two-layer stainless steel membrane provided by GKN Sinter Metals Filters), used as an inert oxidant distributor in the FLBMR, had a length of 100 mm, inner and outer diameters of 6 and 10 mm, respectively, and an average pore diameter of 19 μm. The metal membrane was selected because of its better thermal stability and mechanical strength compared to ceramic membranes. Its rather high pore diameter reduces trans-membrane pressure drop and allows sufficient permeate flow rates. The membrane tube was vertically mounted in the cross-sectional centered position of the reaction zone directly above the gas distributor. The oxidant as permeation gas was fed from the top of the tube in opposite direction to the fluidization gas.

Temperatures can be measured by NiCrNi thermocouples at three different vertical positions within the reactor,

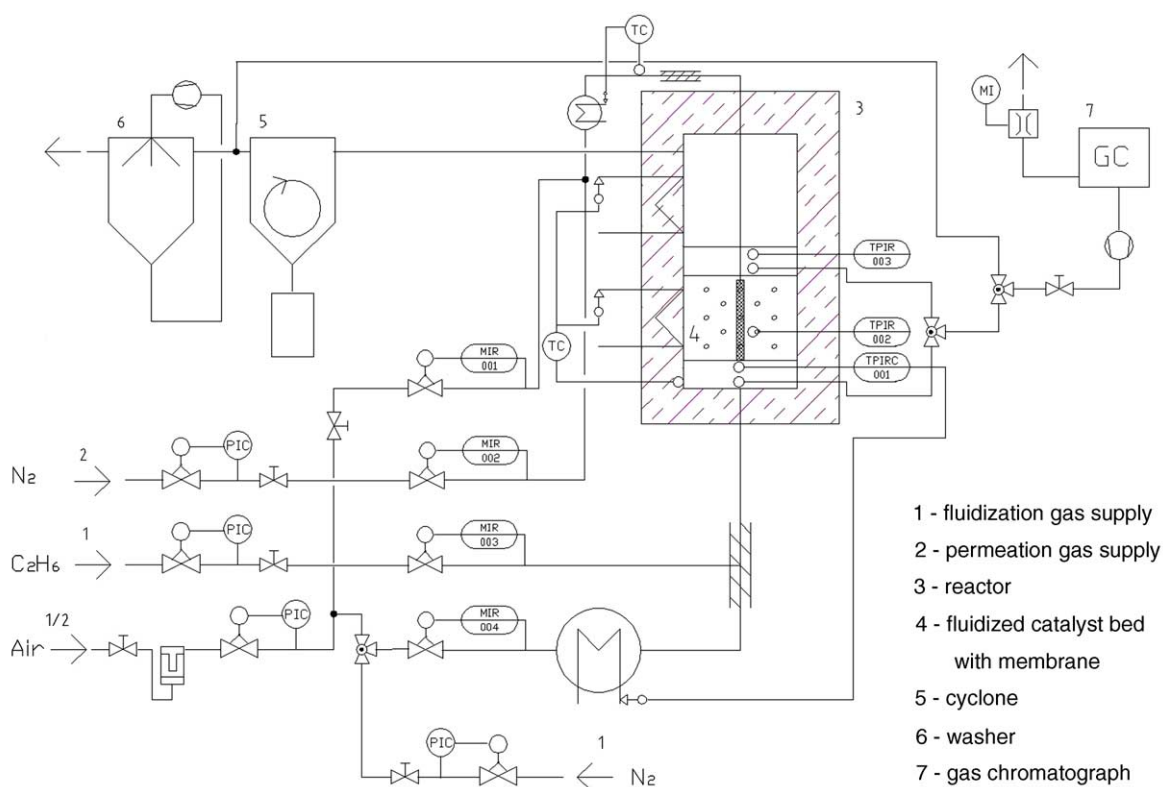


Fig. 1. Schematic representation of the FLBMR plant.

representing fluidization gas temperature in front ( $T_{\text{Feed}}$ ), in the vertically centered position within the fluidized catalyst bed ( $T_{\text{FLB}}$ ) and at the outlet of the reaction zone. Moreover, axial temperature profiles in the reactor can be recorded by an additional vertically movable thermocouple (not included in Fig. 1).

Periodically gas samples were taken at the reactor inlet and after the cyclone using a small membrane pump and analyzed using a gas chromatograph (Hewlett-Packard series 6890). The GC operated with Helium as carrier gas was equipped with a TCD and a FID, and a two column configuration (PoraPlot Q and PlotMolesieve, both purchased from Agilent Technologies) allowing the separation of ethane, ethylene, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. Carbon balance was accurate typically within  $\pm 3\%$ .

## 2.2. Catalyst

The  $\gamma$ -alumina supported vanadium oxide catalyst applied in the experiments was prepared using the same materials and procedures like in our previous papers on packed-bed membrane reactors [26,27] and the reaction network of ODHE [28]. It was prepared in 12 batches of 100–250 g, until a final amount of 2.1 kg was reached. The catalyst particles had a diameter of 1.8 mm and a bulk density of 1040 kg/m<sup>3</sup>. No differences were observed between the single batches. After calcination all batches were mixed together. The dopant degree was measured to be 1.45% V (AAS, SpectraAA 250 plus, Varian, microwave extraction of the samples in HNO<sub>3</sub>), the specific area was 184 m<sup>2</sup>/g (BET-Method, Nova 2200e, Quantachrome). Thus, the catalyst has identical properties compared to that used in [26–28], so that the data from this study can be directly compared with the previous FBR and PBMR results.

From the data set of FBR experiments, for this catalyst a reaction network consisting of five reactions and a detailed kinetic model based on Mars van Krevelen and Langmuir Hinshelwood equations were already established [28]. However, for the transition metal oxide catalysts, especially the pathways and mechanisms for CO and CO<sub>2</sub> formation are still under discussion, a number of alternative proposals can be found in [29–32]. In our FBR experiments, coke formation from ethylene pyrolysis and Boudouard reactions starting from CO were identified as possible side reactions, if the oxygen is consumed completely.

For the FLBMR and FLBR experiments of this study, 600 g of the catalyst were filled into the reactor, corresponding to a settled bed height of 96 mm. The catalyst was renewed only one time while switching from FLBMR to FLBR measurements. Investigations on attrition stability will be reported in Section 3.1.5.

## 2.3. Experimental parameters

The experiments in both operation modes were performed at atmospheric pressure. The detailed conditions for all the experiments regarding temperatures, reactant mixtures and the feed flow rates for fluidization and permeating gases are specified in Table 1. The minimum fluidization velocity of the catalyst particles was 0.48 m/s at 500 °C.

Experiments on FLBMR (exps. 11–15) and FLBR (exps. 21–25) were done under identical overall conditions (see Table 1). The performance of the reactors was studied by varying fluidized-bed temperature between 500 and 680 °C (exps. 11–13 and 21–23), oxygen supply between 0.4 and 4.2% (exps. 14 and 24) and W/F (mass of catalyst per unit volumetric gas flow rate) ratio between 150 and 230 kg/m<sup>3</sup>

Table 1  
Experimental parameters for FLBMR and FLBR reference experiments

Experiment no.	Fluidization gas (l/min) <sup>a</sup>			Permeation gas (l/min) <sup>a</sup>		Overall feed composition <sup>b</sup>		W/F (kg/m <sup>3</sup> )	Permeation/ fluidization gas ratio	$T_{\text{Feed}}$ (°C)
	N <sub>2</sub>	Air	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	Air	$x(\text{C}_2\text{H}_6)$	$x(\text{O}_2)$			
FLBMR experiments										
11	125	–	1.56	–	33.5	0.0097	0.043	225	0.26	500–615
12	150	–	1.45	–	6.0	0.0092	0.0078	229	0.04	525–590
13	188	–	2.40	–	50.0	0.0100	0.043	150	0.26	500–590
14	125	–	1.56	30–0	3.5–33.5	0.0097	0.0045–0.043	225	0.26	588–610
15	125–188	–	1.56–2.40	–	33.5–50.0	0.0099	0.043	150–225	0.26	590
16 <sup>c</sup>	125	–	1.56	–	33.5	0.0097	0.043	225	0.26	550–590
Reference FLBR experiments										
21	125	33.5	1.56	–	–	0.0097	0.043	225	–	500–590
22	150	6.0	1.45	–	–	0.0092	0.0078	229	–	525–590
23	188	50.0	2.40	–	–	0.0100	0.043	150	–	500–590
24	150–125	3.0–33.0	1.45–1.56	–	–	0.0096	0.0040–0.042	226	–	590
25	125–188	33.5–50.0	1.56–2.40	–	–	0.0099	0.043	150–225	–	575–579

$x(i)$ : molar fraction of the component  $i$ .

<sup>a</sup> Normalized at 0 °C, 1 atm.

<sup>b</sup> At the reactor outlet without reaction.

<sup>c</sup> Oxidant dosing over three membranes instead of one membrane.

(exps. 15 and 25) to investigate the influence of the reaction conditions. All other parameters were kept constant within a single experiment. To reach a near constant fluidized-bed temperature of 610 °C within the experiments 14, 15, 24 and 25, inlet and reactor wall temperatures were carefully adjusted. Except from some runs within experiments 14 and 24, all experiments were performed under a moderate excess of oxygen in order to avoid the formation of soot which can occur in oxygen-free atmosphere by pyrolysis of ethylene and Boudouard reactions [28]. Finally, for the FLBMR the influence of cross-sectional distribution of oxidant dosing was studied by inserting three membranes instead of one into the reaction zone (exps. 16).

Before data acquisition was started, the reactor was preheated with air as fluidizing gas until the desired temperature level was reached. Subsequently, the air was replaced first by nitrogen and then by the appropriate reactant mixture. In the FLBR experiments, the complete mixtures of air, ethane and nitrogen were fed at the bottom of the reactor. While the FLBMR measurements, mixtures of ethane and nitrogen were fed at the bottom as fluidization gas and the desired oxidant amount (air or air–nitrogen mixtures) was dosed through the membrane. Because of the large excess of fluidization gas compared to the feed through the membrane in FLBMR experiments, the space time of ethane differs by a factor of maximal 1.3 for identical overall feed amounts in both reactor configurations.

The absence of wall and gas phase reactions was checked with the empty reactor up to 630 °C (limited by the power of the heaters) and ethane conversion was found always less than 2%. For higher temperatures, during the previous laboratory-scale FBR experiments [27,28] conversion levels of approximately 5% for ethane and close to 10% for ethylene were observed. Only the oxidation of CO to CO<sub>2</sub> was significant with a conversion of 30% (all experiments performed at 680 °C, 6000 h<sup>-1</sup> and oxygen to hydrocarbon/CO ratios of 0.5 and 30). Considering the reaction network of ethane oxidation [28], CO oxidation will not have a direct influence on ethylene yield. On the other hand, it can give a contribution to the heat generated in the reaction zone, and for this reason an indirect influence on the ethylene yield cannot be fully ruled out.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Parametric study on FLBMR and FLBR performances

##### 3.1.1. Effect of the temperature

In Fig. 2 the data obtained from the experiments with varying temperature are reported. As can be expected, ethane conversion and the heat generation expressed by the difference between temperatures within the fluidized bed and at the reactor inlet ( $T_{\text{FLB}} - T_{\text{Feed}}$ ) increase in both reactors with increasing temperature, whereas product

distribution shifts from ethylene towards CO and CO<sub>2</sub>. Comparing the two reactors, ethane conversion is slightly higher in the FLBR compared to the FLBMR (max. 6% for identical temperatures). In contrast, for all sets of reactant mixtures and W/F ratios ethylene selectivity is remarkably higher (up to 20%) in the FLBMR, whereas in the FLBR the formation of both carbon oxides is favored. The maximum ethylene yield observed was 36.6% for the FLBMR and 23.3% for the FLBR, respectively, meaning FLBMR performance is near 1.6 times higher than that of the FLBR. It should be noted that for both reactors the yield plots of ethylene show no maximum, meaning there is still potential for further optimization.

During the experiments, vertical temperature profiles were measured in the catalyst bed and maximum axial temperature gradient observed was 2 K. This demonstrates that the fluidized catalyst bed itself can be considered as nearly isothermal.

##### 3.1.2. Effect of the oxygen supply

Fig. 3 shows the influence of feed oxygen supply at a constant fluidized bed temperature of 610 °C. For the FLBMR the permeation/fluidization gas ratio were kept constant by substitution of air by appropriate amounts of nitrogen. Also here the expected trends with increasing oxygen supply were observed: an increased ethane conversion and heat generation accompanied by a decreasing ethylene selectivity and a higher CO<sub>x</sub> formation. Over the whole range of oxygen hydrocarbon ratios studied, the conversion and heat generation in the FLBR are higher than that in the FLBMR. In contrast, ethylene selectivity is significantly higher in the FLBMR and the loss of ethylene selectivity with increasing oxygen supply in the FLBMR is less pronounced than in the FLBR. As a result, ethylene yield is higher in the FLBR compared to the FLBMR at low oxygen hydrocarbon ratios, whereas under oxygen excess conditions the opposite order can be observed. This behavior can be clearly attributed to the lowered average axial oxygen concentration in the FLBMR caused by the distributed oxidant and was also partially observed for the packed-bed membrane reactor [26,27].

##### 3.1.3. Effect of the contact time

Fig. 4 reports of the performance of both reactors as a function of contact time at a constant fluidized bed temperature of 610 °C. As expected, conversion increases in both reactors with increasing contact time. Comparing the two reactors, the conversion and the heat generation are again higher in the FLBR compared to the FLBMR. Product distribution remains nearly unchanged; the typical shift from ethylene towards carbon oxides is only within a few percent. This is significantly less than normally observed for reactors of fixed-bed type, and demonstrates the beneficial effect of an excellent heat transfer characteristics of fluidized catalyst beds. As in the other experiments, ethylene formation is more favored in the FLBMR than in the FLBR, here

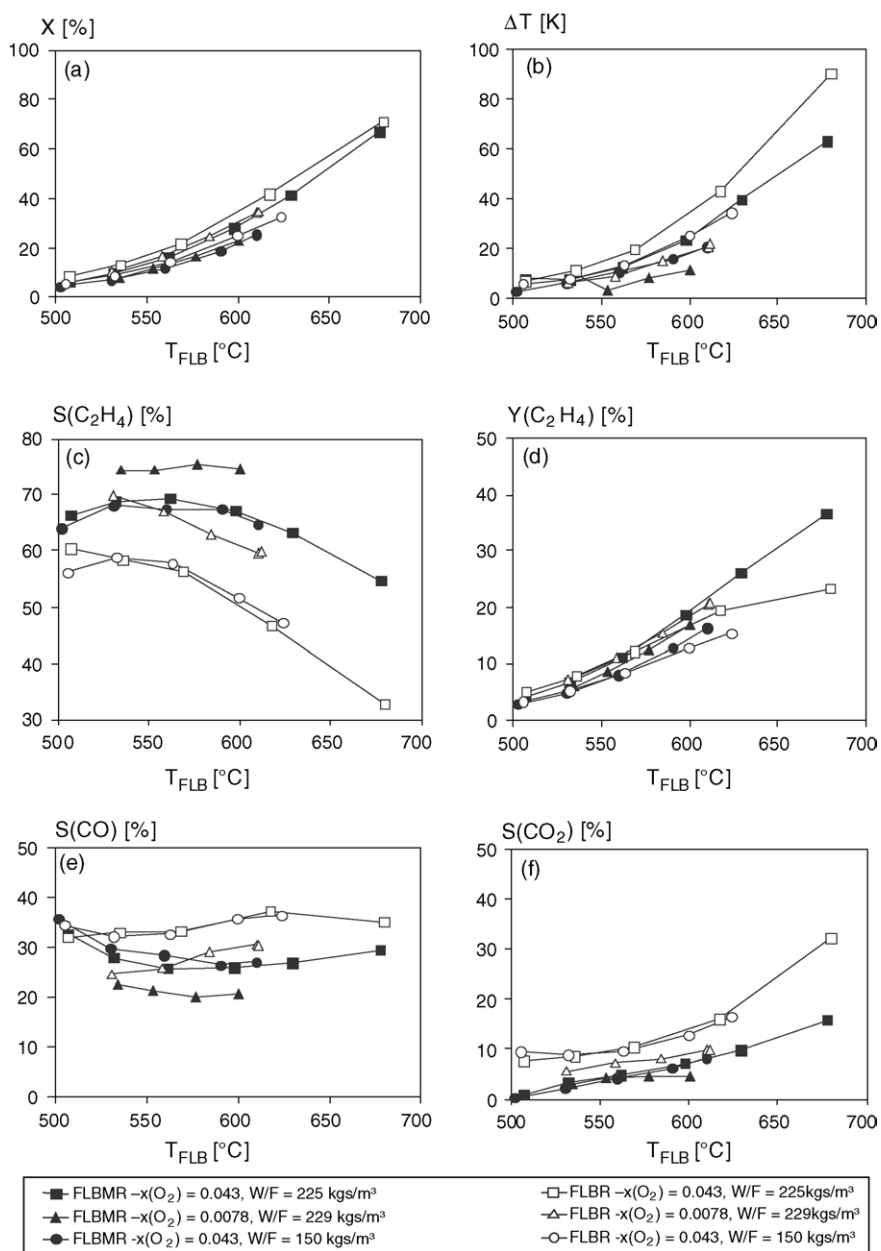


Fig. 2. Reactor performance for the experiments with varied fluidized bed temperature: (a) ethane conversion, (b)  $\Delta T = T_{Feed} - T_{FLB}$ , (c) selectivity to ethylene, (d) ethylene yield, (e) selectivity to CO and (f) selectivity to CO<sub>2</sub>. Data are referred to expts. 11–13 for the FLBMR and 21–23 for the FLBR in Table 1.

selectivity (+~15%) and yields (+~2%) are significantly higher.

In the FLBMR experiments, for the highest permeate flow rate of 50 l/min, trans-membrane pressure was found to be maximal 1400 mbar. This appears to be high enough to prevent a permeation of ethane through the membrane, but not too high with respect to mechanical stress on the membrane and economic costs for oxidant compression.

#### 3.1.4. Effect of cross-sectional oxidant dosing

For further investigation of the beneficial effect of membrane assisted oxidant dosing, experiments were performed installing two additional sintered metal mem-

branes within the reaction zone (exps. 16) to change cross-sectional distribution of oxygen. In Fig. 5, the results are presented (denoted as FBLMR-3) compared to that from the FLBMR setup with only one membrane operated under the identical set of overall operating conditions (selected data points from experiment 11, denoted as FBLMR-1). No significant change in the ethane conversion and the ethylene selectivity can be observed until ~565 °C. At the higher temperatures ethane conversion and heat generation are equal for both the reactor configurations, as well, but a small loss of ethylene selectivity accompanied by a weak increase of selectivity especially to CO can be found for FBLMR-3. This means, that under the experimental conditions applied,

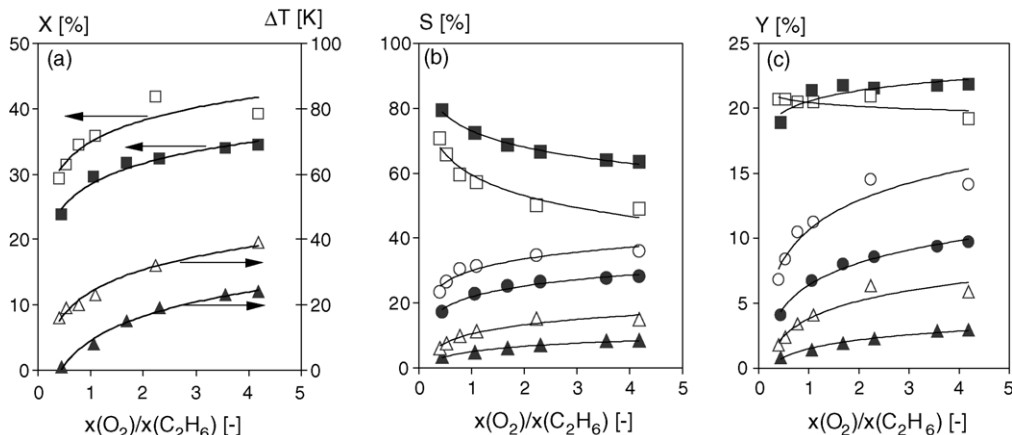


Fig. 3. Reactor performance as a function of oxygen/hydrocarbon ratio at bed temperature of 610 °C and  $W/F = 225 \text{ kg/m}^3$ . For the FLBMR, the permeation/fluidization gas ratio was adjusted to 0.265. (a) Ethane conversion (squares) and  $\Delta T = T_{\text{Feed}} - T_{\text{FLB}}$  (triangles), (b) Selectivity to ethylene (squares), CO (circles) and  $\text{CO}_2$  (triangles) and (c) Product yields (same symbols). Full symbols: FLBMR, open symbols: FLBR. Data are referred to experiment 14 for the FLBMR and 24 for the FLBR in Table 1.

a cross-sectional oxidant dosing only favors consecutive ethylene oxidation and appears to be not useful for maximizing the productivity of the desired ethylene.

### 3.1.5. Attrition stability of the catalyst

Fluidized beds are known for harsh operating conditions with respect to the catalyst attrition, hence studying the abrasion resistance of the catalyst under reactor operating conditions is very important. During the experiments described above, the catalyst was renewed only one time (while switching from FLBMR to FLBR experiments) and no changes in activity were observed over the whole period of experiments. Losses of catalyst checked by the amount of deposited material in the cyclone installed after the reactor were found to be negligible (less than 1 g).

A more detailed investigation of the attrition behavior was performed with the  $\gamma$ -alumina support. An amount of 2.0 kg was fluidized at a linear gas velocity of 1.92 m/s for more than 60 h. The amount of attrition was estimated by

measuring the diffuse light reflection of the outlet feed using an aerosol spectrometer PCS-2010 (PALAS) installed after the freeboard. From the data, an attrition of  $5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  (attrited mass/(mass of fluidized particles  $\times$  time on stream)) was calculated. So it can be concluded that attrition has no significant importance during the experiments and the catalyst stability is sufficient for the mechanical stress of fluidization.

### 3.2. Comparison of fluidized bed and packed bed membrane reactor operation

The impressive results obtained with the FLBMR should be now compared to previous PBMR results [26,27] in order to identify the most suitable membrane reactor configuration. Using the database from those laboratory-scale fixed-bed and packed-bed membrane reactor experiments with the same reactant system and a similar catalyst, we are in the comfortable situation to perform such a comparison in a

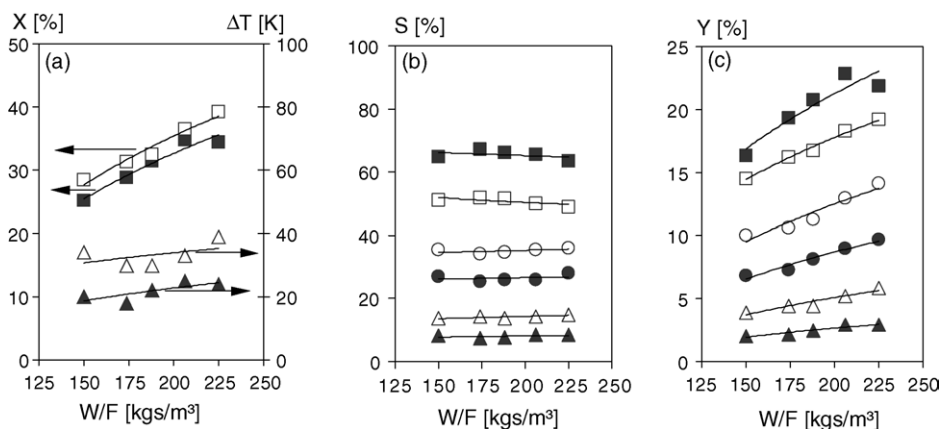


Fig. 4. Reactor performance as a function of contact time at temperature of 610 °C. For the FLBMR the permeation/fluidization gas ratio was adjusted to 0.265. (a) Ethane conversion (squares) and  $\Delta T = T_{\text{Feed}} - T_{\text{FLB}}$  (triangles), (b) Selectivity to ethylene (squares), CO (circles) and  $\text{CO}_2$  (triangles). (c) Product yields (same symbols). Full symbols: FLBMR, open symbols: FLBR. Data are referred to experiment 15 for the FLBMR and 25 for the FLBR in Table 1.



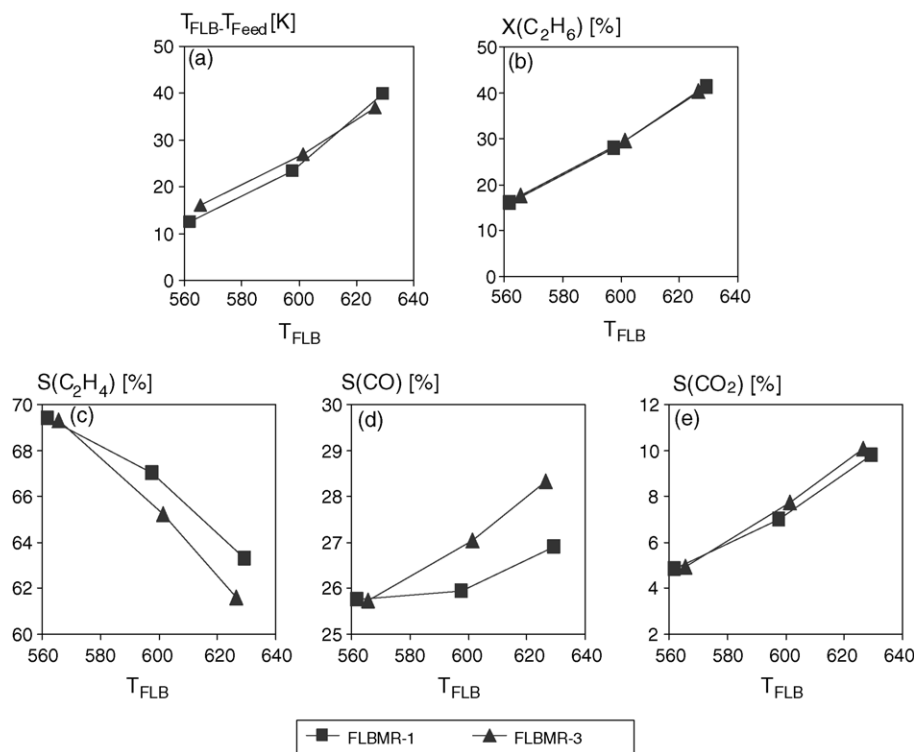


Fig. 5. Comparison between FLBMR operation with oxidant dosing over three (FLBMR-3) vs. one (FLBMR-1) membranes under identical overall feed configuration: (a)  $\Delta T = T_{Feed} - T_{FLB}$ , (b) ethane conversion, (c) ethylene selectivity, (d) CO selectivity, (e) selectivity to  $CO_2$ . Experimental parameters are referred to experiments 11 and 16 in Table 1.

semi-quantitative way. However, the facts, that the reactors have different dimensions and that the experiments were performed at different contact times have to be taken into account.

For the PBMR, the best performance in ethylene formation is obtained, if the oxygen concentration is low, and the shell to tube side ratio is high. Then, the advantageous effect of distributed oxidant dosing on selectivity is combined with an additional contact time effect on conversion, so that the negative impact of low oxygen concentrations on conversion is overcompensated. By PBMR application, similar or higher ethylene yields at a higher selectivity are possible compared to a FBR operated under similar overall feed amounts [27].

In the FLBMR such high permeation to fluidization feed ratios (the analogue to shell to tube side ratio in the PBMR) are not beneficial due to the requirements of a stable fluidization. Further, they yield a reduction of the solid mobility and a decrease of the heat transfer efficiency of the fluidized bed. On the other hand, a PBMR operated at a low shell to tube side ratio would have a moderately higher selectivity to ethylene, but a significant lower conversion, so that effective ethylene yield decreases. Therefore, it is not meaningful to perform the comparison of the different reactor concepts for an identical feed configuration. It is more useful to compare the reactors with respect to the most effective operation, i.e. the highest selectivity and yields to the desired ethylene.

However, because of the different contact times (expressed as W/F) in the several reactors caused by the requirements due to the fluidization of the catalyst in the FLBMR and FLBR, it is not possible to compare directly the conversions obtained in all reactors. On the other hand, the performance of the different reactors can be easily evaluated independently from the contact time, if the selectivity and yields of the desired ethylene are compared for the same degree of ethane conversion. Fig. 6 shows the performance of FLBMR, FLBR, PBMR and FBR as a function of ethane conversion for the case of limiting oxidant supply and Fig. 7 for moderate oxygen excess conditions, respectively. The detailed conditions of the single experiments are given in the description texts of the figures.

For oxygen limiting conditions (Fig. 6), the plots for the membrane reactors (FLBMR and PBMR) fall together on one line and those for the reactors with common reactant supply (FLBR and FBR), too. Both membrane reactors show a significant improvement of ethylene selectivity by distributed oxidant dosing. Also, regarding ethylene yields, distributed oxidant dosing is favorable compared to the conventional reactant supply. However, the differences are lower, because distributed oxidant dosing causes beside a higher ethylene selectivity a slight decrease of ethane conversion. The latter can be observed comparing FLBMR and FLBR (Figs. 2 and 3) and PBMR and FBR (Fig. 2 in [27]) at the same levels of temperature, reactant concentration and contact time.

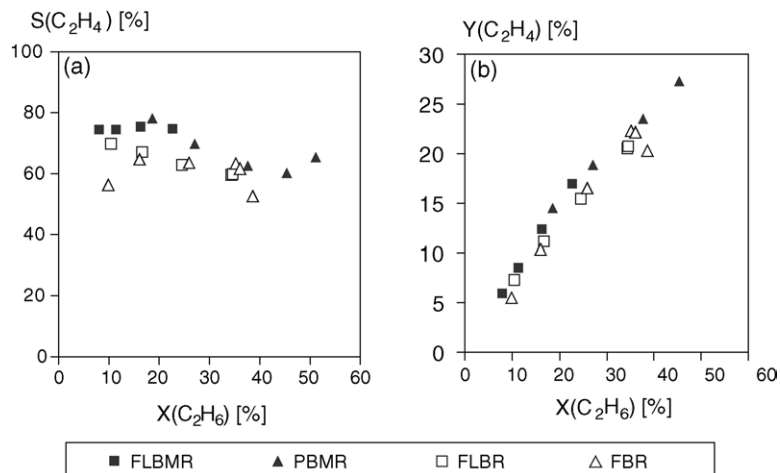


Fig. 6. Comparison of the performance between FLBMR, PBMR, FLBR and FBR under oxygen limiting conditions. Operation parameters: FLBMR: experiment 12 in Table 1; PBMR: 0.7%  $C_2H_6$ , 0.35%  $O_2$  in  $N_2$  at  $W/F = 317 \text{ kg/m}^3$ , Shell to tube side feed ratio = 9:1; 500–610 °C, FLBR: experiment 22 in Table 1; FBR: 0.7%  $C_2H_6$ , 0.35%  $O_2$  in  $N_2$  at  $W/F = 317 \text{ kg/m}^3$  and 470–610 °C.

In Fig. 7, the comparison for moderate oxygen excess conditions is reported. Here the FLBMR outperforms all other reactors. The plots of the PBMR are close to that of the FLBR and FBR. Thus, as for the PBMR the advantage of the distributed oxidant dosing is already lost, it is still significant for the FLBMR. The maximum ethylene yield observed was 36.6% for the FLBMR, which exceeds even the best PBMR value of 34.9%, measured at limiting oxidant supply (Fig. 6). This illustrates impressively the beneficial effect of combining the excellent heat transfer properties of fluidized beds with the advantageous principle of distributed oxidant dosing, which results in a broader operation range with respect to the oxygen–hydrocarbon ratio. Beside a high productivity, the latter indicates a better robustness against oscillations and disturbances in reactant feed for the FLBMR, corresponding to a higher safety of operation.

Moreover, one other aspect should be addressed: the point of the membrane material and the consequences for

reactor construction. In the PBMR experiments a “classical” ceramic mesoporous membrane was applied, as in the majority of PBMR studies found in the literature. It is often stated that the concept of membrane assisted oxidant dosing will have no chance for an industrial application, because of the difficulties to guarantee a high-temperature resistant sealing between shell and tube sides in order to avoid critical heat accumulation or explosions, if the hydrocarbon and the oxidant come together through a leakage in the membrane or in the seals. This aspect is especially critical for the ceramic membranes due to their rather low resistance against mechanical stress because of their brittleness. In contrast, in the FLBMR experiments a sintered metal membrane with a pore diameter in the micrometer scale was used. The resistance of metallic membranes against mechanical stress is significantly better. Further, metals can be welded, what helps to overcome the critical problem of the temperature-resistant sealing. The impressive results obtained with the

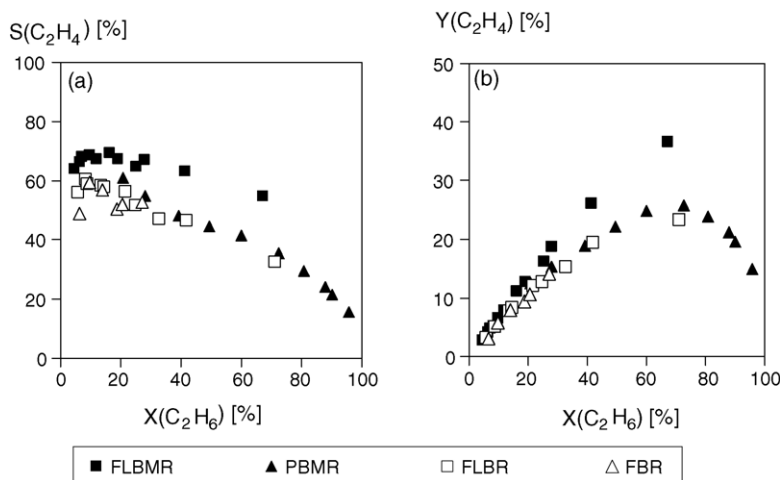


Fig. 7. Comparison of the performance between FLBMR, FLBR, PBMR and FBR under oxygen excess conditions. Operation parameters: FLBMR: experiments 11 and 13 in Table 1; PBMR: 0.7%  $C_2H_6$ , 1.9%  $O_2$  in  $N_2$  at  $W/F = 317 \text{ kg/m}^3$ , 500–690 °C, Shell to tube side feed ratio = 9:1; FLBR: experiments 21 and 23 in Table 1; FBR: 0.72%  $C_2H_6$ , 3.7%  $O_2$  in  $N_2$  at  $W/F = 56 \text{ kg/m}^3$ , 520–650 °C.

FLBMR illustrate that the use of metal membranes as oxidant distributors instead of the ceramic ones is possible without loss of reactor performance. By this way, the attractiveness of the membrane reactor concept is also given for large-scale reactors.

#### 4. Conclusions

The performance of a fluidized bed membrane reactor was studied in comparison to the conventional fluidized bed reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. Significantly higher values for selectivity and yield of the desired ethylene were achieved for the FLBMR, for identical feed amounts and temperatures, however, at a moderate lower level of ethane conversion. The differences between FLBMR and FLBR are especially large at high ethane conversions. The better performance of the FLBMR can be clearly attributed to a changed axial profile of oxygen concentration, similar to that of a PBMR. It is further advantageous, that the number of membranes can be rather limited in a FLBMR, a cross-sectional distribution of the oxygen via more number of membranes has no beneficial effect due to the improvement of the yield of the desired ethylene.

The FLBMR concept combines the excellent heat-transfer properties of fluidized beds with the advantages of a distributed oxidant dosing, both having a beneficial effect on the reactor performance. Under lean oxidant supply, the performance of the FLBMR is similar to that of the PBMR, under moderate oxygen excess conditions, the FLBMR outperforms the PBMR significantly. The data reported indicate that for the FLBMR the suitable operation range with respect to the oxygen–hydrocarbon ratio is broader than for the PBMR. Thus, a lower sensitivity against disturbances in reactant supply can be expected, what enhances safety of reactor operation.

Finally, it was demonstrated, that the use of metallic instead of ceramic membranes helps to overcome the sealing problems in the field of constructing membrane reactors. Thus, the fluidized bed membrane reactor concept appears to be very attractive for industrially important exothermic reactions where selectivity to the intermediate product is of prime importance, like for the selective oxidation of hydrocarbons.

#### Acknowledgements

The financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG research unit 447 “Membrane

supported reaction engineering”) is gratefully acknowledged.

#### References

- [1] D. Nakamura, *Oil Gas J.* (2003) 42–53.
- [2] H. Zimmermann, R. Walzl, 6th rev. ed., “Ethylene” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 12, Wiley VCH, 2003, pp. 531–583.
- [3] K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3rd rev. ed., Wiley VCH, Weinheim, 1999.
- [4] M.A. Banares, *Catal. Today* 51 (1999) 319–348.
- [5] F. Cavani, F. Tifirò, *Catal. Today* 51 (1999) 561–580.
- [6] H.X. Dai, C.T. Au, *Curr. Top. Catal.* 3 (2002) 33–80.
- [7] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujadó, *Appl. Catal. A* 221 (2001) 397–419.
- [8] G. Emig, M.A. Liauw, *Top. Catal.* 21 (2002) 11–24.
- [9] R.M. Contractor, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 5627–5632.
- [10] N. Ballarini, F. Cavani, A. Cericola, C. Cortelli, M. Ferrari, F. Trifirò, G. Capannelli, A. Comite, R. Catani, U. Cornaro, *Catal. Today* 91–92 (2004) 99–104.
- [11] E.A. de Graaf, G. Rothenberg, P.J. Kooyman, A. Andreini, A. Blied, *Appl. Catal. A* 278 (2005) 187–194.
- [12] A.G. Dixon, *Int. J. Chem. React. Eng.* 1 (2003) 1–35 (Review R6).
- [13] J. Coronas, J. Santamara, *Catal. Today* (1999) 377–389.
- [14] G. Saracco, H.W.J.P. Neomagus, G.F. Versteeg, W.P.M. Swaaij, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1997–2018.
- [15] E. Gobina, K. Hou, R. Hughes, *J. Chem. Biotech.* 70 (1997) 74–82.
- [16] K. Hou, R. Houghes, *J. Chem. Biotech.* 78 (2003) 35–41.
- [17] *Catal. Today* 56 (1–3) (2000).
- [18] *Catalysis Today* 104 (2–4) (2005).
- [19] A.G. Dixon, *Catalysis* 14 (1999) 40–91.
- [20] S.A.R.K. Deshmukh, J.A. Laverman, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (16) (2005) 5966–5976.
- [21] A. Adris, C.J. Lim, J.R. Grace, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 5833–5843.
- [22] A. Adris, C.J. Lim, J.R. Grace, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 1609–1622.
- [23] L. Mleczko, T. Ostrowski, T. Wurzel, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 3187–3192.
- [24] T. Ostrowski, A. Girior-Fendler, C. Mirodatos, L. Mleczko, *Catal. Today* 40 (1998) 181–190, and 191–200.
- [25] T. Ostrowski, C. Mirodatos, A. Giroir-Fendler, L. Mleczko, *Chem. Ing. T.* 69 (1997) 1624–1627.
- [26] F. Klose, T. Wolff, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern, *Catal. Today* 82 (2003) 25–40.
- [27] F. Klose, T. Wolff, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern, *Appl. Catal. A: Gen.* 257 (2004) 193–199.
- [28] F. Klose, M. Joshi, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *Appl. Catal. A: Gen.* 260 (2004) 101–110.
- [29] N.F. Chen, K. Oshihara, W. Ueda, *Catal. Today* 64 (2001) 121–128.
- [30] S.T. Oyama, A.M. Middlebrook, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5029–5033.
- [31] M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Mattogno, P. Patrono, G. Ruoppolo, G. Russo, *Appl. Catal. A* 226 (2002) 41–48.
- [32] M.D. Argyle, *Oxidative Dehydrogenation of Light Alkanes on Metal Oxide Catalysts*, Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley, 2003.



# Membrane assisted fluidized bed reactors: Potentials and hurdles

S.A.R.K. Deshmukh<sup>a</sup>, S. Heinrich<sup>a,\*</sup>, L. Mörl<sup>a</sup>, M. van Sint Annaland<sup>b</sup>, J.A.M. Kuipers<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Apparatus and Environmental Technology, Faculty of Process and Systems Engineering, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany*

<sup>b</sup>*Faculty of Science and Technology, University of Twente, P.O. Box 217, 7500 AE, The Netherlands*

Available online 6 September 2006

## Abstract

Recent advances in the development of more stable membranes with increased permeance have significantly enhanced the possibilities for integrating membranes into catalytic reactors in order to achieve a major increase in reactor performance by process integration and process intensification. Several reviews and even special issues of catalysis related journals illustrate the significant progress in the field of inorganic membrane reactors within the last two decades. Chemical engineers and material scientists have joined forces and addressed this topic from various view-points. In spite of their considerable efforts in these directions, the application of the membrane reactors, especially packed bed membrane reactors, in commercial processes has been very limited because of technical as well as economical drawbacks. The most recent trend in membrane reactor technology has been in the direction of incorporating inorganic membranes into fluidized beds to combine the perm-selective and controlled dosing capabilities of membranes with excellent gas–solid contact and heat transfer capabilities of fluidized beds, thereby overcoming the limitations often prevailing in packed bed membrane reactors.

The opportunities for this novel fluidized bed membrane reactor compared to conventional reactors and packed bed membrane reactors have never been systematically reviewed before. This paper seeks to review literature and new developments in the area of membrane assisted fluidized bed reactors, with special emphasis on possible applications, integration of different membranes in the fluidized beds, reactor modelling studies, experimental demonstration of various reactor concepts and future prospects and hurdles for commercialization. Finally, an assessment of the state of the art has been given and directions for future research are indicated.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Review; Fluidized bed reactor; Integrated membranes; Selective product removal; Controlled reactant dosing; Mixing; Heat transfer; Modeling

## 1. Introduction

The integration of membranes in a catalytic reactor allows to either dose one of the reactants in a controlled manner in order to achieve optimal axial concentration profiles with corresponding higher product yields (higher product selectivity at higher conversion) and simultaneously achieve improved temperature control and safety or alternatively to selectively remove one of the products, typically used to circumvent thermodynamic equilibrium.

For partial oxidation reactions a membrane reactor especially offers improved reactor safety and controllability, reduced separation costs in case of oxygen perm-selective

membranes and a wider operating range resulting in higher productivity. In the context of selectivity enhancement, additional potential benefits could arise because of the following reasons:

- A membrane can keep the bulk of two reactants separated, avoiding their premixing and consequently preventing side reactions (Veldsink et al., 1992).
- Dense membranes (e.g. Pd alloys or solid electrolyte) can supply one of the reactants in a monatomic form, particularly active towards, for instance, partial oxidations (Anshits et al., 1989), or partial hydrogenations (Gryaznov and Slin'ko, 1982; Nagamoto and Inoue, 1986).
- Porous membranes such as  $\gamma$ -alumina, modifies in an advantageous way the residence time and the concentration profile of the reactants in the catalytically active zone (Zaspalis, 1990; Slood, 1991; Slood et al., 1990, 1992).

\* Corresponding author. Tel.: +49 391 67 12573; fax: +49 391 67 12129.  
E-mail address: stefan.heinrich@vst.uni-magdeburg.de (S. Heinrich).

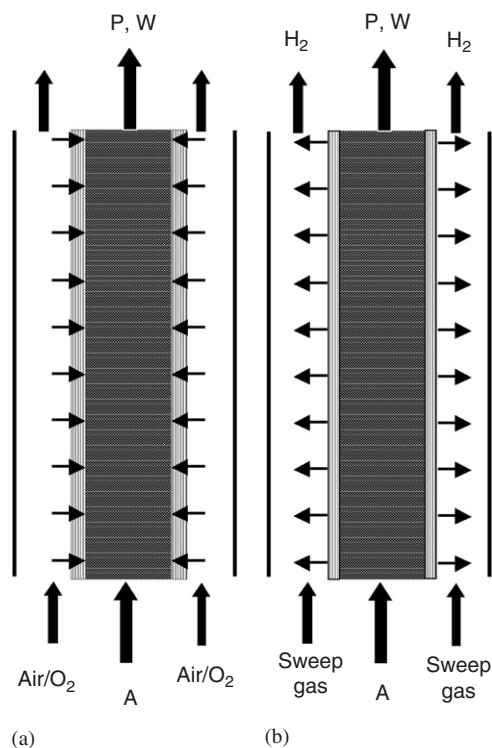


Fig. 1. Schematic of packed bed membrane reactor for: (a) controlled dosing of one of the reactants, e.g. partial oxidation or (b) removal of one of the products, e.g. dehydrogenation; A = reactant, P = product and W = waste.

The integration of membranes inside a reactor using either catalytically active membranes or membranes enclosing a conventional fixed bed of catalyst pellets (see Fig. 1), has been studied and tested experimentally for a number of different reactions and there has been a vast reviewing activity in the field of inorganic membrane reactors in the last decade, especially for packed bed membrane reactors (e.g. Tsotsis et al., 1993; Saracco and Specchia, 1994, 1998; Saracco et al., 1994; Armor, 1995; Dalmon, 1997; Saracco et al., 1999; Dixon 1999, 2003). Most of these studies were focussed on heterogeneously catalyzed gas–solid reactions, aiming either at increasing the conversion of equilibrium limited reactions, or at enhancing the product selectivity towards desired intermediate products. However, packed bed membrane reactors also possess some disadvantages:

- Relatively high pressure drop and possible mass transfer limitations because of the relatively large particle size used.
- Radial temperature and concentration gradients.
- Difficulties in reaction heat removal.
- Low specific membrane surface area.
- Inflexibility with respect to membrane and cooling tube arrangement.

These disadvantages can be largely overcome by integrating the membranes inside a fluidized bed, referred to as the membrane assisted fluidized bed reactor (MAFBR). An MAFBR is a special type of reactor that combines the advantages of a flu-

idized bed and a membrane reactor. One of the main advantages of the fluidized bed reactor is the excellent tube-to-bed heat transfer, which allows a safe and efficient reactor operation even for highly exothermic reactions. Also for highly endothermic reactions, where the hot catalyst is circulated between the reactor and the regenerator, the excellent gas–solid heat transfer characteristics of the fluidized beds can be effectively exploited. The intense macro-scale solids mixing induced by the rising bubbles results in a remarkable temperature uniformity, which exists in both the radial and the axial directions, even in beds as large as 10 m (Miracca and Capone, 2001).

By insertion of membranes in a fluidized bed a synergistic effect can be accomplished. Firstly, optimal concentration profiles can be created via controlled dosing or withdrawal and secondly, the fluidization behaviour can be improved via the presence of the inserts and permeation of the gas through the membranes, so that large improvements in conversion and selectivity might be achieved. The main advantages of the MAFBR are:

- Negligible pressure drop; no internal mass and heat transfer limitations because of the small particle sizes that can be employed.
- Isothermal operation.
- Flexibility in membrane and heat transfer surface area and arrangement of the membrane bundles.
- Improved fluidization behaviour as a result of:
  - Compartmentalization, i.e. reduced axial gas back-mixing.
  - Reduced average bubble size due to enhanced bubble breakage, resulting in improved bubble to emulsion mass transfer.

Some of the possible disadvantages of an MAFBR are:

- Difficulties in reactor construction and membrane sealing at the wall.
- Erosion of reactor internals and catalyst attrition.

This review presents a description and evaluation of the current state of MAFBR. Despite the advances in the recent years, many challenges and difficulties still face catalytic membrane reactors. Some are technical: in particular, better materials need to be developed to address problems of membrane stability, and to reach the ultimate goal of high permeation rate combined with high perm-selectivity. Some recent work addresses commercial or economic evaluation. Three major areas of applications will be addressed, namely:

- (1) yield-enhancement of equilibrium-limited reactions: a reaction product is selectively permeating through the membrane, thereby enhancing the per-pass conversion compared to conventional reactors (see Table 1);
- (2) selectivity enhancement: accomplished by controlled addition of a reactant through the membrane (see Table 1);
- (3) miscellaneous application opportunities: a number of potential applications were recently investigated, which do not require membrane perm-selectivity to gases and therefore appear to be closer to industrial success.

Table 1  
Reactions of potential interest for membrane assisted fluidized bed reactor

Reaction type	Reference
<i>Conversion enhancement</i>	
Ethane dehydrogenation	–
Propane dehydrogenation	–
Cyclohexane dehydrogenation	–
Ethylbenzene dehydrogenation	Abdalla and Elnashaie, 1995
Water-gas shift reaction	–
Methane steam reforming	Abba et al., 2003; Adris et al., 1991, 1994a,b,c; Adris and Grace, 1997; Chen et al., 2003a,b,c; Chen and Elnashaie, 2004a,b, 2005a,b,c; Gobina, 2000; Grace et al., 2001; Patil et al., 2005; Prasad and Elnashaie, 2002; Rakib and Alhumaizi, 2005
Methane partial oxidation to synthesis gas	Mleczo et al., 1996; Ostrowski et al., 1998a,b, 1999
<i>Selectivity enhancement</i>	
Oxidative coupling of methane	–
Partial oxidation of ethane to ethene	Ahchieva et al., 2005
Ethylene epoxidation	–
Partial oxidation of propane to propene	Alonso et al., 2005
Partial oxidation of propane to acrolein	–
Partial oxidation of butane to maleic anhydride	Alonso et al., 2001
Partial oxidation of butene to methacrolene	–
Partial oxidation of methanol to formaldehyde	Deshmukh et al., 2005a,b,c
CO hydrogenation to hydrocarbons	–
Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene	–

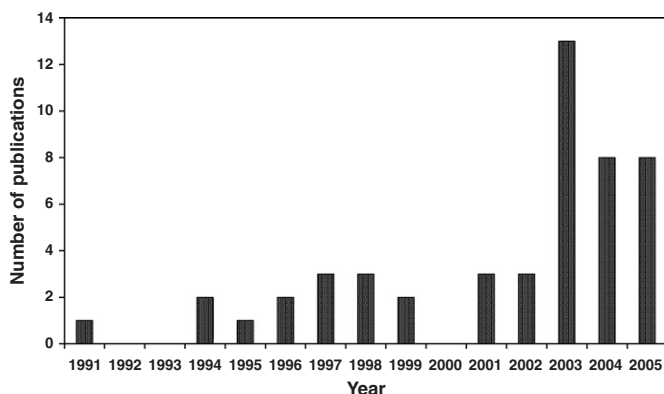


Fig. 2. The number of publications per year on membrane assisted fluidized bed reactors since 1965 included in the SciFinder Scholar database.

Our paper is based on a database search for the years 1965–2005 with the software SciFinder Scholar (2004) and with keywords “Fluidized beds and membranes”. The obtained number of publications per year is plotted for the past 15 years in Fig. 2. The results show a remarkable increase in the number of publications in the last couple of years for the fluidized bed membrane reactors. It is clear that the fluidized bed membrane reactor community is not only growing in numbers, but also widening in territorial borders. The mentioned literature will be discussed from an application point of view instead of a material point of view. The purpose of this review is to provide an interpretative review of these and other recent advances and to identify trends for the future of the MAFBR. Several trends in recent research are examined, including the application of

hydrogen perm-selective membranes in methane utilization and the use of distributed feeding to control the temperature in partial oxidations. Moreover, the research on the extent of axial gas back-mixing and temperature uniformity is reviewed. Furthermore, the modelling of fluidized bed membrane reactors is addressed. The review concludes with an example of a successful near commercialization of an MAFBR.

## 2. Reactor configurations

In principle, membrane assisted fluidized bed systems can be designed to operate in any of the hydrodynamic regimes of fluidization (Bi and Grace, 1995; Bi et al., 1995). However, heat-transfer and temperature uniformity considerations appear to preclude operation in the low-velocity bubble-free regime, while the need for large-scale operation and relatively small catalyst particles makes operation in the slug flow regime unlikely. Hence, the regimes to be considered are the bubbling regime, turbulent regime, and fast fluidization. The choice is likely to be dictated by competing factors such as compactness, temperature uniformity, bed-to-surface heat transfer, influence of the bed hydrodynamics on catalytic properties such as coking and limitation imposed by the erosion of the membrane surfaces and catalyst attrition especially in the turbulent or fast fluidization regime. However, so far most of the experience in membrane assisted fluidized bed has been in the bubbling bed regime (Grace and co-workers, Mleczo and co-workers, Mörl and co-workers and Kuipers and co-workers). In this paper we will focus on the MAFBR in the bubbling-bed regime. Nevertheless, it should also be noted that the turbulent and fast fluidization regimes in particular may also prove to be advantageous in certain cases and considerable research is being

undertaken by the group of Elnashaie and co-workers to develop a circulating fluidized bed membrane reactor for the steam reforming of methane and higher hydrocarbons such as heptane. More recently, Grace et al. (2005) have patented a novel internally circulating fluidized bed reformer for the autothermal production of ultra clean hydrogen. The catalyst is placed inside the reactor in two reaction zones, an endothermic dehydrogenation reaction zone and an exothermic oxidation or partial oxidation reaction zone. A mixture of steam and hydrocarbon gas is fed into the bottom of the fluidized bed to fluidize the particulate catalyst, where hydrogen is also produced, and separated through perm-selective membranes. An oxidant is introduced into the 2nd exothermic oxidation or partial oxidation reaction zone and mixed with the other gases in this zone and are directed to the endothermic dehydrogenation reaction zone.

In the MAFBR different arrangements of the membrane and heat transfer tubes in the bed have been proposed. A vertical configuration of palladium membranes for hydrogen separation has been employed by most of the researchers active in this field because of ease of construction. However, it must be noted that a horizontal arrangement of the membranes for selective removal of the product might be more effective in certain cases because it gives an extra degree of freedom to add fresh sweep gas along the axis of the reactor, by which higher hydrogen concentration gradients across the membrane tube can be accomplished. Alternatively, a multi staged fluidized bed configuration with fresh sweep gas in each stage could also be employed with a vertical membrane configuration. Analogously, horizontal tube configuration might be best suited for partial oxidation reactions, where the oxygen concentration profile can be optimized by variation of axial flow of oxygen via the membranes. Nevertheless, in most researches a vertical tube bundle arrangement was selected.

### 3. Applications of MAFBR

#### 3.1. Equilibrium limited reactions (conversion enhancement)

The most extensive research on application of membrane reactors has been focussed on its applicability to overcome the thermodynamic equilibrium by selective removal of one of the products and to achieve conversions beyond the equilibrium. Fig. 3 shows a typical representation of a fluidized bed membrane reactor for selective removal of hydrogen patented by Adris et al. (1994a,b,c).

Especially for dehydrogenation reactions, the applications of perm-selective membranes show significant benefits. Since most of the dehydrogenation reactions are endothermic equilibrium reactions, high temperatures are typically required to achieve a high equilibrium conversion. However, at higher temperatures the product selectivity might decrease due to undesired side reactions or catalyst deactivation might occur due to the formation of carbonaceous deposits. By using membrane reactors, higher conversions can be obtained at low temperatures, thereby suppressing side reactions as well as coking of the catalyst.

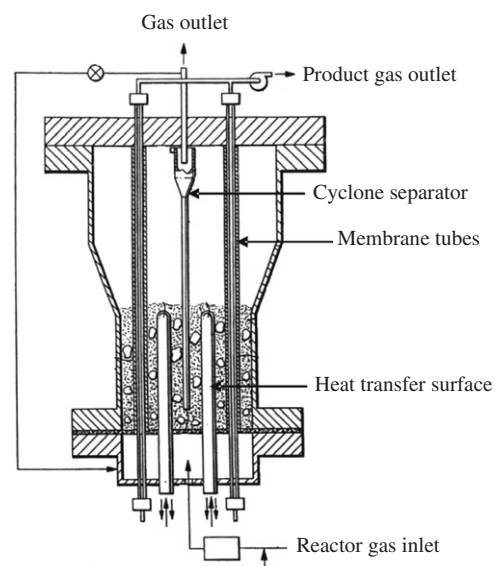


Fig. 3. Schematic representation of the fluidized bed membrane reactor for selective removal of one of the products; see the patent of Adris et al. 1994a,b,c.

The application of fluidized bed membrane reactors for different reactions of industrial importance has been investigated in the recent past. An area of much current interest is the production of hydrogen via methane steam reforming or autothermal reforming and fluidized beds are being used to solve the problems of thermal control encountered in fixed bed reactors (Adris et al., 1991, 1994a,b,c; Jarosch and de Lasa, 1999; Grace et al., 2001; Prasad and Elnashaie, 2002; Chen et al., 2003a,b,c; Patil et al., 2005). Adris et al. (1991, 1994a,b,c) demonstrated that for steam reforming of natural gas the thermodynamic equilibrium restrictions can be overcome by in situ separation and removal of hydrogen via perm-selective thin-walled palladium-based membranes leading to increased synthesis gas yields in comparison to the industrial fixed bed steam reformer. Subsequently, Grace and co-workers (Roy et al., 1999; Grace et al., 2001; Abba et al., 2003) and Elnashaie and co-workers (Chen et al., 2003a,b,c; Prasad and Elnashaie, 2002) added oxygen into these steam reforming reactors for in situ generation of heat by partial oxidation of methane to supply the energy for the endothermic reforming reaction. Prasad and Elnashaie (2002) used CO<sub>2</sub> sequestration using CO<sub>2</sub>–lime reaction to assist/replace the hydrogen perm-selective membranes. The use of hydrogen separation membranes along with lime resulted in the complete conversion of methane with a high yield of hydrogen. Recently, Rakib and Alhumaizi (2005) discussed the advantages of oxygen addition for hydrogen production via the steam reforming of methane. Abashar (2004) used modelling tools to simulate the coupling of steam and dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane in a catalytic fluidized bed membrane reactor. It was shown that the combined effect of the membrane and reaction coupling provides exciting opportunities to overcome the equilibrium and achieve complete conversion of methane even at low temperatures.

Elnashaie and co-workers (Chen et al., 2003a,b,c, 2004; Chen and Elnashaie, 2004a,b, 2005a,b,c) have been engaged in the



development of a steam reformer of higher hydrocarbons, using heptane as a model component, in a novel circulating dual membrane fluidized bed reformer. Palladium membranes were used to remove hydrogen and perovskite membranes were used to supply oxygen along the length of the reformer for oxidative reforming of the hydrocarbons, providing the necessary heat for the highly endothermic steam reforming reaction. The combination of these two membranes along with the characteristics of fast fluidization (negligible carbon deposition on the catalyst) made this process not only an efficient hydrogen producer, but also an energy efficient process.

Using simulations Abdalla and Elnashaie (1995) showed for the catalytic dehydrogenation of ethyl benzene to styrene that with a fluidized bed membrane reactor a higher product selectivity could be realized compared to a fixed bed reactor. With a suitable membrane tube arrangement smaller bubbles could be created, decreasing reactant bypass and with a number of fluidized beds in series the back mixing could be decreased so that the ethyl benzene conversion (max. 96.5%) and styrene yield (max 92.4%) could be even further increased. Subsequently, Elnashaie et al. (2001) developed a procedure linking kinetic modelling of catalytic reactions to reactor modelling for different reactor configurations. They used this procedure to systematically compare the performance of fixed and fluidized bed reactors with and without membranes.

Methane partial oxidation was extensively studied by the group of Mleczko and co workers and compared with packed bed reactors (Mleczko et al., 1996; Ostrowski et al., 1998a,b; Ostrowski and Mleczko, 1999). A higher selectivity of separation was found for the fluidized bed membrane reactors compared to a fixed bed membrane reactor. This was also attributed to the mass-transfer limitations between the bubble and emulsion phases that acted as a pre-filtering membrane. However, the improvement of the selectivity of separation due to the inter-phase gas exchange decreased with increasing pressure (Ostrowski et al., 1998a,b). Moreover, gas withdrawal through the membranes decreased the superficial gas velocities in the top section of the bed, resulting in smaller gas bubbles, which increased the inter-phase gas exchange favouring high conversions (Mleczko et al., 1996). Furthermore, Gobina (2000) studied the production of oxo-alcohol synthesis gas by partial oxidation of methane in a fluidized bed membrane reactor. The achieved methane conversion was significantly higher (about 6.5%) when a membrane was used. Different membranes with different membrane thickness and perm-selectivity were investigated and were found to greatly influence the syngas composition. However, the  $H_2/CO$  ratio could be adjusted close to 1 using membranes, which is more suitable for oxo-alcohol synthesis and for the production of dimethyl-ethyl-ether.

### 3.1.1. Coking and regeneration

Pd alloy membranes are also extremely sensitive to poisoning. CO,  $H_2S$ ,  $SO_2$  and several other compounds dramatically affect their permeability, catalytic activity and stability. A critical stage governing both permeation and reaction process is hydrogen chemisorption. According to Al-Shammary et al. (1991), this chemisorption takes place at certain active points

on the membrane surface. These points are especially prone to contamination, since the relative activation energy of the rest of the surface is considerably higher. Because of this, minute quantities of impurities can drastically modify the above properties. This hampers the application of such membranes to the treatment of several gaseous streams in the petrochemical industry, in which either gas-borne reactive species (i.e., sulphur, arsenic, chlorine, mercury, zinc, etc.) or unsaturated hydrocarbons (i.e., acetylene, ethylene, propylene and butylene) may act as contaminating agents.

Both metal and porous ceramic membranes can be frequently affected by coke deposition when dehydrogenations of hydrocarbons are carried out. Coke formation is generally favoured at high temperatures as a consequence of a number of endothermic side reactions. Sometimes the acidic nature of some of the membrane constituents (e.g.,  $\gamma-Al_2O_3$ ) catalyses these reactions. Hydrogen depletion in the reaction zone, due to the permeation of this gas through the membrane, could enhance coke formation during dehydrogenation reactions. In particular, during propane dehydrogenation runs, Van Sint Annaland (2001) observed a very pronounced effect of the hydrogen concentration on coking rates.

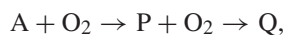
The possibilities to limit coking in the fluidized bed membrane reactor are:

- (1) Dosing of an additional component to the reactant mixture to remove the deposited carbonaceous material, e.g. oxygen addition in case of methane steam reforming or the dehydrogenation of ethane, propane and butane.
- (2) Continuous regeneration of the catalyst, such as in the circulating fluidized bed reactors. Elnashaie and co-workers have extensively studied this novel circulating fluidized bed membrane reactor. Chen et al. (2004) studied the catalyst deactivation and the influence of the steam to carbon ratio on the reformer performance for this novel reactor for steam reforming of higher hydrocarbons using mathematical models.
- (3) Preparing a new class of catalysts less sensitive towards coking. Use of oxygen or steam has been frequently proposed to reduce coking. However, oxygen may directly react with the compounds to be dehydrogenated, thus promoting the formation of new, undesired chemical species. Steam has demonstrated to reduce the membrane lifetime. Therefore, to limit coke formation, catalysts need to be developed that are intrinsically less prone to coking. For example, Matsuda et al. (1993) noticed for the isobutane dehydrogenation in a Pd membrane reactor enclosing a fixed bed of Pt- $Al_2O_3$  catalyst pellets, that the addition of tin to the catalyst could almost suppress coke formation, despite a slight decrease in catalytic activity.

### 3.2. Consecutive reactions (selectivity improvement)

The idea of a distributed or controlled addition of a reactant is applied to systems with consecutive reactions, where the intermediate product is of primary interest. A typical example

is the partial oxidation of hydrocarbons. The general reactions have the form:



where P is the desired product, Q is the undesired side-product and A and oxygen are the reactants. If the kinetics are interpreted in terms of a power-law form, and the oxygen is distributively fed, then selectivity towards P will increase if the reaction order in oxygen of the desired reaction is lower than the reaction order in oxygen of the undesired reaction as shown below:

$$R_A \propto C_{O_2}^n \quad \text{and} \quad R_P \propto C_{O_2}^m \quad \text{where } m > n.$$

The distributor mode is usually well adapted to limit consecutive and parallel deep oxidation reactions for the partial oxidation, oxidative dehydrogenation of hydrocarbons and the oxidative coupling of methane. For these reactions, the local oxygen concentration at the catalytic site greatly influences the hydrocarbon conversion and product selectivity. Indeed strong oxidizing conditions promote the total combustion which is usually responsible for hot spots in packed bed reactors. Using membrane supported concepts, oxygen can be dosed in a controlled manner, so that the hydrocarbon–oxygen ratio is tuned along the catalyst bed. Provided that the kinetics of the oxidation reactions are known, an optimal oxygen partial pressure profile can be controlled along the reactor. In addition, the oxygen–hydrocarbon feed separation helps to overcome flammability and explosion limits. The  $O_2$  perm-selectivity of the membrane is also an important economic factor because air can be used instead of pure  $O_2$ . The extremely high perm-selectivity of dense ionic conducting ceramics, coupled with their ability to generate highly reactive/selective oxygen species, explains their impressive development for these applications over the last 15 years. However, due to the very poor conductivity/permeability of dense membranes below  $800^\circ\text{C}$ , further improvements are still needed for applications in the range  $400\text{--}700^\circ\text{C}$  (see Julbe et al., 2005 and references therein). For reactions in this temperature range, typically non-permselective porous membranes have been used (Deshmukh et al., 2005a,b,c; Ahchieva et al., 2005). Fig. 4 shows a typical representation of a fluidized bed membrane reactor for distributive addition of oxygen via microporous hollow fibre ceramic membranes (Deshmukh et al., 2005a,b,c).

Only a limited number of applications of the MAFBR for distributive feeding of one of the reactants have been investigated and most of these applications involve the controlled dosing of air via porous membranes. Alonso et al. (2001, 2005) studied the butane partial oxidation in an externally fluidized bed membrane reactor (see Figs. 5 and 6). This novel reactor concept combined the advantages of fixed bed and fluid bed reactors. The vanadium phosphorous oxide catalyst was loaded inside a porous membrane tube into which the hydrocarbon was fed. An oxygen rich gas fluidized a powder on the shell side. Oxygen crossed the membrane wall and reacted with the butane inside the membrane tube. Butane partial oxidation to maleic anhydride was adopted as a model reaction and the

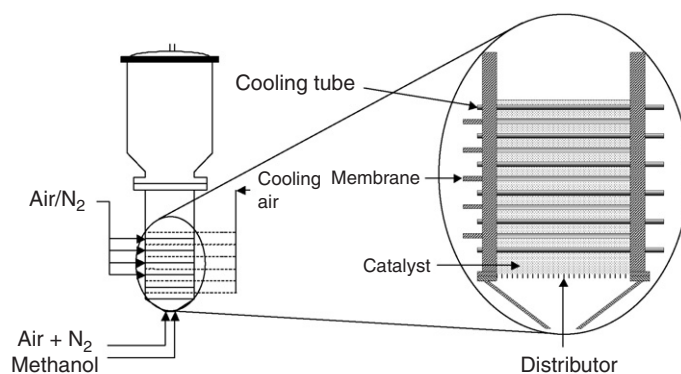


Fig. 4. Schematic representation of MAFBR for partial oxidation of methanol. Reprinted from Ind. & Eng. Chem. Res., 44 (16), Deshmukh et al., 5955–5965, Copyright (2005), with permission from American Chemical Society.

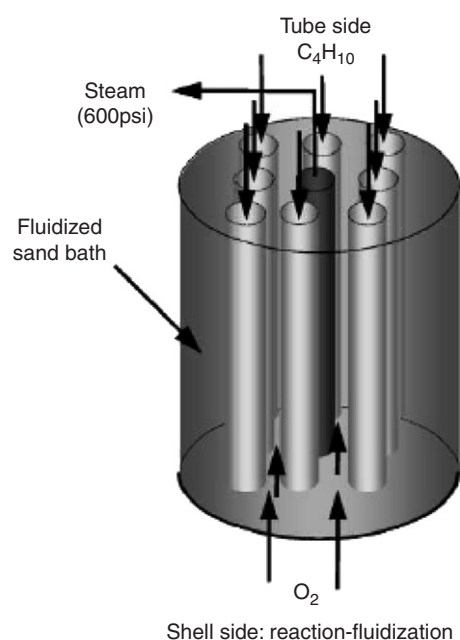


Fig. 5. Schematic diagram for an externally fluidized bed membrane reactor (EFBMR). Reprinted from Catalysis Today, Vol. 67, Alonso et al., 151–157, Copyright (2001), with permission from Elsevier.

kinetic parameters were derived based on a full scale commercial pilot plant. A detailed reaction engineering model of the EFBMR showed that hot spots were minimized and the reactor was inherently safer because the flammability potential was lower. Maleic anhydride yields were potentially 50% higher in an EFBMR compared to a conventional fixed bed reactor and the reactant concentration operating range was much wider. Ramos et al., 2001 proposed a similar concept for the partial oxidation of propane to propene. Air fluidized the shell side where catalyst filled membrane tubes and cooling coils were immersed. Oxygen transport through the membrane wall was controlled by the pressure drop. Model simulations, based on the kinetics of the oxidative dehydrogenation of propane to propene showed an improved performance compared to conventional fixed bed technology. The controlled oxygen addition along the axis improved the propene selec-

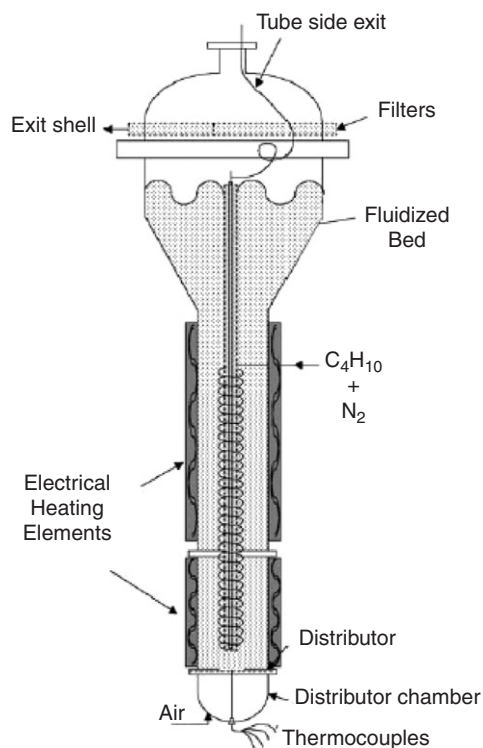


Fig. 6. Design of membrane reactor by Alonso et al. 2005. Reprinted from *Catalysis Today*, Vol. 104, Alonso et al., 177–184, Copyright (2005), with permission from Elsevier.

tivity and broadened the operating range with respect to the hydrocarbon and oxygen feed rates.

Recently, Deshmukh et al. (2005a,b,c) constructed a small laboratory-scale MAFBR for the partial oxidation of methanol to formaldehyde (see Fig. 4). Methanol conversion and product selectivities were measured at various overall fluidization velocities, reactor temperatures, methanol and oxygen overall feed concentrations, ratios of gas fed via horizontally positioned ceramic hollow fibre membranes relative to gas fed via the bottom distributor, and aspect ratios of the fluidized bed. High methanol conversions and high selectivities to formaldehyde were achieved with safe reactor operation (isothermal reactor conditions) at very high methanol inlet concentrations, much higher than that currently employed in industrial processes. It was experimentally demonstrated that with distributive feeding of oxygen in an MAFBR the overall formaldehyde yield and throughput could be increased without a pronounced and undesirable conversion of formaldehyde to carbon monoxide. Furthermore, a one-dimensional two-phase phenomenological reactor model has been developed with which the experimentally observed conversion and selectivity as a function of the operating conditions could be well described. More recently, Ahchieva et al. (2005) studied the performance of a pilot plant scale fluidized bed membrane reactor (FLMBR) for the oxidative dehydrogenation of ethane in comparison to a fluidized bed reactor, packed bed reactor and packed bed membrane reactor. Porous sintered metal tubes were vertically placed inside the fluidized bed for oxygen distribution. For identical overall feed

rates, the distributed oxygen feeding in the FLMBR improved the selectivity to ethylene significantly. The beneficial effect of oxidant dosing via the membranes was most pronounced at high temperatures and long contact times. Under moderate oxygen concentrations FLMBR outperformed the PBMR. All of the aforementioned membranes applied in the fluidized bed were porous membranes used for the controlled dosing of oxygen. However, Kuipers and co-workers (Zhang et al., 2005a,b) and Elnashaie and co-workers (Chen et al., 2003a,b,c, 2004a,b, and 2005a,b,c) have also applied dense oxygen membranes for the partial oxidation of methane and autothermal reforming of methane.

### 3.2.1. Safety aspects

Highly exothermic heterogeneously catalyzed gas phase partial oxidation reactions are an industrially important class of chemical transformations and require carefully designed reactors because of the large amount of reaction heat liberated and the high selectivity requirement for the intermediate product of interest. Therefore new reactor concepts like membrane reactors have been developed which offer improved reactor safety and higher product throughput via the concept of multifunctionality. However, packed bed membrane reactors (PBMRs) possess certain disadvantages. Kuerten et al. (2004) have carried out a detailed modelling study for oxygen addition in packed bed membrane reactors for partial oxidation systems and its effect on the product selectivity. They concluded that the investigation of mass transfer effects in PBMRs is very important, since due to mass transfer limitations a large part of the catalyst in a PBMR might not be used efficiently. The reduced effectiveness of the catalyst packing influences the distribution of the activity over the length of the packed bed, and thus the distribution of the released reaction heat which might ultimately affect the product selectivity and even reactor safety.

These disadvantages can be largely overcome by integrating the membranes inside a fluidized bed, with which an inherently safe and isothermal reactor operation can be achieved, especially for highly exothermic oxidation reactions, where the explosion region of the reactants or products imposes restrictions on the feed concentration of the reactants. Reactor operation can be rendered inherently safe via the distributive addition of oxygen, enabling local oxygen concentrations in the fluidized bed below the minimum oxygen concentration limit [MOC] and achieving operation outside the flammability limits of the hydrocarbons, while achieving high conversion of the hydrocarbon. It must be understood that MOC stands for the concentration of oxygen in the oxygen–hydrocarbon mixture below which no explosion can take place, regardless of the concentration of the hydrocarbons.

No specific and separate studies have been carried out to directly quantify the aforementioned advantages with respect to the safety aspects of fluidized bed membrane reactors as was done by Coronas et al. (1995) and Al-Sherehy et al. (1998) for packed bed membrane reactors. However, Deshmukh et al. (2005a,b,c) clearly demonstrated for the methanol partial



oxidation to formaldehyde that operation at methanol inlet concentrations of 20% (twice that of industrial practice and with an overall inlet composition well inside the flammability limits) was possible, while still achieving virtually isothermal reactor operation.

### 3.2.2. Catalyst development

The examples presented in the previous section clearly demonstrate the potentials of the MAFBR for partial oxidation reactions, especially to improve the selectivity, reactor throughput and safety. However, to achieve selectivity improvements by distributive dosing of air/oxygen the kinetics of the main and consecutive reactions must be such that the apparent reaction order in oxygen for the consecutive reaction is higher than for the main reaction which is often the case. Most of the consecutive reactions are active at very high temperatures and the development of newer highly active low temperature catalyst will further assist in improving the selectivity of the desired product, apart from the advantages gained by distributive feeding of oxygen. One good example is methane activation. Partial oxidation of methane and oxidative coupling of methane are carried out at very high temperatures (above 700 °C), and at these temperatures deep oxidation reactions are very likely to take place. Seeing the large reserves of the natural gas in the world and looking at the global trend towards the hydrogen economy, catalyst development for low temperature activation of methane would be of enormous benefit to the world economy. Baerns and Buyevskaya (2000) have presented an excellent review on catalytic oxidation of alkanes to olefins and oxygenates, where the development of new catalytic materials and engineering solutions have been discussed.

### 3.3. Miscellaneous applications of MAFB

Next to applications in heterogeneously catalyzed gas phase reactions, the use of MAFBR have been investigated for other type of applications, especially in the field of bio-reactors. Membrane bioreactor (MBR) technology is advancing rapidly around the world, both in the direction of academic research and commercial applications. Despite the increasing number of studies and full scale applications of the MBR system, direction and trends in academic research and commercial development need to be analysed. Very recently Yang et al. (2006) have critically characterized and reviewed the academic research in the area of MBRs, however no examples of applications of the fluidized bed membrane reactors have been presented. This section aims at reviewing academic research in the area of applications of membrane assisted fluidized beds as bio-reactors.

Use of a fluidized bed to promote turbulence in tubular membrane systems dates back to 1977 (Van der Waal et al., 1977). The authors used a fluidized bed to suppress the concentration of polarization in tubular membrane modules for hyperfiltration and ultrafiltration processes. This study showed that proper size of the particles is essential to avoid membrane damage by the fluidizing particles. Hoerner and Irmer (1989) used fluidized bed membrane technology using hydro-

gen as an electron-donor for the autotrophic biological denitrification. They demonstrated that membrane fluidized bed technology combines the advantages of the fluidized bed in excluding any clogging and achieving an optimal bubble free gas intake through the membranes. Because of the even gas distribution in the entire fluidized bed, the volumetric H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> concentration and pH were constant and the micro-organisms enjoyed optimal conditions in the entire reactor, thereby achieving very high specific nitrate reaction rates. Jandel (1991) developed a new aeration system for fluidized bed bioreactors. Silicone membranes integrated in the fluidized bed allowed a bubble free aeration of immobilized cell systems. Oxygen was transferred by diffusion into the culture medium and delivered directly to the cells which eliminated the restriction on cell growth and productivity, as usually encountered because of insufficient oxygen supply. Hambach et al. (1992) realized a fluidized bed cell culture reactor with an integrated membrane system for bubble free oxygen supply. The effects of the system on the cellular metabolism were evaluated and possible effects resulting from the new aeration concept on fluidization properties and appropriate oxygen supply were investigated. Subsequently, Hambach (1994) used MAFBRs in cell culture technology. The mammalian cell culture was studied in a membrane fluidized bed with the focus on oxygen transport and suitability of membrane aeration in a fluidized bed. Optimization of the reactor performance was carried out. Born et al. (1997) studied the oxygen transfer via the membranes into immobilized animal cells in a membrane aerated fluidized bed, since for high cell density animal cell cultures, oxygen is often the limiting substrate. In the fluidized bed reactor the oxygen for the cells immobilized on SIRAN carriers was introduced by silicone membranes located inside the fluidized bed. The oxygen mass transfer to the immobilized cell culture has been measured to provide a guideline for the reactor design. Horner (1999) presented the technological concept for nitrate removal for the Wurzen waterworks (Germany) and showed the operating results. The waterworks used the Berko-MFT-process, an autotrophic biological denitrification applying the membrane fluidized bed technology (MFT). Detailed flowcharts of the plant were given and cost aspects were also discussed. Chaalal and Islam (2001) proposed a MAFBR as a part of a process to remove strontium cations from aqueous solutions such as those generated by nuclear reactors. The proposed scheme uses *Chlorella vulgaris* in a packed column, followed by fluidized bed membrane reactor with bentonite powder in suspension. The membrane was primarily used to keep the bentonite powder inside the reactor. However, the same system could be used to remove an additional amount of contaminant from the aqueous stream. Byong-Hee et al. (2003) used porous carriers in a fluidized bed for microbial immobilization in order to simultaneously remove organic carbon and nitrogen in wastewater. In particular, multifunctional microbial reactions in the carrier, such as simultaneous nitrification/denitrification, play an important role in the nitrogen removal. To enhance these reactions the substrates should be supplied into the carrier with appropriate rates, because the denitrification reaction rate is often limited by the supply of organic substances due to the



overgrowth of heterotrophs in the region near the carrier surface. A porous carrier–membrane hybrid process was found to have improved nitrogen removal efficiency due to stimulated denitrification as well as nitrification. Li et al. (2004) integrated ultrafiltration (UF) inside a fluidized bed pellet reactor for hardness removal. The results showed that an UF membrane alone was not effective for removing hardness due to the slow reaction kinetics of the calcium carbonate precipitation in the absence of fluidized pellets. The removal efficiency of the integrated process was 60% as compared to 16% of UF alone. Hardness removal efficiency improved with increasing pH and pellet surface area and no significant membrane fouling was observed.

#### 4. Gas mixing in MAFBR

Fluidized beds employing fine powders are finding increased application in the chemical and petrochemical industry because of their excellent mass and heat transfer characteristics. However, in fluidized bed chemical reactors axial gas back mixing can strongly decrease the conversion and selectivity. Moreover a large part of the gas flows in the form of bubbles through the fluidized bed, which might cause reactant bypass due to bubble-to-emulsion mass transfer limitations. By the insertion of membranes in fluidized beds large improvements in conversion and selectivity can be achieved, firstly by optimizing axial concentration profiles via distributive feeding of one of the reactants or via selective withdrawal of one of the products, and secondly, by decreasing the effective axial dispersion via compartmentalization of the fluidized bed. Moreover, insertion of membrane bundles in a suitable configuration impedes bubble growth and development of macroscopic circulation patterns in the fluidized bed, thereby reducing reactant by-pass via rapidly rising large bubbles.

To assess the influence of the presence of the membrane and the permeation of gas through the membranes inside the MAFBR, the extent of gas back mixing was studied experimentally by Deshmukh (2004). Using steady state tracer gas injection experiments and ultrasound technique to measure the residence time distribution (RTD), the extent of gas back mixing was measured for fluidized beds with and without internals (membranes) in different membrane bundle configurations, viz. horizontally and vertically positioned membranes, with and without addition of gas via the membranes over a wide fluidization velocity range (Deshmukh, 2004; Deshmukh et al., 2005a,b,c).

The experimental results have clearly shown that for a fluidized bed with vertical and horizontal internals the axial gas back mixing is strongly reduced compared to a bed without internals, simply due to the presence of the internals, which obstruct the lateral movement of the bubbles by preventing bubble growth. Thus, the formation of macroscopic circulation patterns, as observed for the bed without internals is impeded (see Fig. 7a).

The addition of gas via the membranes in the bed with horizontal membranes reduced the gas back mixing enormously, even much more than due to the presence of internals. The

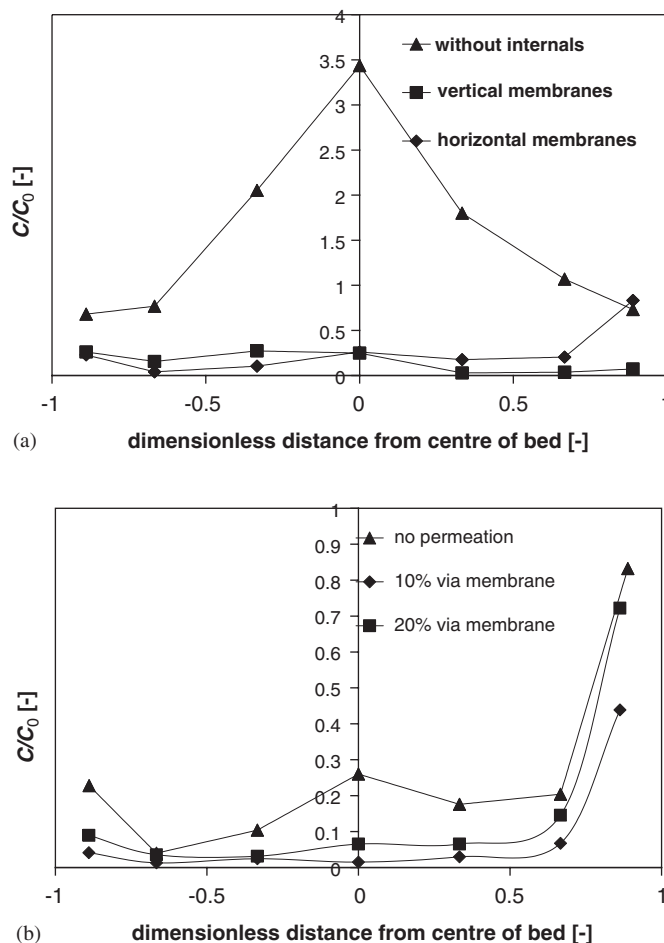


Fig. 7. Effect of (a) membrane bundle configuration and (b) gas addition via the membranes on the experimentally measured lateral relative tracer gas concentration profile ( $C_0$  represents the completely mixed freeboard concentration) at a probe located 0.04 m from the distributor with the tracer gas injection point located at the centre of the bed and 0.16 m above the distributor for a superficial gas velocity of  $8u_{mf}$  (from Deshmukh, 2004).

membrane permeation effectively annihilates the macro-scale circulation in the fluidized bed (see Fig. 7b).

Furthermore, experiments with tracer gas injected via the membranes highlighted the importance of mass transfer limitations between the bubble phase and emulsion phase. The higher the permeation through the membranes, the smaller the average bubble size and bubble fraction, hence mass transfer limitations are reduced.

#### 5. Thermal effects in MAFBR

Fluidized beds are known for their excellent heat transfer characteristics. Isothermal reactor operation can be obtained in very large reactors as high as 10 m (Miracca and Capone, 2001). Deshmukh et al. (2005a,b,c) have demonstrated that their lab scale membrane assisted fluidized bed reactor for oxidative dehydrogenation of methanol operated virtually isothermally even for very high methanol feed concentrations (20%), while simultaneously avoiding the formation of explosive mixtures.

Furthermore, Adris et al. (1994c) addressed the issue of thermal uniformity in a fluidized bed for the highly endothermic methane steam reforming reaction system. They observed that at a gas velocity of about 5 times the minimum fluidization velocity the catalyst bed temperature became fairly uniform. Hence catalysts and membranes immersed in a fluidized bed operated above this velocity will experience virtually isothermal conditions, which results in uniform reaction rates and higher product selectivity. Packed bed membrane reactors are devoid of this feature because of axial and radial temperature as well as concentration gradients (Kuerten et al., 2004; Tiemersma et al., 2005, 2006).

### 5.1. Tube-to-bed heat transfer

Deshmukh et al. (2005a,b,c) experimentally investigated the effect of the presence of and the gas permeation through horizontally submerged ceramic membrane tubes in a fluidized bed on the time averaged local tube-to-bed heat transfer coefficient. They observed that the presence of membranes and heat transfer tubes decreases the heat transfer coefficient due to the reduced mobility of the emulsion phase caused by the internals obstructing the macro-scale movement of the emulsion phase, and by the enhanced bubble breakage decreasing the bubble rise velocity. Nevertheless, the measured values for the heat transfer coefficient remain reasonably high.

At high gas permeation rates through the membranes the decrease in the heat transfer coefficient at the top of the tube bundle was even stronger at high superficial gas velocities, caused by the increased bubble hold-up and/or dilution of the emulsion phase, which increases the gas film thickness over the heat transfer surface increasing the resistance to tube-to-bed heat transfer. However, lower in the tube bundle, i.e. lower in the bed, the decrease in the heat transfer coefficient was less pronounced, since these tubes experienced only part of the total gas fed via membranes. Hence, in a membrane assisted fluidized bed the product selectivity and/or operational safety can be enhanced, but care must be taken to include the effect of gas addition through the membranes on the required heat transfer surface area. Fig. 8 shows the contour plots of tube-to-bed heat transfer measured by Deshmukh (2004) at various fractions of the gas permeated via the membrane for a fluidization velocity of  $6u_{mf}$ .

### 5.2. Heat integration and autothermal operation

Apart from the integration of reaction and product separation or distributive feeding via membranes, heat integration inside the fluidized bed membrane reactor to reduce the energy consumption of the process is also of considerable interest. An initial study was undertaken by Roy et al. (1999) and demonstrated that oxygen could be introduced directly to a fluidized bed reformer to provide all of the required energy for the endothermic reforming reactions via partial oxidation and achieve overall autothermal operation. The methane conversion increased with increasing reactor temperature, oxygen

input flow rate and steam–methane ratio and decreased with increasing reactor pressure as expected. The measured methane conversion and hydrogen yield were compared to those expected at equilibrium. Full conversion of oxygen was observed for all conditions. The hydrogen yield increased with increasing temperature and steam–methane ratio. The hydrogen yield decreased minimally with increasing reactor pressure and oxygen flow rate. Subsequently, Grace et al. (2001) extended the study on the addition of oxygen for autothermal methane–steam reforming in a fluidized bed membrane reactor. They adapted an equilibrium model devised for gasification to predict the influence of various process parameters in the fluidized bed membrane reactor and showed that it should be possible to operate autothermally and free of coke formation over a considerable range of temperature, pressure and steam-to-methane ratio. In another study, Abba et al. (2002) adapted a generalized fluidized bed reactor model developed to describe a fluidized bed membrane reactor process for autothermal steam reforming of methane in a large scale unit (16 m high and 2 m wide) described by Adris and Grace (1997). This approach allowed flow regimes beyond the bubbling regime to be modelled and facilitated the treatment of the impacts of changes in volumetric flow rate due to variations in molar flow rate, temperature, and hydrostatic pressure. Improvement in the reactor performance was shown after consideration of these changes. The simulation results showed that an ultra thin membrane coating could result in reversal of the hydrogen diffusion with height, especially at elevated temperatures. The influences on the reactor performance of several other parameters such as the superficial gas velocity and steam-to-carbon ratio were also examined. It was concluded that with appropriate combinations of key operating parameters such as the methane-to-oxygen ratio, feed temperature and reactor temperature, the reactor can be operated autothermally. Recently, Rakib and Alhumaizi (2005) mathematically investigated a bubbling fluidized bed membrane reactor for autothermal steam reforming of methane with permselective Pd membranes. The oxygen fed into the reaction system could decrease the endothermicity of the overall reaction by combustion of methane, thereby reducing the need of external firing. Operation at low feed steam–carbon ratios was also possible with the steam required for the reforming reaction being provided as a product from the combustion reactions, although problems related to coking also need to be addressed at very low steam–carbon ratios. They concluded that in situ-generation of heat by the combustion reactions was a more effective means to get a better reactor performance, and a higher feed temperature could be used to supplement this performance. However, higher oxygen–methane ratios also tend to consume more of the methane itself, thus an optimum ratio exists for optimal production of pure hydrogen.

#### 5.2.1. Multifunctionality by multiple membranes

The requirement of a high temperature for the partial oxidation of methane was effectively utilized by some researchers by applying oxygen selective dense membranes in the fluidized bed membrane reactors in order to supply the oxygen for

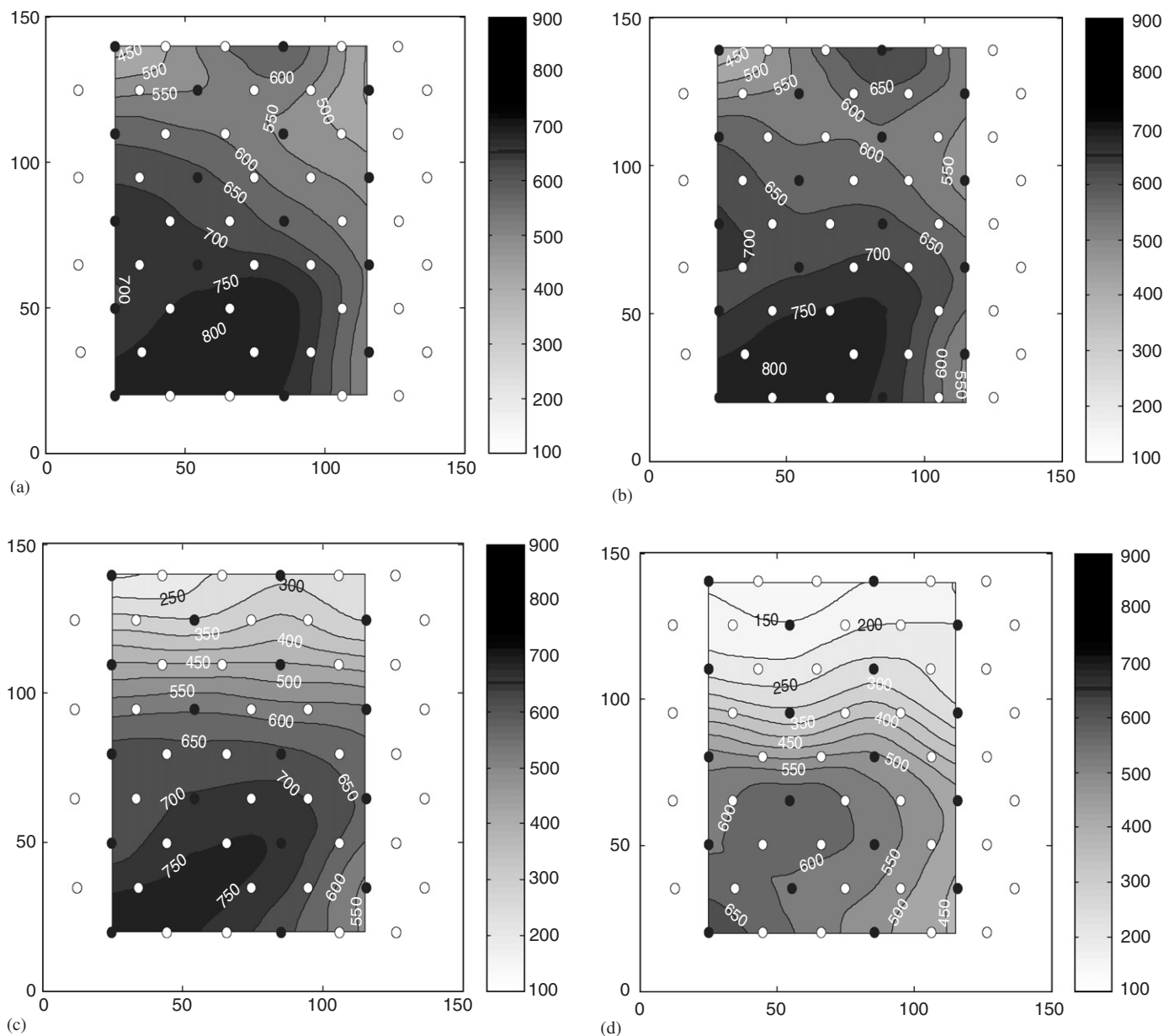


Fig. 8. Heat transfer coefficients (in  $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ) of the bed at various positions in the bed at  $6u_{mf}$  (a) 10% permeation; (b) no permeation; (c) 20% permeation; (d) 40% permeation. ●: Heating tube, ○: Membrane tube (Deshmukh, 2004; Deshmukh et al., 2005a,b,c).

overall autothermal steam reforming of methane, where hydrogen perm-selective palladium membranes are used to shift the reforming reaction equilibrium to completion. Two main groups are actively involved in this novel reactor technology: Kuipers group and Elnashaie group. The achievements of both groups based on these novel bi-membrane concepts are summarized below.

Chen et al. (2003) investigated the coupling of steam reforming and oxidative reforming of methane for efficient production of hydrogen over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a novel circulating fast fluidized bed membrane reformer (CFFBMR) using a rigorous mathematical model (see Fig. 9). Palladium membranes were used for hydrogen removal and oxygen was introduced into the adiabatic CFFBMR for oxidative reforming

by oxygen fed via dense perovskite oxygen membranes. The simulations showed that high productivity of hydrogen could be obtained in the CFFBMR. The combination of these two different processes not only enhanced the hydrogen productivity but also saved the energy due to the exothermicity of the oxidative reforming. Based on the preliminary investigations, four parameters, namely the number of hydrogen membranes, number of oxygen membranes, direct oxygen feed rate and steam-to-carbon feed ratio, were carefully chosen as main variables for process optimization. The optimization study showed that the hydrogen productivity (moles of hydrogen produced per hour per m<sup>3</sup> of reactor) in the novel CFFBMR was about 8.2 times higher than that in typical industrial fixed-bed steam reformers.

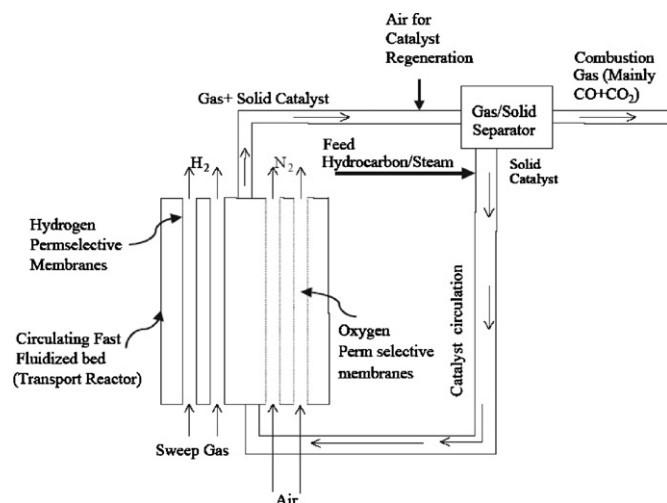


Fig. 9. Process diagram of the novel suggested CFFBMR. Reprinted from Chem. Eng. Sci., Vol. 58, Chen et al., 4335–4349, Copyright (2003), with permission from Elsevier.

Patil et al. (2005) and Kuipers et al. (2004) developed a novel multifunctional reactor concept for the production of ultrapure  $H_2$  (< 10 ppm CO) from light hydrocarbons such as  $CH_4$ , for online use in downstream polymer electrolyte membrane fuel cells for small-scale applications (typically < 200 kW) (see Fig. 10). A high degree of process intensification was achieved by integrating perm-selective Pd metallic membranes for  $H_2$  removal (500–600 °C operating temperature) inside a fluidized bed reactor along with selective  $O_2$  addition through dense perovskite membranes (900–1000 °C operating temperature). The MAFBR consisted of a partial oxidation bottom section and a steam reforming/water gas shift top section. Incorporation of both types of membranes within a single reactor had the clear advantage of producing ultra pure  $H_2$  and pure  $CO_2$ , circumventing expensive  $CO_2$  sequestration. Using thermodynamic equilibrium calculations and more detailed fluidized bed membrane reactor model simulations, it was demonstrated that autothermal operation with high  $CH_4$  conversions and  $H_2$  yields could be achieved with a relatively small catalyst inventory. Moreover, by tuning the feed ratios to the bottom and top sections, the temperatures in both sections could be effectively controlled for optimal membrane performance.

## 6. Reactor modelling

The most common phenomenological description of the prevailing flow phenomena in fluidized bed reactors is based on the two-phase model of Kunii and Levenspiel (1991) and the bubble assemblage model, originally proposed by Kato and Wen (1969). The Kunii and Levenspiel model assumes that the emulsion phase is well mixed phase and the bubble phase flows in a plug flow through the emulsion phase. Mass exchange between the bubble phase and emulsion phase is accounted for by assuming a constant average bubble diameter. In the Kato and Wen model, the fluidized bed is divided in the axial direction into a number of continuously ideally stirred tank reac-

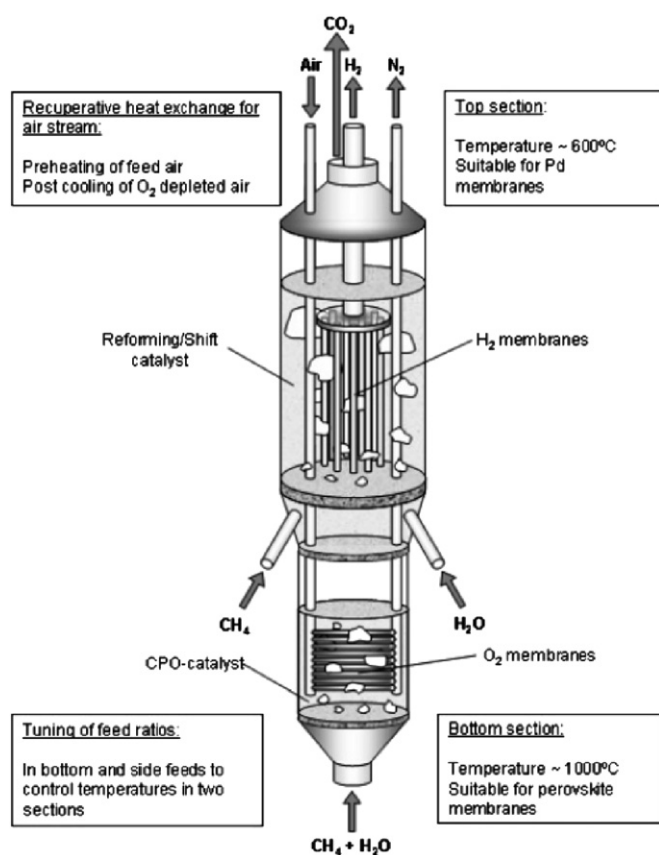


Fig. 10. Schematic of the novel fluidized bed bimembrane reactor. Reprinted from Ind. & Eng. Chem. Res., Vol. 12, Patil et al., Copyright (2005), with permission from American Chemical Society.

tors (CISTRs) for the bubble phase as well as for the emulsion phase, where the size of the CISTRs was related to the local bubble size. Both these approaches have been used to model MAFBRs. Adris and Grace (1997) proposed a model for the methane–steam reforming, which treated the fluidized bed as a two phase bubbling bed extended with gas extraction via the membranes (see Fig. 11). The model was shown to give excellent agreement with their experimental data. This model was later extended by Islam (1997), Roy (1998) and Rakib and Alhumaizi (2005) for autothermal steam reforming where oxygen was introduced to the fluidized bed with perm-selective membranes and to account for the significantly enhanced permeation of the hydrogen through the coated and more permeable membrane tubes. Subsequently, Grace et al. (2001) used the equilibrium approach to model the MAFBR for steam reforming of methane with oxygen addition. Their argument was that, when the catalyst is sufficiently active, the local concentration on the reactor side approaches close to that would be achieved at equilibrium and it is justifiable to consider chemical equilibrium as an excellent approximation for modelling the overall composition of the product stream for a given permeate flow rate. Abashar (2004) modelled a freely bubbling MAFBR for coupling of steam and dry reforming of methane. However, the derivation of the model was based on the two-phase bubbling bed reactor model of Grace (1984) the with



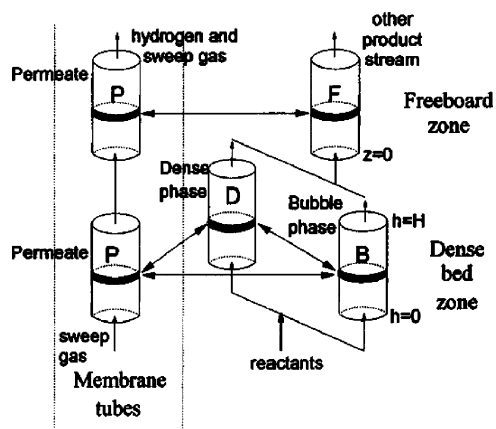


Fig. 11. Schematic representation of two-phase model by Adris et al. (1997). Reprinted from Chem. Eng. Sci., Vol. 52, Adris et al., 1609–1622, Copyright (1997), with permission from Elsevier.

inclusion of the membrane permeation terms. In another study, Abba et al. (2003) adapted a generalized fluidized bed reactor model developed by them (Abba et al., 2002) to fluidized bed membrane reactor process for steam reforming of methane with oxygen addition in a large scale unit (16 m high and 2 m wide) described by Adris and Grace (1997). This approach allowed flow regimes beyond bubbling to be modelled and facilitated the treatment of the impacts of changes in volumetric flow due to variations in molar flow, temperature, and hydrostatic pressure. A schematic representation of the generic model with the incorporated membrane tubes is shown in Fig. 12. The model involves mole balances in the low-density and high density phases applicable to all three fluidization regimes, with hydrodynamics and dispersion variables continuously averaged probabilistically as one traverses the flow regimes with increasing superficial gas velocity. The equations were formulated for the steady state two-phase/region model mole balances representing the bubbling bed model in the low-velocity region, axially dispersed plug flow model at intermediate velocities and core annulus model in the high-velocity region, incorporating the bulk transfer of gas between the phases and hydrogen diffusion through the membranes.

Elnashaie and co-workers (Prasad and Elnashaie, 2002, 2003, 2004; Chen et al., 2003a,b,c, 2004a,b; Elnashaie et al., 2005; Chen and Elnashaie, 2005a,b,c) developed a steady state one-dimensional plug flow reactor model for circulating fluidized bed reformer with co-current and counter current flow of sweep gas in the membranes. They assumed absence of slip between the gas and the solid (gas and solid at same velocity) because of large gas velocities (typically 3 m/s) and use of fine catalyst particles (186  $\mu\text{m}$ ). Furthermore, they assumed constant average radial flow conditions with constant axial solid volume fraction of 20%.

Mleczko et al. (1996) adopted the bubble assemblage model based on the original model of Kato and Wen (1969) (see Fig. 13). However, they assumed that the membrane tubes do not influence the bed hydrodynamics, which is not valid in many cases.

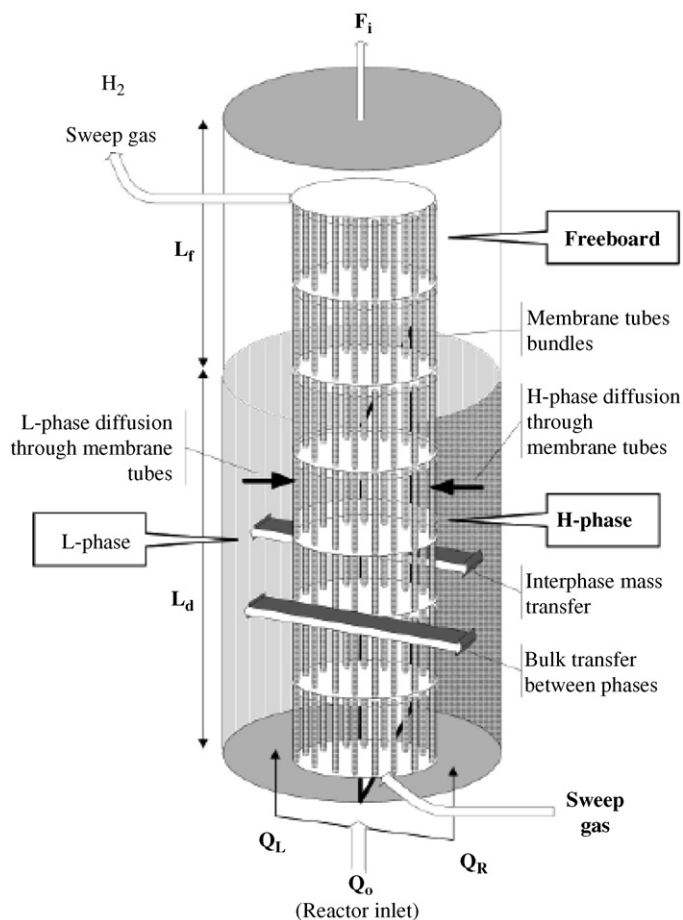


Fig. 12. Schematic of a generalized one-dimensional, two-phase/region fluidized bed model with freeboard and membrane tubes. Reprinted from Ind. & Eng. Chem. Res., Vol. 42, No. 12, Abba et al., 2736–2745, Copyright (2003), with permission from American Chemical Society.

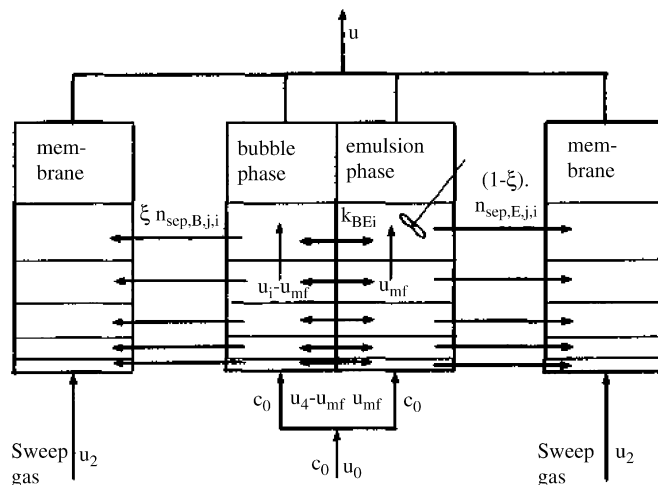


Fig. 13. Schematic representation of fluidized bed membrane reactor model by Mleczko et al. (1996). Reprinted from Chem. Eng. Sci., Vol. 51, Mleczko et al., 3187–3192, Copyright (1996), with permission from Elsevier.

Deshmukh et al. (2005a,b,c) have developed a phonological two-phase model based on the Kato and Wen (1969) for the methanol partial oxidation to formaldehyde in a MAFBR. In

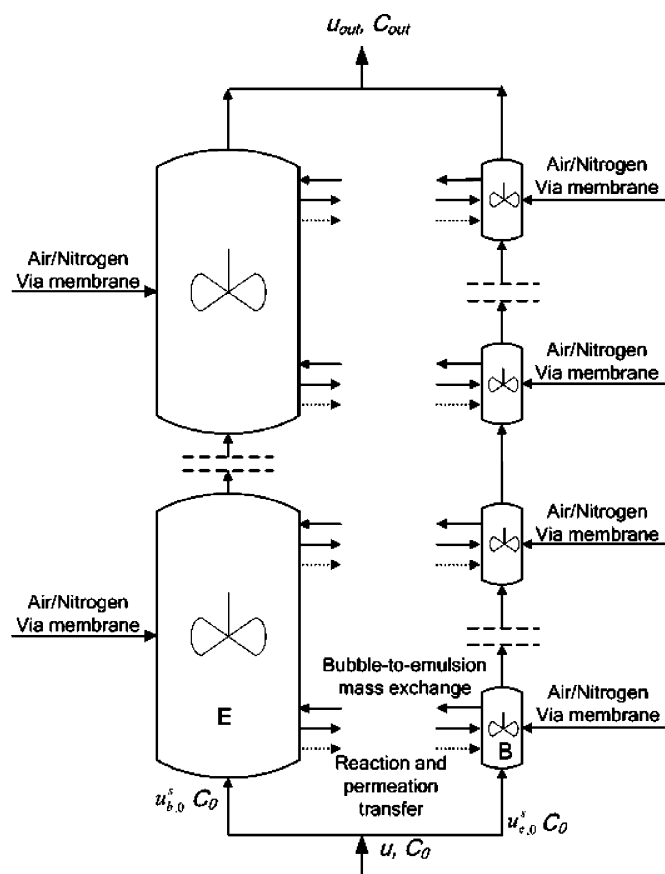


Fig. 14. Schematic representation of two-phase reactor model by Deshmukh et al. (2005); B = bubble phase, E = emulsion phase. Reprinted from Ind. & Eng. Chem. Res., Vol. 44, No. 16. Deshmukh et al., 5966–5976, Copyright (2005), with permission from American Chemical Society.

their model the fluidized bed is also divided into a number of CISTRs, however, the number of CISTRs, assumed to be of equal volume for each phase, is no longer directly related to the local bubble size, but to the extent of gas back-mixing in the MAFBR in each phase, which should be measured with independent tracer injection experiments (see Fig. 14).

These modelling studies have shown that with phenomenological two-phase models a good description of the MAFBR can be achieved, provided that good closures for the bed hydrodynamics and reaction kinetics are available. With more fundamental models validated with more detailed non-invasive experimental techniques, such as PIV (particle image velocimetry), a better fundamental understanding resulting in better constitutive equations can be obtained for the influence of the presence of the membranes and gas permeation through the membranes on the bed hydrodynamics, viz. bubble-to-emulsion phase mass transfer rate and extent of gas back-mixing.

## 7. Assessment of fluidized bed membrane reactors

Despite the growing number of research publications in the field of catalytic inorganic membrane reactors, very few or hardly any report on actual industrial commercialization of membrane reactors. The main reason behind this may be that in-

deed large benefits may be achieved by various catalytic membrane reactor concepts, but technological difficulties and unfavorable economics have so far prevented them from being successfully commercialized. Several research groups have attempted to summarize the problems (both practical and commercial) faced by catalytic membrane reactor technology and are very well presented in a recent review by Dixon (2003). This section summarizes the practical and commercial hurdles faced by fluidized bed membrane reactor technology identified by various research groups.

### 7.1. Practical and commercial hurdles

Adris and Grace (1997) examined a fluidized bed membrane reactor from scale-up and a practical point of view. They used mathematical modelling to explore potential configurations for commercial FBMR steam–methane reforming (SMR) as well as to quantify the effects of key design parameters such as membrane capacity for hydrogen removal, distribution of membrane surface area between the dense phase and the dilute phase, permeate side pressure and sweep gas flow rate. Key factors affecting the performance of a commercial FBMR were analysed and qualitatively compared with corresponding factors in packed bed membrane reactors. Issues which pose challenges to the commercial viability of this technology were identified, which included maintenance of bed mobility in case of gas withdrawal, providing sufficient membrane capacity, wear, and mechanical forces on vertical surfaces.

The principal factors affecting the performance of the membranes in a fluidized bed membrane reactor were discussed and presented. Each of the factors influencing membrane performance was discussed from two perspectives: (i) impact on membrane permeation capacity utilization and (ii) impact on membrane longevity.

#### 7.1.1. Effect of temperature profile

The operating temperature profile to which a membrane surface is exposed is critically important for the performance of a membrane. First, due to the delicate nature of membrane construction based on dense metallic materials, strong temperature gradients can create thermal stresses, which, in turn, can compromise the mechanical integrity and hence the separation characteristics of the membrane element. A membrane surface submerged in a fluidized bed experiences a virtually uniform temperature over a wide range of superficial gas velocities (see Adris et al., 1994c; Deshmukh et al., 2005a,b,c and Patil et al., 2005). It is important to note that the permeation process is highly temperature dependent, with the permeation rate constant following Arrhenius behaviour. Therefore, a higher operating temperature should lead to a higher permeation rate. On the other hand, too high a temperature shortens the membrane life. For practical cases there should be an optimum operating temperature that gives a desirable permeation rate without unduly compromising the life time of the membrane. The optimum temperature is determined by the economics of the membrane installation and is different for each application,

depending on the type of reaction, its kinetics, and the permeation capacity requirement.

### 7.1.2. Efficiency of perm-selective membranes in a fluidized bed

For selective removal of one of the products from the MAFBR, the permeation rate of a desired component (e.g. hydrogen) is favoured by a high partial pressure or concentration of this component at the reaction side and a low pressure or concentration at the retentate side. In fluidized bed reactors the efficiency of the perm-selective membranes might be seriously compromised by bubble-to-emulsion phase mass transfer limitations. Most of the conversion tends to take place in the dense phase, so that reactant concentrations tend to be lower there (and product concentrations higher) than in the bubble phase. Since the surface of a membrane immersed in the fluidized catalyst bed is exposed to both phases, the driving force for the permeation process across the membrane varies from the distributor level up to the surface of the catalyst bed. The concentration profile depends on the mass exchange rates between the phases as well as on the bubble volume fraction. Both are functions of superficial gas velocity and of the bubble coalescence and splitting rates. The net permeation rate out of a fluidized bed membrane reactor system is thus affected by both the bubble and dense phases. The efficiency of the membrane performance due to bubble by-passing, and possibly due to other effects such as an additional resistance caused by a dust layer deposited on the membrane surface, can reduce the membrane capacity for hydrogen separation by as much as 60% (Adris et al., 1994c). On the other hand, the two-phase nature of the fluidized bed can also influence the efficiency (i.e., the net permeation rate) of dense oxygen perm-selective membranes, where the oxygen chemical potential gradient across the membrane is responsible for the oxygen flux into the reactor. Again, most of the conversion typically takes place in the dense phase, causing the oxygen concentration to be lowest in the dense phase, thereby strongly enhancing the oxygen permeation rate. However, no studies have yet been conducted with perovskite membranes in fluidized bed reactors. Finally, for the case of distributive feeding of one of reactants to improve the selectivity of the desired product, membranes need not necessarily be perm-selective and the efficiency of the membranes is independent of the concentration profile inside the fluidized bed. It is assumed that the gas fed via the membranes is transferred to both the phases according to their respective fractions and finally the degassing of the emulsion phase takes place as the gas is transferred to the bubble phase (Deshmukh et al., 2005a,b,c).

### 7.1.3. Construction and mechanical aspects

In addition to thermal stresses and the total pressure difference between the retentate and permeate side of the membrane, a number of mechanical factors can affect the performance and longevity of the membranes. In order to address the mechanical forces acting on membrane surfaces in the reactor, it is useful to first treat the construction features of membranes in each con-

figuration. Fluidized beds are known to present quite different and harsher mechanical environments in comparison to packed beds. The vigorous particle motion induced by the gas bubbles in the bed is responsible for the harsh mechanical conditions in fluidized bed systems. The buffeting action by the bubble and tube wear caused by the solid particles affect the longevity of the tube internals. A number of studies have been carried out to study these mechanical forces acting on tube internals in different orientations. While there has been considerable work on transient forces (Kennedy et al., 1981; Turner and Irving, 1982; Grace and Hosny, 1985; Pell, 1990) and wear (Zhu et al., 1990, 1991) with respect to horizontal tubes in bubbling fluidized beds, very little has been done with respect to vertical tubes. It is essential to maintain a separation distance between interior surfaces (e.g., between adjacent tubes or between the outer wall and nearest tubes) of about 30 mean particle diameters or more to avoid bridging and sticking of the particles leading to local defluidization (Grace and Harrison, 1968). Violating this condition is likely to lead to local temperature gradients and a serious loss of reactor effectiveness. This condition sets a limit on the number of tubes or other surfaces which can be inserted into a given cross section of bed. However, since very small particles can be applied in fluidized bed (typically  $> 50 \mu\text{m}$ ), still a very high specific membrane surface area can be installed inside the fluidized bed. Alternatively, Adris and Grace (1997) suggested that tubes could be bundled together in an exterior sheath to overcome this limitation, while also helping to protect the thin-walled permeable tubes from lateral forces, wear, and plugging by particles. Next to the restriction on the inter-tube spacing to avoid defluidization, also other influences of the tubes on bed hydrodynamics and heat transfer need to be taken into account (Grace and Harrison, 1968; Harrison and Grace, 1971; Yates et al., 1984; Deshmukh, 2004). When the bubbles grow to a size larger than the distance between the immersed surfaces, the voids tend to act like slugs between the fixed surfaces. However, for tubes much smaller in diameter than the average bubble diameter, which is bound to be the case for single tubes, the bubbles tend to envelope the tubes, causing the bubbles to elongate, rise more quickly than they would otherwise, and be less likely to be diverted horizontally in pursuit of other bubbles. Hence, the tubes can be beneficial to the overall bed hydrodynamics, provided that the spacing constraints are satisfied (Adris and Grace, 1997; Deshmukh et al., 2004, 2005a,b,c). Membranes can also be arranged in the horizontal arrangement, as often encountered for heat transfer tubes. The horizontal configuration might be beneficial in case a sweep gas is used. In the bubbling regime horizontal tubes are subjected to strong buffeting forces due to the passage of bubbles and pressure waves arriving from the bed surface. Also the horizontal tube assemblies reduce the bubble size and promote a more uniform distribution of the bubble size in the tube bundle, thereby reducing the aforementioned forces on these tubes. Previous work (Yates and Ruiz-Martinez, 1987) has shown that bubbles that are large relative to the separation distance between the rows can rise unbroken through the tube bundle by bridging across. It has been observed (Ruiz-Martinez, 1988) that bubble-bridging ceases when the distance between the rows



is greater than the equivalent bubble diameter. Moreover, heat transfer from both the horizontal and vertical tube configurations is comparable. Also the horizontal tubes will have to bear the weight of the solids under bed stationary conditions. On the other hand construction of long vertical membranes might pose technical difficulties. Hence, both the configurations have their pros and cons and a choice must be made judiciously for each separate case.

## 7.2. Reactor design guidelines

### 7.2.1. Product removal via membranes

The FBMR reactor still poses research questions that have received little attention at best in the extensive literature on fluidized beds. First, the withdrawal of gas through the permeable surfaces could lead to local defluidization in the vicinity of the surfaces. When hydrogen is being withdrawn through permeable tubes in reforming or dehydrogenation reactors, the partial pressure of the diffusing species, and hence the withdrawal rate, will be highest in the dense phase (where the reaction is most rapid), and this is likely to promote local defluidization. On the other hand, counteracting this effect, in many of these processes, the total number of moles increase as the reaction proceeds, with most of the reaction (and hence production) occurring in the dense phase. Hydrodynamic studies (Adris et al., 1994a,b,c) indicate that at least some of the resulting extra moles are transferred to the bubble phase. Vertical or horizontal tubes inserted into fluidized beds can have a profound influence on bed hydrodynamics and gas mixing as studied by Deshmukh (2004). For the application of product removal, the membranes can be conveniently placed vertically in the reactor without constructional difficulty. While designing the membrane tube arrangement and its spacing, the aforementioned effects should be taken into account to avoid local defluidization and detrimental growth of the bubbles which would otherwise diminish the advantages gained by the presence of selective membranes.

### 7.2.2. Reactant addition via membranes

Many researchers (Deshmukh et al., 2005a,b,c; Ahchieva et al., 2005; Zhang et al., 2005a,b; Chen and Elnashaie, 2005a,b,c) have successfully demonstrated the application of membranes for the addition of a reactant into the membrane assisted fluidized bed. Most of these studies focussed on partial oxidation reactions. Deshmukh et al. (2005a,b,c) used microporous hollow fibre ceramic membranes, while Ahchieva et al. (2005) used microporous stainless steel membranes, whereas Zhang et al. (2005a,b) and Chen and Elnashaie (2005a,b,c) used dense oxygen selective perovskite membranes.

For the application of distributive feeding of one of the reactants, vertical as well as horizontal membrane configurations are possible. However, using horizontal membranes, especially for the application of controlled dosing of one of the reactants gives an additional degree of freedom in creating an axial concentration profile imposed by varying the axial reactant flow rate via the membranes. Moreover, by insertion of

horizontal membranes in fluidized beds large improvements in conversion and selectivity can be achieved, firstly by optimizing axial concentration profiles via distributive feeding of one of the reactants, and secondly, by decreasing the effective axial dispersion via compartmentalization of the fluidized bed. Furthermore, insertion of membrane bundles impedes bubble growth, thereby reducing reactant by-pass via rapidly rising large bubbles. Often cooling or heating tubes are also submerged in the fluidized bed to withdraw or add thermal energy. The effective heat transfer coefficient between the surface of these tubes and the fluidized bed is an important parameter in the design of these fluidized beds. The integrated gas addition via the membranes inside the fluidized bed strongly influences the bed hydrodynamics and thus the tube-to-bed heat transfer (Deshmukh, 2004). Therefore, there has to be an optimum in the amount of reactant that can be fed via the membranes into the fluidized bed, because when a large fraction of the total fluidizing gas is fed via the membranes, lower gas flow rates are fed via the distributor which may decrease the macro-scale movement of solids and reduce the heat transfer rates in the fluidized bed. Moreover, distributing the reactant only via the membrane will result in inefficient fluidized bed reactor because most of the reaction in the fluidized bed takes place in the bottommost part of the bed and the resistance to mass transfer from the bubble phase to the emulsion would be maximum in the top section of the bed (Deshmukh et al., 2005a,b,c).

The main problems for MAFBR include complexity in construction, scale-up and economics. It should have low costs, low risks, an available market and immediate benefits. We will need many breakthrough applications, to justify the cost of membrane development and manufacture. For example, the use of palladium membranes for hydrogen removal is not justified economically, as several studies have shown, except maybe to provide clean hydrogen for fuel cells. Oxygen permeable membranes are considered high-cost and high-risk; of the current research areas, syngas may be commercially viable. Moreover, ceramic and metallic membrane tubes have to be housed within a reactor assembly with feed/product lines and other reactor peripherals. Progress is still needed in developing cheap, high-temperature sealing systems for membrane reactors. To address this issue, a new reactive air brazing concept has been developed by Weil et al. (2004). They discussed the details of this joining technique and illustrated its use in bonding a wide variety of materials, including alumina, lanthanum strontium cobalt ferrite, and yttria stabilized zirconia. Furthermore, there is also a need to develop technologies for heat supply/removal and temperature-control for large-scale modules of membrane assisted fluidized beds.

## 7.3. Economic evaluation

Different analyses of effectiveness of fluidized bed membrane reactor are possible to answer the question whether they provide any real advantage over more conventional reactors. Ultimately, economics will be the decisive factor, although very few studies have included an economic evaluation. Two exceptions are the studies of Roy (1998), who investigated the



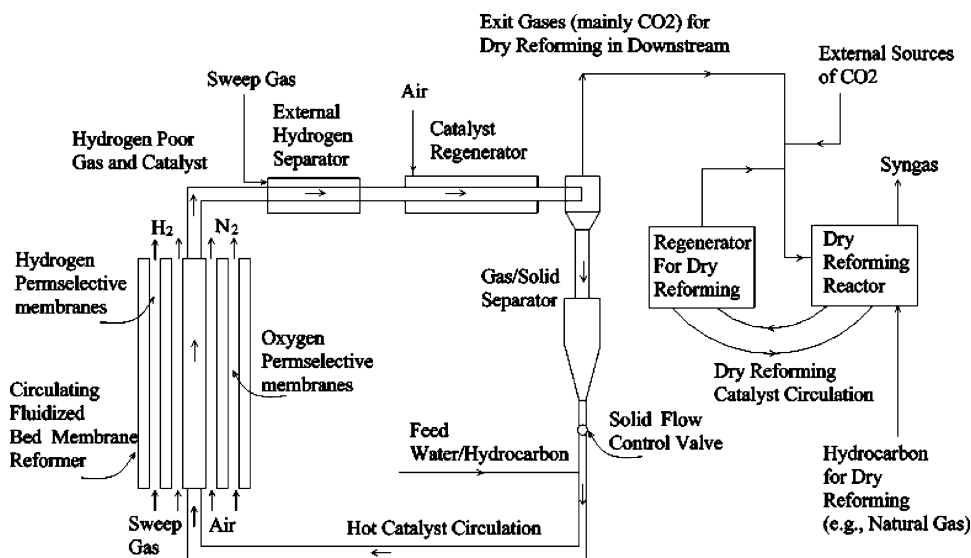


Fig. 15. Optimized autothermal reforming process for efficient pure hydrogen production. Reprinted from Ind. & Eng. Chem. Res., Vol. 44, Chen & Elnashaie, 4834–4840, Copyright (2005), with permission from American Chemical Society.

economics of the steam methane reforming reaction, and Chen and Elnashaie (2005a,b,c), who investigated the autothermal reforming of methane for hydrogen production. Roy (1998) evaluated five different plant designs with two different types of membranes. They concluded that supplying the required heat of reaction for the reforming section was the most difficult part of the process design. The primary difference between the various designs was in the method of heat transfer and in one design, a different membrane with a higher permeation flux was used. They considered capital and the operating costs in their economic evaluation. Their study identified that fluidized bed membrane reforming can have a gain of up to 35% in the methane conversion over conventional technology at comparable operating temperature and pressure. A scheme using direct fired fluidized bed reactors located in the radiant section of a reformer type furnace was considered to be the most efficient one for heat supply compared to alternative designs. The product hydrogen was ultra pure due to the very high membrane perm-selectivity. The configuration with high flux membranes had a lower capital and operating costs than conventional SMR, showing the promise of this new technology.

Chen and Elnashaie (2005a,b,c) evaluated the economics of pure hydrogen production as a clean fuel produced by autothermal steam reforming of hydrocarbons in their earlier suggested novel autothermal circulating fluidized bed membrane reformer (ACFBMR) (Chen and Elnashaie 2004a,b, 2005a,b,c). A detailed autothermal reforming pilot plant was designed, which formed the basis for the determination of the specifications and costs of the main units/equipments (see Figs. 15 and 16). Using statistical correlations and cost factors, the total capital investment was estimated. The economic analysis showed that the hydrogen production cost decreases with an increase in the plant capacity in the range of 100–100 000 kg of H<sub>2</sub>/day. Above this region, the effect of the plant capacity becomes insignifi-

cant. For a small pilot plant with a 100 kg of H<sub>2</sub>/day capacity, the hydrogen cost in the industrial steam methane reforming process is \$9.10/kg of H<sub>2</sub>, while using this novel autothermal technology, the authors claimed that the costs were \$2.05/kg of H<sub>2</sub> assuming the methane feed and \$2.22/kg of H<sub>2</sub> were based on the heptane feed, thus the cost reductions of 77.5% and 75.6%, respectively. For a typical large industrial plant with  $2.14 \times 10^5$  kg of H<sub>2</sub>/day (equivalent to  $10^5$  Nm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>/h; Scholz, 1993), the reported industrial hydrogen production cost by steam methane reforming is \$0.74–0.97/kg of H<sub>2</sub>, while using this autothermal technology, the hydrogen production costs were \$0.66/kg of H<sub>2</sub> from heptane and \$0.50/kg of H<sub>2</sub> from methane, respectively. The cost reductions are 10.8–32.0% and 32.4–48.5%, respectively. The comparison of hydrogen production costs over a wide range of plant capacities illustrates that this novel ACFBMR can be a much more efficient and more economical pure hydrogen producer.

#### 7.4. Commercialization

Contrary to the packed bed membrane reactor, for which hardly any industrial commercialization was realized in last the three decades, signs are showing the beginning of the commercialization of the fluidized bed membrane reactors for the production of the pure hydrogen for fuel cell applications. The most important initiative towards commercialization is by “Membrane Reactor Technologies Ltd.”, a privately owned, Vancouver-based technology firm with activities focussed on the development and commercialization of membrane reactor systems. With the application of its patented Fluidized Bed Membrane Reactor (FBMR) technology to steam methane reforming, the company is poised to become a competitive supplier of small to medium scale, pure hydrogen production units for the industrial hydrogen market and the emerging hydrogen economy.

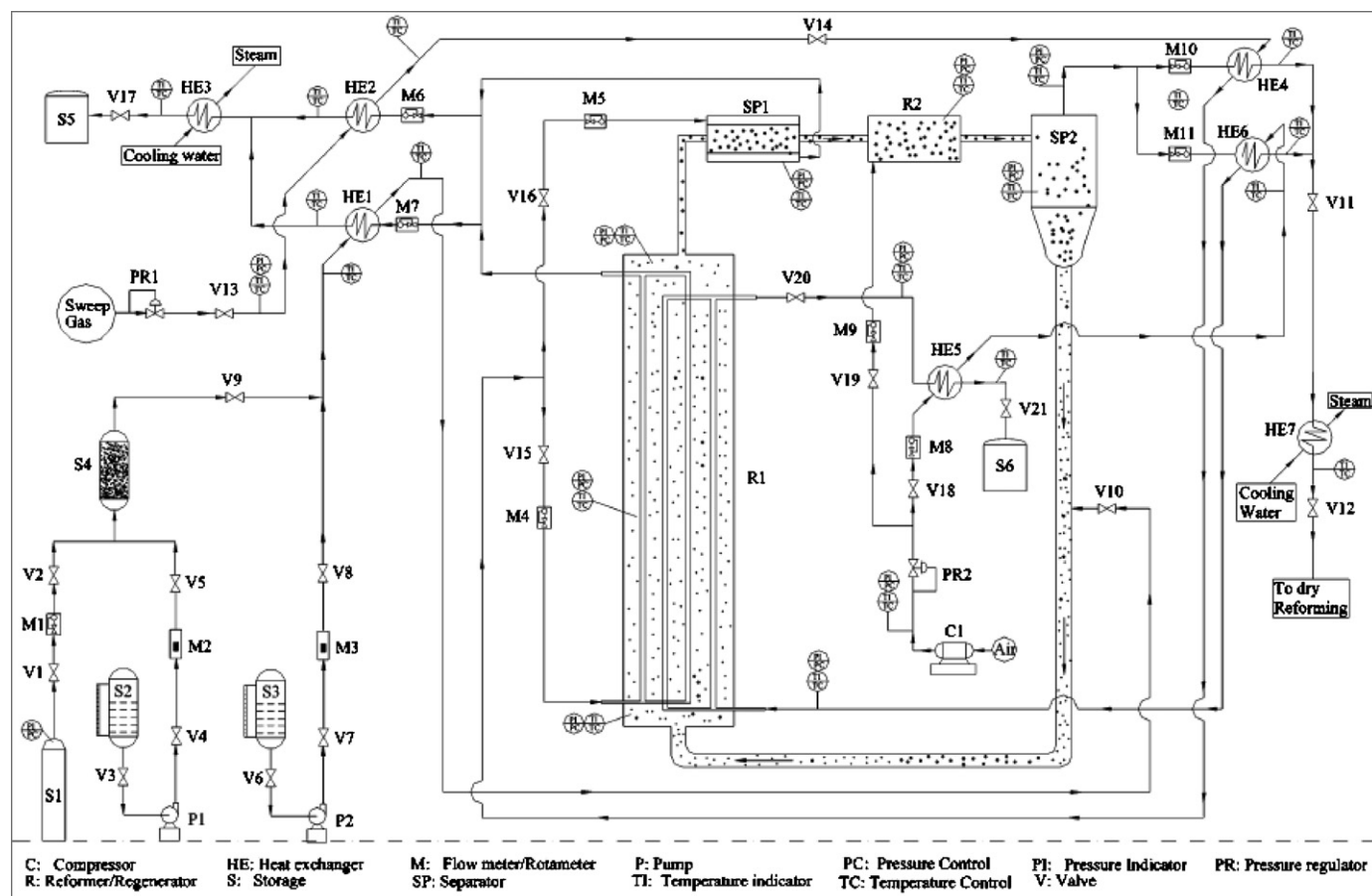


Fig. 16. Detailed pilot plant for the novel optimum autothermal reformer–regenerator process. Reprinted from *Ind. & Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, Chen & Elnashaie, 4834–4840, Copyright (2005), with permission from American Chemical Society.

MRT's integrated hydrogen generation system includes all equipment required to convert as-supplied natural gas to pure, pressurized hydrogen. Natural gas is conditioned by sulfur removal, compression and preheating before feeding to the single step membrane reactor. A combination pre-heater, using reactor off gas as fuel, also raises the steam needed for the reforming reaction. The heart of the system is the membrane reactor where the natural gas and steam mix intimately with catalyst in a fluidized bed, ensuring optimum heat and mass transfer conditions. Perm-selective membranes within the reactor continuously withdraw pure hydrogen driving the equilibrium forward and maximizing the yield of hydrogen from the natural gas feed. Optimized internal oxidation provides additional energy to drive the reaction. Heat integration is maximized to recover energy. Compressors within the system for natural gas, air and hydrogen are selected based on the available supplies and to meet the needs of the end-user. The system is designed for automated, unattended operation with key parameters monitored and controlled and for fail-safe operation by an on-board controller. The unit is designed for compactness and ease of access and is delivered on a self-contained, enclosed skid.

## 8. Conclusions and recommendations

The interest in developing high temperature MAFBR is still strong, which is also reflected by the number of publications on this topic in the recent years. There is also a progress towards commercialization of the MAFBR for the selective removal of hydrogen. However, from an industrial point of view there are still many issues to be addressed before putting a case for successful commercialization, such as the costs of membranes and their stability in the harsh fluidization conditions. However, engineers are showing creativity in finding new configurations of MAFBRs for the effective utilization of available membranes. A shift in the attention is observed from circumventing equilibrium limitations by product removal via perm-selective membranes, towards selectivity increase by controlled dosing of reactants via poorly perm-selective microporous membranes. Distributed feed of oxygen, especially for partial oxidation of alkanes and alcohols is expected to be a growing research area. Attention is also being paid to the application of dense perovskite membranes for the in situ separation of oxygen from air, but currently their application is limited to the very important methane partial oxidation applications because of the very

high temperatures required to achieve acceptable oxygen permeation rates.

Also the level of sophistication in experimental as well as modelling approaches is increasing. Novel and fundamental studies on gas back mixing and tube-to-bed heat transfer in the presence of membrane and gas permeation via the membrane in the MAFBRs have been carried out. Results are certainly encouraging because of improvement in the hydrodynamic characteristics (smaller bubbles, annihilation of large scale circulation patterns, approaching plug flow conditions) while at the same time retaining good heat transfer characteristics. More detailed models are being developed for the entire range of flow regimes possible in the fluidized beds, including the effect of the presence of membranes and gas addition/removal via the membranes on the local bubble size and bubble to emulsion mass transfer rates.

It is clear that there are several areas that require additional research and clarification if FBMR reactors are to become commercially viable. Key areas requiring investigation include the magnitude of forces on vertical as well as horizontal membranes tube assemblies and the effects on the fluidization behaviour (heat transfer and bubble size distribution) of gas addition as well as withdrawal through permeable surfaces and of gas generation due to the reactions. Also the long-term durability of the membrane material under fluidization conditions, the maintenance of the permeable surface free from blockage and the optimum reactor design and sweep gas configuration need to be further investigated.

The progress that has been made till now suggests that the challenges to the commercialization of the MAFBRs will be met in the future, especially for controlled oxygen/air dosing using porous membranes for partial oxidation reactions and perm-selective hydrogen withdrawal in steam or autothermal steam reforming for ultra-pure hydrogen production.

## References

- Abashar, M.E.E., 2004. Coupling of steam and dry reforming of methane in catalytic fluidized bed membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 799–808.
- Abba, I.A., Grace, J.R., Bi, H.T., 2002. Variable-gas-density fluidized bed reactor model for catalytic processes. *Chemical Engineering Science* 57, 4797–4807.
- Abba, I.A., Grace, J.R., Bi, H.T., 2003. Application of the generic fluidized-bed reactor model to the fluidized-bed membrane reactor process for steam methane reforming with oxygen input. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 2736–2745.
- Abdalla, B.K., Elnashaie, S.S.E.H., 1995. Fluidized bed reactor without and with selective membranes for the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Journal of Membrane Science* 101, 31.
- Adris, A.M., Grace, J.R., 1997. Characteristics of fluidized-bed membrane reactors: scale-up and practical issues. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36, 4549–4556.
- Adris, A.M., Elnashaie, S.S.E.H., Hughes, R., 1991. A fluidized bed reactor for steam reforming of methane. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 69, 1061.
- Adris, A.M., Grace, J.R., Lim, C.J., Elnashaie, S.S., 1994a. Fluidized bed reaction system for steam/hydrocarbon gas reforming to produce hydrogen. USA Patent number 5326550.
- Adris, A.M., Lim, C.J., Grace, J.R., 1994b. The fluid bed membrane reactor system: a pilot scale experimental study. *Chemical Engineering Science* 49, 5833.
- Adris, A.M., Lim, C.J., Grace, J.R., 1994c. The fluidized bed membrane reactor (FBMR) system: a pilot scale experimental study. *Chemical Engineering Science* 49, 5833.
- Ahchieva, D., Peglow, M., Heinrich, S., Morl, L., Wolff, T., Klose, F., 2005. Oxidative dehydrogenation of ethane in a fluidized bed membrane reactor. *Applied Catalysis A: General* 296 (2), 176–185.
- Alonso, M., Lorences, M.J., Pina, M.P., Patience, G.S., 2001. Butane partial oxidation in an externally fluidized bed-membrane reactor. *Catalysis Today* 67 (1–3), 151–157.
- Alonso, M., Lorences, M.J., Patience, G.S., Vega, A.B., Díez, F.V., Dahl, S., 2005. Membrane pilot reactor applied to selective oxidation reactions. *Catalysis Today* 104, 177–184.
- Al-Shammery, A.F.Y., Caga, L.T., Winterbottom, J.M., Tata, A.Y., Harris, I.R., 1991. Palladium based diffusion membranes as catalysts in ethylene oxidation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 52, 571–585.
- Al-Sherehy, F.A., Adris, A.M., Soliman, M.A., Hughes, R., 1998. Avoidance of flammability and temperature runaway during oxidative dehydrogenation using distributed feed. *Chemical Engineering Science* 53 (23), 3965–3976.
- Anshits, A.G., Shigapov, S.N., Shevnev, V.N., 1989. Oxidative conversion of methane into C<sub>2</sub> hydrocarbons on silver membrane catalyst. *Kinetics and Catalysis* 30, 1103.
- Armor, J.N., 1995. Membrane catalysis: where is it now, what needs to be done? *Catalysis Today* 25, 199–207.
- Baerns, M., Buyevskaya, O.V., 2000. Catalytic oxidative conversion of alkanes to olefins and oxygenates. *Petrochemie* 116, 25–30.
- Bi, H.T., Grace, J.R., 1995. Flow regime diagrams for gas–solid fluidization and upward transport. *International Journal of Multiphase Flow* 21 (6), 1229–1236.
- Bi, H.T., Grace, J.R., Lim, K.S., 1995. Transition from bubbling to turbulent fluidization. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34 (11), 4003–4008.
- Born, C., Biselli, M., Wandrey, C., 1997. Oxygen transfer from the gas phase to the immobilized cells in membrane aerated fluidized beds. *Animal Cell Technology: Basic & Applied Aspects*. In: Kazumori, F., Yoshihito, S., Taku, M. (Eds.), *Proceedings of the Annual Meeting of the Japanese Association for Animal Cell Technology*, 8th, Fukuoka, November 6–10, 1995, pp. 83–87.
- Byong-Hee, J., Kazuhiko, M., Yasunori, T., Hajime, U., 2003. Removal of nitrogenous and carbonaceous substances by a porous carrier-membrane hybrid process for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal* 14 (1), 37–44.
- Chaalal, O., Islam, M.R., 2001. Integrated management of radioactive strontium contamination in aqueous stream systems. *Journal of Environmental Management* 61 (1), 51–59.
- Chen, Z., Elnashaie, S.S.E.H., 2004a. ACFBMR. *Chemical Engineering Science* 59 (18), 3965–3979.
- Chen, Z., Elnashaie, S.S.E.H., 2004b. Bifurcation behaviour and efficient pure hydrogen production for fuel cells using a novel autothermal membrane circulating fluidized-bed (CFB) reformer: sequential debottlenecking and the contribution of John Grace. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, 5449–5459.
- Chen, Z., Elnashaie, S.S.E.H., 2005a. Optimization of Reforming Parameter and Configuration for Hydrogen Production. *A.I.Ch.E. Journal* 51 (5), 1467.
- Chen, Z., Elnashaie, S.S.E.H., 2005b. Bifurcation and its implications for a novel autothermal circulating fluidized bed membrane reformer for the efficient pure hydrogen production. *Chemical Engineering Science* 60, 4287–4309.
- Chen, Z., Elnashaie, S.S.E.H., 2005c. Economics of the clean fuel hydrogen in a novel autothermal reforming process. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, 4834–4840.
- Chen, Z., Yan, Y., Elnashaie, S.S.E.H., 2003a. Novel circulating fast fluidized-bed membrane reformer for efficient production of hydrogen from steam reforming of methane. *Chemical Engineering Science* 58 (19), 4335–4349.

- Chen, Z., Prasad, P., Yan, Y., Elnashaie, S.S.E.H., 2003b. Simulation for steam reforming of natural gas with oxygen input in a novel membrane reformer. *Fuel Processing Technology* 83 (1–3), 235–252.
- Chen, Z., Yan, Y., Elnashaie, S.S.E.H., 2003c. Modeling and optimization of a novel membrane reformer for higher hydrocarbons. *A.I.Ch.E. Journal* 49, 1250–1265.
- Chen, Z., Yan, Y., Elnashaie, S.S.E.H., 2004. Catalyst deactivation and engineering control for steam reforming of higher hydrocarbons in a novel membrane reformer. *Chemical Engineering Science* 59, 1965–1978.
- Coronas, J., Menendez, M., Santamaria, J., 1995. The porous wall ceramic membrane reactor: an inherently safe contacting device for the gas-phase oxidation of hydrocarbons. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 8 (2), 97–101.
- Dalmon, J.A., 1997. Catalytic membrane reactors. In: Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J. (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, Germany, VCH, pp. 1387–1398 (Chapter 9.3).
- Deshmukh, S.A.R.K., 2004. Membrane assisted fluidized bed reactor: experimental demonstration for partial oxidation of methanol. Ph.D. Thesis, University of Twente, Netherlands.
- Deshmukh, S.A.R.K., Laverman, J.A., Cents, A.H.G., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., 2005a. Development of a membrane assisted fluidized bed reactor. 1: Gas phase back-mixing and bubble to emulsion mass transfer using tracer injection and ultrasound. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (16), 5955–5965.
- Deshmukh, S.A.R.K., Laverman, J.A., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., 2005b. Development of a membrane assisted fluidized bed reactor. 2. Experimental demonstration and modeling for partial oxidation of methanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (16), 5966–5976.
- Deshmukh, S.A.R.K., Volkers, S., vanSint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., 2005c. Heat transfer in a membrane assisted bubbling fluidized bed with immersed horizontal tubes. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, A1 (<http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A1>).
- Dixon, A.G., 1999. Innovations in catalytic inorganic membrane reactors. In: Spivey, J.J. (Ed.), *Specialist Periodical Reports: Catalysis*, vol. 14. Royal Society of Chemistry, London, pp. 40–92.
- Dixon, A.G., 2003. Recent research in catalytic inorganic membrane reactors. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 1, Review R6.
- Elnashaie, S.S.E.H., Abdallah, B.K., Elshishini, S.S., Alkhowaiter, S., Nourdeeen, M.B., Alsoudani, T., 2001. On the link between intrinsic catalytic reactions kinetics and the development of catalytic processes. *Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene*. *Catalysis Today* 64 (3–4), 151–162.
- Elnashaie, S.S.E.H., Prasad, P., Chen, Z., 2005. Static bifurcation characteristics of an autothermal circulating fluidized bed hydrogen generator for fuel cells. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (14), 4871–4883.
- Gobina, E., 2000. Inorganic membranes tackle oxo-alcohol synthesis gas production in a fluidised-bed reactor. *Membrane Technology* 2000 (125), 4–8.
- Grace, J.R., 1984. Generalized models for isothermal fluidized bed reactors. In: Doraiswamy, L.K. (Ed.), *Recent Advances in the Engineering Analysis of Chemically Reacting System*. Wiley Eastern, New Delhi, India, p. 237.
- Grace, J.R., Harrison, D., 1968. The effect of internal baffles in fluidized beds: a guide to design. *Institution of Chemical Engineers Symposium Series* 27, 93–100.
- Grace, J.R., Hosny, N., 1985. Forces on horizontal tubes in gas fluidized beds. *Chemical Engineering Research and Design* 63, 191–198.
- Grace, J.R., Li, X., Lim, C.J., 2001. Equilibrium modelling of catalytic steam reforming of methane in membrane reactors with oxygen addition. *Catalysis Today* 64, 141–149.
- Grace, J.R., Lim, C.J., Adris, A.M., Xie, D., Boyd, D.A., Wolfs, W.M., Brereton, C.M.H., 2005. Internally circulating fluidized bed membrane reactor system for autothermal operations. U.S. Patent Application Publ. 12pp. CODEN: USXXCO US 2005036940 A1 20050217. Application: US 2003-637639 20030811.
- Gryaznov, V.M., Slin'ko, M.G., 1982. Selectivity in catalysis with reagent transfer through the selectively permeable catalyst. *Faraday Discussions of the Chemical Society* 72, 73–93.
- Hambach, B., 1994. Use of fluidized-bed reactors in cell culture technology—contributions to process development. *Ber. Forschungszent. Juelich (Juel-2886)*, 146pp.
- Hambach, B., Biselli, M., Runstadler, P.W., Wandrey, C., 1992. Development of a reactor-integrated aeration system for cultivation of animal cells in fluidized beds. In: Spier, R.E., Griffiths, J.B., MacDonald, C. (Eds.), *Anim. Cell Technol. Eur. Soc. Anim. Cell Technol. Meet., 11th Meeting Date 1991*, pp. 381–385.
- Harrison, D., Grace, J.R., 1971. Fluidized beds with internal baffles. In: Davidson, J.F., Harrison, D. (Eds.), *Fluidization*. Academic Press, London, pp. 599–626 (Chapter 13).
- Hoerner, G., Irmer, A., 1989. Autotrophic biological denitrification with the membrane fluidized-bed technology with hydrogen as electron donor. *Vom Wasser* 73, 429–447.
- Horner, G., 1999. Autotrophic biological nitrate removal with the membrane fluidized-bed technology. *Wasser und Rohrbau* 50 (4), 34–38 (Journal written in German).
- Islam, M.T., 1997. Mathematical modelling of a fluidized bed reformer with oxygen input. M.Sc. Dissertation, University of Calgary, Alberta.
- Jandel, A.S., 1991. New aeration-system for fluidized bed bioreactors. *BioEngineering (Graefelfing, Germany)* 7 (1), 35–36.
- Jarosch, K., de Lasa, H.I., 1999. Novel riser simulator for methane reforming using high temperature membranes. *Chemical Engineering Science* 54, 1455–1460.
- Julbe, A., Farrusseng, D., Guizard, C., 2005. Limitations and potentials of oxygen transport dense and porous ceramic membranes for oxidation reactions. *Catalysis Today* 104, 102–113.
- Kato, K., Wen, C., 1969. Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors. *Chemical Engineering Science* 24, 1351.
- Kennedy, T.C., Donovan, J.E., Trigas, A., 1981. Forces on immersed tubes in gas fluidized beds. *A.I.Ch.E. Journal* 27, 351–357.
- Kuerten, U., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., 2004. Oxygen distribution in packed bed membrane reactors for partial oxidation systems and its effect on product selectivity. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 2, A24.
- Kuipers, J.A.M., Patil, C.S., van Sint Annaland, M., 2004. Process and reactor for the production of hydrogen and carbon dioxide. U.S. Patent file application number 10/893466.
- Kunii, D., Levenspiel, O., 1991. *Fluidization Engineering*. Wiley, New York.
- Li, C.-W., Jian, J.-C., Liao, J.-C., 2004. Integrating membrane filtration and a fluidized-bed pellet reactor for hardness removal. *Journal American Water Works Association* 96 (8), 151–158.
- Matsuda, T., Koike, I., Kubo, N., Kikuchi, E., 1993. Dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium membrane reactor. *Applied Catalysis* 96, 3–13.
- Miracca, I., Capone, G., 2001. The staging in fluidized bed reactors: from CISTR to plug-flow. *Chemical Engineering Journal* 82, 259–266.
- Mleczko, L., Ostrowski, T., Wurzel, T., 1996. A fluidized bed membrane reactor for the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Chemical Engineering Science* 51, 3187.
- Nagamoto, H., Inoue, H., 1986. The hydrogenation of 1,3-butadiene over a palladium membrane. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 59, 3935–3939.
- Ostrowski, T., Mleczko, L., 1999. Simulations of the effects of hydrodynamic conditions and properties of membranes on the catalytic performance of a fluidized-bed membrane reactor for partial oxidation of methane. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 77 (2), 363–369.
- Ostrowski, T., Giroir-Fendler, A., Mirodatos, C., Mleczko, L., 1998a. Comparative study of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in fixed-bed and fluidized-bed membrane reactors. *Catalysis Today* 40 (2–3), 181–190.
- Ostrowski, T., Giroir-Fendler, A., Mirodatos, C., Mleczko, L., 1998b. Comparative study of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in fixed bed and fluidized bed membrane reactors. Part II: Development of membranes and catalytic measurements. *Catalysis Today* 40, 191.
- Patil, C.S., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., 2005. Design of a novel autothermal membrane-assisted fluidized-bed reactor for the production of ultrapure hydrogen from methane. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (12).



- Pell M., 1990. Gas Fluidization. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands.
- Prasad, P., Elnashaie, S.S.E.H., 2002. Novel circulating fluidized-bed membrane reformer for the efficient production of ultraclean fuels from hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 6518–6527.
- Prasad, P., Elnashaie, S.S.E.H., 2003. Coupled steam and oxidative reforming for hydrogen production in a novel membrane circulating fluidized-bed reformer. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 4715–4722.
- Prasad, P., Elnashaie, S.S.E.H., 2004. Novel circulating fluidized-bed membrane reformer using carbon dioxide sequestration. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (2), 494–501.
- Rakib, M.A., Alhumaizi, K.I., 2005. Modelling of a fluidized bed membrane reactor for the steam reforming of methane: advantages of oxygen addition for favourable hydrogen production. *Energy & Fuels*, doi:10.1021/ef050096o.
- Ramos, R., Pina, M.P., Menendez, M., Santamaria, J., Patience, G.S., 2001. Oxidative dehydrogenation of propane to propene 2. Simulation of a commercial inert membrane reactor immersed in a fluidized bed. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 79 (6), 902–912.
- Roy, S., 1998. Fluidized bed steam reforming with high-flux membranes and oxygen input. Ph.D. Thesis, University of Calgary, Alberta.
- Roy, S., Pruden, B.B., Adris, A.M., Grace, J.R., Lim, C.J., 1999. Fluidized-bed steam methane reforming with oxygen input. *Chemical Engineering Science* 54, 2095–2102.
- Ruiz-Martinez, R.S., 1988. Ph.D. Thesis, University of London, London.
- Saracco, G., Specchia, V., 1994. Catalytic inorganic membrane reactors: present experience and future opportunities. *Catalysis Reviews—Science and Engineering* 36, 305–384.
- Saracco, G., Specchia, V., 1998. Inorganic membrane reactors. In: Cybulski, A., Moulijn, J.A. (Eds.), *Structured Catalysts and Reactors*. Marcel Dekker, New York, pp. 463–500 (Chapter 17).
- Saracco, G., Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M., 1994. Current hurdles to the success of high temperature membrane reactors. *Journal of Membrane Science* 95, 105–123.
- Saracco, G., Neomagus, H.W.J.P., Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M., 1999. High temperature membrane reactors: potentials and problems. *Chemical Engineering Science* 54, 1997–2017.
- Scholz, W.H., 1993. Processes for industrial production of hydrogen and associated environmental effects. *Gas Separation & Purification* 7 (3), 131–139.
- Sloot, H.J., 1991. A non-perm-selective membrane reactor for catalytic gas phase reactions. Ph.D. Thesis, Twente University, Enschede.
- Sloot, H.J., Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M., 1990. A non-perm-selective membrane reactor for chemical processes normally requiring strict stoichiometric feed rates of reactants. *Chemical Engineering Science* 45, 2415–2421.
- Sloot, H.J., Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M., 1992. High temperature membrane reactor for catalytic gas–solid reactions. *A.I.Ch.E. Journal* 38, 887–900.
- Tiemersma, T., Patil, C.S., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., 2005. Modelling of packed bed membrane reactors for autothermal production of ultra pure H<sub>2</sub>. In: *Computational Fluid Dynamics in Chemical Reaction Engineering IV*, June 19–24, 2005, Barga, Italy.
- Tiemersma, T., Patil, C.S., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., 2006. Modelling of packed bed membrane reactors for autothermal H<sub>2</sub> production. *Chemical Engineering Science* 61 (5), 1602–1616.
- Tsotsis, T.T., Champagnie, A.M., Minet, R.G., Liu, P.K.T., 1993. Catalytic membrane reactors. In: Becker, J.A., Pereira, (Eds.), *Computer Aided Design of Catalysts*. Marcel-Dekker, New York. (Chapter 12).
- Turner, M.J., Irving, D., 1982. Forces on a tube immersed in a fluidized bed. In: *Proceedings of the Seventh International Fluidized Bed Combustion Conference* vol. 2, pp. 831–839.
- Van der Waal, M.J., Van der Velden, P.M., Koning, J., Smolders, C.A., van Swaaij, W.P.M., 1977. Use of fluidized beds as turbulence promoters in tubular membrane systems. *Desalination* 22 (1–3), 465–483.
- Van Sint Annaland, M., 2001. A kinetic rate expression for the time dependent coke formation rate during propane dehydrogenation over platinum alumina monolithic catalyst. *Catalysis Today* 66, 427–436.
- Veldsink, J.W., van Damme, R.M.J., Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M., 1992. A catalytically active membrane reactor for fast, exothermic, heterogeneously catalyzed reactions. *Chemical Engineering Science* 47, 2939–2944.
- Weil, K.S., Hardy, J.S., Kim, J.Y., 2004. A novel method of joining oxygen and hydrogen separation membranes for advanced coal gasification technology. *Proceedings—Annual International Pittsburgh Coal Conference*, 21st 43.4/1–43.4/10.
- Yang, W., Cicek, N., Ilg, J., 2006. State-of-the-art of membrane bioreactors: worldwide research and commercial applications in North America. *Journal of Membrane Science* 270 (1–2, 15), 201–211.
- Yates, J.G., Ruiz-Martinez, R.S., 1987. *Chemical Engineering Communications* 62, 67.
- Yates, J.G., Cheesman, D.J., Mashgaidze, T.A., Howe, C., Jefferis, G., 1984. The effect of vertical rods on bubbles in gas fluidized beds. In: Kunii, D., Toei, R. (Eds.), *Fluidization*. Engineering Foundation, New York, pp. 103–110.
- Zaspalis, V.T., 1990. Catalytically active ceramic membranes, synthesis, properties and application. Ph.D. Thesis, Twente University, Enschede.
- Zhang, W., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., 2005a. Investigation of oxygen permeation through dense perovskite membrane under reducing and non-reducing atmospheres. *Chemical Reaction Engineering X: Innovations in Chemical Reactor Engineering*, August 28 to September 2, 2005, Zacatecas City, Mexico.
- Zhang, W., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., 2005b. A catalytic membrane reactor integrated with air separation for syngas production by partial oxidation of methane. *Fifth International Symposium on Catalysis in Multiphase Reactors and Fourth International Symposium on Multifunctional Reactors*, June 15–18, 2005, Portoroz-Portorose, Slovenia.
- Zhu, J., Grace, J.R., Lim, C.J., 1990. Tube wear in gas fluidized beds. I. Experimental findings. *Chemical Engineering Science* 45, 1003–1015.
- Zhu, J., Lim, C.J., Grace, J.R., Lund, J.A., 1991. Tube wear in gas fluidized beds. II. Low velocity impact erosion and semi-empirical model for bubbling and slugging fluidized beds. *Chemical Engineering Science* 46, 1152–1156.