



Beitrag zur Analyse von kinetischen Einflüssen auf die Wirbelschicht-Sprühagglomeration

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)**

von Dipl.-Ing. Robert Hampel
geb. am 02.08.1979 in Magdeburg

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

Gutachter: Jun.-Prof. Dr.-Ing. Mirko Peglow

Prof. Dr.-Ing. habil. Stefan Heinrich

eingereicht am 28.06.2010

Promotionskolloquium am 01.11.2010

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2006 bis Juni 2009 am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik des Instituts für Verfahrenstechnik an der Otto-von-Guericke Universität in Magdeburg angefertigt.

Für die Möglichkeit der Erarbeitung der Dissertation und die langjährige Unterstützung möchte ich meinen Dank an Jun.-Prof. Dr.-Ing. Mirko Peglow den Leiter der Nachwuchsforschungsgruppe NaWiTec zum Ausdruck bringen. Sowohl die fachliche Expertise als auch der kollegiale Umgang innerhalb der von ihm geführten Arbeitsgruppe haben den Erfolg der vorliegenden Arbeit ermöglicht.

Mein Dank gilt außerdem dem Leiter des Lehrstuhls für Thermische Verfahrenstechnik Prof. Dr.-Ing. habil. Evangelos Tsotsas. Die fachliche Betreuung und die zahlreichen Diskussionen bei der Bearbeitung der Thematik haben wesentlich zum Gelingen der Dissertation beigetragen.

Dem Leiter des Instituts für Verfahrenstechnik und Partikeltechnologie der Technischen Universität Hamburg-Harburg, Prof. Dr.-Ing. habil. Stefan Heinrich, danke ich für die Übernahme des Gutachtens sowie die Begleitung und freundschaftliche Unterstützung meiner Arbeit.

Außerdem danke ich dem Leiter des Lehrstuhls für Chemischen Apparatebau Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Lothar Mörl für die Übernahme der Kommissionsleitung und die begleitende Unterstützung der Arbeit.

Darüber hinaus fühle ich mich gegenüber den Ingenieuren Dr.-Ing. Matthias Ihlow und Dr.-Ing. Markus Henneberg für die überaus freundschaftliche Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet. Gleichwohl sei den Mitarbeitern der NaWiTec-Forschungsgruppe Dipl.-Ing. Mathias Dervede, Dipl.-Ing. Christian Fischer, Dipl.-Ing. Torsten Hoffmann, Dipl.-Ing. Andreas Bück und Dipl.-Ing. Matthias Börner für ihre Mithilfe gedankt.

Den Mitarbeitern und Doktoranden Dr.-Ing. Korina Terrazas-Velarde, Dr.-Ing. Plamena Ihlow, Dipl.-Ing. Velislava Edreva, Dipl.-Ing. Fabian Weigler, Dipl.-Ing. Ulf Cunäus, Dipl.-Ing. Franka Kretschmer sei ebenso gedankt. Weiterhin danke ich allen Studenten, die durch die Anfertigung von Studien- und Diplomarbeiten an der Dissertation mitgewirkt haben.

Ohne die technischen Mitarbeiter Dipl.-Phys. Diethard Kürschner, Chem.-Ing. Sabine Schlüsselburg sowie dem Werkstattleiter Herrn Gehrke und seinen Mitarbeitern wäre der Erfolg der Arbeit nicht möglich gewesen.

Insbesondere meiner Verlobten Dipl.-Ing. Neli Ivanova möchte ich sowohl für ihre fachliche Mitwirkung bei der Anfertigung der Arbeit als auch ihre Geduld von Herzen danken. Sie trägt einen großen Anteil am Erfolg dieser Arbeit. Bei meinen Eltern möchte ich mich zutiefst für ihre Unterstützung und die gegebene Möglichkeit des eingeschlagenen Bildungswegs bedanken. Gleiches gilt für meine Großeltern Ilse und Reinhold[†] Wäscher.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Modellierung der Wirbelschicht-Sprühagglomeration. Hierbei werden Ausführungen zur Modellierung mit Populationsbilanzen gegeben. Ein wesentlicher Gesichtspunkt ist die Beschreibung von Aggregationskernen als Bestandteil der Agglomerationskinetik.

Darüber hinaus wird die Modellierung des Agglomerationsprozesses unter Berücksichtigung der Wärme- und Stoffübertragung in der Wirbelschicht beschrieben. Aufbauend auf dem von Peglow (2005) vorgeschlagenen Modell erfolgt die Beschreibung von Massen- und Energiebilanzen zwischen Gas und Feststoff in Kombination mit der populationsdynamischen Berechnung der Aggregation.

Im zweiten Abschnitt werden experimentelle Untersuchungen zur Agglomeration in einer Wirbelschichtanlage im Labormaßstab dokumentiert. Ein besonderes Interesse bei den Untersuchungen gilt der präzisen Messung von Gasfeuchten mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie. In einer Bilanzierung werden die gemessenen Gasfeuchten genutzt, um die mittlere Partikelfeuchte im Prozessverlauf zu erhalten. Hierfür werden sowohl die Kalibrierung als auch verschiedene Bilanzprüfungen des Systems dokumentiert. Im Ergebnis gelingt die Schließung der Wassermassenbilanz.

Umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur Agglomeration werden durchgeführt, um die eingeschränkte Datenlage zu erweitern. Hierbei werden Parametervariationen bezüglich Temperatur, Gasmassenstrom, Binderkonzentration und Eindüsungsrates detailliert ausgewertet. In den Experimenten kommen poröse γ - Al_2O_3 -Partikel und unporöse Partikel aus Glas zum Einsatz. Die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung wird im Prozessverlauf durch die Entnahme von Proben beschrieben. Hierbei können eindeutige Tendenzen bezüglich des Partikelwachstums erkannt werden. Darüber hinaus wird eine Methodik entwickelt, eine kumulative Verteilung der Partikelfeuchte im Prozessverlauf zu bestimmen. Die erhaltenen Daten zeigen, dass keine signifikante Verteilung der Feuchte über der Partikelgröße zu beobachten ist.

Im letzten Teil werden die Ergebnisse aus den Experimenten und der Modellierung diskutiert. Hierbei lässt sich feststellen, dass die Beschreibung der Agglomeration mit Hilfe des Kerns von Peglow (2005) zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Mit Hilfe der inversen Methode werden die Aggregationseffizienzen der Experimente aus den Parametervariationen extrahiert. Die Korrelation mit der mittleren Partikelbeladung zeigt, dass eine Aufklärung des Einflusses der Partikelbeladung auf der Ebene von Populationsbilanzen nicht möglich ist. Mit der vorgestellten Modellierung lässt sich neben Prozesstemperaturen, Gasbeladungen und Partikelgrößen zeigen, dass sich keine signifikante Verteilung der Partikelbeladung ausbildet. Die erhaltenen Messdaten können zufriedenstellend beschrieben werden.

Darüber hinaus wird eine Identifikation von Haupteinflüssen auf der Mikroebene vorgenommen und deren qualitativer Einfluss auf das Agglomerationsergebnis experimentell und theoretisch diskutiert.

Die vorliegende Arbeit wurde mit der freundlichen Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) in Rahmen des Vorhabens PE 1423/1-1 "Populationsdynamische Untersuchung der Kinetik der Agglomeration in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten unter Berücksichtigung der Partikelfeuchte" in dem Zeitraum von 2006 bis 2009 angefertigt.

Deutsche
Forschungsgemeinschaft

DFG

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Kurzzusammenfassung	II
Inhaltsverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Stand des Wissens	2
1.2.1 Technische Agglomerationsmethoden	2
1.2.2 Modellierungsmöglichkeiten für Partikelbildungsprozesse	12
1.3 Motivation und Zielstellung	13
2 Modellierung des Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozesses	15
2.1 Modellierung der Partikelpopulation	15
2.1.1 Die Populationsbilanz für Aggregationsprozesse	15
2.1.2 Kinetik der Populationsbilanz	19
2.1.3 Lösungsmöglichkeiten für Populationsbilanzen	26
2.1.4 Die diskretisierte Populationsbilanz	28
2.1.5 Inverse Methode	29
2.2 Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs	31
2.2.1 Bilanzierung der Gasphase	32
2.2.2 Bilanzierung der Partikel	32
2.2.3 Bilanzierung der Wand	33
2.2.4 Kinetiken	33
3 Experimentelle Untersuchungen	37
3.1 Wirbelschichtversuchsanlage	37
3.2 Feuchtemesstechnik	40
3.2.1 Messung von Gas- und Feststofffeuchten	40
3.2.2 Kalibrierung der Infrarotspektrometriemessung	43
3.2.3 Prüfung der Kalibrierung	46
3.2.4 Bestimmung der Feststofffeuchte	50
3.3 Messung von Partikelgrößenverteilungen	54
3.3.1 Modelle zur Bestimmung der Partikelgröße	55
3.3.2 Wiederholbarkeit und mechanische Beeinflussung bei der Messung	57
3.4 Agglomerationsversuche	58
3.4.1 Versuchsmaterialien	58
3.4.2 Vermessung des Tropfenspektrums	68
3.4.3 Durchführung von Agglomerationsversuchen	74

Inhaltsverzeichnis

3.4.4	Parametervariation	75
3.4.5	Experimentelle Untersuchung der Partikelfeuchteverteilung	102
3.4.6	Einfluss von Agglomeratbruch	103
3.4.7	Prüfung der Probenahme	106
3.4.8	Betrachtung von Messfehlern	108
4	Diskussion der Ergebnisse	111
4.1	Vergleich von Simulation und Experiment	111
4.1.1	Populationsdynamische Simulation des Aggregationsprozesses	111
4.1.2	Simulation des Wärme- und Stoffübergangs	121
4.1.3	Simulation der verteilten Partikelfeuchte	126
4.2	Partikelfeuchte als Einflussfaktor auf den Agglomerationsprozess	131
4.3	Einflussfaktoren auf der Mikroebene	133
4.3.1	Penetration von Binder	136
4.3.2	Spreitung von Binder	138
4.3.3	Trocknung von Spraytropfen	140
4.3.4	Zusammenhang der mikrokinetischen Prozesse	142
5	Zusammenfassung	144
A	Stoffwerte, Definitionsgleichungen und Übergangskoeffizienten	147
A.1	Definitionsgleichungen	147
A.1.1	Stoffwerte der trockenen Luft	147
A.1.2	Stoffwerte von Wasser	149
A.1.3	Stoffwerte von Wasserdampf	151
A.2	Stoff- und Wärmeübergang in der Wirbelschicht	153
A.2.1	Stoff- und Wärmeübergang zwischen Partikeln und Suspensionsgas	153
A.2.2	Wärmeübergang zwischen Partikeln und Wand	154
A.2.3	Wärmeübergang zwischen Wand und Umgebung	154
A.2.4	Wärmeübergang zwischen Gas und Wand	154
A.3	Anpassung von Antoine Konstanten	155
B	Charakterisierung von Partikelgrößenverteilungen	156
C	Abweichungen und Fehler	159
C.1	Abschätzung von Messfehlern	159
C.2	Bestimmung von Abweichungen zwischen Verteilungen	160
D	Kenngößen der Wirbelschicht	161
D.1	Existenzbereich der Wirbelschicht	161
E	Aggregationskerne	162
E.1	Charakteristische Kollisionsraten von Aggregationskernen	162
E.1.1	EKE-Kern	162
E.1.2	Shear-Kern (nicht linear)	163
E.1.3	EKM-Kern	163
E.1.4	Empirischer Kern nach Peglow (2005)	164

Inhaltsverzeichnis

F Ergebnisse und Versuchsdaten	165
F.1 Koeffizienten der Anpassungsfunktion	165
F.2 Darstellung der Versuchsergebnisse	166
F.2.1 Versuchs- und Simulationsergebnisse mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	167
F.2.2 Versuchs- und Simulationsergebnisse mit Glas	177
F.2.3 Versuche zur Ermittlung der Feuchteverteilung mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	187
 Literaturverzeichnis	 189

Nomenklatur

Lateinische Symbole

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m^2
B	Entstehungsrate	$1/s$
c	Konzentration	$Ma-\%$
d	Durchmesser	m
D	Schwundrate	$1/s$
D_{32}	Normierter Sauterdurchmesser	-
e	Restitutionskoeffizient	-
E	Energie	J
ERR	Kullback-Leibler-Divergenz	-
G	Wachstumsrate	m/s
h	Höhe	m
h	Spezifische Enthalpie	J/kg
H	Enthalpie	J
i	Index	-
I_{agg}	Aggregationsgrad	-
\vec{i}	Zustandsraum der Partikelpopulation	-
J	Partikelfluss	m/s
k	Anzahl der Stichproben	-
l	Wassermenge	m^3
L	Länge	m
m	Massendichte	kg/m^3
M	Masse	kg
\tilde{M}	Molare Masse	kg/mol
$M_{j,r}$	j-tes Moment einer Index r Verteilung	-
n	Zählvariable	-
n	Anzahldichte	$1/m^3$
N	Partikelanzahl	-
p	Druck, Anpassungsparameter für Trocknungskurve	Pa
P^*	Statistische Sicherheit	-
q	Skalierungsfaktor für geometrisches Gitter	-
Q_r	Normierte Summenverteilung, Index r	-

Nomenklatur

q_r	Normierte Dichteverteilung, Index r	1/mm
r	Agglomerations-, Kollisionsrate	1/s
R	Radius	m
RE	Relativer Fehler	-
S	Sättigungsgrad	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
U	Elektrische Spannung	V
V	Volumen	m ³
w	Geschwindigkeit	m/s
X	Feststoffbeladung	kg/kg
y	Ortskoordinate	m
\tilde{y}	Molenbruch	-
Y	Gasbeladung	kg/kg
z	Höhenkoordinate	m

Griechische Symbole

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
α	Winkel, Kontaktwinkel	°
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/m ² /K
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
β	Agglomerationskern	1/s
β^*	Agglomerationskinetik	1/s
β_0	Aggregationseffizienz	1/s
δ	Diffusionskoeffizient	m ² /s
ε	Relatives Lückenvolumen	-
η	Dynamische Viskosität	kg/(ms)
η	Normierte Partikelfeuchte	-
ϑ	Temperatur	°C
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/m/K
$\mu_{j,r}$	Unnormiertes r-tes Moment	m ^{3r}
ν	Kinematische Viskosität	m ² /s
ν	Bypassanteil	-
$\dot{\nu}$	Normierte Trocknungsgeschwindigkeit	-
ρ	Dichte	kg/m ³
σ	Oberflächenspannung	N/m
σ	Standardabweichung	-
σ_m	Mittlerer statistischer Fehler	-
φ	Relative Feuchte	%
ψ	Feststoffkonzentration	-
ω	Winkelgeschwindigkeit	rad/s
Ω	Eigenschaftsraum	-

Tiefgestellte Indizes

Index	Bezeichnung
0	Beginn $t = 0$
<i>I</i>	Erster Trocknungsabschnitt
<i>II</i>	Zweiter Trocknungsabschnitt
<i>agg</i>	Aggregation
<i>app</i>	Apparat
<i>area</i>	Fläche
<i>as</i>	Rauhigkeit
<i>b</i>	Binder, Bypass
<i>bed</i>	Wirbelschicht
<i>boil</i>	Siedepunkt
<i>break</i>	Bruch
<i>bulk</i>	Bulkphase
<i>c</i>	Sehne
<i>cap</i>	Kapillare
<i>ch</i>	charakteristisch
<i>col</i>	Kollision
<i>cs</i>	Wirkungssphäre
<i>cum</i>	kumulativ
<i>def</i>	Deformation
<i>end</i>	Ende
<i>DP</i>	Taupunkt
<i>dr</i>	Tropfen
<i>dry</i>	trocken
<i>e</i>	Umgebung
<i>elu</i>	Austrag
<i>ev</i>	Verdampfung
<i>eq</i>	Gleichgewicht
<i>exp</i>	Experiment
<i>Fe</i>	Feret
<i>g</i>	gasförmig
<i>ges</i>	gesamt
<i>hyg</i>	hygroskopisch
<i>in</i>	Eintritt
<i>iso</i>	Isolation
<i>IR</i>	Infrarot
<i>kin</i>	kinetisch
<i>krit</i>	kritisch

Nomenklatur

<i>l</i>	flüssig
<i>lam</i>	laminar
<i>m</i>	Mittelwert
<i>max</i>	Maximum
<i>mf</i>	Minimalfluidisation
<i>min</i>	Minimum
<i>n</i>	Düse
<i>out</i>	Austritt
<i>p</i>	Partikel
<i>pp</i>	Primärpartikel
<i>pen</i>	Penetration
<i>R</i>	Restitution
<i>ran</i>	zufällig
<i>rel</i>	relativ
<i>s</i>	Suspensionsgas
<i>sat</i>	Sättigung
<i>sim</i>	Simulation
<i>sol</i>	fest
<i>sys</i>	systematisch
<i>tur</i>	turbulent
<i>w</i>	Wasser, Wand
<i>wet</i>	befeuchtet
<i>w, l</i>	Wasser flüssig
<i>w, g</i>	Wasser gasförmig

Kennzahlen

Ar	$= \frac{g \cdot d_p^3 \cdot \rho_p - \rho_g}{\nu_g^2 \cdot \rho_g}$	Archimedes-Zahl
Bi	$= \frac{\alpha \cdot d_p}{\lambda_p}$	Biot-Zahl
Gr	$= \frac{\beta_g \cdot g \cdot l_{ch}^3 (\vartheta_w - \vartheta_e)}{\nu_g^2}$	Grashof-Zahl
Le	$= \frac{\lambda_g}{c_g \cdot \rho_g \cdot D}$	Lewis-Zahl
NTU	$= \frac{\rho_g \cdot \beta \cdot A}{\dot{M}_g}$	Anzahl der Übertragungseinheiten
Nu	$= \frac{\alpha \cdot l_{ch}}{\lambda_g}$	Nusselt-Zahl

Nomenklatur

Pr	$=$	$\frac{\nu_g \cdot c_g \cdot \varrho_g}{\lambda_g}$	Prandtl-Zahl
Ra	$=$	$Gr Pr$	Rayleigh-Zahl
Re	$=$	$\frac{w \cdot l_{ch}}{\nu_g}$	Reynolds-Zahl
Sc	$=$	$\frac{\nu_g}{D}$	Schmidt-Zahl
Sh	$=$	$\frac{\beta \cdot l_{ch}}{D}$	Sherwood-Zahl

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Die Wirbelschicht-Sprühgranulation ist ein weit verbreitetes Verfahren in der Feststoffverfahrenstechnik. Ziel ist die Herstellung fließfähiger, staubarmer Granulate mit gewünschten Produkteigenschaften. Prozesse wie Coating, Granulation oder Agglomeration lassen sich apparativ sowohl in diskontinuierlicher als auch kontinuierlicher Betriebsweise umsetzen. Erwähnung findet die Wirbelschichttechnik erstmals in den Arbeiten von Winkler (1926) zur Vergasung von Kohle. Phänomenologisch wird der Begriff Wirbelschicht einer Schüttung zugeordnet, die sich in einem entgegen der Schwerkraft gerichteten Gasstrom im Schwebzustand befindet. Die Schüttung wird hierbei in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand versetzt.

Als bedeutendste Partikelauflbauprozesse lassen sich die Granulation und die Agglomeration herausstellen. Die Granulation ist im Wesentlichen durch die Abscheidung, Spreitung und Trocknung feststoffhaltiger Flüssigkeiten gekennzeichnet. Somit ergibt sich ein schichtförmiges Partikelwachstum. Das Aufbringen funktioneller Coatingschichten aus Polymerlösungen findet insbesondere im pharmazeutischen Sektor eine breite Anwendung. Die steuerbare Freisetzung pharmazeutisch aktiver Substanzen (APIs) ist Grundlage für eine wirtschaftliche Nutzung pharmazeutischer Wertstoffe und trägt zur Verbesserung der Darreichungsformen und des therapeutischen Erfolgs bei.

Hingegen zeichnet sich die Agglomeration durch die Anlagerung von Primärteilchen zu einem clusterartigen Verbund aus. Die Agglomerate weisen gegenüber dem feinkörnigen Ausgangsmaterial verbesserte Produkteigenschaften z.B. Staubfreiheit oder verbesserte Instantisierungsfähigkeit auf. Diese tragen dazu bei, Dosierungsaufgaben zu erleichtern oder beispielsweise sicherheitsrelevante Anforderungen beim Produkthandling zu erfüllen.

Die Agglomeration kann in unterschiedlicher apparativer Konfiguration betrieben werden. Neben Wirbelschichtapparaten stehen auch Mischer, Granulierteller oder Drehrohre zur Verfügung. Der grundlegende Prozess der Agglomeration ist allgemein durch die Aggregation von Primärpartikeln und den Bruch von Agglomeraten gekennzeichnet. Gemeinhin können in verschiedenen Apparaten unterschiedliche Produkteigenschaften eingestellt werden. Die gewünschten Eigenschaften der Agglomeratschüttung sind dementsprechend apparatespezifisch. Mikroprozesse wie Brückenbildung, Verfestigung oder Flüssigkeitsspreitung unterliegen hierbei einer gegenseitigen Beeinflussung, die von den jeweiligen Betriebsparametern gesteuert werden. Im Allgemeinen sind bei der Agglomeration in einem Pflugscharmischer kompakt strukturierte und verfestigte Agglomeratpartikel zu erwarten. Im Kontrast dazu lassen sich bei der Wirbelschicht-Sprühagglomeration grob strukturierte und fragile Agglomerate formulieren, die deutlich verbesserte Instantisierungseigenschaften aufweisen.

Die Anforderungen an Herstellung und Anwendung von granularen Produkten bestehen im Wesentlichen hinsichtlich einer konstanten Produktqualität. Konkrete Eigenschaften wie Par-

1 Einleitung

Tabelle 1.1: Haftmechanismen und apparativ mögliche Umsetzungen von Agglomerationsvorgängen in Anlehnung an Rumpf (1974).

Haftmechanismus	Prozess	Umsetzung	trocken	feucht
Van der Waals- Kräfte	Anlagern	in Dispersion	×	×
Elektrostatische Kräfte	Aufbaugranulation	im Haufwerk	×	×
Flüssigkeitsbrücken		Formieren		×
Kapillarflüssigkeit	Pressen	Strangpressen	×	×
Bindemittel		Walzenkomprimierung	×	
		Tablettieren	×	
Festkörperbrücken	Trocknen		×	×
formschlüssig	Erhitzen (Sintern)		×	×

tikelgröße oder Wirkstoffgehalt müssen hierbei streng kostenrelevanten und qualitativen Kriterien genügen. Hierzu ist eine effiziente und stabile Steuerung des Prozesses notwendig. Vor dem Hintergrund einer permanenten Erweiterung der Produktvielfalt und materialspezifischer Prozesseinflüsse, ist eine weiterführende Forschungsarbeit zur Klärung der grundlegenden Zusammenhänge zugleich Herausforderung und Notwendigkeit.

1.2 Stand des Wissens

1.2.1 Technische Agglomerationsmethoden

Der Erfolg einer Agglomeration besteht in der Bildung einer dauerhaften Verbindung zwischen zwei oder mehreren Primärpartikeln. Derartige Bindungen werden von Bauer et al. (1993) in stofflich und nichtstofflich unterteilt. Stoffliche Bindungsmechanismen setzen hierbei die Existenz einer zweiten Substanz voraus, welche die notwendige Haftung zwischen den Agglomerationspartnern erzeugt. In den Arbeiten von Rumpf (1974) werden die wichtigsten Agglomerationsmechanismen den prozessspezifischen Anwendungen zugeordnet. Hierbei wird deutlich, dass die gewünschten Bindungsmechanismen im Wesentlichen durch apparative Eigenschaften geprägt werden, siehe hierzu Tabelle 1.1. Die Haftmechanismen lassen sich hierbei trockenen oder feuchten Prozessbedingungen zuordnen. Die technisch bedeutsamsten Agglomerationsmechanismen werden in dem folgenden Abschnitt kurz erläutert.

Der Haftmechanismus bei der **Wirbelschicht-Sprühagglomeration** basiert auf der Verwendung einer flüssigen Bindersubstanz, welche durch Umwandlung in einen festen Aggregationzustand den Formschluss zwischen Primärpartikeln herstellt. Die Durchmischung der Schüttung und die hiermit erzeugten Kollisionen der Primärteilchen werden durch die Fluidisation hervorgerufen. Die apparative Umsetzung des Flüssigkeitseintrages ist in diesem Prozess von entschei-

1 Einleitung

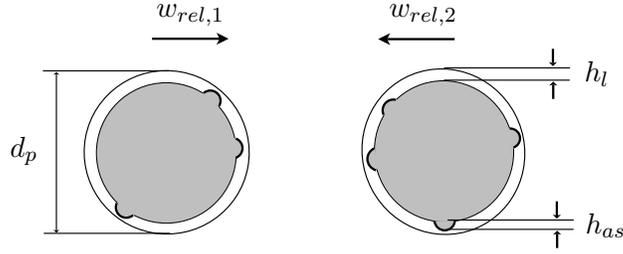


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Annahme des Stokes-Kriteriums nach Ennis et al. (1991).

dender Bedeutung. Henneberg (2004) hat die hierbei auftretenden Phänomene hinsichtlich der apparativen Ausführung des Flüssigkeitseintrages und daraus resultierende Einflüsse auf die thermischen Prozessvariablen untersucht. Die beobachteten Temperaturgradienten sind eine direkte Folge von einzelnen Zonen, die durch Benetzung bzw. Trocknung dominiert werden.

Die Modellierung von Agglomerationsprozessen, welche auf der Translation von Primärpartikeln und der Benetzung mit Flüssigkeit beruhen, werden von Iveson (2001) und Hapgood et al. (2007) in zwei Gruppen klassifiziert. Die als Klasse I bezeichnete Gruppe basiert lediglich auf Kollision und Haftung bzw. Abprall der kollidierenden Partner. Klasse II Modelle gehen von einem temporären Kontakt der Partner aus. Hierbei findet eine Änderung der Haftungsbedingungen statt. In Tabelle 1.2 werden die Modelle verschiedener Autoren benannt, welche für die theoretische Beschreibung der Aggregation kollidierender Primärpartikel zur Verfügung stehen. Die Klassifizierung der Aggregationsmodelle betrifft neben der Wirbelschicht-Sprühagglomeration auch die High-Shear Granulation und die Trommelagglomeration, die später erläutert werden.

Ein etabliertes Modell ist das Stokes-Kriterium nach Ennis et al. (1991). Hiermit kann eine grundlegende Prozesscharakteristik abgeschätzt werden. Es wird entschieden, ob es zur Haftung zweier Kollisionspartner und damit zur Agglomeration kommt oder diese voneinander abprallen und Granulation bzw. Coating auftritt. Für diese Unterscheidung wird die dimensionslose Stokes-Zahl

$$St = \frac{4\rho w_{col} d_p}{9\eta} \quad , \quad (1.1)$$

welche das Verhältnis der kinetischen Energie (aus der Relativbewegung zweier aufeinander stoßender, sphärischer Primärpartikel) und der in dem Flüssigkeitsfilm dissipierten Energie darstellt, genutzt. Unter der Voraussetzung, dass der Flüssigkeitsfilm auf der gesamten Oberfläche beider Partikel vorhanden ist (siehe Abbildung 1.2.1), muss die gesamte kinetische Energie durch viskose Reibungskräfte in der Flüssigkeit dissipiert werden, damit kein Abprall auftritt. Die materialabhängige Flüssigkeitsviskosität nimmt hierbei eine zentrale Bedeutung für das Prozessergebnis ein. Das Haftungskriterium wird durch die kritische Stokes-Zahl

$$St^* = \left(1 + \frac{1}{e}\right) \ln \left(\frac{h_l}{h_{as}}\right) \quad (1.2)$$

bestimmt. Der Vergleich der beiden Kennzahlen lässt insgesamt drei Ergebnisvarianten nach der Kollision zu. Ist $St \ll St^*$, sind alle Kollisionen im Sinne einer Aggregation erfolgreich. Sind die Kennzahlen auf gleichem Niveau $St \approx St^*$, spielt insbesondere die Größendifferenz der Partikel eine Rolle. Bei starken Differenzen kommt es im allgemeinen zur Haftung, während

1 Einleitung

Tabelle 1.2: Einordnung von Aggregationsmodellen aus der Literatur, in Anlehnung an Hapgood et al. (2007).

Author	Klassifizierung	Berücksichtigte Einflüsse
Ouchiyama und Tanaka (1975)	Klasse II	ausgeprägte Kompression; plastische Deformation; Adhäsionskraft; Kräftebilanz
Ennis et al. (1991)	Klasse I	Frontalkollision; viskoser Flüssigkeitsfilm; Restitutionskoeffizient; Energiebilanz
Moseley und O'Brien (1993)	Klasse I	schiefe Kollision; elastische Deformation; Adhäsionsenergie; Energiebilanz
Simons und Fairbrother (2000)	Klasse II	Energie für Kapillarabriss
Adams et al. (1994)	Klasse I	DEM Simulation der reibungsbehafteten Agglomeratkollision; viskose und kapillare Kräfte; Brückenabriss und elastische Partikeldeformation
Seville et al. (1998)	Klasse II	Bilanz zwischen Kontaktzeit und Wachstumszeit von visko-plastischen Sinterbrücken
Thornton und Ning (1998)	Klasse I	Frontalkollision; elastisch-plastische Deformation; Adhäsionsenergie; Energiebilanz
Liu et al. (2000)	Klasse I	Frontalkollision; elastisch-plastische Deformation; viskose Flüssigkeitsschicht; Energiebilanz
Hounslow et al. (2001a)	Klasse II	Bilanz zwischen Wachstumsrate der Kristallkontakte und Wirbelfrequenz

1 Einleitung

bei gleichen Größenordnungen ein Abprall wahrscheinlich ist. Der Abprall beider Partner wird generell für $St \gg St^*$ erwartet, Hapgood et al. (2007). Ein entscheidender Vorteil des Modells von Ennis et al. (1991) ist die Messbarkeit der relevanten Parameter, so dass ein direkter praktischer Bezug besteht. Eine zentrale Annahme des Modells liegt darin, dass die kollidierenden Primärteilchen elastische Eigenschaften aufweisen und somit keine Dissipation von Energie im Partikelmaterial stattfindet. Sind die Kollisionspartner Primärpartikel, ist diese Annahme gerechtfertigt. Bezogen auf bereits bestehende Granulate oder Agglomerate ist ein plastisches Stoßverhalten zu berücksichtigen. Liu et al. (2000) erweitern das Modell von Ennis et al. (1991) um diesen Einfluss, indem zwei verschiedene Klassifizierungen des Kontaktes vorgenommen werden. Kommt es lediglich zum Kontakt der Flüssigkeitsfilme und nicht der Partikeloberflächen, dissipiert die kinetische Energie vollständig durch den Flüssigkeitsfilm und die Aggregation ist erfolgreich. Im Fall eines Kontaktes tritt plastische Deformation der Partikel auf, die eine Abplattung der Oberflächen zur Folge hat. Bei dem Abprallvorgang der Partikel wird hier jedoch die viskose Dissipation berücksichtigt. Diese erhöht sich zur vierten Potenz mit dem Durchmesser der abgeplatteten Fläche. Das Ausmaß der Deformation spielt somit eine entscheidende Rolle für die Haftung in der Abprallbewegung. Die Deformation wird von Liu et al. (2000) mit einer separaten Größe, der Stokes-Zahl für Deformation

$$St_{def} = \frac{\bar{M}_p w_{col}^2}{2d^3 \sigma_{def}} \quad , \quad (1.3)$$

berücksichtigt, wobei die plastische Fließgrenze σ_{def} des Agglomerates zu beachten ist. Im Abgleich mit der viskosen Stokes-Zahl St und der Klassifizierung der Kollision können verschiedene Ergebnisvarianten definiert werden:

- Aggregation ohne Oberflächenkontakt,
- Aggregation mit plastischer Deformation,
- Aggregation mit elastischer Deformation und
- vollständiger Abprall.

Limitierungen findet diese Modellierung hinsichtlich des Einflusses der Oberflächenspannung der Flüssigkeit bei geringer Viskosität, da diese keine Berücksichtigung findet, Hapgood et al. (2007). Beim Auftreffen der Partikel kommt es durch die Oberflächenspannung zu einem zusätzlichen Energieeintrag, während dieser in der Rückbewegung nach dem Kontakt der Oberflächen wieder absorbiert werden würde.

Dass die Modellierung mit dem Stokes-Kriterium auf den Wirbelschichtprozess anwendbar ist, wird von Autoren wie Ennis et al. (1991) oder Terrazas-Velarde et al. (2009) dargestellt. Trotzdem ist festzustellen, dass die Anzahl von Einflussfaktoren auf den Agglomerationsprozess in Wirbelschichten hoch ist. Das Stokes-Kriterium als Modellierungsansatz beschreibt lediglich einen Teilprozess auf der Mikroebene. Die Beschreibung des Gesamtprozesses ist daher nur mit einer umfassenden Modellierung, die ein verbessertes Prozessverständnis voraussetzt, möglich.

Tabelle 1.3: Inhaltliche Zusammenfassung von Literatur bezüglich experimenteller Untersuchungen zur Sprühagglomeration in Wirbelschichten unter Verwendung lösungsmittelbasierter Binderflüssigkeiten.

Autor	Anlagentechnik	Produkte	Experimentelle Variationen	Messtechnik	Inhalt/Ergebnisse
Ennis et al. (1991)	<ul style="list-style-type: none"> Wirbelschicht, zylindrisch Top Spray 	Primärpartikel: <ul style="list-style-type: none"> Glas ($100 \mu m$) Binder: <ul style="list-style-type: none"> Na-Carboxylmethyl-Zellulose PVP Hydroxyethyl-Zellulose 	Binderviskosität durch Anwendung unterschiedlicher Binder	Siebanalyse	<ul style="list-style-type: none"> hohe Viskosität, starkes Wachstum Ableitung Stokes Kriteriums Einfluss des Massenstromes ist erkennbar
Waldie (1991)	<ul style="list-style-type: none"> Wirbelschicht (DN 50) Tropfung der Flüssigkeit 	Primärpartikel: <ul style="list-style-type: none"> Lactose Glaskugeln Binder: <ul style="list-style-type: none"> PVP 	<ul style="list-style-type: none"> Binder Primärpartikel Tropfengröße 	mikroskopische Größenmessung von 10 Granulaten	<ul style="list-style-type: none"> ein Tropfen vereint eine hohe Anzahl von Primärpartikeln in einem Agglomerat Agglomerate aus Lactose wachsen stärker als Glas mit steigender Tropfengröße steigt die Agglomeratgröße
Watano et al. (1996)	<ul style="list-style-type: none"> Wirbelschicht (DN 125), zylindrisch Top-Spray 	Primärpartikel: <ul style="list-style-type: none"> Lactose Stärke HPC-Pulver Binder: <ul style="list-style-type: none"> Wasser 	<ul style="list-style-type: none"> Temperatur Eindüsungsrate Düsendruck 	<ul style="list-style-type: none"> Siebanalyse Laser für Tropfengröße 	<ul style="list-style-type: none"> bezieht Partikeloberfläche auf Partikelbeladung - lineares Verhalten Granulatfeuchte steigt degressiv an hohe Eindüsungsrate - hohe Feuchte Durchmesserentwicklung progressiv hohe Eindüsungsrate bewirkt schnelles Wachstum geringe Temperatur bewirkt schnelles Wachstum

Autor	Anlagentechnik	Produkte	Experimentelle Variationen	Messtechnik	Inhalt/Ergebnisse
Schaafsma (2000)	<ul style="list-style-type: none"> • Wirbelschicht, konisch • Top-Spray Düse 	Primärpartikel: <ul style="list-style-type: none"> • alpha-Lactose • Maisstärke Binder: <ul style="list-style-type: none"> • PVP • HPC • Tracer Fe(III)O 	<ul style="list-style-type: none"> • Tropfengröße • Binderviskosität 	Siebung	<ul style="list-style-type: none"> • Benetzung von Agglomeraten betrachtet • linearer Zusammenhang zwischen Tropfengröße und Agglomeratgröße • Zusammenhang Segregation/Bettumwälzung und Trocknungszeit • keine Abschätzung von Prozess-tendenzen aus den Parametern
Maurstad (2002)	<ul style="list-style-type: none"> • Wirbelschicht, zylindrisch • Top-Spray 	Primärpartikel: <ul style="list-style-type: none"> • NaCl (Würfel) • Glas Binder: <ul style="list-style-type: none"> • PVP 	<ul style="list-style-type: none"> • Eindüsungsrate • Temperatur • Binderkonzentration • Bettmasse 	Siebung (7 Klassen je Probe)	<ul style="list-style-type: none"> • geringe Probenanzahl und wenige exp. Variationen • Anstieg der Temperatur bewirkt Verringerung des Wachstums • Anstieg der Binderkonzentration bewirkt verstärktes Wachstum • Anstieg der Eindüsungsrate bewirkt verstärktes Wachstum • modelliert den Prozess mit 1D-PBE mit binärer Agglomeration
Saleh et al. (2003)	<ul style="list-style-type: none"> • Wirbelschicht, zylindrisch (DN 200) • Zweistoffdüse (Top-Spray) 	Primärpartikel: <ul style="list-style-type: none"> • Sandpartikel (Batch 2 kg) Binder: <ul style="list-style-type: none"> • NaCl-Lösung 	Größe der Primärpartikel 90 – 639 μm	Siebanalyse	<ul style="list-style-type: none"> • Untersuchung der Effektivität von Coating • Ermittlung einer Effektivität von der Partikeloberfläche • bei Partikeln unter 200 μm dominiert Agglomeration

Autor	Anlagentechnik	Produkte	Experimentelle Variationen	Messtechnik	Inhalt/Ergebnisse
Peglow (2005)	<ul style="list-style-type: none"> • Wirbelschicht, konisch • Top-Spray Düse 	Primärpartikel: <ul style="list-style-type: none"> • mikrokristalline Zellulose Binder: <ul style="list-style-type: none"> • HPMC 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatur • Binderkonzentration • Gasmassenstrom 	<ul style="list-style-type: none"> • digitale Bildauswertung (Camsizer) • kapazitive Feuchte (Gas) • gravimetrische Feuchtemessung (Infrarotwaage) 	<ul style="list-style-type: none"> • Variation der Parameter zur Modellvalidierung • Modellierung mit 2D-PBE für Größe und Wassermenge • Systematik der Wachstumstendenzen nicht umfassend diskutiert
Jimenez et al. (2006)	<ul style="list-style-type: none"> • Wirbelschicht, konisch • Top-Spray 	Primärpartikel: <ul style="list-style-type: none"> • Maltodextrin • Glas Binder: <ul style="list-style-type: none"> • Wasser • Acacia-Gum Lösung 	<ul style="list-style-type: none"> • Bettmasse • Temperatur • Düsendruck • Eindüsungsrate 	Siebanalyse (5 g Probenmenge)	<ul style="list-style-type: none"> • Entwicklung eines Zonenmodells mit 3 Zonen anhand von Temperaturprofilen • Messung der Temperaturprofile mit Thermoelementen in der Schicht • Temperturanstieg zeigt keine klare Wachstumssteigerung • Anstieg der Eindüsungsrate bewirkt verstärktes Wachstum
Rajniak et al. (2007)	<ul style="list-style-type: none"> • Wurster-Coater • Bottom-Spray 	Primärpartikel: <ul style="list-style-type: none"> • Mannitol • CaHPO₄ (A-TAB) Binder: <ul style="list-style-type: none"> • HPC 	Primärpartikel	<ul style="list-style-type: none"> • Laser-Beugung für Partikelgröße (Sympatec) • morphologische Analyse mit CT 	<ul style="list-style-type: none"> • untersucht die Eigenschaften der entstandenen Agglomerate (z.B. Kontaktwinkel) • variiert keine Prozessparameter • Anheben der Binderkonzentration verstärkt Wachstum (für Mannitol) • kontinuierliche Anhebung des Gasstromes für konstante Fluidisation

Autor	Anlagentechnik	Produkte	Experimentelle Variationen	Messtechnik	Inhalt/Ergebnisse
Ansari und Stepanek (2008)	Wirbelschicht (keine apparativen Angaben)	Primärpartikel: <ul style="list-style-type: none"> • Zuckerpellets • d-Mannitol Binder: <ul style="list-style-type: none"> • PVP • PEG 	Binderviskosität (bei PEG)	Analyse der Porosität mit CT	<ul style="list-style-type: none"> • im Wesentlichen Untersuchung der Partikelmorphologie • Simulation der Mikrostruktur und Morphologie
Terrazas-Velarde et al. (2009)	Wirbelschicht, zylindrisch	Primärpartikel: <ul style="list-style-type: none"> • Glas Binder: <ul style="list-style-type: none"> • HPMC 	<ul style="list-style-type: none"> • Eindüsungsrate • Binderviskosität • Fluidisationsgeschwindigkeit 	digitale Bildauswertung (Camsizer)	<ul style="list-style-type: none"> • nutzt Experimente zur Modellvalidierung • Auswertung anhand der Agglomerationsrate

1 Einleitung

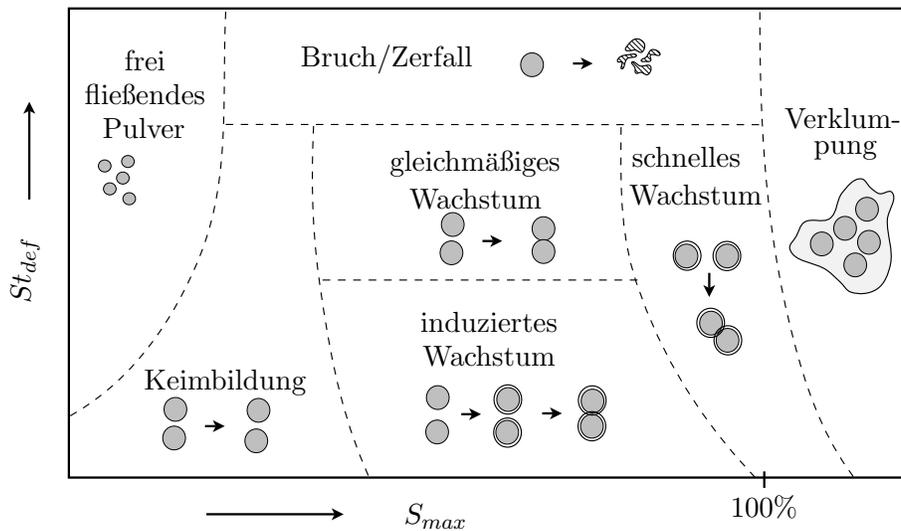


Abbildung 1.2: 'Growth Regime Map' zum Granulatwachstum nach Iveson und Litster (1998).

Grundlage hierfür ist die Kenntnis von Einflüssen durch Prozessparameter oder Materialparameter. In der Literatur ist zu erkennen, dass die experimentellen Daten für Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozesse eingeschränkt sind. Insbesondere für Prozesse mit wässrigen Bindertlösungen und unterschiedlichen Primärpartikeltypen trifft dies zu. Die Tabelle 1.3 gibt einen Überblick über die wesentlichen Beiträge zu experimentell verfügbaren Ergebnissen.

Hierbei ist festzustellen, dass durch apparative Variationen (z.B. durch Verwendung von Wurster-Coatern) oder eingeschränkte Messtechnik keine umfassenden und eindeutigen Prozessbeschreibungen durchführbar sind. Neben den bereits fortgeschrittenen Modellierungsansätzen besteht hier der Bedarf einer systematischen experimentellen Grundlage mit klar definierten Prozessbedingungen.

Die **High-Shear Granulation** unterscheidet sich wesentlich durch die apparative Umsetzung. Die Schüttung wird in einem Prozessraum mit Röhreinbauten (Pflugscharmischer u.ä.) umgewälzt und mit Flüssigkeit bedüst. Hierbei kommt es neben der Kollision durch die Umwälzung zu erhöhten Scherkräften zwischen den Umwälzorganen und der Apparatewand, Reynolds et al. (2007). Somit werden die Agglomerate, deren Haftmechanismus auf Flüssigkeitsbrücken basiert, kompaktiert und gefestigt. Nicht kompaktierte, fragile Agglomerate werden durch Bruch zerstört und nach weiterer Aggregation erneut kompaktiert. Der apparative Einfluss der Röhreinrichtung wird hinsichtlich der resultierenden Schüttungs- und Agglomerateigenschaften von verschiedenen Autoren untersucht (Knight et al. (2000), Schaefer et al. (1993), Kinget und Kemel (1985)). Die Änderung von Betriebsparametern, wie der Rotationsgeschwindigkeit des Schaufelrades, resultiert im Allgemeinen in einer Änderung der Partikelgrößenverteilung durch zusätzlich aufgeprägten Partikelbruch.

Die Aggregationsmodelle von Ennis et al. (1991) und Liu et al. (2000) sind für die High-Shear Granulation die gebräuchlichsten Modellierungsansätze zur Beschreibung des Prozesses auf der Mikroebene.

Eine Bewertung des Aggregationsvorgangs bei der High-Shear Granulation auf der Mesoebene wird von Iveson und Litster (1998) und Iveson et al. (2001) mit der 'Growth Regime Map'

1 Einleitung

vorgenommen. Im Wesentlichen wird anhand der Stokes-Zahl für Deformation St_{def} und der maximalen Flüssigkeitssättigung S_{max} eine Einteilung des Wachstumsverhaltens erarbeitet, siehe Abbildung 1.2. Anhand der Flüssigkeitssättigung kann ein direkter Bezug zu den Partikeleigenschaften, wie Porosität oder Partikelfeuchte, hergestellt werden. Im Vergleich zu Liu et al. (2000) ist die Stokes-Zahl für Deformation St_{def} nach Tardos et al. (1997) in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit und der Granulatfließgrenze definiert

$$St_{def} = \frac{\rho_p w_{col}^2}{2\sigma_{def}} \quad . \quad (1.4)$$

Auf Basis der 'Growth Regime Map' konnte erstmals das zu erwartende Prozessverhalten vorhergesagt werden, um gewünschte Produkteigenschaften und ein gewünschtes Wachstumsverhalten zu erzielen.

Die **Trommelagglomeration** ist ebenso durch den Haftmechanismus mittels Flüssigkeitsbrücken gekennzeichnet. Hingegen wird die Aggregation von Primärpartikeln durch Kollisionen infolge der Umwälzung der Schüttung bewirkt. Diese geschieht hier durch Drehung des Apparates (Trommel) in dem sich das Bettmaterial befindet. Der Flüssigkeitseintrag wird im Allgemeinen mit Sprühdüsen umgesetzt, die das umgewälzte Bett benetzen. Durch Kollision von Flüssigkeitstropfen und Primärpartikeln kommt es dann zur Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken, Walker (2007). Der Eintrag von Energie zur Trocknung kann durch Kontakt-trocknung über die Wandung oder konvektiv über eine Durchströmung der Trommel vorgenommen werden.

Eine weitere Agglomerationsmethode, die sich durch einen veränderten Haftmechanismus auszeichnet, ist die **Pressagglomeration**. Dieser Prozess ist insbesondere in der pharmazeutischen Industrie von Bedeutung. Vor allem bei der Tablettierung findet durch Verpressung einer gemischten Matrix aus Wirkstoff und Trägermaterial ein Agglomerationsvorgang statt. Der wirksame Agglomerationsmechanismus kann in Abhängigkeit von vorhandenem Binder durch Formschluss oder durch van-der-Waals-Kräfte gewährleistet werden.

Bei der kontinuierlichen Pressagglomeration durch Walzen bewirkt Scherung die Haftung der Partikel. Dieser Prozess wird erstmals von Johanson (1965) modelliert, wobei nur wenige Parameter wie Reibungswiderstände, Kompressibilität, Vorpressung und geometrische Bedingungen einfließen. Im Model von Johanson (1965) werden Analogien hinsichtlich einaxialer Kompaktierungen in der Schüttung hergestellt. Laut Gaete-Garretn et al. (2003) führen Maßnahmen wie der zusätzliche Eintrag von Ultraschall in das zu verpressende Bett zu einer deutlichen Verbesserung von Setzvorgängen. Eine durch die Betriebsparameter eines Walzenapparates hervorgerufene Verbesserung wird von Hirohata et al. (2001) untersucht. Durch die Variation der Schlupfes, d.h. unterschiedlicher Drehzahlen der Walzen, kann festgestellt werden, dass sich die Kompaktierung hinsichtlich der Agglomeratfestigkeit um bis zu 15% steigern lässt.

Die Agglomeration durch **Extrusion** basiert analog zur Pressagglomeration auf der Kompaktierung einer Schüttung von Primärpartikeln. Es werden unterschiedliche Materialien in einem Gemisch durch eine düsenartige Öffnung gepresst. Die notwendige Haftung zwischen den Primärpartikeln wird in der Mehrzahl der Produkte durch die Anwesenheit von Binderflüssigkeiten bewirkt. Bei der Extrudierung werden die Gasanteile aus der Schüttung entfernt und idealerweise die Flüssigkeitssättigung der Feststoffschüttung erreicht. Als Haftmechanismus ist die Bindung durch Flüssigkeitsbrücken vorherrschend. Die meist zylindrischen Extrudate

können mit Hilfe einer nachgeschalteten Sphäronisierung abgerundet werden. Häufig wird auch die Trocknung derselben im Nachgang angeschlossen, Wilson und Rough (2007).

1.2.2 Modellierungsmöglichkeiten für Partikelbildungsprozesse

Zur Erfüllung des Anspruchs, eine konstante Qualität der Produkteigenschaften in Partikelbildungsprozessen zu gewährleisten, ist ein ausreichendes Prozessverständnis notwendig. Dieses hilft eine adäquate Prozessmodellierung zu entwickeln. Von Mort (2007) werden verschiedene Ebenen von Prozessbeschreibungen genannt. Als Bindeglied zwischen der Mikro- und Makroebene wird hier die Mesoebene beschrieben. Erst die Kombination von Mikro- und Makroebene führt laut Mort (2007) zu einer umfassenden Modellierung.

Eine Methode, welche eine makroskopische Modellierung von Partikelprozessen erlaubt, wird durch kontinuierliche Populationsbilanzen dargestellt. Erste Regelungsmodelle für Trommelgranulationsprozesse basieren auf Populationsbilanzen, siehe Wang und Cameron (2007) und Glaser et al. (2009). Die Steuerung eines High-Shear Granulationssystems wird von Sanders et al. (2009) auf Basis von Simulationen untersucht, wobei der Vergleich unterschiedlicher Regelkonzepte herausgestellt wird.

In den letzten zwei Jahrzehnten wird die Modellierung auf Basis von Populationsbilanzen besonders durch die Weiterentwicklung numerischer Lösungsmethoden (Hounslow et al. (1988), Peglow et al. (2006), Kumar et al. (2008)) kontinuierlich weiterentwickelt. Hierbei steht häufig die Erweiterung des Eigenschaftsraumes im Vordergrund der Untersuchungen, vgl. Poon et al. (2008). Es müssen signifikante, das heißt prozessbestimmende Größen, gewählt werden. Die experimentelle Validierung mehrdimensionaler Populationsbilanzen ist jedoch nur eingeschränkt möglich. Teilweise werden deshalb nur mittelwertbasierte Ergebnisse betrachtet, vgl. Poon et al. (2009) und Ramachandran et al. (2008). Die experimentelle Untersuchung mehrdimensionaler Eigenschaftsverteilungen ist bisher nur teilweise umgesetzt worden. Die Modellbeschreibung ist wesentlich von der Wahl geeigneter interner Eigenschaftskordinaten abhängig.

In jüngerer Vergangenheit ist die Modellierung von Partikelbildungsprozessen auf Basis stochastischer Modellierungsmethoden erweitert worden. Mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode können die vielfältigen Prozesse auf der Mikroebene abgebildet werden, siehe Terrazas-Velarde et al. (2009), Stepanek et al. (2009), Rajniak et al. (2009). Die Modellierung mit dieser Methode ermöglicht eingehende Untersuchungen der einzelnen mikrokinetischen Einflüsse und eine Beurteilung von deren Signifikanz für den Gesamtprozess. Die Monte-Carlo-Methode wird erstmals von Metropolis und Ulam (1949) vorgeschlagen und kann in zwei Gruppen von Simulationen eingeteilt werden: (1) zeitlich gesteuerte (time driven) Simulation und (2) ereignisgesteuerte (event driven) Simulation. Vor- und Nachteile beider Methoden werden von Terrazas-Velarde et al. (2009) erläutert, wobei zur Simulation von Agglomerationsvorgängen hier die ereignisgesteuerte Methode sinnvoll ist. Ein wesentlicher Vorteil der Monte-Carlo-Methode ist, dass jeder berücksichtigte Einzelprozess modelliert und implementiert werden kann.

Neben der stochastischen Monte-Carlo Methode lassen sich strömungsmechanische Vorgänge in Granulationsapparaten mit Simulationen der Diskreten-Elemente-Methode untersuchen. Hiermit können insbesondere die resultierenden Einflüsse von Partikelkollisionen oder Impulseinträgen durch Düsenbauten auf den Partikelbildungsprozess untersucht werden. Experimentelle Validierungen lassen sich hierbei mit optischen Messtechniken, wie beispielsweise Particle-Image-Velocimetry (PIV) Systemen durchführen, Link et al. (2009), Raffel et al. (2007). Von

1 Einleitung

Gryczka et al. (2008, 2009) wird die PIV-Technik angewendet, um strömungsmechanische Simulationen des Fluidisationsregimes von Strahlschichtapparaten hinsichtlich verschiedener Prozessgrößen, wie dem Restitutionskoeffizienten, der wiederum in das Stokes-Kriterium einfließt, zu validieren. Der Restitutionskoeffizient beschreibt das Stoßverhalten von Partikeln und ist demzufolge von besonderer Bedeutung bei der Simulation blasenbildender Wirbelschichten, Deen et al. (2007).

Eine weitere von verschiedenen Autoren umgesetzte Methode zur Beschreibung der Partikelbildung ist die Aufteilung des Prozessraumes in Zonen ('compartment modelling'). Für die Wirbelschicht-Sprühgranulation und -agglomeration werden Ansätze dieser Art von Becher und Schlünder (1997, 1998) und Jimenez et al. (2006) erfolgreich angewendet. Der Grund für die Aufteilung des Apparatevolumens liegt im Wesentlichen in der Zuordnung von verschiedenen Einzelprozessen, aus denen sich der Gesamtprozess zusammensetzt. Die Modellannahme eines örtlich konzentrierten Systems ist demnach nur bedingt gegeben. Dementsprechend werden von Becher und Schlünder (1998) Befeuchtungs- oder Trocknungszonen definiert, deren Größe den Anteil am Gesamtprozess darstellt und apparative Bedingungen berücksichtigt. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass auch apparative Einflussgrößen Berücksichtigung finden.

1.3 Motivation und Zielstellung

Ein anerkanntes Problem bei der modellhaften Beschreibung des Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozesses ist die Vielfältigkeit materialspezifischer und apparatetechnischer Einflüsse auf die Prozesskinetik. Die Modellierung setzt hinreichendes Prozessverständnis hinsichtlich der Haupteinflüsse voraus. Gegenwärtig sind diese Kenntnisse eingeschränkt, wodurch derzeit keine materialunabhängige Beschreibung des Prozesses möglich ist.

Im ersten Teil der Arbeit wird eine Modellierung zur vollständigen Beschreibung des Sprühagglomerationsprozesses in der Wirbelschicht vorgestellt. Diese geht auf die Arbeiten von Peglow (2005) zurück. Hierbei wird die Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs mit der Simulation der Agglomeration gekoppelt. Ziel der Modellierung ist, anhand der experimentellen Ergebnisse, die Beschreibung des Agglomerationsprozesses zu verbessern. Neben der Partikelgröße soll die Partikelfeuchte als zweite verteilte Eigenschaft berücksichtigt werden. Die populationsdynamische Modellierung soll außerdem zur Identifikation und Prüfung geeigneter Aggregationskerne für den Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozess dienen.

Der zweite Teil der Arbeit schildert umfangreiche experimentelle Studien. Ein besonderes Interesse gilt der Bestimmung der mittleren und verteilten Partikelbeladung im Verlauf des Prozesses. Hierfür sind Messtechniken anzuwenden, die den Prozessbedingungen gerecht werden. Darüber hinaus besteht das Ziel, umfassende Parametervariationen bezüglich der einflussreichsten Betriebsparameter des Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozesses durchzuführen. Die bisher eingeschränkte Datenlage an experimentellen Erkenntnissen soll hiermit deutlich erweitert werden.

In einem weiteren Abschnitt werden die Ergebnisse aus Modellierung und experimentellen Daten gegenübergestellt. Hiermit wird, insbesondere für die populationsdynamische Beschreibung der Partikelgröße, die Eignung unterschiedlicher Agglomerationskinetiken untersucht. Infolge der gewonnenen Erkenntnisse ist der Einfluss der Partikelbeladung auf die Kinetik des Prozesses zu diskutieren. Hierbei ist zu untersuchen, ob die Anwendung des populationsdynamischen

1 Einleitung

Ansatzes zur Formulierung einer verbesserten Kinetik durch explizite Einbindung der Partikelfeuchte im Agglomerationskern sinnvoll ist. Es ist zu diskutieren, ob die Partikelfeuchte, welche von Watano et al. (1996) und Peglow (2005) als Haupteinflussgröße auf die Prozesskinetik genannt wird, gerechtfertigt ist. Hierbei sind auch mikrokinetische Einflüsse anhand der gewonnenen makroskopischen Ergebnisse zu erkennen und die signifikanten Mikroprozesse hervorzuheben und deren qualitative Wirkung einzuschätzen .

2 Modellierung des Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozesses

2.1 Modellierung der Partikelpopulation

In vielen verfahrenstechnischen Prozessen werden disperse Feststoffsysteme hergestellt oder behandelt, weshalb diese eine zentrale Bedeutung in der Verfahrenstechnik einnehmen. In einem Wirbelschichtprozess wird die disperse Phase durch die Partikelschüttung verkörpert. Diese steht wie bei anderen Prozessen im Wärme-, Stoff-, und Impulsaustausch mit einer kontinuierlichen Phase. Das disperse System kann als eine Anzahl von Individuen betrachtet werden, die unterschiedliche und damit verteilte Eigenschaften besitzen. Diese Eigenschaften können beispielsweise Partikelgröße, Partikelbeladung oder Porosität etc. sein. Häufig unterliegt die Eigenschaftsverteilung eines Partikelhaufwerks einer zeitlichen Änderung im Prozess. Ein Werkzeug zur mathematischen Beschreibung von verteilten Partikeleigenschaften in dynamischen Prozessen liefern Populationsbilanzen, Hounslow (1998). Die Eigenschaftsraum einer Population wird durch interne und externe Eigenschaftskordinaten aufgespannt.

Die Eigenschaftsverteilung wird gemeinhin durch eine Dichtefunktion ausgedrückt. Hierfür kann beispielsweise die Anzahldichtefunktion n genutzt werden. Diese beschreibt die Anzahl von Individuen in einem Teilvolumen des Zustandsraumes (externe Koordinaten \vec{e}). Die absolute Anzahl der Individuen $N(t)$ ergibt sich aus der Integration der Anzahldichte über die Eigenschaftsräume $\Omega_{\vec{e}}$ und $\Omega_{\vec{i}}$

$$N(t) = \int_{\Omega_{\vec{e}}} \int_{\Omega_{\vec{i}}} n(\vec{e}, \vec{i}, t) dV_i dV_e \quad . \quad (2.1)$$

Im Fall eines örtlich konzentrierten Systems ist die Anzahldichte lediglich eine Funktion der internen Koordinaten und der Zeit

$$n = n(\vec{i}, t) \quad . \quad (2.2)$$

In der vorliegenden Arbeit wird das betrachtete System (Wirbelschicht) als örtlich konzentriert charakterisiert, was auf der Annahme einer idealen Durchmischung der dispersen Phase durch die Fluidisation der Partikel beruht.

2.1.1 Die Populationsbilanz für Aggregationsprozesse

Die klassische Form der Bilanzgleichungen in der Verfahrenstechnik beruht auf der folgenden Struktur

$$\text{Akkumulation} = \text{Quelle} - \text{Senke} + \text{Zufluss} - \text{Abfluss} \quad . \quad (2.3)$$

2 Modellierung des Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozesses

Auf Basis dieser Formulierung kann die Änderung von Eigenschaftsverteilungen beschrieben werden. So lässt sich die allgemeine Populationsbilanz für ein örtlich verteiltes System mit der Anzahldichte $n(\vec{i}, t)$ unter der Voraussetzung, dass sich die Partikel mit der vektoriellen Geschwindigkeit

$$u = d\vec{i}/dt \quad (2.4)$$

im Zustandsraum \vec{i} bewegen, mit

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(nu) + D(\vec{i}, t) - B(\vec{i}, t) = 0 \quad (2.5)$$

angegeben werden. Der Eigenschaftsraum \vec{i} wird hierbei durch interne und externe Eigenschaftskordinaten aufgespannt. Gleichung 2.5 entspricht damit der allgemeinen Struktur von Gleichung 2.3, wobei den einzelnen Termen folgende Bedeutung zugeordnet werden kann:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} & \quad \text{Akkumulation,} \\ \nabla(nu) & \quad \text{Konvektion,} \\ B(\vec{i}, t) & \quad \text{Quelle,} \\ D(\vec{i}, t) & \quad \text{Senke} \quad . \end{aligned}$$

Mit Gleichung 2.5 kann die zeitliche Entwicklung der Partikelanzahldichte n in den Koordinaten des Raumes \vec{i} berechnet werden. Diese allgemeine Beschreibung wird von Randolph und Larson (1971) auf ein örtlich konzentriertes System – unter Berücksichtigung des Partikelvolumens als interne Eigenschaftskordinate – in kontinuierlicher Form reduziert auf

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial Gn}{\partial v} = B_{agg} - D_{agg} + B_{break} - D_{break} + \dot{n}_{in} - \dot{n}_{out} \quad . \quad (2.6)$$

Gegenüber dem Partikeldurchmesser bzw. der Länge ist das Partikelvolumen v aufgrund seines formunabhängigen Wertes für Agglomerationsprozesse als interne Koordinate besser geeignet.

Der Ausdruck $\frac{\partial n}{\partial t}$ beschreibt die Akkumulation (Gleichung 2.3) und damit die zeitliche Änderung der Anzahldichtefunktion $n(v, t)$. Die Konvektion entlang der Eigenschaftskordinaten v wird durch den Term $\frac{\partial Gn}{\partial v}$ erfasst. Auf der rechten Seite der Gleichung 2.6 werden die Quellen- und Senkenterme der Populationsphänomene Aggregation (Index: *agg*) und Bruch (Index: *break*) berücksichtigt. Außerdem werden die Zu- und Abflüsse von Individuen durch die zeitliche Änderung der Anzahldichte \dot{n}_{in} und \dot{n}_{out} erfasst.

In der vorliegenden Arbeit wird der Bruch der Partikel nicht berücksichtigt, weshalb der Quellenterm B_{break} und der Senkenterm D_{break} nicht weiter ausgeführt werden. Um Gleichung 2.6 hinsichtlich der Aggregation zu konkretisieren, ist der allgemeine Aggregationsmechanismus festzulegen. Hierbei wird auf die binäre Aggregation zurückgegriffen, welche bereits von einer Anzahl von Autoren (Hulburt und Katz (1964), Hounslow (1998), Peglow (2005)) zu Grunde gelegt wurde. Das Partikel des Volumens v entsteht durch Koaleszenz zweier Partikel mit dem Volumen u und $(v - u)$, siehe Abbildung 2.1. Die Aggregationsrate r mit der die Partikel aggregieren, kann auf Basis eines Potenzansatzes mit der Anzahldichte der Partikel und der Aggregationskinetik $\beta^*(u, v, t)$ berechnet werden

$$r = \beta^*(u, v, t) n(u, t) n(v - u, t) \quad . \quad (2.7)$$

2 Modellierung des Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozesses

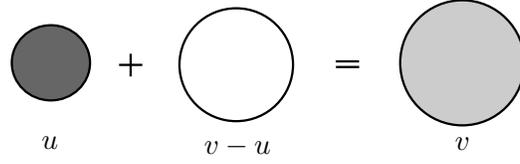


Abbildung 2.1: Mechanismus der binären Aggregation mit dem Partikelvolumen als Partikelgröße, Peglow (2005).

Der Potenzansatz (power law) ist analog zu den in der chemischen Verfahrenstechnik genutzten Beschreibungen für Reaktionsraten. Die Aggregationsrate r fließt in die Formulierung der Quell- und Senkenterme für Aggregation (B_{agg} und D_{agg}) aus Gleichung 2.6 ein. Der Ausdruck $\beta^*(u, v, t)$ stellt einen zentralen Bestandteil der Populationsbilanz dar, welcher das Ergebnis der Berechnungen stark beeinflusst (analog zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante). Die Bedeutung dieses als Agglomerationskinetik bezeichneten Terms wird später genauer beleuchtet.

Der Quellterm der Populationsbilanz B_{agg} basiert auf dem Ansatz binärer Aggregation. Durch Integration entlang der Volumenkoordinate u erhält man den expliziten Ausdruck für B_{agg} , welcher auch als Entstehungsrate im Intervall $[0, v]$ bezeichnet wird

$$B_{agg}(v) = \frac{1}{2} \int_0^v \beta^*(u, v-u, t) n(u, t) n(v-u, t) du \quad . \quad (2.8)$$

B_{agg} beschreibt, wieviele Partikel der betrachteten Größe durch Aggregation entstehen. Der Faktor $\frac{1}{2}$ wird zur Vermeidung von Doppelzählungen einzelner Aggregationsereignisse eingesetzt. Alternativ ließe sich die Doppelzählung auch durch Einschränkung des Integrationsbereiches bis zur oberen Grenze $v/2$ vermeiden.

Der Senkenterm D_{agg} , auch als Schwundrate bezeichnet, beschreibt den Schwund von Partikeln aus dem Intervall $[0, v]$ durch Aggregation mit einem anderen Partikel. Durch Integration über alle Werte von u im Intervall $[0, \infty]$ folgt der Ausdruck für die Schwundrate

$$D_{agg}(v) = \int_0^\infty \beta^*(u, v-u, t) n(u) n(v) du \quad . \quad (2.9)$$

Werden die Gleichungen 2.8 und 2.9 für ein geschlossenes System in Gleichung 2.6 zusammengeführt, erhält man die eindimensionale Populationsbilanz zur Beschreibung der volumenabhängigen Verteilungsdichte $n(v)$, welche von Hulburt und Katz (1964) angegeben wird

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta^*(u, v-u, t) n(u) n(v-u) du \quad (2.10)$$

$$- n(v) \int_0^\infty \beta^*(u, v-u, t) n(u) du \quad . \quad (2.11)$$

Gleichung 2.10 wird aufgrund der enthaltenen Integralterme als partielle Integro-Differentialgleichung bezeichnet. Die Lösung dieses Gleichungstyps ist analytisch nur für we-

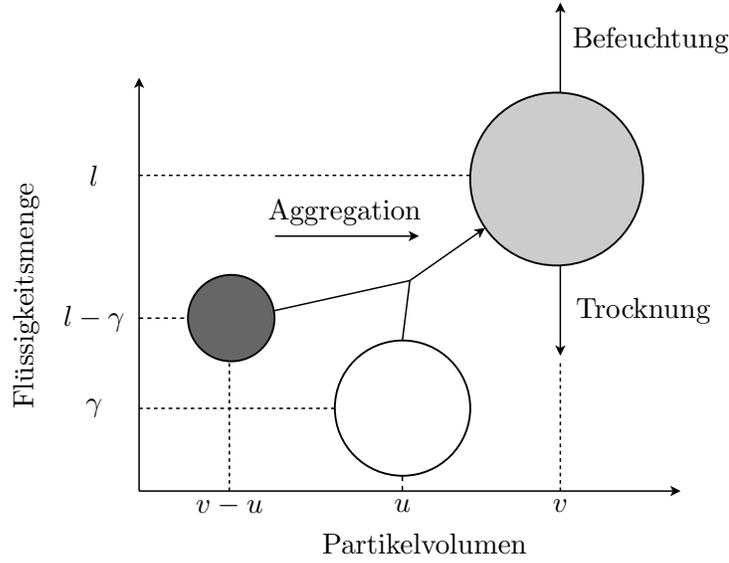


Abbildung 2.2: Erweiterung des Eigenschaftsraums um die extensive Koordinate der Flüssigkeitsmenge l bei der Aggregation zweier Partikel.

nige Fälle möglich. Numerische Lösungsmöglichkeiten werden bereits von verschiedenen Autoren entwickelt (Peglow (2005), Kumar (2006), Hounslow et al. (2001b)), wobei teilweise Einschränkungen hinsichtlich mehrdimensionaler Populationsbilanzen existieren.

In einigen Fällen kann die Erweiterung des Eigenschaftsraumes um weitere interne Koordinaten notwendig sein. In Abbildung 2.2 wird dieser Vorgang am Beispiel eines Aggregationsereignisses aus zwei unterschiedlich befeuchteten Primärpartikeln dargestellt. Simultan tritt neben der Verringerung der Partikelanzahl, eine Vergrößerung des Partikelvolumens und eine Änderung der Flüssigkeitsmenge l auf. Die resultierenden Änderungen von Größe und Flüssigkeitsmenge treten nach dem in Abbildung 2.1 dargestellten Mechanismus für binäre Aggregation durch Vereinigung der Volumina u und $(v - u)$ sowie den Flüssigkeitsmengen γ mit $(l - \gamma)$ auf. Die sich hieraus ergebende Populationsbilanz ist zweidimensional bezüglich des Partikelvolumens v und der Flüssigkeitsmenge l . Analog zur eindimensionalen Populationsbilanz 2.10 ohne Bruch ergibt sich hierfür die zweidimensionale Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(t, v, l)}{\partial t} = & - \frac{\partial G_l n}{\partial l} - \frac{\partial G_v n}{\partial v} \\ & + \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^l \beta(t, v - u, u, l - \gamma, \gamma) \cdot n(t, v - u, l - \gamma) \cdot n(t, u, \gamma) \, d\gamma du \quad (2.12) \\ & - \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(t, v, u, l, \gamma) \cdot n(t, v, l) \cdot n(t, u, \gamma) \, d\gamma du \quad . \end{aligned}$$

Hierin ist die Flüssigkeitsmenge l berücksichtigt, die bei der Aggregation zu einer Änderung der Dichteverteilung $n = (t, v, l)$ führt. Die Kopplung mit überlagerten Prozessen, wie Trocknung oder Befeuchtung, geschieht mit Hilfe des Konvektionsterms. Die Wachstumsrate $G(v, l)$ stellt die Trocknungs- bzw. Befeuchtungsrate der Partikel dar.

Eine Möglichkeit zur numerischen Lösung zweidimensionaler Populationsbilanzen wird von Hounslow et al. (2001b) angegeben. Die Vorgehensweise basiert auf einer Reduzierung der zweidimensionalen Populationsbilanz 2.12 auf zwei eindimensionale Gleichungen. Für die internen Eigenschaften Partikelvolumen und Flüssigkeitsmenge ergeben sich hierbei die Gleichungen

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(u, v-u) n(u) n(v-u) du - n(v) \int_0^\infty \beta(u, v) n(u) du \quad (2.13)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_{w,l}}{\partial t} &= \int_0^v \beta(u, v-u) n(u) m_{w,l}(v-u) du - m_{w,l}(v) \int_0^\infty \beta(u, v) n(u) du \\ &+ \frac{\partial m_w}{\partial v} \quad . \end{aligned} \quad (2.14)$$

Eine Lösung der Gleichungen ist mittels der von Peglow et al. (2006) vorgeschlagenen Methode möglich.

2.1.2 Kinetik der Populationsbilanz

Die Aggregationsrate r (Gleichung 2.7) basiert auf einem Potenzansatz und beinhaltet den abhängigen Faktor β^* , welcher als Aggregationskinetik bezeichnet wird. Die Kinetik ist eine Funktion der Zeit und der berücksichtigten Eigenschaftskordinaten. Somit gilt für ein örtlich konzentriertes System

$$\beta^* = \beta^*(t, \vec{i}) \quad . \quad (2.15)$$

Die Kinetik β^* beschreibt die Häufigkeit der Aggregationen auf Basis der binären Aggregation. In der Literatur zeigt sich, dass großer Aufwand hinsichtlich prozessspezifischer Formulierungen für die Bestandteile der Kinetik β^* bei verschiedenen Aggregationsprozessen unternommen wird (vgl. z.B. Smoluchowski (1917), Kapur (1972), Sastry (1975), Adetayo und Ennis (1997), Hounslow (1998), Tan et al. (2004), Peglow (2005)). Die Mehrheit der Formulierungen beruht auf der Zerlegung der Aggregationskinetik $\beta^*(t, \vec{i})$, welche von Sastry (1975) eingeführt wird. Hierbei wird die Aggregationskinetik in die Faktoren:

1. zeitabhängige Aggregationseffizienz $\beta_0(t)$ und
2. koordinatenabhängiger Aggregationskern $\beta(\vec{i})$
(auch 'coalescence kernel' oder 'Agglomerationskern')

aufgeteilt. Die Aggregationseffizienz und der Aggregationskern sind multiplikativ miteinander verbunden. Für ein örtlich konzentriertes System, d.h. in Abhängigkeit von den internen Koordinaten ergibt sich

$$\beta^*(t, \vec{i}) = \beta_0(t) \cdot \beta(\vec{i}) \quad . \quad (2.16)$$

Auf Basis von Gleichung 2.16 ergibt sich die eindimensionale Populationsbilanz nach dem Partikelvolumen für Agglomeration (ohne Bruch oder Wachstum)

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \beta_0(t) \int_0^v \beta(u, v-u) n(v) n(v-u) du \\ & - n(v) \beta_0(t) \int_0^\infty \beta(u, v-u) n(u) du \quad , \end{aligned} \quad (2.17)$$

welche aus Gleichung 2.6 abgeleitet wird. Die weiteren Betrachtungen sollen auf Basis der Populationsbilanz 2.17 vorgenommen werden.

Die Aufspaltung der Kinetik führt dazu, dass die zeitabhängige Aggregationseffizienz $\beta_0(t)$ aus den Integraltermen der Entstehungs- und Schwundrate extrahiert werden kann. Hingegen bleibt der Aggregationskern $\beta(u, v-u)$ wegen seiner funktionellen Abhängigkeit von den Partikelgrößen Bestandteil dieses Ausdrucks. Die mathematische Struktur der Aggregationskerne ist vielfältig. Die publizierten Aggregationskerne lassen sich im Wesentlichen in

- empirische Kerne und
- mechanistische Kerne

klassifizieren. In Tabelle 2.1 sind für beide Klassifizierungen unterschiedliche Formulierungen angegeben. Ein großer Anteil basiert auf empirischen Beobachtungen, welche für definierte Prozesse formuliert werden. Die Übertragbarkeit auf andere Prozesse ist eingeschränkt. Mechanistische Formulierungen hingegen basieren auf theoretisch abgeleiteten Proportionalitäten der Einflussgrößen. Der Wert der Aggregationseffizienz $\beta_0(t)$ ist prozessspezifisch und kann nicht eindeutig vorgegeben werden. Die physikalische Bedeutung dieses Terms kann als Effizienz der Aggregation aufgefasst werden. Es ist davon auszugehen, dass diese vielfältigen Einflüssen unterliegt. Hierbei besteht die Frage, ob aus der Untersuchung dieser Größe eine Klärung der Einflüsse einzelner Parameter zulässt. In einem diskontinuierlichen Prozess unterliegen viele Prozessparameter einer zeitlichen Abhängigkeit. Dementsprechend ist auch bei der Aggregationseffizienz eine zeitlich funktionelle Abhängigkeit zu erwarten. Verschiedene Autoren (Peglow (2005), Tan et al. (2006) etc.) vernachlässigen die zeitliche Abhängigkeit und gehen vereinfachend von einem konstanten Wert aus. Die inverse Methode, welche später noch erläutert wird, bietet die Möglichkeit den zeitlichen Funktionsverlauf von $\beta_0(t)$ unter Nutzung von Messdaten und einem prozessspezifisch geeigneten Aggregationskern zu extrahieren und zu untersuchen.

Der Aggregationskern stellt definitionsgemäß eine Kollisionspräferenz zwischen den Kollisionspartnern der Größe u und v dar. Die mathematischen Formulierungen der Kerne implizieren charakteristische Kollisionspräferenz. Im Anhang E werden diese für einige der in Tabelle 2.1 genannten Kerne über den Partikelgrößen dargestellt. Beispielsweise lässt sich bei dem Shear-Kern (Abbildung E.1.2) erkennen, dass die Kollisionspräferenz großer Partikel bevorzugt wird. Die Kollisionsfrequenz sehr kleiner Partikel geht hingegen gegen Null. Der von Peglow ermittelte Kern bevorteilt hingegen die Kollision großer und kleiner Partikel, siehe Abbildung E.1.4.

Tabelle 2.1: Ausgesuchte Aggregationskerne $\beta(u, v)$ für binäre Aggregation mit den Kollisionspartnern der Volumina u und v .

Typ	Bezeichnung	Kernformulierung $\beta(u, v)$	Quelle
empirisch	-	1	Kapur und Fuerstenau (1969)
	Produktkern	$u \cdot v$	Golovin (1963)
	Summenkern	$u + v$	Golovin (1963)
	-	$\frac{(u+v)^a}{(u \cdot v)^b}$	Kapur (1972)
	-	mit $a = 0.71053$ $b = 0.06211$	Peglow (2005)
	-	$\frac{(u^{2/3} - v^{2/3})}{(\frac{1}{u} + \frac{1}{v})}$	Sastry (1975)
	-	1 für $t \leq t_1$ $u + v$ für $t \geq t_1$	Adetayo et al. (1995)
	-	1 für $W \leq W^*$ 0 für $W > W^*$	Adetayo und Ennis (1997)
	-	mit $W = \frac{(u+v)^a}{(u \cdot v)^b}$	
	-	$\frac{(u^3 - v^3)^2}{(u^3 + v^3)}$	Thompson (1968)
	Polymerisation	$(u+2)(v+2)$	Stockmayer (1943)
mechanistisch	Brown'sche Bewegung	$(u^{1/3} + v^{1/3}) \left(\frac{1}{u^{1/3}} + \frac{1}{v^{1/3}} \right)$	Smoluchowski (1917)
	Shear-Kern $\left(\frac{\partial \bar{w}}{\partial y} = const. \right)$	$(u^{1/3} + v^{1/3})^3$	Smoluchowski (1917)
	Shear-Kern $\left(\frac{\partial \bar{w}}{\partial y} \neq const. \right)$	$(u^{1/3} + v^{1/3})^{7/3}$	Shiloh et al. (1973)
	EKE-Kern	$(u^{1/3} + v^{1/3})^2 \sqrt{\frac{1}{u} + \frac{1}{v}}$	Hounslow (1998)
	EKM-Kern	$(u^{1/3} + v^{1/3})^2 \sqrt{\frac{1}{u^2} + \frac{1}{v^2}}$	Hounslow (1998)
	Gravitationskern $(d_p > 50 \mu m)$	$(u^{1/3} + v^{1/3}) u^{2/3} - v^{2/3} $	Berry (1967)

2 Modellierung des Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozesses

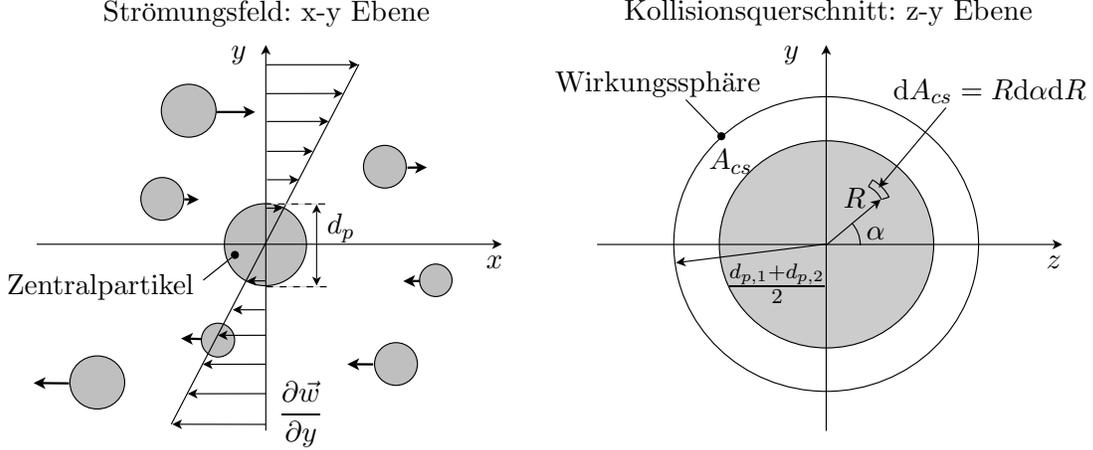


Abbildung 2.3: Modellvorstellung des Shear-Kerns zur Berechnung der Kollisionsfrequenz nach Smoluchowski (1917) für Systeme mit laminarer Strömung.

2.1.2.1 Der Shear-Kern nach Smoluchowski (1917)

Der von Smoluchowski (1917) abgeleitete mechanistische Shear-Kern beschreibt die Kollisionsfrequenz zwischen Partikeln, die sich in einem Strömungsfeld befinden und aufgrund geometrischer und kinetischer Voraussetzungen mit anderen Partikeln kollidieren. Das Modell des Shear-Kerns beruht auf den folgenden Annahmen (vgl. Abbildung 2.3):

- Das Strömungsprofil im betrachteten Raum ist laminar.
- Im laminaren Strömungsfeld existieren parallele Strömungsschichten.
- Die Partikel bewegen sich mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Strömungsschicht.
- Die Partikel sind ideal sphärisch.
- Es existiert ein Strömungsgeschwindigkeitsgradient $\frac{\partial w}{\partial y}$.

Zunächst wird das Beobachtersystem für ein sich bewegendes Partikel (Zentralpartikel: Index 1) fixiert (Abbildung 2.3). Hierdurch wird dessen Geschwindigkeit $w = 0$ gesetzt und die Kollisionen kommen lediglich durch die Relativgeschwindigkeit zu den umgebenden Partikeln zustande. Kollisionen werden verursacht, wenn sich ein Partikel 2 in der Wirkungssphäre (Bereich, in dem Kollisionen mit anderen Partikeln auftreten können)

$$d_{cs} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (2.18)$$

aufhält. Um die Kollisionsrate des Zentralpartikels mit anderen Partikeln zu erhalten, muss zunächst der Partikelfluss in der Wirkungssphäre bestimmt werden. Für die beliebigen Koordinaten $[R, \sin\alpha]$ innerhalb der Wirkungssphäre ergibt sich die Strömungsgeschwindigkeit U an dieser Position

$$U = \frac{\partial \vec{w}}{\partial y} R \sin\alpha \quad . \quad (2.19)$$

Entsprechend der Voraussetzungen ist diese der Partikelgeschwindigkeit an dieser Stelle gleichzusetzen. Der Partikelfluss J von Partikeln der Anzahl N_2 ergibt sich hiermit zu

$$J(R, \alpha) = N_2 U = N_2 \frac{\partial \vec{w}}{\partial y} R \sin\alpha \quad . \quad (2.20)$$

2 Modellierung des Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozesses

Die auf das gesamte Zentralpartikel einwirkende Kollisionsrate ergibt sich durch Integration über die gesamte Wirkungssphäre

$$r_1 = \int_{A_{cs}} J(R, \alpha) dA_{cs} \quad . \quad (2.21)$$

Die Integration nach den Polarkoordinaten lässt sich hiermit für die Oberfläche der Wirkungssphäre konkretisieren

$$r_1 = 4 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{(d_1+d_2)/2} J(R, \alpha) R dR d\alpha = 4N_2 \frac{\partial \vec{w}}{\partial y} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{(d_1+d_2)/2} R^2 \sin \alpha dR d\alpha \quad . \quad (2.22)$$

Mit $d = 2R$ kann für die Kollisionsrate der Ausdruck

$$r_1 = \frac{1}{6} \frac{\partial \vec{w}}{\partial y} (d_1 + d_2)^3 N_2 \quad (2.23)$$

abgeleitet werden. Die Kollisionsrate r , welche unter der Maßgabe idealer Aggregation sich hieraus in einem Volumenelement ableiten lässt, entspricht folgender Formulierung

$$r = \frac{1}{6} \frac{\partial \vec{w}}{\partial y} (d_1 + d_2)^3 N_1 N_2 \quad . \quad (2.24)$$

Somit ergibt sich die vollständige Aggregationskinetik zu

$$\beta_{1,2} = \frac{1}{6} \frac{\partial \vec{w}}{\partial y} (d_1 + d_2)^3 \quad (2.25)$$

Diese Formulierung entspricht den Einschränkungen der getroffenen Annahmen, die in einem realen System quantitativ nicht genügen. Aus diesem Grund wird als Shear-Kern die Abhängigkeit von den Partikelgrößen extrahiert. Die Formulierung des Shear-Kerns für einen linearen Geschwindigkeitsgradienten

$$\beta(u, v) = (d_1 + d_2)^3 \quad (2.26)$$

ist mit der geometrischen Proportionalitätsbeziehung zwischen Länge und Volumen

$$d \sim v^{1/3} \quad (2.27)$$

in der Populationsbilanz 2.17 nutzbar

$$\beta(u, v) = \left(u^{1/3} + v^{1/3} \right)^3 \quad . \quad (2.28)$$

Da das Fluidisierungsgas die Wirbelschicht durchströmt und sich damit die Partikel in einem Strömungsfeld befinden, wobei es zu Kollisionen zwischen den Partikeln kommt, ist eine Anwendung des Shear-Kerns für Wirbelschichtprozesse denkbar. In Erweiterung zum Shear-Kern wird von Shiloh et al. (1973) für turbulente Strömungsfelder eine abgeleitete Formulierung angegeben

$$\beta(u, v) = \left(u^{1/3} + v^{1/3} \right)^{7/3} \quad . \quad (2.29)$$

Dieser wird aus Untersuchungen bezüglich der Koaleszenz in stark verdünnten Suspensionen hergeleitet.

2.1.2.2 Der EKE-Kern nach Hounslow (1998)

Die Kollisionsfrequenz zweier Partikel, die sich im Reaktionsvolumen bewegen, ergibt sich aus dem Produkt von Kollisionsquerschnitt und der mittleren Relativgeschwindigkeit der Partikel

$$\text{Kollisionsrate} = \text{Kollisionsquerschnitt} \times \text{mittlere Relativgeschwindigkeit} \quad . \quad (2.30)$$

Der Kollisionsquerschnitt, welcher der Wirkungssphäre (Gleichung 2.18) nach Smoluchowski (1917) entspricht, wird durch das Quadrat der Partikeldurchmesser der kollidierenden Partikel aufgespannt. Das Verhältnis zum Volumen der Partikel entspricht der Proportionalitätsbeziehung 2.27.

Drückt man den Zusammenhang der Gleichung 2.30 in Proportionalitäten mit den Volumina u und v sowie den mittleren Geschwindigkeiten $\bar{w}(t)$ aus, erhält man für die Kollisionsrate den proportionalen Ausdruck

$$\propto \left(u^{1/3} + v^{1/3}\right)^2 \cdot |\overline{w_1 - w_2}| \quad . \quad (2.31)$$

Hounslow (1998) setzt für die Partikel voraus, dass sich diese ungeordnet im Raum bewegen. Die Bewegung entspricht hierbei den Gesetzmäßigkeiten der kinetischen Gastheorie. Diese liegen in der Annahme, dass die Moleküle als Punktmassen verstanden werden und damit vollkommen elastische Stöße unter Erhaltung ihrer kinetischen Energie (Einhaltung des Energiesatzes der Mechanik und des Impulserhaltungssatzes)

$$\frac{m}{2}w^2 = \text{const.} \quad (2.32)$$

vollführen. Die Bewegungsbahnen der Moleküle entsprechen denen einer Brown'schen Bewegung.

Die Geschwindigkeit eines Partikels setzt sich bei dieser Bewegung aus einer mittleren, nicht partikelgrößenabhängigen Geschwindigkeit \bar{w} und einer zufälligen, partikelgrößenabhängigen Komponente $w'(t)$ additiv zusammen

$$w(t) = \bar{w} + w'(t) \quad . \quad (2.33)$$

Hounslow (1998) setzt außerdem voraus, dass die Kollisionen nur eine Folge der zufälligen Geschwindigkeitskomponenten sind. Der zufällige Anteil der Geschwindigkeitskomponente ist außerdem von der Größe des Partikels abhängig. Unter dieser Vorgabe folgt die Vereinfachung für den Anteil der Relativgeschwindigkeiten aus Gleichung 2.30 mit einer Näherung

$$|\overline{w_1 - w_2}| = |\overline{w'_1 - w'_2}| = \sqrt{\overline{(w'_1 - w'_2)^2}} \approx \sqrt{\overline{w'^2_1} + \overline{w'^2_2}} \quad . \quad (2.34)$$

Außerdem wird davon ausgegangen, dass jedes Partikel denselben zufälligen Stößen durch die Bewegungsfluktuationen anderer Partikel bei der idealen Übertragung der kinetischen Energie mit elastischen Stößen unterliegt - daher die Bezeichnung EKE: equi-partition of kinetic energy, siehe Gleichung 2.32. Die quadratische zufällige Geschwindigkeitskomponente ist indirekt proportional zur Masse bzw. zum Volumen des Partikels. Bei gleicher Partikeldichte wird die zufällige Komponente w' durch die Größe des Partikels repräsentiert

$$w'^2 \propto \frac{1}{v} \quad . \quad (2.35)$$

Wird diese Proportionalität mit der Näherung der zufälligen Geschwindigkeitskomponenten 2.34 kombiniert und in Gleichung 2.31 eingesetzt, erhält man den Ausdruck des EKE-Kerns

$$\beta(u, v) = \left(u^{1/3} + v^{1/3}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{v} + \frac{1}{u}} \quad . \quad (2.36)$$

Auf Basis dieser Formulierungen wird von Hounslow (1998) die Formulierung des Kerns modifiziert. Um nicht elastische Stöße bei Granulaten zu berücksichtigen, besteht die Möglichkeit lediglich eine Gleichverteilung der Impulse bei Kollisionen $mw = const.$ vorzusetzen, womit lediglich der Impulserhaltungssatz berücksichtigt wird. Auf Basis dieser Überlegung führt die Proportionalität zwischen zufälliger Geschwindigkeit und dem Partikelvolumen $w' \sim \frac{1}{v}$ zu dem als EKM-Kern bezeichneten Ausdruck, siehe Tabelle 2.1.

Bezugnehmend auf Antonyuk (2006) kann die Stoßcharakteristik von Granulaten bzw. Primärpartikeln mit dem Restitutionskoeffizienten ε eingeschätzt werden. Dieser setzt die kinetische Energie eines Partikels nach ($E_{kin,R}$) und vor dem Aufprall (E_{kin}) in Relation

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{E_{kin,R}}{E_{kin}}} \quad . \quad (2.37)$$

Antonyuk (2006) ermittelt mit Hilfe von Fallversuchen für Granulate aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - im trocknen Zustand - einen Restitutionskoeffizienten (Stoßzahl) von $\varepsilon = 0.87$. Für befeuchtete Granulate ermittelt Müller et al. (2008) einen Restitutionskoeffizienten von $\varepsilon \approx 0.8$. Für Glaspartikel ist aufgrund der erhöhten Festigkeit des Materials ein höherer Restitutionskoeffizient als bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu erwarten. Der theoretische Maximalwert des Restitutionskoeffizienten $\varepsilon_{max} = 1$ tritt im idealisierten Fall, unter vollständiger Erhaltung der kinetischen Energie auf. Ist $\varepsilon = 0$, wird die gesamte kinetische Energie für die Verformung des Granulates verbraucht. Da der Restitutionskoeffizient von Glas und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sich dem theoretischen Maximalwert ε_{max} annähert, wird zur Beschreibung der Kollisionsfrequenz die theoretische Grundlage eines elastischen Stoßes (EKE-Kern) gewählt.

2.1.2.3 Der empirische Kern nach Peglow (2005)

Peglow (2005) leitet für die Wirbelschicht-Sprühagglomeration einen empirischen Kern auf Basis der von Kapur (1972) vorgeschlagenen Struktur ab

$$\beta(u, v) = \frac{(u + v)^a}{(u \cdot v)^b} \quad . \quad (2.38)$$

Diese Formulierung kann für die Werte $a = b = 0$ auf den konstanten Kern $\beta^* = \beta_0$ zurückgeführt werden. Die Kombination von $a = 1$ und $b = 0$ ist auf den Summenkern zurückzuführen, während $a = 0$ und $b = -1$ den Produktkern ergibt, vgl Tabelle 2.1. Durch die Variation von a und b lässt sich eine geeignete Kombination für einen spezifischen Prozess ableiten. Gleichung 2.38 lässt sich nach Ennis (1996) in

$$\beta(u, v) = u^{a-2b} f(v/u) \quad (2.39)$$

umformulieren. Die Ordnung des Kerns ist durch den Wert $m = a - 2b$ bezeichnet. Ist $m < 0$, so wird laut Ennis (1996) die Entwicklung einer schmalen Verteilung begünstigt, während für $m > 0$ breite Verteilungen bevorzugt werden.

Peglow (2005) nutzt die Variabilität dieser Formulierung, um aus einer Anzahl von Versuchen die bestmögliche Anpassung der experimentell erhaltenen Partikelgrößenverteilungen zu finden. Die Güte der Anpassung wird bei Vorgabe einer gemittelten konstanten Aggregations-effizienz β_0 mit dem relativen Fehler RE für die Anzahldichteverteilung q_0 ermittelt

$$RE = \sum_i \left| \frac{q_{0,i,sim}(t) - q_{0,i,exp}(t)}{\sum_i q_{0,i,sim}(t)} \right| . \quad (2.40)$$

Die Koeffizienten werden in den Intervallen $a = [0.5; 1.5]$ und $b = [0.01; 1]$ so variiert, dass der relative Fehler RE ein Minimum annimmt. Als Ergebnis für die optimal angepasste Agglomerationskinetik seiner experimentellen Ergebnisse gibt Peglow (2005) die Formulierung

$$\beta^* = \beta_0 \frac{(u+v)^{0.71053}}{(u \cdot v)^{0.06211}} \quad (2.41)$$

an.

2.1.3 Lösungsmöglichkeiten für Populationsbilanzen

Allgemeingültig lassen sich Populationsbilanzen nur numerisch lösen. Für wenige Sonderfälle existieren analytische Lösungsmöglichkeiten. Diese sind allerdings nur unter sehr eingeschränkten Bedingungen nutzbar. Peglow (2005) gibt hierzu einige Ausführungen.

Eine analytische Lösungsmöglichkeit, die auf der Anwendung einer Gauss'verteilungsähnlichen Funktion basiert, wird von Scott (1968) vorgestellt. Für Summen- und Produktkern sowie einen konstanten Kern $\beta(u, v)$ existieren hier analytische Lösungen, die die Entwicklung der Verteilungsfunktion in Abhängigkeit einer dimensionslosen Zeit

$$T = \beta_0 N_0 v_0^2 t \quad (2.42)$$

beschreiben.

Interessieren lediglich integrale Größen, können die Populationsbilanzen anhand des zeitlichen Momentenverlaufes gelöst werden. Das unnormierte volumenbezogene Moment einer Verteilung

$$\mu_j = \int_0^\infty v^j n(v) dv \quad , \quad (2.43)$$

gibt für den Index $j = 0$ die Gesamtanzahl der Partikel und für $j = 1$ das gesamte Partikelvolumen wieder. Der Gradient des Momentes $\frac{d\mu_j}{dt}$ kann bei gegebenem Aggregationskern $\beta(u, v)$ analytisch integriert werden. Für den Gradienten der Gesamtanzahl ergibt sich

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(u, v) n(u) n(v) dv du \quad . \quad (2.44)$$

Für einfache Kernstrukturen ergeben sich für die Gesamtanzahl der Partikel μ_0 nach der Integration die in Tabelle 2.2 angegebenen Ausdrücke. Da sich in einem geschlossenen System das Partikelvolumen nicht ändert, ist der Momentenverlauf für $j = 1$ konstant.

Tabelle 2.2: Gradient und Momentenverlauf für μ_0 für einfache Aggregationskerne.

Kern	Gradient $\frac{d\mu_0}{dt}$	Momentenverlauf $\mu_0 = f(t)$
$\beta = \text{const.}$	$\frac{d\mu_0}{dt} = -\frac{1}{2}\beta_0 \cdot \mu_0^2$	$\mu_0(t) = \frac{2\mu_0(t=0)}{\beta_0\mu_0(t=0) \cdot t + 2}$
$\beta(u, v) = u + v$	$\frac{d\mu_0}{dt} = -\beta_0 \cdot \mu_0 \cdot \mu_1$	$\mu_0(t) = \mu_0(t=0) \exp(-\beta_0\mu_1 t)$
$\beta(u, v) = u \cdot v$	$\frac{d\mu_0}{dt} = -\frac{1}{2}\beta_0 \cdot \mu_1$	$\mu_0(t) = \mu_0(t=0) - \beta_0\mu_1^2 t$

Die Momentenmethode kommt aufgrund der integralen Eigenschaftsbetrachtung nur eingeschränkt zum Einsatz. Hingegen müssen für eine detaillierte Lösung numerische Methoden angewendet werden. In der Literatur existiert eine Vielzahl von mathematischen Ansätzen, die im Folgenden kurz erläutert werden.

Steht die Entwicklung der gesamten Verteilung bzw. die Berechnung von mehrdimensionalen Populationsbilanzen im Vordergrund, ist es notwendig, auf numerische Methoden zur Lösung der Populationsbilanz zurückzugreifen. Die numerische Berechnung setzt voraus, dass die kontinuierliche Eigenschaftskordinate in die diskreten Intervalle unterteilt wird. Die Lösung erfolgt an den Stützstellen zwischen den Intervallen. Um diese Berechnung auszuführen, bieten sich unterschiedliche mathematische Methoden an. Bekannte Lösungsverfahren sind die Finite-Elemente-, Finite-Differenzen- und Finite-Volumen-Methode.

Ein wesentlicher Einflussparameter auf die numerische Lösung von Populationsbilanzen wird durch die Diskretisierung der Eigenschaftskordinaten gegeben. Das Ziel liegt hierbei in einer Kombination von ausreichender Genauigkeit und vermindertem Rechenaufwand. Die Form der Diskretisierung hat in den meisten Fällen einen direkten Einfluss auf die mathematische Formulierung der Populationsbilanz.

Die einfachste Form ist die lineare Diskretisierung (lineares Gitter) der Eigenschaftskordinate. Die Intervallgröße eines linearen Gitters der Volumenordinate ist im Idealfall ein Vielfaches des Primärpartikelvolumens v_0

$$v_i = i \cdot v_0 \quad . \quad (2.45)$$

Bei linearer Diskretisierung wird eine hohe Auflösung der Koordinate erreicht, was sich hinsichtlich des Rechenaufwands negativ auswirkt. Abhilfe hierfür bietet ein geometrisches Gitter mit der Diskretisierung

$$v_i = 2^i \cdot v_0 \quad . \quad (2.46)$$

Eine entsprechende Formulierung der diskreten Populationsbilanz für ein geometrisches Gitter wird von Hounslow et al. (1988) angegeben. Der Vorteil dieser Diskretisierung liegt in dem stark reduzierten Rechenaufwand. Insbesondere bei größeren Intervallen/Partikeln kommt es jedoch zu ungenauen Berechnungsergebnissen. Um dieses Problem zu umgehen, wird von Litster et al. (1995) ein anpassbares geometrisches Gitter mit dem Anpassungsparameter q eingeführt

$$v_i = 2^{i/q} \cdot v_0 \quad . \quad (2.47)$$

Für den Wert $q = 1$ entspricht die Lösung des Gleichungssystems derjenigen von Hounslow et al. (1988). Wynn (1996) hat jedoch nachgewiesen, dass für Werte $q > 4$ keine exakten Lösungen erhalten werden. Durch weitere, hier nicht ausgeführte, Modifikationen können diese Inkonsistenzen behoben werden.

Die Diskretisierung der Eigenschaftskordinaten kann auch in Form eines unregelmäßigen Gitters vorgenommen werden. Von Kumar und Ramkrishna (1996a) wird die Fixed-Pivot-Methode eingeführt, welche eine beliebige Diskretisierung unter Erhaltung von Volumen und Anzahl ermöglicht. Das Wesen dieser Methode liegt in der Aufteilung (in Fragmente) des neu aggregierten Partikels auf benachbarte Pivots. Die Bezeichnung Pivot wird für die innerhalb eines Intervalls festgelegte repräsentative Stützstelle verwendet. Die Fragmente werden hierbei so gewählt, dass Volumen und Anzahl erhalten bleiben. Die Pivots innerhalb der Größenintervalle $[v_i, v_{i+1}]$ werden einmalig in der Berechnung festgelegt. Ein weiteres Lösungsverfahren ist die Moving-Pivot-Methode, die ebenfalls von Kumar und Ramkrishna (1996b) eingeführt wird.

Auf Basis der Fixed-Pivot-Methode wird von Kumar (2006) die Cell-Average-Methode entwickelt, welche genauere numerische Ergebnisse liefert. Hierbei werden alle Partikel eines Intervalls i in Form eines Mittelwertes für das gesamte Intervall betrachtet. Dieser Wert wird durch Fragmentierung auf die benachbarten (fixierten) Pivots aufgeteilt. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Populationsbilanzmodell nutzt die Cell-Average-Methode zur Simulation des Aggregationsprozesses.

2.1.4 Die diskretisierte Populationsbilanz

Für diskretisierte Populationsbilanz wird die von Kumar et al. (2006) vorgeschlagene Methode verwendet. Aus der Gleichung 2.13 folgt somit für die Cell-Average Methode die Form

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & B_{i-1}\lambda_i^- (\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) + B_i\lambda_i^- (\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) \\ & + B_i\lambda_i^+ (\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) + B_{i+1}\lambda_i^+ (\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}) \\ & - N \sum_{k=1}^I \beta_{i,k} N_k \quad . \end{aligned} \quad (2.48)$$

Der Koeffizient H stellt hierbei die Heavyside-Funktion dar, welche sich folgendermaßen definiert

$$H(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ \frac{1}{2} & x = 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad . \quad (2.49)$$

Die Koeffizienten λ_i , B_i und \bar{a}_i werden wie folgt definiert

$$\lambda_i^\pm(a) = \frac{a - x_{i\pm 1}}{x_i - x_{i\pm 1}} \quad , \quad (2.50)$$

$$B_i = \sum_{\substack{j \geq k \\ j, k \\ v_i < (x_j + x_k) < v_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2}\delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} N_j N_k \quad , \quad (2.51)$$

2 Modellierung des Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozesses

$$\bar{a}_i = \frac{1}{B_i} \sum_{\substack{j \geq k \\ j, k}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} N_j N_k (x_j + x_k) \quad . \quad (2.52)$$

$$v_i \leq (x_j + x_k) < v_{i+1}$$

Die Größe $\delta_{j,k}$ stellt hierbei die Delta-Dirac Verteilung dar. Die Variable \bar{a} symbolisiert das mittlere Volumen der neu entstandenen Partikel in dem repräsentativen Volumen x des Intervalls i .

Die diskrete Populationsbilanz für die Eigenschaft der Wassermasse wird von Kumar et al. (2006) analog aus der Gleichung 2.14 hergeleitet. Hierbei ergibt sich der Ausdruck

$$\frac{dM_i}{dt} = B_{i-1,T} \lambda_i^- (\bar{a}_{i-1}) \eta_i (\bar{a}_{i-1}) H(\bar{a}_{i-1} - x_{i-1}) \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} &+ B_{i,T} \lambda_i^- (\bar{a}_i) \eta_i (\bar{a}_i) H(x_i - \bar{a}_i) \\ &+ B_{i,T} \lambda_i^+ (\bar{a}_i) \eta_i (\bar{a}_i) H(\bar{a}_i - x_i) \\ &+ B_{i+1,T} \lambda_i^+ (\bar{a}_{i+1}) \eta_i (\bar{a}_{i+1}) H(x_{i+1} - \bar{a}_{i+1}) \\ &- M_i \sum_{j=1}^I \beta(x_i, x_j) N_j \quad . \end{aligned} \quad (2.54)$$

wobei der Index T für die beschriebene Eigenschaft (Tracer) verwendet wird. Die Koeffizienten $B_{i,T}$ und $\eta_i(a)$ werden wie folgt formuliert

$$B_{i,T} = \sum_{\substack{j \geq k \\ j, k}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \beta_{j,k} (M_j N_k + N_j M_k) \quad , \quad (2.55)$$

$$v_i \leq (x_j + x_k) < v_{i+1}$$

$$\eta_i(a) = \frac{x_i}{a} \quad . \quad (2.56)$$

2.1.5 Inverse Methode

In Abschnitt 2.1.2 wird die Bedeutung der Kinetik der Populationsbilanz diskutiert. Für den Fall reiner Aggregation ist die Aggregationseffizienz $\beta_0(t)$ eine Funktion jener Einflüsse, die in der Populationsbilanz nicht berücksichtigt werden. Wird eine Untersuchung hinsichtlich eines solchen nicht beschriebenen Einflussfaktors (z.B. die Partikelbeladung X) unter Nutzung der Populationsbilanzierung angestrebt, besteht die Notwendigkeit, den zeitlichen Verlauf der Aggregationseffizienz zu untersuchen, Peglow (2005); Hounslow (1998). Unter Nutzung der experimentellen Daten und der Simulation können die kinetischen Werte, welche aus den Experimenten resultieren, ermittelt werden. Diese Vorgehensweise wird als inverse Methode bezeichnet. Bramley et al. (1996) schlagen diese Methode zur Beschreibung von Aggregation, Wachstum und monodisperser Keimbildung in Kristallisationsprozessen vor. Diese Methode wird von Peglow (2005) für die Wirbelschicht-Sprühagglomeration genutzt und für den Fall polydisperser Keimbildung erweitert.

2.1.5.1 Ermittlung der Aggregationseffizienz

In der vorliegenden Arbeit wird die inverse Methode genutzt, um die kinetischen Terme für reine Aggregation ohne Bruch und Keimbildung zu beschreiben. Hierbei wird die Änderung der Partikelanzahl im System lediglich durch die Partikelanzahländerung durch Aggregation repräsentiert

$$\frac{dN_{ges}}{dt} = \frac{dN_{agg}}{dt} \quad . \quad (2.57)$$

Die Änderung der Gesamtpartikelanzahl ergibt sich aus der Summe aller Anzahländerungen in den Intervallen $i = 1, 2, 3, \dots, I$

$$\frac{dN_{agg}}{dt} = \sum_{i=1}^I \frac{dN_{i,agg}}{dt} \quad . \quad (2.58)$$

Der rechte Term der Gleichung 2.58 kann durch die diskrete Populationsbilanz wiedergegeben werden. Die Zielgröße $\beta_0(t)$ lässt sich hierbei aus den Integraltermen der Populationsbilanz extrahieren, wobei sich für die Anzahländerung durch Aggregation im Intervall i der Ausdruck

$$\frac{dN_{i,agg}}{dt} = \beta_0 \cdot \left(\frac{1}{\beta_0} \frac{dN_{i,agg}}{dt} \right) \quad (2.59)$$

ergibt. Wird dieser Ausdruck mit Gleichung 2.58 zusammengeführt, lässt sich die Änderung der Gesamtanzahl der Partikel im System unter Anwendung der Aggregationseffizienz β_0 beschreiben

$$\frac{dN_{agg}}{dt} = \beta_0 \sum_{i=1}^I \left(\frac{1}{\beta_0} \frac{dN_{i,agg}}{dt} \right) \quad . \quad (2.60)$$

Da die Änderung der Gesamtanzahl der Partikel bekannt ist, wird die Aggregationseffizienz zugänglich

$$\beta_0 = \frac{\frac{dN_{agg}}{dt}}{\sum_{i=1}^I \left(\frac{1}{\beta_0} \frac{dN_{i,agg}}{dt} \right)} \quad . \quad (2.61)$$

Der Term $\frac{dN_{agg}}{dt}$ im Zähler der Gleichung 2.61 kann mit den Daten zweier aufeinander folgender Proben beschrieben werden. Der Summenterm im Nenner ist hingegen mit einer diskretisierten Populationsbilanz auszudrücken. Die Partikelanzahlen der miteinander aggregierenden Klassen ($N_j N_{i-j}$) werden durch die experimentell ermittelten Daten angegeben. Der Aggregationskern $\beta(u, v)$ muss mit einem geeigneten Ausdruck definiert werden, welcher eine bestmögliche Prozessbeschreibung zulässt. Mit Hilfe der ermittelten Aggregationseffizienzen β_0 und des Aggregationskernes kann der Prozess mit der Populationsbilanz erneut vollständig simuliert werden. Werden die ermittelten Verteilungen aus der Simulation und den Experimenten miteinander verglichen, so kann eine Aussage über die Güte der verwendeten Kernstruktur getroffen werden.

2.2 Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs

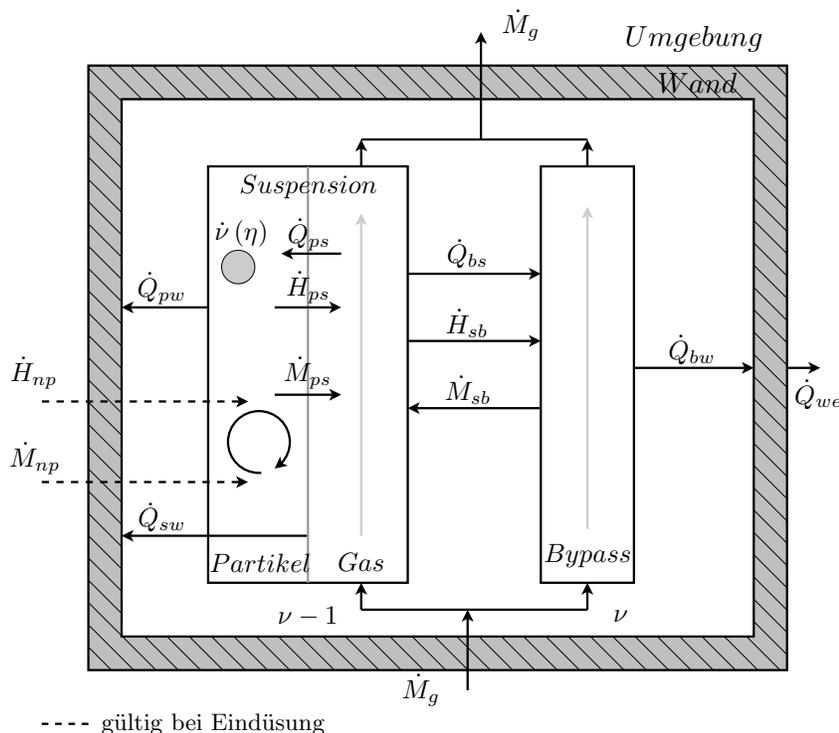


Abbildung 2.4: Modifiziertes Wirbelschicht-Modell nach Burgschweiger (2000) für diskontinuierliche Trocknung und Eindüsung.

Die Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs in Wirbelschichten in der vorliegenden Arbeit basiert auf den in Abbildung 2.4 genannten Energie- und Massenströmen. Es handelt sich hierbei um ein 3-Phasen-Modell, bestehend aus der Bypassphase und der Suspensionsphase, welche den Feststoff und das Suspensionsgas enthält. Die wesentlichen Energie- und Massenströme sind in der Abbildung 2.4 dargestellt.

Burgschweiger (2000) wendet das Modell für die Beschreibung der Trocknung poröser Güter in der Wirbelschicht an. Hierbei geht sowohl das Sorptionsverhalten (in Form einer Sorptionsisotherme) wie auch die normierte Trocknungskurve $\dot{\nu}(\eta)$ ein. Darüber hinaus wurde das Modell von Ihlow (2006) für die atmosphärische Gefrier Trocknung validiert. Peglow (2005) erweitert das Modell, um die Eindüsung von Flüssigkeit im Rahmen des Agglomerationsprozesses, siehe Abbildung 2.4. Die hierfür notwendigen Erweiterungsterme sind in Abbildung 2.4 hervorgehoben.

Das Modell beruht auf den folgenden wesentlichen Annahmen:

- Die Suspension und der Bypass passieren den Apparat in idealer Pfropfenströmung.
- Der gesamte Feststoff befindet sich in der Suspensionsphase.
- Der Feststoff innerhalb der Wirbelschicht wird durch einen ideal durchmischten Rührkessel beschrieben.
- Das Suspensionsgas und der Bypass stehen im Wärme- und Stoffaustausch.

- Die Temperatur der Wand ist örtlich nicht verteilt.
- Die Wand tauscht mit der Suspensionsphase, der Bypassphase und den Partikeln Wärme aus.

Für die Berechnung des Wärme- und Stoffübergangs bei einem Agglomerationsprozess werden weitere Annahmen getroffen:

- Der Feststoff ist hinsichtlich der Partikelgröße verteilt.
- Es wird lediglich Agglomeration berücksichtigt.
- Die Partikel besitzen die enthaltene Wassermenge $M_{w,l}$, die Partikelenthalpie H_p und das Partikelvolumen V_p als Eigenschaftskordinaten. Partikel gleicher Größe weisen gleiche Enthalpien und Wasseranteile auf.
- Der partikelinterne Wärmetransport kann vernachlässigt werden.

Die Bilanzierung und die Formulierungen der Kinetiken folgen im Wesentlichen den von Peglow (2005) vorgeschlagenen Ausführungen zur Beschreibung des Wärme- und Stoffübergangs bei Wirbelschicht-Sprühagglomeration.

2.2.1 Bilanzierung der Gasphase

Für das gasförmige Wasser innerhalb der Suspensionsphase und der Bypassphase lassen sich die folgenden Bilanzgleichungen angeben

$$(1 - \nu) \frac{dM_g}{dz} \frac{\partial Y_s}{\partial t} = -(1 - \nu) \dot{M}_g \frac{\partial Y_s}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (\dot{M}_{ps} - \dot{M}_{sb}) \quad , \quad (2.62)$$

$$\nu \frac{dM_g}{dz} \frac{\partial Y_b}{\partial t} = -\nu \dot{M}_g \frac{\partial Y_b}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \dot{M}_{sb} \quad . \quad (2.63)$$

Die Enthalpiebilanzen der Gasphase ergeben sich anhand der Energieströme an die umgebenden Systembestandteile analog zu der Abbildung 2.4

$$(1 - \nu) \frac{dM_g}{dz} \frac{\partial h_s}{\partial t} = -(1 - \nu) \dot{M}_g \frac{\partial h_s}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (\dot{H}_{ps} - \dot{H}_{sb} - \dot{Q}_{ps} + \dot{Q}_{bs} - \dot{Q}_{sw}) \quad (2.64)$$

$$\nu \frac{dM_g}{dz} \frac{\partial h_b}{\partial t} = -\nu \dot{M}_g \frac{\partial h_b}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (\dot{H}_{sb} - \dot{Q}_{bs} - \dot{Q}_{bw}) \quad . \quad (2.65)$$

Die spezifischen Enthalpien der wasserdampfhaltigen Luft in der Suspensionsphase und der Bypassphase sind durch

$$h_s = c_g \vartheta_s + Y_s (c_{w,l} \vartheta_s + \Delta h_v) \quad , \quad (2.66)$$

$$h_b = c_g \vartheta_b + Y_b (c_{w,l} \vartheta_b + \Delta h_v) \quad (2.67)$$

definiert.

2.2.2 Bilanzierung der Partikel

Die disperse Phase wird durch die allgemeine Populationsbilanz unter Berücksichtigung von reiner Agglomeration, ohne Wachstum und ohne Keimbildung beschrieben

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(u, v - u) n(u) n(v - u) du - n(v) \int_0^\infty \beta(u, v) n(u) du \quad . \quad (2.68)$$

Bei der Agglomeration wird zwischen den Partikeln Wärme und Flüssigkeit ausgetauscht. Darüber hinaus existiert ein Wärme- und Stoffaustausch mit der Gasphase der Suspension, vgl. Abbildung 2.4.

Die aus diesen Strömen resultierende Entwicklung der Wassermasse in den Partikeln wird wie folgt beschrieben

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_{w,l}}{\partial t} &= \int_0^v \beta(u, v-u) n(u) m_{w,l}(v-u) du - m_{w,l}(v) \int_0^\infty \beta(u, v) n(u) du \\ &+ \frac{\partial}{\partial v} \left(-\dot{M}_{pg} + \dot{M}_{np} \right) \end{aligned} \quad (2.69)$$

wobei sich die Enthalpie der Partikel mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_p}{\partial t} &= \int_0^v \beta(u, v-u) n(u) h_p(v-u) du - h_p(v) \int_0^\infty \beta(u, v) n(u) du \\ &+ \frac{\partial}{\partial v} \left(-\dot{H}_{ps} + \dot{H}_{np} - \dot{Q}_{pw} + \dot{Q}_{sp} \right) \quad . \end{aligned} \quad (2.70)$$

beschreiben lässt.

Die Enthalpie h_p und die Wassermasse $m_{w,l}$ sind analog der Partikelanzahldichte n als Dichtefunktionen

$$m_{w,l} = \frac{\partial M_{w,l}}{\partial v} \quad (2.71)$$

$$h_p = \frac{\partial H_p}{\partial v} \quad (2.72)$$

definiert. Die Sorptionswärme des Feststoffes wird in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt.

2.2.3 Bilanzierung der Wand

Die Energiebilanz der Wand ergibt sich unter Anwendung der in Abbildung 2.4 skizzierten Energieströme zu

$$M_w \frac{\partial h_w}{\partial t} = \dot{Q}_{pw} + \dot{Q}_{sw} + \dot{Q}_{bw} - \dot{Q}_{we} \quad . \quad (2.73)$$

Die spezifische Enthalpie der Wand ist definitionsgemäß in der Form

$$h_w = c_w T_w \quad (2.74)$$

zu berücksichtigen.

2.2.4 Kinetiken

2.2.4.1 Kinetik des Stoff- und Wärmeübergangs zwischen Partikeln und Suspensionsgas

Eine Modellvoraussetzung ist, dass die disperse Feststoffphase im System ideal durchmischt ist. Da die Partikelgröße, dargestellt durch das Partikelvolumen v , an der Stelle z eine verteilte Eigenschaft darstellt, muss das System zweidimensional modelliert werden.

2 Modellierung des Wirbelschicht-Sprühagglomerationsprozesses

Die Fläche welche für den Wärme- und Stoffaustausch zwischen Partikeln und Suspensionsgas zur Verfügung steht, ergibt sich im differentiellen Element aus

$$\frac{\partial^2 A_p}{\partial z \partial v} = \pi d_p^2 \frac{\partial n(v)}{\partial z} = \pi d_p^2 \frac{\partial^2 N}{\partial z \partial v} \quad . \quad (2.75)$$

Auf Basis der zweidimensionalen Formulierung ergibt sich der Stoff- und der Wärmestrom zwischen der festen und der gasförmigen Phase zu

$$\frac{\partial^2 \dot{M}_{ps}}{\partial z \partial v} = \varrho_g \beta_{ps} \frac{\partial^2 A_p}{\partial z \partial v} [Y_{eq}(X(v), \vartheta_p(v)) - Y_s(z)] \dot{\nu}(\eta) \quad (2.76)$$

$$\frac{\partial^2 \dot{Q}_{sp}}{\partial z \partial v} = \alpha_{ps} \frac{\partial^2 A_p}{\partial z \partial v} [\vartheta_s(z) - \vartheta_p(v)] \quad . \quad (2.77)$$

Um die Ströme innerhalb der Gasphase zu berechnen, muss über das Partikelvolumen v im Intervall $[0, \infty]$ integriert werden. Die Intergration über der Koordinate z im Intervall $[0, H_{bed}]$ liefert die Entwicklung der Partikelpopulation. Der Enthalpiestrom zwischen Partikeln und Suspensionsgas lässt sich mit Hilfe des Dampfmassenstromes aus

$$\frac{\partial^2 \dot{H}_{ps}}{\partial z \partial v} = \frac{\partial^2 \dot{M}_{ps}}{\partial z \partial v} [c_{w,g} \vartheta_p + \Delta h_v^0] \quad (2.78)$$

berechnen. Die Gleichgewichtsbeladung der Gasphase Y_{eq} kann mit dem entsprechenden Partialdruck des Gleichgewichts

$$p_{eq}(X, \vartheta_p) = p_{sat}(\vartheta_p) \phi_{eq}(X, \vartheta_p) \quad (2.79)$$

aus

$$Y_{eq} = \frac{\tilde{M}_w}{\tilde{M}_g} \frac{p_{eq}(X, \vartheta_p)}{P - p_{eq}(X, \vartheta_p)} \quad (2.80)$$

berechnet werden. Der Sättigungspartialdruck des Wassers p_{sat} wird mit Hilfe der Gleichung 3.3 bestimmt.

Die in den kinetischen Ansätzen enthaltenen Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten werden nach Groenewold und Tsotsas (1998) berechnet. Die notwendigen Berechnungen sind im Anhang A konkretisiert.

Die Trocknung der Partikel wird durch die normierte Trocknungsgeschwindigkeit $\dot{\nu}$ nach van Meel (1958) aus der aktuellen Trocknungsgeschwindigkeit \dot{m}_{pg} und der Trocknungsgeschwindigkeit im ersten Trocknungsabschnitt $\dot{m}_{pg,I}$

$$\dot{\nu}(\eta) = \frac{\dot{m}_{pg}(\eta)}{\dot{m}_{pg,I}(\eta)} \quad (2.81)$$

berechnet. Die normierte Partikelbeladung η ergibt sich aus

$$\eta = \frac{X_p - X_{hyg}}{X_{krit} - X_{hyg}} \quad . \quad (2.82)$$

2.2.4.2 Kinetik des Stoff- und Wärmeübergangs zwischen Suspensions- und Bypassgas

Der Abbildung 2.4 ist zu entnehmen, dass es zwischen dem Suspensions- und dem Bypassgas zum Wärme- und Stoffübergang kommt. Diese werden durch die Triebkraftansätze

$$\frac{\partial \dot{M}_{sb}}{\partial z} = \varrho_g \beta_{sb} A_{sb} [Y_s(z) - Y_b(z)] \quad (2.83)$$

$$\frac{\partial \dot{Q}_{bs}}{\partial z} = \alpha_{bs} A_{sb} [\vartheta_b(z) - \vartheta_s(z)] \quad (2.84)$$

beschrieben. Der hieraus resultierende Enthalpiestrom ist analog der Gleichung (2.78)

$$\frac{\partial \dot{H}_{sb}}{\partial z} = \frac{\partial \dot{M}_{sb}}{\partial z} [c_{w,g} \vartheta_{sb} + \Delta h_v^0] \quad (2.85)$$

Die Kinetiken $\beta_{sb} A_{sb}$ und $\alpha_{sb} A_{sb}$ können nach Groenewold und Tsotsas (1997, 1998) ermittelt werden. Die Anzahl der Übertragungseinheiten zwischen beiden Phasen ergibt sich hierbei aus der Schichthöhe

$$NTU_{sb} = \frac{H_{bed}}{0.05m} \quad , \quad (2.86)$$

wobei gilt

$$NTU_{sb} = \frac{\varrho_g \beta_{sb} A_{sb}}{\dot{M}_g} = 1^{-m} \sqrt{\frac{\alpha_{sb} A_{sb}}{c_g \dot{M}_g}} \quad (2.87)$$

Der Koeffizient ist mit $m = 1/3$ gegeben.

2.2.4.3 Kinetik des Stoff- und Wärmeübergangs Gas/Wand und Partikel/Wand

Der Wärmeübergang zwischen der Gasphase und der Apparatewand wird durch die folgenden Triebkraftansätze beschrieben

$$\frac{\partial \dot{Q}_{sw}}{\partial z} = \alpha_{gw} (1 - \nu) A_w [\vartheta_s(z) - \vartheta_w] \quad (2.88)$$

$$\frac{\partial \dot{Q}_{bw}}{\partial z} = \alpha_{gw} \nu A_w [\vartheta_b(z) - \vartheta_w] \quad (2.89)$$

Der Wärmeübergang zwischen Partikeln und Apparatewand lautet

$$\frac{\partial \dot{Q}_{pw}}{\partial v} = \alpha_{pw} \frac{1}{M_{bed}} \frac{\partial M_p}{\partial v} A_w [\vartheta_p(v) - \vartheta_w] \quad (2.90)$$

Nach Martin (1994) findet der Wärmeübergang zwischen Wand und Feststoff mit allen Partikeln statt. Die Wandfläche A_w steht deshalb im Kontakt mit allen Partikeln. Um der Berechnung des differentiellen Bilanzraumes gerecht zu werden, ist die Wärmeübertragungsfläche A_w lediglich mit dem differentiellen volumetrischen Anteil der Partikel $\partial M_p / \partial v / M_{bed}$ zu berücksichtigen. Der Wärmeübergang Gas/Wand wird nach Baskakov et al. (1973) berechnet. Die Formulierungen sind im Anhang A konkretisiert. Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Partikeln und Apparatewand α_{pw} wird nach Martin (1994) bestimmt, siehe Anhang A.

2.2.4.4 Wärmeübergang Wand/Umgebung

Der Wärmeverlust aus dem System wird über den Transport durch die Wand in die Umgebung ausgedrückt. Der Triebkraftansatz für den Wärmestrom an die Umgebung lautet

$$\frac{\partial \dot{Q}_{we}}{\partial z} = k_{we} A_w [\vartheta_w - \vartheta_e] \quad . \quad (2.91)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient k_{we} wird durch Widerstände der einzelnen Durchgangsschichten bestimmt. Hierbei spielen die Wärmeleitfähigkeiten und die Stärken der Schichten eine Rolle. Darüber hinaus ist die Konvektion an der Außenwand des Apparates zu berücksichtigen

$$\frac{1}{k_{we}} = \frac{1}{k_{iso}} + \frac{1}{\alpha_{we}} \quad . \quad (2.92)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient α_{we} kann nach Churchill und Chu (1975) berechnet werden. Die Berechnung ist im Anhang A dargestellt.

2.2.4.5 Stoffübergang Düse/Partikel

Die Einbringung von Flüssigkeit in das System erfolgt durch die Eindüsung in Form feiner Tropfen. Diese verteilen sich auf der Oberfläche der Partikel. Die Abscheidung der Flüssigkeit wird so modelliert, dass sich die Menge der Flüssigkeit proportional zum Oberflächenanteil der Schicht abscheidet

$$\frac{\partial \dot{M}_{np}}{\partial v} = \frac{\pi d_p^3}{6V_{bed}} \frac{\partial n}{\partial v} \dot{M}_n \quad . \quad (2.93)$$

2.2.4.6 Agglomerationskinetik

Die Formulierung der Agglomerationskinetik wird durch den Term β^* der Gleichung 2.68 verkörpert. Die Aggregationseffizienz wird in dieser Arbeit auf Basis der inversen Methode β_0 (siehe Abschnitt 2.1.5) bestimmt, worüber später weitere Ausführungen folgen. Der Aggregationskern β wird aus den verfügbaren Formulierungen (siehe Tabelle 2.1), anhand der Eignung für den vorliegenden Prozess ausgewählt.

3 Experimentelle Untersuchungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen bilden die Grundlage für die Quantifizierung des Agglomerations- und Trocknungsverhaltens anhand ausgewählter Modellmaterialien in der Wirbelschicht. Mit Hilfe der Variation ausgewählter Prozessparameter wie Gastemperatur, Gasmassenstrom, Binderkonzentration, Eindüsungsrate etc. sollte indirekt Einfluss auf die Partikelfeuchte genommen werden. Ein besonderes Interesse lag hierbei in der exakten Ermittlung der Gasfeuchten und Feststofffeuchten. Anhand der Versuchsergebnisse ist die Ermittlung von Agglomerationskinetiken möglich. Außerdem werden die Versuchsergebnisse genutzt, um das vorgestellte Wärme- und Stoffübergangsmodell hinsichtlich der Anwendbarkeit für den Agglomerationsprozess zu untersuchen.

3.1 Wirbelschichtversuchsanlage

In den experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde eine Laborwirbelschichtanlage der Fa. Glatt verwendet, die entsprechend den messtechnischen Bedürfnissen modifiziert worden ist. In Abbildung 3.2 wird ein Fließschema der Versuchsanlage dargestellt. Die Anlage besteht im Kern aus einer zylindrischen Wirbelkammer deren Wandung aus transparentem Polyacryl gefertigt ist. Diese hat einen Durchmesser von 150 mm und eine Höhe von 450 mm . Die gesamte Wirbelkammer kann zur schnellen Produktentnahme ausgeschwenkt und angekippt werden.

Die Wirbelschichtanlage wird mit Druckluft als Fluidisierungsgas gespeist. Diese wird am Eintritt einer Messstrecke für den Durchfluss an einem Regelventil von 4 bar auf 1 bar entspannt. Die Messung des Gasvolumenstromes erfolgt auf der Niederdruckseite mit einem Mass Flow Meter vom Typ F-106BI (Firma BRONKHORST-MÄTTIG), welcher nach dem Prinzip der thermischen Massenflussmessung arbeitet. Hierbei wird aus einer beruhigten Rohrströmung ein definierter Bypass einer Messeinheit zugeführt, die anhand der Temperaturdifferenz des Gases an einem Heizelement den normierten Volumenstrom von Luft ermittelt. Der Vorteil dieser Messmethodik ist die weitgehende Schwankungsfreiheit des Messsignals. Außerdem wird intern eine Druck- und Temperaturkorrektur vorgenommen.

Im weiteren Verlauf wird das Fluidisierungsgas durch einen Heizer geleitet. Dieser hat eine Gesamtleistung von 3.96 kW , welche auf drei einzeln zuschaltbare Heizelemente aufgeteilt wird. Die Einstellung der Gastemperatur erfolgt über eine speicherprogrammierbare Steuerung, wobei der Temperatursensor unmittelbar unterhalb des Anströmbodens der Wirbelkammer angebracht ist.

Der Anströmboden besteht aus einer Sintermetallplatte, die aus Edelstahl gefertigt ist. Die Porengröße beträgt $100\text{ }\mu\text{m}$. Innerhalb der Wirbelkammer ist eine außenmischende Zweistoffdüse Typ 970/0 S4 der Firma DÜSEN-SCHLICK GMBH vorhanden, die im Top-Spray arbeitet, siehe Abbildung 3.1. Diese ist in einer Höhe von 250 mm oberhalb des Anströmbodens konzentrisch

3 Experimentelle Untersuchungen



Abbildung 3.1: Probenahmeverrichtung (links) zur Entnahme von Wirbelschichtpartikeln für die externe Probenvermessung und konzentrisch eingebaute Zweistoffdüse Modell 970/0 S4 (SCHLICK DÜSEN GMBH).

angeordnet. Gasseitig wird die Zweistoffdüse mit Druckluft betrieben, wobei der Gasdurchsatz mit einem zusätzlichen Mass Flow Meter der Firma BRONKHORST-MÄTTIG Typ F-112AC ermittelt wird. Der Düsenvordruck kann zwischen 0 und 4 bar an der Steuerkonsole der Wirbelschichtanlage gewählt werden. Die Förderung der Eindüsungsflüssigkeit geschieht mit einer Kolbenpumpe Typ LDP-31 der Firma LABORTECHNIK-SEWALD. Das Spektrum der Förderleistung liegt in einem Bereich von $50 < \dot{V}_{n,l} < 4900 \text{ ml/h}$. Anhand der Einstellung der Kolbengeschwindigkeit zweier gegenläufiger Kolben kann der Flüssigkeitsvolumenstrom präzise eingestellt werden. Die Kolben werden durch einen Schrittmotor angetrieben, der eine Förderstromgenauigkeit von 0.1% der maximalen Förderleistung zulässt. Damit ist sichergestellt, dass die Förderung des Fluides weitgehend pulsationsfrei erfolgt. Der Flüssigkeitsmassenstrom wird durch kontinuierliche Wägung des Vorlagebehälters für die Sprühflüssigkeit ermittelt.

Zur externen Vermessung von Partikeleigenschaften können mit Hilfe einer Probenahmeverrichtung (siehe Abbildung 3.1) Partikelproben aus der Wirbelschicht entnommen werden. Oberhalb der Wirbelkammer schließt sich eine Querschnittserweiterung an. Hier verringert sich die Gasgeschwindigkeit und ausgetragene Partikel haben die Möglichkeit in die Wirbelschicht zurückgeführt zu werden.

Nachdem das Fluidisierungsgas die Wirbelkammer durchlaufen hat, passiert dieses einen textilen Doppelkammerfilter, der eine Porenweite von $7 \mu\text{m}$ aufweist. Vor dem Gasaustritt der Anlage befindet sich eine pneumatisch ansteuerbare Drosselklappe. Hiermit kann das Druckniveau im gesamten Apparat beeinflusst werden.

Die Gasfeuchten am Eintritt und Austritt der Wirbelschicht werden mit dem Messverfahren der Infrarot-Spektroskopie ermittelt. Diese Messtechnik wird im Abschnitt 3.2.1 gesondert betrachtet. Um Betriebsparameter wie Gastemperaturen, Absolut- und Differenzdrücke zu erfassen, sind eine Reihe von Sensoren an der Versuchsanlage installiert. Die Gaseintritts- und Gasaustrittstemperaturen sowie die Betttemperatur werden mit Hilfe von Thermoelementen (Typ K) aufgezeichnet. Der Absolutdruck vor dem Anströmboden und der Druckverlust über Anströmboden und Wirbelschicht werden mit Hilfe von Ringleitungsstutzen an der Wirbelkammer erfasst. Die Leistungsdaten der verwendeten Sensoren sind in der Tabelle 3.1 aufgeführt.

Für die Erfassung der Messwerte aller Sensoren und Messgeräte wird das PC-Messsystem

3 Experimentelle Untersuchungen

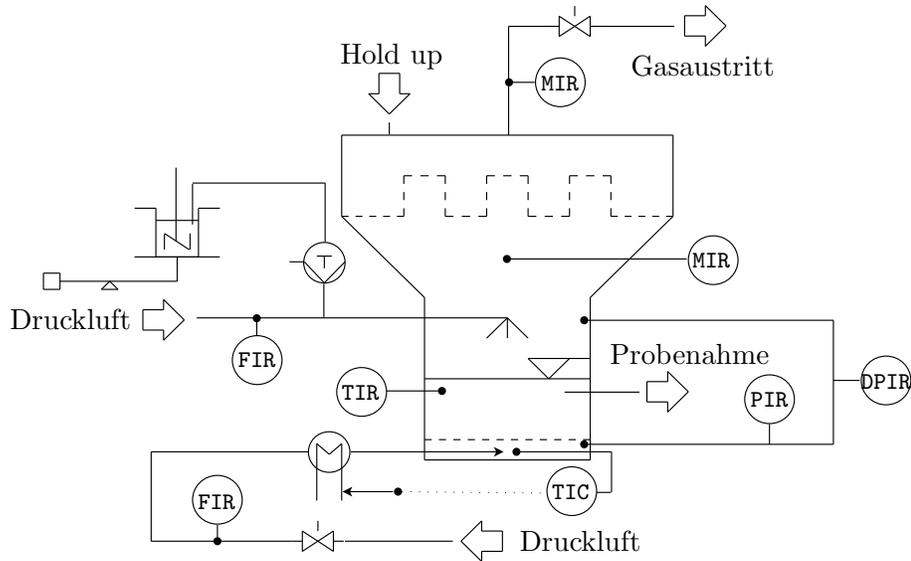


Abbildung 3.2: Schema der Wirbelschicht-Versuchsanlage DN 150 mit Druckluftbetrieb.

Tabelle 3.1: Spezifikationen der verwendeten Temperatur- und Drucksensoren.

Sensortyp	Messort	Messbereich	Genauigkeit
NiCr-Ni Thermoelement (Typ K)	Eintritt/Austritt Wirbelschicht	$-200 \dots 800 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\pm (0.15K + 0.002\vartheta)$ (Toleranzklasse A)
Absolutdrucksensor	vor Anströmboden	$800 \dots 1100 \text{ mbar}$	$\pm 1\%$ (Endwert)
Differenzdrucksensor	Anströmboden Wirbelschicht	$0 \dots 100 \text{ mbar}$	$\pm 1\%$ (Endwert)
Mass Flow Meter (Druckluft)	Düsengas Fluidisierungsgas	$0.15516 \dots 7.758 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$ $5.172 \dots 258.6 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$	$\pm 0.8\%$ (Messwert) $\pm 0.1\%$ (Endwert)

OMB-DAQ-56 der Firma OMEGA verwendet. Dieses erfasst analoge Spannungssignale, welche in digitale Messwertsignale umgewandelt werden. Mit Hilfe der Messwerterfassungssoftware DASYLAB können die Messsignale aufgezeichnet und rechnerisch verknüpft werden. Die Takt-rate, mit der die Messwerte während des Prozesses gespeichert werden, beträgt zwei Sekunden.

3.2 Feuchtemesstechnik

Eine exakte und kontinuierliche Ermittlung von Feststofffeuchten in der Wirbelschicht ist mit höherem technischen Aufwand verbunden, da meist keine direkte Feuchtemessung möglich ist. Für die Messung von Granulatfeuchten existieren verschiedene indirekte Online-Messtechniken. Das Messsignal muss in diesen Fällen einer materialspezifischen Kalibrierung unterzogen werden. Wernecke (2003) beschreibt einige Messverfahren, wie beispielsweise Mikrowellenverfahren, Hochfrequenzverfahren oder Infrarot (IR) Messverfahren, die jedoch geringe Flexibilität hinsichtlich unterschiedlicher Materialien aufweisen.

Eine alternative Bestimmungsmethode, die in den Untersuchungen dieser Arbeit angewendet wird, beruht auf der Bilanzierung von Wassermassenströmen. Auf diese Weise kann unabhängig von der dispersen Phase und deren Eigenschaften (z.B. Feuchteverteilungen oder Dichteunterschiede) eine Aussage über den Wassergehalt in der gesamten Wirbelschichtmasse getroffen werden. Bedingung hierfür ist, dass der Wassergehalt und die Masse der dispersen Phase zu einem Zeitpunkt t bekannt ist. Voraussetzung ist außerdem eine präzise Kenntnis der Gasfeuchten Y am Eintritt und am Austritt der Wirbelschicht und der Massenströme der eintretenden Gase \dot{M}_g .

Zur Messung der Gasfeuchte existieren eine Vielzahl von Messverfahren, die mit unterschiedlichen Genauigkeiten und Zeitverzögerungen arbeiten. Solche Parameter hängen vom physikalischen Messprinzip der verwendeten Sensoren ab. Im industriellen Bereich werden häufig kapazitive Gasfeuchtesensoren eingesetzt. Diese basieren auf einer elektrischen Kapazitätsmessung eines Kondensators mit einem hygroskopischen Dielektrikum, siehe Freudenberger (1989). Die Genauigkeit dieser Sensoren ist, insbesondere bei unterschiedlichen Drücken, nicht ausreichend für fundierte experimentelle Untersuchungen. Um diesem Anspruch gerecht zu werden, ist es notwendig Messtechniken zu verwenden, die eine hohe Flexibilität hinsichtlich Dynamik, Kalibrierung und Präzision bieten. Aus diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit auf zwei sich ergänzende Messtechniken zurückgegriffen. Diese sind die IR-Spektroskopie und die Taupunkt-Hygrometrie. Die Funktionsweise und der Einsatz der Messtechnik wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.2.1 Messung von Gas- und Feststofffeuchten

In den Experimenten der vorliegenden Arbeit wurde die Gasfeuchte am Eintritt und am Austritt der Wirbelschicht mittels IR-Spektroskopie bestimmt. Diese Messung beruht auf einer Intensitätsmessung von infrarotem Licht innerhalb einer geschlossenen Messkammer. Diese wird mit dem Probegas durchströmt. Das Messprinzip zeichnet sich durch einen weiten Messbereich und eine hohe Dynamik aus. Die Abhängigkeit zwischen der Absorption von infrarotem Licht und dem Wasserdampfgehalt wird hier genutzt, um die Gasfeuchte zu ermitteln.

In diesem Zusammenhang dient die Intensität der für Wasserdampf spezifischen Infrarotbande,

3 Experimentelle Untersuchungen

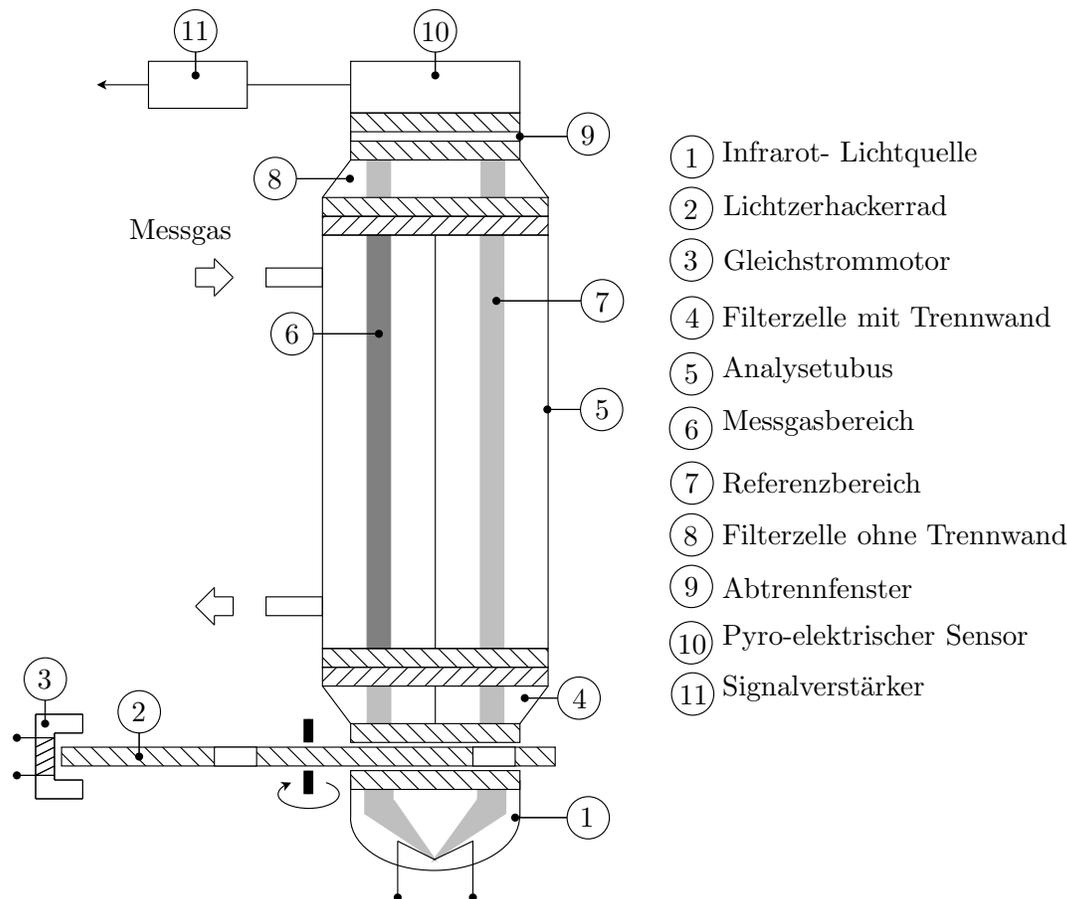


Abbildung 3.3: Prinzipschema des Infrarot-Spektrometers zur kontinuierlichen Messung der Gasfeuchte in einem Messgasstrom.

Tabelle 3.2: Spezifikationen der IR-Spektrometer, Fa. FISHER-ROSEMOUNT NGA 2000 MLT3.

Leistungsdaten	Wert/Bereich	Einheit
Betriebstemperatur	60	°C
Messbereich (MB)	0...10	Vol%
Wellenlänge IR-Bande	6,45 ± 0,045	μm
system. Messfehler	1	% von MB Endwert
Gasdurchfluss	400...600	ml/min
Ausgangssignal	0...2	V

3 Experimentelle Untersuchungen

um eine Aussage über die Gaszusammensetzung zu treffen.

Die experimentelle Umsetzung der Gasfeuchtemessung erfolgt mit zwei IR-Spektrometern der Firma FISHER-ROSEMOUNT vom Typ NGA 2000 MLT3. Die Leistungsdaten der Messgeräte werden in Tabelle 3.2 wiedergegeben. Im Versuchsbetrieb werden die Messgeräte mit einem Probegasstrom aus der Wirbelschichtanlage durchströmt. Hierbei steht für beide Messstellen (vor Anströmboden und in Beruhigungszone) jeweils ein Messgerät zur Verfügung.

Die Messung der Gasfeuchte erfolgt extern im Gehäuse der Messgeräte, also außerhalb der Wirbelschicht. Der interne Aufbau der IR-Spektrometer ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Bei der Messung wird von einer Heizspirale (1) infrarotes Licht erzeugt und mit Hilfe von Reflektoren zweiseitig durch eine Filterzelle (4) geleitet. In der Filterzelle werden störende Lichteinflüsse beseitigt und die Absorptionsbande für Wasser mit Hilfe eines Calcium-Fluorid-Elementes isoliert. Das Infrarotlicht wird hierbei auf eine Zentralwellenlänge von $6.45 \mu\text{m}$ mit einer Abweichung von $\pm 0.045 \mu\text{m}$ begrenzt. Strahlung mit einer Wellenlänge unter $2 \mu\text{m}$ und größer als $10 \mu\text{m}$ wird von dem Filterelement vollständig abgeblockt. Mit Hilfe eines Lichtzerhackerrades (2) wird die isolierte Infrarotbande wechselseitig in die Messgaskammer (6) und die Referenzkammer (7) des Analysetubus (5) geleitet. Das Lichtzerhackerrad wird mit einem Gleichstrommotor angetrieben, welcher für eine gleichbleibende Drehzahl sorgt. Dies bewirkt eine konstante Umschaltfrequenz zwischen Referenz- und Messgasseite. Die Intensität der Lichtbande wird entsprechend der Wasserdampfkonzentration abgeschwächt. Nachdem der Lichtstrahl nochmals eine Filterkammer (8) durchlaufen hat, wird dieser von einem pyroelektrischen Sensor detektiert und die Intensität der auftreffenden Infrarotstrahlung quantifiziert. Analog geschieht dies für die Referenzseite, welche reines Stickstoffgas enthält und somit keine Intensitätsschwächung der Strahlung bewirkt. Aufgrund der wechselseitigen Beleuchtung entsteht ein alternierendes Messsignal. Aus der Differenz beider Signale wird die Intensität und damit die Feuchte bestimmt.

Zur Durchführung reproduzierbarer Messungen ist ein konstanter Druckverlauf innerhalb der Messkammer sicherzustellen. Da Gasfluss und Druck in der Messkammer von einander abhängig sind, werden zur Einstellung des Durchsatzes Regelventile verwendet. Der Druck in der Wirbelschichtanlage muss gegenüber dem Umgebungsdruck erhöht sein. Das entstehende Druckgefälle zwischen Anlage und Umgebung sorgt somit für einen gleichmäßigen Gasfluss durch die Messgeräte. Dieser wird mit einem Film Flow Meter der Fa. STEC INC. vom Typ SF-2CE am Gasaustritt der Spektrometer gemessen.

Eine weitere Möglichkeit um Gasfeuchten zu messen, ist die Verwendung eines Taupunkt-Hygrometers. Dieses Messgerät zeichnet sich durch eine hohe Präzision aus. Im Gegensatz zum IR-Spektrometer ist jedoch nur eine eingeschränkte dynamische Messung möglich. Deshalb wird das Taupunktmessverfahren in der vorliegenden Arbeit zur Kalibrierung der IR-Spektroskopie verwendet. Der Aufbau eines Taupunktsensors ist in der Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Dieser besteht im Wesentlichen aus einem polierten oder bedampften Metallspiegel. Auf dessen Unterseite ist ein (meist hochgenauer) Temperatursensor (z.B. PT100) angebracht. Daran schließt sich ein Peltier-Element an, welches durch Regelung der Eingangsspannung den Spiegel (einschließlich des Temperatursensors) kühlen und beheizen kann. Auf der optisch wirksamen Seite des Spiegels wird selbiger mit einer Lichtquelle (LED - Light Emitting Diode) bestrahlt und reflektiert das Licht auf zwei Photo-Detektoren. Hierbei ist jeweils ein Detektor für die Intensitätsmessung des reflektierten Lichts und einer zur Messung des Streulichts zuständig. Der bestrahlte Spiegel wird von dem Messgas überströmt. Bei der

3 Experimentelle Untersuchungen

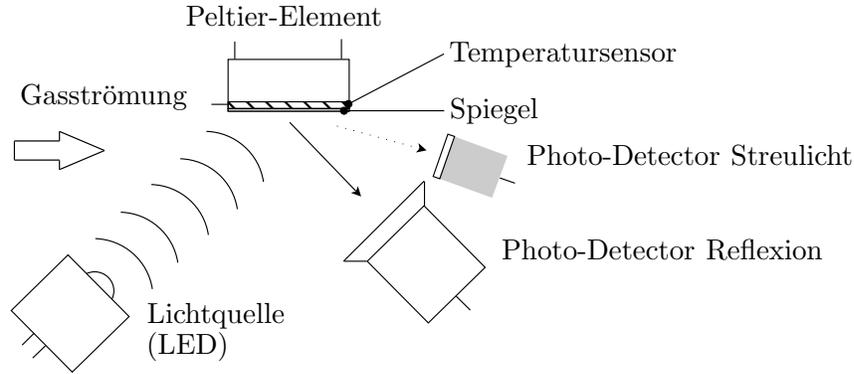


Abbildung 3.4: Schema des Aufbaus einer Messzelle in einem Taupunkt-Hygrometer zur Messung von Gasfeuchten.

Messung wird der Spiegel durch die Wirkung des Peltier-Elements soweit abgekühlt, bis der Wasserdampf im Messgas auf der Spiegeloberfläche kondensiert. Die von den Lichtdetektoren gemessene Intensität ändert sich dabei. Zwischen der Intensität und der Spannung zur Einstellung der Spiegeltemperatur existiert ein Regelkreis, der für eine konstante Lichtintensität an den Detektoren sorgt. Die hierbei gemessene Temperatur des Spiegel entspricht der Taupunkttemperatur des Gases. Der Spiegel besitzt eine geringe Materialstärke, um Wärmeleitverluste zu minimieren. Außerdem hat die Temperaturmessung eine hohe Genauigkeit.

Für die Kalibrierung der IR-Spektrometrie wurde ein einstufiges Taupunkt-Hygrometer der Fa. MICHELL INSTRUMENTS vom Typ OPTIDEW VISION verwendet. Der Messbereich erstreckt sich über eine Taupunkttemperatur von $-30 \dots 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Mit Hilfe des Gasdruckes p in der Messzelle kann die Gasbeladung des Probegases Y anhand der Taupunkttemperatur ϑ_{DP} in Abhängigkeit des Satttdampfdruckes p_{sat} bestimmt werden

$$Y = \frac{\tilde{M}_w}{\tilde{M}_g} \frac{p_{sat}(\vartheta_{DP})}{p - p_{sat}(\vartheta_{DP})} . \quad (3.1)$$

3.2.2 Kalibrierung der Infrarotspektrometriemessung

Auf Grund der Wetterabhängigkeit des Umgebungsdruckes und eines latenten Sensordrifts an den IR-Spektrometern ist eine erneute Kalibrierung an jedem Versuchstag notwendig, Peglow et al. (2009). Hierzu werden beide IR-Spektrometer (siehe Abbildung 3.6) parallel bei den gleichen Bedingungen kalibriert. Da das elektrische Messsignal der IR-Spektrometer intern linearisiert wird, ist eine Zweipunktkalibrierung sinnvoll. Ein Kalibrierpunkt (KP) wird bei geringen Feuchten festgelegt (Nullgaskalibrierung), während ein zweiter in der Nähe des Messbereichsendwertes (Prüfgaskalibrierung) liegt. Der Messbereich der IR-Spektrometer wird für Messung und Kalibrierung auf $\tilde{y} = 0 \dots 2.8 \text{ Vol.}\%$ eingeschränkt, was eine Erhöhung der Messgenauigkeit aufgrund verringerter Messintervalle zur Folge hat.

Die Verschaltung der Kalibriereinrichtung ist in der Abbildung 3.5 dargestellt. Hier wird synthetische Luft mit der Stoffreinheit 5.0 als Kalibriergas verwendet. Die Taupunkttemperatur dieses Kalibriergases lässt sich rechnerisch mit $\vartheta_{DP,calc} = -42 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmen. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Verunreinigung des Gases aus reinem Wasser besteht. Eine Prüfmessung mit einem hochpräzisen Taupunktspiegel-Hygrometer (Fa. MICHELL-INSTRUMENTS Typ

3 Experimentelle Untersuchungen

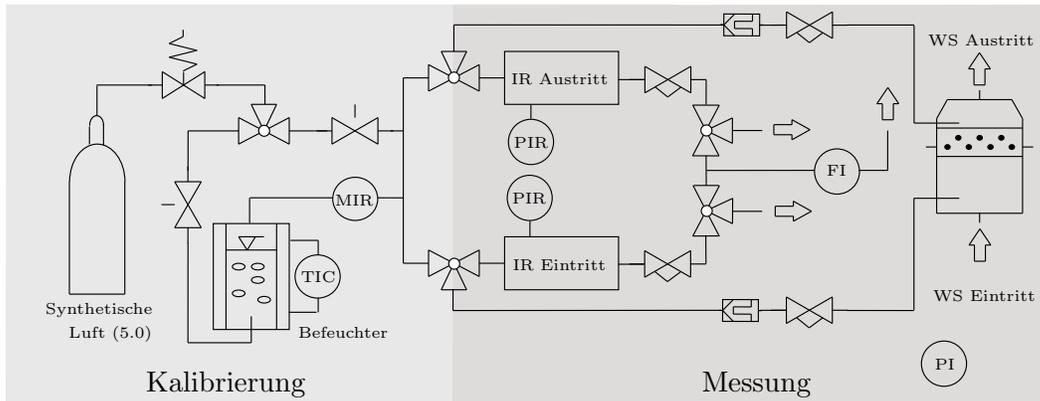


Abbildung 3.5: Schema der Messapparatur für Kalibrierung bzw. Messbetrieb mit IR-Spektrometern zur Gasfeuchtemessung.

S8000) ergab eine Taupunkttemperatur von $\vartheta_{DP} = -58 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Messung ist nur erfolgreich, wenn identische Messgasdurchsätze und Drücke verwendet werden. Um dies umzusetzen, ist die Kalibriereinrichtung mit der Messeinrichtung gekoppelt. Abbildung 3.5 zeigt, dass die IR-Spektrometer zur Nullgaskalibrierung mit synthetischer Luft durchströmt werden können. Die Einstellung des Druckes und des Durchsatzes erfolgt mit einem Druckminderventil am Gasspeicher. Zusätzliche Einstellmöglichkeiten sind durch zwei Stellventile gegeben, die den Messgeräten nachgeschaltet sind. Zur Prüfgaskalibrierung wird das Kalibriergas durch einen thermostatisierten Wasserbehälter in die IR-Spektrometer geleitet. Bei der Durchströmung wird die Luft befeuchtet. Die hieraus resultierende Gasfeuchte ist von der Temperatur der Wassersäule abhängig. Somit kann gezielt Einfluss auf die Prüfgasfeuchte genommen werden. Um Kondensation innerhalb der Gasleitungen bzw. ungewünschte Druckverluste im Leitungsverlauf zu vermeiden, ist die Länge der nachfolgenden Leitungen weitestgehend minimiert. Außerdem werden die Gasleitungen elektrisch beheizt. Unmittelbar nach der Befeuchtung überströmt die Luft den Taupunktsensor. Die ermittelte Gasfeuchte wird als Kalibrierwert für die IR-Spektrometer genutzt.

Die Temperatur innerhalb der Messkammer des IR-Spektrometers wird durch einen im Messgerät eingebauten Heizer konstant gehalten. Der Druck in den IR-Spektrometern wird im Versuchsbetrieb manuell eingestellt. In jedem Fall muss das Druckgefälle $p_{app} > p_{IR} > p_e$ von der Wirbelkammer über das IR-Spektrometer zur Umgebung aufrechterhalten werden, um den Gasfluss aus der Versuchsanlage in die Messgeräte zu gewährleisten. Neben der Konstanthaltung des Gasstromes, ist für einen konstanten Druck in den IR-Spektrometern zu sorgen. Zur Ermittlung des Gasdurchflusses wird ein Film Flow Meter (siehe Abbildung 3.6) genutzt. Dieses liefert auf Basis einer Temperatur- und Druckkorrektur den Normvolumenstrom des Kalibrier- bzw. Messgases.

Bei der Nullpunktkalibrierung wird die vom IR-Spektrometer ausgegebene Signalspannung für den aktuellen Systemdruck und die Taupunkttemperatur $\vartheta_{DP} = -58 \text{ }^\circ\text{C}$ (entspricht $\tilde{y}_0 \approx 0$) festgelegt. Die Rundung auf den Wert Null ist zulässig, da der real zu berechnende Molenbruch einen Wert von $\tilde{y}_0 = 1.4 \cdot 10^{-5}$ besitzt und damit unterhalb der Messgenauigkeit der Messgeräte liegt.

Der zweite Kalibrierpunkt für befeuchtetes Gas wird mit Hilfe des Taupunktspiegel-

3 Experimentelle Untersuchungen



Abbildung 3.6: IR-Spektrometer für Ein- und Austrittsgas der Wirbelschichtanlage (links); Film Flow Meter Typ SF-2 der Fa. STEC zur Gasdurchflussmessung an den IR-Spektrometern (rechts).

Hygrometers ermittelt. Die entsprechende Signalspannung des IR-Spektrometers wird dem Molenbruch von Wasserdampf im Messgas direkt zugeordnet. Die Kalibriergerade beschreibt demnach die direkte Abhängigkeit zwischen Signalspannung und Feuchte des Gases

$$U = f(\tilde{y}) \quad . \quad (3.2)$$

Diese Zuordnung hat den Vorteil, dass Fehler bei der Signalumrechnung im Messsystem bei der Kalibrierung korrigiert werden. Signal- und Umrechnungsverluste innerhalb der Messwertverarbeitung werden somit umgangen.

Für die Kalibrierung mit befeuchtetem Gas wird das Wasserbad auf $16 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Der Gasdurchfluss wird in einem Bereich von $400 \dots 700 \text{ ml/min}$ festgelegt. Daraus resultiert eine Taupunkttemperatur von $\vartheta_{DP} \approx 16 \text{ }^\circ\text{C}$. Wird beispielsweise von einem Systemdruck von 1000 mbar ausgegangen, beträgt der Molenbruch von Wasserdampf $\tilde{y}_0 = 1.8173$ (vgl. Gleichung A.1). Nach Gleichung 3.1 folgt hieraus eine Gasbeladung von $Y_g = 11.5129 \text{ g/kg}$. Tritt in den Gasleitungen keine Kondensation auf, ändert sich die Zusammensetzung des Gases auf seinem Strömungsweg nicht mehr. Der Dampfdruck $p_{w,g}$ im IR-Spektrometer entspricht hierbei dem Satttdampfdruck p_{sat} am Taupunktsensor. Dieser kann mit Hilfe der Antoine-Gleichung bestimmt werden

$$\log_{10}(p_{sat}) = A - \frac{B}{C + \vartheta_{DP}} \quad . \quad (3.3)$$

Die Antoine-Konstanten wurden für einen eingeschränkten Temperaturbereich von $13 \dots 17 \text{ }^\circ\text{C}$ anhand von Literaturwerten (Bender und Steiner (2008)) angepasst, siehe Anhang A in Tabelle A.3.

Die resultierende Kalibriergerade hat somit die Form

$$\tilde{y} = a \cdot U + b \quad . \quad (3.4)$$

Der Anstieg a und das Absolutglied b ergeben sich aus den Funktionswerten beider Kalibrier-

3 Experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.3: Beispiel für die Zweipunktkalibrierung bei einem Systemdruck von $p = 1013 \text{ mbar}$ für die IR-Spektrometer am Ein- und Ausgang.

Kalibrierpunkt	IR Eingang		IR Ausgang	
	\tilde{y} [-]	U [V]	\tilde{y} [-]	U [V]
KP_{dry}	0	0,0052	0	0
KP_{wet}	1,80	1,291	1,80	1,274

punkte für trockenes Gas KP_{dry} und befeuchtetes Gas KP_{wet}

$$a = \frac{\tilde{y}_{wet} - \tilde{y}_{dry}}{U_{wet} - U_{dry}} \quad b = \tilde{y} - a \cdot U \quad . \quad (3.5)$$

Bei dem Kalibriervorgang ergibt sich jeweils eine Kalibriergerade für jedes Messgerät. Ein Beispiel für die Funktionswerte der Kalibrierpunkte wird in Tabelle 3.3 gegeben. Hierbei wird deutlich, dass die Signalspannungen an den Kalibrierpunkten voneinander abweichen. Dieses gerätespezifische Verhalten der Kalibriergeraden wird jedoch durch die beschriebene Methode ausgeglichen.

3.2.3 Prüfung der Kalibrierung

3.2.3.1 Prüfung des linearen Signalverhaltens

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Zweipunktkalibrierung ist, dass die Messwerte zwischen den Kalibrierpunkten einen linearen Verlauf der Ausgangsspannung aufweisen. Dies wird mit einer Testmessung überprüft. Hierzu wird zunächst eine dem oben beschriebenen Ablauf entsprechende Kalibrierung durchgeführt. Danach werden drei unterschiedliche Gasfeuchten zwischen den beiden Kalibrierpunkten eingestellt. Die Temperatur des Befeuchters wird dazu auf 5, 10 und 15 °C eingestellt. Bei identischem Gasdurchsatz verlässt das Gas den Befeuchter mit unterschiedlichen Beladungen. Die aus der Taupunkttemperatur und dem Druck resultierende Gasbeladung wird mit den Messwerten der kalibrierten IR-Spektrometer verglichen. In Abbildung 3.7 sind sowohl die linearen Kalibriergeraden als auch die Testmessungen dargestellt. Für beide IR-Spektrometer ist eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen der Kalibriergerade und den Testpunkten erkennbar. Die festgestellte maximale Abweichung beträgt $\Delta Y = 0.106 \text{ g/kg}$. Die Zweipunktkalibrierung wird somit als ausreichend genaue Kalibriermethode anerkannt.

Abweichungen, die bei der Kalibrierung entstehen, können vom Messfehler der IR-Spektrometer überlagert sein. Der Hersteller der Messgeräte gibt einen Fehler von 1% des Messbereichsendwertes an. Aus dem für alle Messungen festgelegten Wert $\tilde{y}_{max} = 2.8 \text{ Vol\%}$ (entspricht einer Gasbeladung von $Y = 17.917 \text{ g/kg}$) ergibt sich somit ein Fehler von $\Delta \tilde{y} = \pm 0.028 \text{ Vol\%}$. Die Gasbeladung Y lässt sich mit Hilfe der molaren Masse von Wasser und Gas für das

3 Experimentelle Untersuchungen

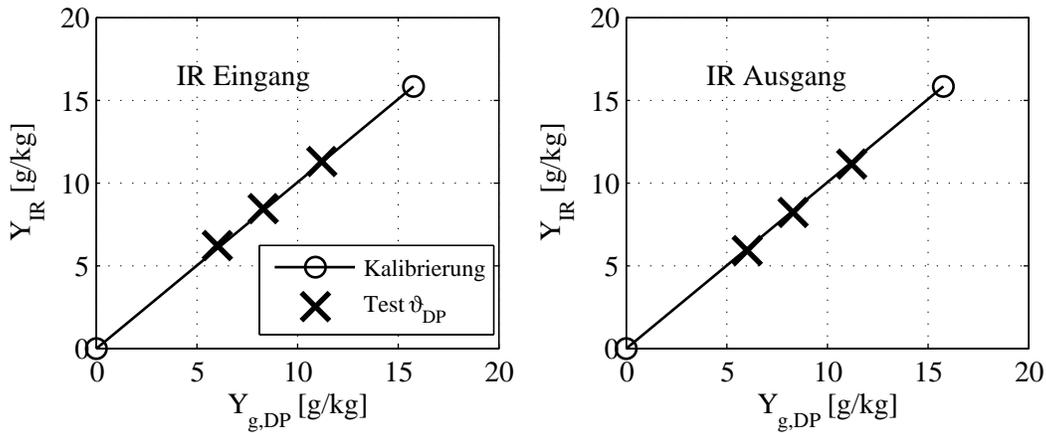


Abbildung 3.7: Überprüfung des linearen Messsignals der IR-Spektrometer nach der Kalibrierung durch Variation der Temperatur der Befeuchtung.

Gemisch beider Stoffe und dem Molenbruch \tilde{y} der Mischung mit

$$Y_g = \frac{\tilde{M}_w}{\tilde{M}_g} \frac{\tilde{y}}{1 - \tilde{y}} \quad (3.6)$$

berechnen. Konsequenterweise ergibt sich damit eine Abweichung der Gasbeladung von $\Delta Y = \pm 0.179 \text{ g/kg}$.

3.2.3.2 Bilanzprüfungen

Zielstellung der Gasfeuchtemessung ist die Ermittlung der Partikelbeladung X . Hierzu sollen außerdem Gasmassenströme, Eindüsungsströme und Gasfeuchten genutzt werden. Zur Umsetzung dieses Ziels ist eine Prüfung der Kalibrierung notwendig, welche mit Hilfe von Modellmaterialien unter vereinfachten Bedingungen durchgeführt wird. Hierzu werden inerte (d.h. nicht hygroskopische) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel als Bettmaterial verwendet, wobei reines Wasser in die Wirbelschicht gedüst wird. Das Partikelmaterial wird nach der von Groenewold et al. (1999) beschriebenen Methode aus porösem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kalzinieren. Hierzu wird ein Hochtemperaturofen der Fa. NABERTHERM von Typ H4/16 genutzt. Das Rohmaterial wird im Ofen über einen Zeitraum von 180 min bei einer Temperatur von 1300 °C eingelagert. Infolge der Wärmebehandlung wird die katalytische Wirkung durch eine starke Verringerung der Porosität beseitigt. Nach der Kalzinierung werden die Partikel auf ein Spektrum zwischen 200 μm und 325 μm fraktioniert.

Die Überprüfung der Genauigkeit von Bilanzierung und Gasfeuchtemessung kann sowohl in differentieller als auch integraler Form geschehen. Eine differentielle Bilanzprüfung beruht auf einer Blackbox-Bilanzierung, wobei die in das System ein- und austretenden Wassermassenströme \dot{M}_{ev} und $\dot{M}_{n,l}$ miteinander verglichen werden. Da es sich um differentielle Größen handelt, ist es notwendig stationäre Prozessabschnitte - in denen kein Wasser im System akkumuliert wird - zu betrachten.

In einem Prüfexperiment wurde die Eindüsungsrate des Wassers im Prozess variiert, um die Genauigkeit der Messung für unterschiedliche Zustände zu testen. Die Mess- und Berech-

3 Experimentelle Untersuchungen

nungsergebnisse dieser differentiellen Bilanzprüfung sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Das

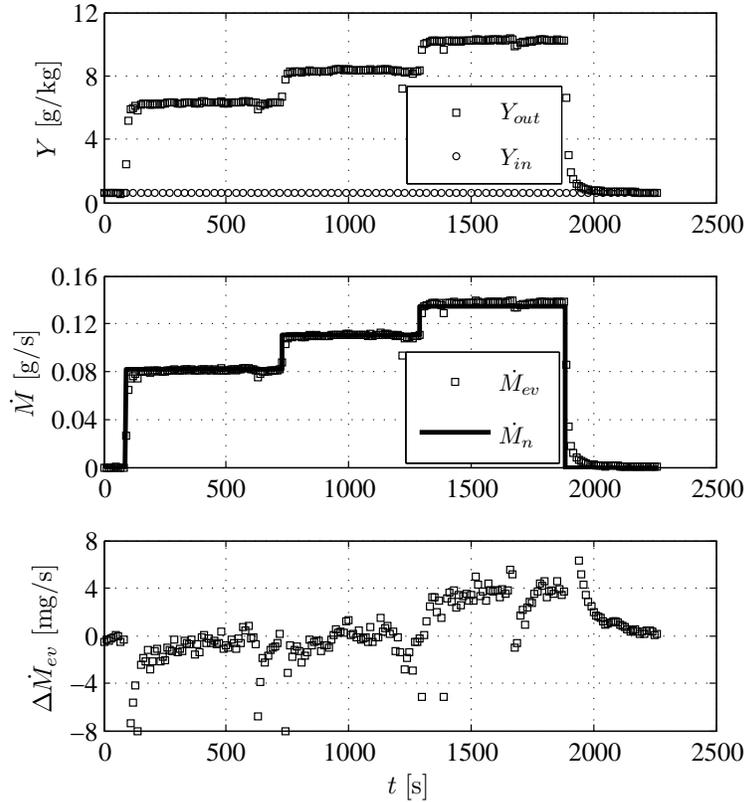


Abbildung 3.8: Darstellung der Gasfeuchten am Ein- und Austritt der Wirbelschicht (oben), des Verdampfungs- und Eindüsungsmassenstromes (Mitte) und der Bilanzabweichung (unten) bei der differentiellen Bilanzprüfung der Gasfeuchtemessung.

Experiment wird bei einer Gaseintrittstemperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Gasmassenstrom von 50 kg/h unter Verwendung einer Feststoffmasse von 1000 g durchgeführt. Der Eindüsungsvolumenstrom wird im Versuchsverlauf auf Werte von 294 , 395 und 490.5 ml/h eingestellt.

Aufgrund der verringerten Porosität der Partikel, ist lediglich eine kurze transiente Anlaufphase zu beobachten. Die Partikelfeuchte wird – sobald die Austrittsfeuchte einen konstanten Wert annimmt – als stationär betrachtet, siehe Abbildung 3.8 (oben). Für die stationären Bereiche kann dann ein Vergleich des gravimetrisch ermittelten Eindüsungsmassenstromes

$$\dot{M}_{n,w,l} = \frac{dM_{n,w,l}}{dt} \quad (3.7)$$

und des Verdampfungsmassenstromes

$$\dot{M}_{ev} = \dot{M}_{n,w,l} \quad (3.8)$$

durchgeführt werden. Der Verdampfungsstrom von Wasser ergibt sich hierbei aus den gemessenen Gasmassenströmen und den Gasbeladungen am Ein- und Austritt der Wirbelschicht bzw.

3 Experimentelle Untersuchungen

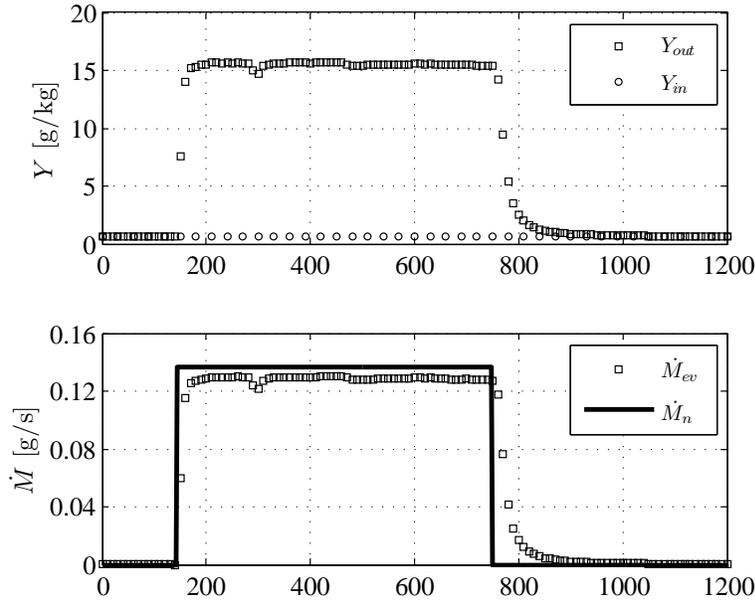


Abbildung 3.9: Darstellung der Gasfeuchten am Ein- und Austritt der Wirbelschicht (oben) und des Verdampfungs- und Eindüsungsmassenstromes (unten) bei der integralen Bilanzprüfung der Gasfeuchtemessung.

der Düse

$$\dot{M}_{ev} = \dot{M}_g (Y_{out} - Y_{in}) + \dot{M}_{n,w,g} (Y_{out} - Y_{n,g}) \quad . \quad (3.9)$$

In Abbildung 3.8 (Mitte) werden die Wassermassenströme der Eindüsung und der Verdampfung gegenübergestellt. Es ist in allen Phasen des Versuches eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen. Hierbei wird eine kurze transiente Übergangsphase deutlich. Die zufriedenstellende Übereinstimmung beider Verläufe zeigt, dass die Bilanzierung hinreichend präzise Ergebnisse liefert. In der Abbildung 3.8 wird die Differenz beider Wassermassenströme dargestellt. Bei geringen Eindüsungsraten (294 und 395 ml/h) ist die Abweichung der Bilanzrechnung klein. Diese erhöht sich leicht für größere Eindüsungsraten.

Die integrale Bilanzprüfung kann anhand eines Eindüsungsexperimentes durchgeführt werden, bei dem lediglich die Gesamtmenge des eingedüsten Wassers betrachtet wird. Die verdampfte Wassermasse ergibt sich hierbei aus der Bilanz

$$M_{ev} = \int \dot{M}_g (Y_{out} - Y_{in}) dt + \int \dot{M}_{n,g} (Y_{out} - Y_{n,g}) dt \quad , \quad (3.10)$$

die mit der gravimetrisch ermittelten Wassermasse der Eindüsung verglichen wird.

In Abbildung 3.9 wird ein Testexperiment für die integrale Bilanzprüfung dargestellt. Die Eindüsungsraten wird bei einem Wert von $\dot{M}_{n,w,l} = 490.5 \text{ ml/h}$ konstant gehalten. Im oberen Teil der Abbildung wird der Verlauf der Messdaten von Eintritts- und Austrittsbeladung veranschaulicht. Der untere Teil der Abbildung zeigt einen Vergleich der Wassermassenströme aus Verdampfung (Bilanz) und Eindüsung (gravimetrisch). Der Gasmassenstrom der Fluidisierung

3 Experimentelle Untersuchungen

beträgt im gesamten Versuchsverlauf 30 kg/h. Die Eindüsung wird über einen Zeitraum von 600 s vorgenommen. Die gravimetrische Ermittlung der eingedüsten Wassermasse ergibt eine Menge von $M_{n,w,l,ges} = 81.5303 \text{ g}$. Die Integration der verdampften Wassermasse über alle Zeitschritte der Bilanzierung ergibt eine Gesamtmasse von $M_{ev,ges} = 81.2027 \text{ g}$. Der Vergleich beider Wassermassen ergibt ein zufriedenstellendes Ergebnis mit einer Abweichung von 0.4%.

Die Ergebnisse der differentiellen und integralen Bilanzprüfungen zeigen, dass die Kalibrierung der IR-Spektrometer zur Ermittlung der Gasfeuchten im Rahmen der Bilanzierung eine hinreichende Genauigkeit bietet. Die Wassermassenbilanz kann für die Eindüsung von reinem Wasser auf inerte Partikel geschlossen werden.

3.2.4 Bestimmung der Feststofffeuchte

Die Feuchte des Feststoffes kann zweckmäßigerweise durch die Feststoffbeladung ausgedrückt werden. Diese bezieht die im Feststoff enthaltene Wassermasse auf die Trockenmasse des Feststoffes

$$X = \frac{M_w}{M_{sol}} \quad . \quad (3.11)$$

Eine bewährte Methode die Feststoffbeladung zu ermitteln, basiert auf der Wägung von beladenem und nachfolgend getrocknetem Gut. Diese Vorgehensweise ist als Trockenschrankmethode bekannt. Meist werden hierbei Proben aus dem Prozess entnommen und extern ausgewertet. Diese Methode kommt häufig zur Anwendung und ermöglicht bei Ausführung nach DIN EN ISO 1666 präzise Ergebnisse. Nachteil dieser Methode ist neben dem zusätzlichen Aufwand für das Probenhandling, dass kein kontinuierlicher Messdatenverlauf existiert. Die gravimetrische Bestimmung der mittleren Partikelbeladung der Wirbelschichtpartikel wird aus diesem Grund lediglich zur Überprüfung der Bilanzierung genutzt.

Die zeitliche Änderung der gesamten Wassermasse im System lässt sich folgendermaßen ermitteln

$$\frac{dM_w}{dt} = \dot{M}_{w,in} - \dot{M}_{w,out} + \dot{M}_{n,w,g} + \dot{M}_{n,w,l} \quad . \quad (3.12)$$

Hierbei wird der gasseitige Feuchteeintrag durch den Fluidisierungsmassenstrom $\dot{M}_{w,in}$ und den Treibgasstrom der Zweistoffdüse $\dot{M}_{n,g}$ berücksichtigt. Der über die Düse eingetragene Flüssigkeitsstrom findet durch den Term $\dot{M}_{n,w,l}$ Eingang in die Bilanzierung. Mit der Definition für die Feststoffbeladung (Gleichung 3.11) ergibt sich die zeitliche Änderung der mittleren Feststoffbeladung X der gesamten Wirbelschichtmasse

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{M_{sol}} \left[\dot{M}_{g,in} (Y_{out} - Y_{in}) + \dot{M}_{n,g} (Y_{out} - Y_{in}) + \dot{M}_{n,w,l} \right] \quad . \quad (3.13)$$

Zur Prüfung der Bilanz 3.13, werden zwei Experimente durchgeführt, bei denen reines Wasser in eine Wirbelschicht aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln (Fraktion 200 μm bis 315 μm) eingedüst wird. Im Versuchsverlauf werden kontinuierlich Proben aus der Wirbelschicht entnommen und die Beladung gravimetrisch ermittelt. Außerdem wird die Eindüsungsraten variiert, um die Ermittlung der Feuchtebeladung in der transienten Prozessphase zu prüfen. Hierbei werden drei unterschiedliche Eindüsungsraten realisiert. Die in den Experimenten (1 und 2) angewendeten Parameter sind in der Tabelle 3.4 aufgelistet.

Außerdem wird die Gaseintrittstemperatur der Fluidisierungsluft mit 40°C und 60°C variiert. Die Ergebnisse der Validierungsexperimente werden in Abbildung 3.10 dargestellt. Hier werden

3 Experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.4: Parameter und Messwerte der integralen Bilanzprüfung für Testexperimente bei 40°C und 60°C Gaseintrittstemperatur unter Nutzung von γ - Al_2O_3 -Partikeln bei Eindüsung von reinem Wasser.

Parameter	Experiment 1	Experiment 2	Einheit
$\vartheta_{g,in}$	40	60	°C
$\dot{M}_{g,in}$	40	40	kg/h
M_{bed}	0.52	0.52	kg
$M_{n,tot}$	0.1835	0.1838	kg
$M_{ev,tot}$	0.1807	0.1822	kg
F	1.5	0.9	%

die gemessenen Gasbeladungen am Ein- und Austritt der Wirbelschicht, die Wassermassenströme für Eindüsung \dot{M}_n und Verdampfung \dot{M}_{ev} und der Verlauf der bilanzierten mittleren Feststofffeuchte dargestellt. Die berechnete Feststoffbeladung (durchgezogene Linie) wird mit der gravimetrisch ermittelten Beladung verglichen. Bei dem Vergleich beider Experimente ist zu erkennen, dass die erhöhte Gastemperatur zu einer höheren Austrittsbeladung Y_{out} führt. Bei einer Temperatur von 60°C (Experiment 2, siehe Abbildung 3.10) ist die Stufung der einzelnen Eindüungsabschnitte deutlicher erkennbar. Das transiente Verhalten der Gasbeladung, welches nach dem Einsetzen der Eindüsung in Erscheinung tritt, ist der Akkumulation von Wasser in den Partikeln begründet. Mit fortlaufender Eindüsung nähert sich das System dem Gleichgewicht zwischen Sorption, Verdampfung und Flüssigkeitsaufnahme der Partikel. Stationäre Bedingungen werden hier jedoch nicht erreicht. Die akkumulierte Wassermenge lässt sich aus der Differenz von Verdampfungs- und Eindüungsstrom

$$\Delta M_w = \int \dot{M}_{n,w} dt - \int \dot{M}_{ev} dt \quad . \quad (3.14)$$

ermitteln. Die akkumulierte Wassermasse ΔM_w wird in der nachgeschalteten Trocknungsphase aus der Wirbelschicht ausgetragen. Integriert man den Verdampfungsstrom \dot{M}_{ev} über den gesamten Versuchsverlauf, so kann der ermittelte Wert $M_{ev,tot}$ für die integrale Bilanzprüfung herangezogen werden. Für beide Experimente wird ein Bilanzfehler von <2% ermittelt. Die durch Intergration des Messwertverlaufes berechneten Wassermassen aus Bilanzierung und gravimetrischer Messung sowie deren Abweichungen in den Experimenten 1 und 2 sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

Zur Prüfung der Bilanzierung wird die mittlere Feststoffbeladung $X(t)$ mit der gravimetrischen Feuchtebestimmung verglichen. In beiden Experimenten (siehe Abbildung 3.10 unten) werden zufriedenstellende Übereinstimmungen zwischen der Bilanzierung und der Trockenschrankmethode erhalten. Trotzdem sind Abweichungen zwischen beiden Methoden zu erkennen. Tendenziell zeigen die Experimente, dass diese bei geringen Partikelbeladungen X prozentual größer werden als bei höheren Bettfeuchten. Dieses Verhalten ist lediglich in der Eindüungsphase zu erkennen, weshalb davon ausgegangen wird, dass die Abweichungen der Trockenschrankmethode bzw. dem Probenahmevergange geschuldet sind. Bei diesen Arbeitsgängen ist es nicht vermeidbar, dass die befeuchteten Partikel in Kontakt mit der Um-

3 Experimentelle Untersuchungen

gebungsluft und somit auch in Wärme- und Stoffaustausch treten.

Bei der experimentellen Umsetzung der Feuchtebestimmung im Rahmen von Agglomerationsversuchen besteht der Anspruch, auf die Entnahme von Proben zur Bestimmung der Partikelbeladung zu verzichten. Außerdem kann mit der Bilanzierung eine hohe Datendichte erhalten werden. Aus diesem Grund wird die Entnahme von Proben für die gravimetrische Feuchtemittlung auf den Beginn ($t = 0$) und das Ende ($t = t_{end}$) des Experimentes beschränkt. Diese dienen jeweils als Startbedingung und zur Bilanzprüfung der ermittelten Partikelbeladung.

3 Experimentelle Untersuchungen

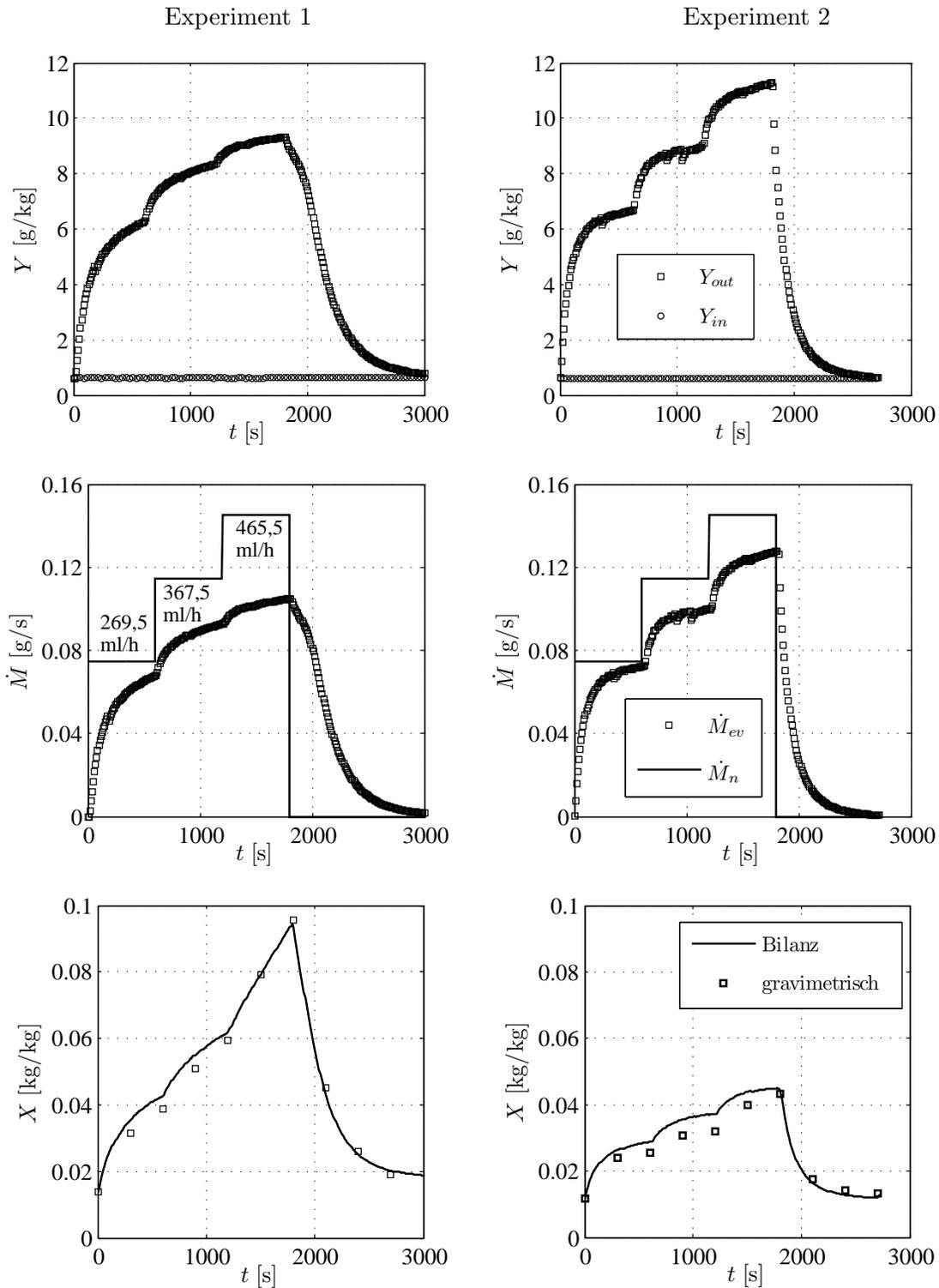


Abbildung 3.10: Darstellung der Gasfeuchten am Ein- und Austritt der Wirbelschicht (oben) und des Verdampfungs- und Eindüsungsmassenstroms (mitte) sowie des Vergleiches zwischen bilanzierter und gravimetrisch ermittelter Feststoffbeladung für unterschiedliche Eindüsungsraten und Gaseintrittstemperaturen (40°C links und 60°C rechts).

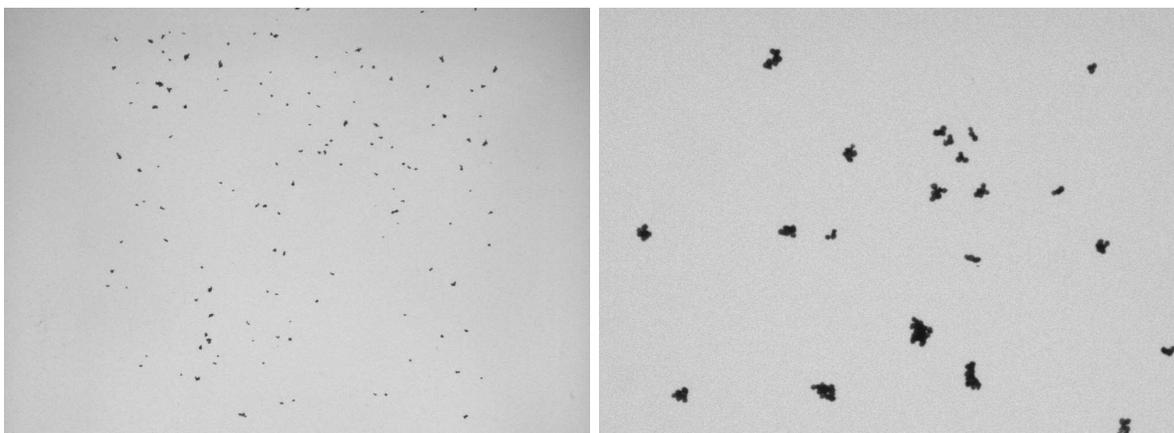


Abbildung 3.11: Projektionsbilder von Agglomeraten aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln mit der Basic-Kamera bei weitem Bildausschnitt (links) und mit der Zoom-Kamera für einen reduzierten Bildausschnitt (rechts) an dem Messsystem CAMSIZER.

3.3 Messung von Partikelgrößenverteilungen

Die Messung der Partikelgrößenverteilungen wird off-line durchgeführt. Hierbei werden während des Prozesses Proben entnommen, in Probebehältern verschlossen und einer externen Vermessung zugeführt, Merkus (2009). Hierzu wird das optische Analysegerät CAMSIZER der Fa. RETSCH GMBH UND CO KG genutzt. Die Messung basiert auf der Auswertung von Partikelprojektionen, welche durch herabfallende, trocken dispergierte Partikel vor einer Lichtquelle entstehen. Die Projektionen werden von einem Zweikamerasystem erfasst. Die Aufnahmen werden durch digitale Bildanalyse rechentechnisch ausgewertet. Hierbei wird intern mit einer Anzahl von 10.000 Klassen gearbeitet, die in der Ergebnisausgabe auf ca. 300 Klassen reduziert werden.

Die dem Messgerät zugeführten Proben mit einem Schüttvolumen von ca. 10 cm^3 werden auf eine Vibrationsrinne (Breite 60 mm) geleitet, welche durch gerichtete Vibration das Probenhaufwerk dispergiert und zum Messschacht befördert. Die Partikel treten in einen Messschacht ein und passieren das ausgeleuchtete Messvolumen. Die Fördergeschwindigkeit wird mit Hilfe eines Abschattungsgrades geregelt, welcher den Anteil der von Partikelprojektionen abgedeckten Fläche des Gesamtbildes angibt. Um die mechanische Zerstörung fragiler Wirbelschichtagglomerate bei der Förderung zu vermeiden, wird die Amplitude der Förderrinne auf ein Minimum reduziert. Die im Messschacht befindliche Lichtquelle (LED) wird mit einer Schaltfrequenz von 50 Hz betrieben. Mit gleicher Frequenz werden die Partikelprojektionen von den Kameras erfasst. Das Zweikamerasystem umfasst eine Basic-Kamera und eine Zoom-Kamera, die unterschiedliche Messbereiche abdecken. Die Basic-Kamera erfasst einen weiten Bildausschnitt und ist damit in der Lage große Partikelprojektionen bis 30 mm auszuwerten. Die Zoomkamera nimmt einen kleineren Bildausschnitt auf. Der Messbereich für das gesamte System erstreckt sich von 0.02 mm bis 30 mm . Doppelzählungen, aufgrund von überlagerten Projektionen, werden rechentechnisch korrigiert. In Abbildung 3.11 sind die Projektionsbilder für Basic- und Zoom-Kamera beispielhaft für die Messung einer Agglomeratschüttung aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Primärpartikeln dargestellt. In Abbildung 3.11 ist zu erkennen, dass die Partikelprojektionen der Basic-Kamera verhältnismäßig klein im Gegensatz zu denen der Zoom-Kamera sind.

3 Experimentelle Untersuchungen

Die im Zoombild dargestellten Agglomerate lassen erkennen, dass auch die äußere Form der Partikel abgebildet werden kann. Eine entscheidende Fragestellung für die Gesamtverteilung ist hierbei die Festlegung der Partikelgröße aus der Projektion. Das Messgerät bietet hierzu verschiedene Auswertungsmechanismen, die auf der Nutzung unterschiedlicher Abmessungen der Projektionen beruhen. Die Auswahl einer geeigneten Methode für Wirbelschichtagglomerate wird später erläutert.

Die Kalibrierung des Messsystems erfolgt mit Hilfe eines Kalibriernormals, welches in den Messschacht eingeführt wird. Dieses enthält vorgegebene Abschattungen, die auf einer transparenten Oberfläche aufgetragen sind.

Die Messung der Partikelgrößenverteilungen basiert auf der Erstellung einer Häufigkeitsverteilung bezüglich der Partikelgröße. Der Wert der Anzahlsummen $Q_0(x)$ an der Stelle x_i wird aus der Summe der Partikelanzahl N_i für das Intervall $[0, x_i]$ und der Partikelanzahl der gesamten Probe N_{ges}

$$Q_n(x) = \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{N_{ges}} \quad (3.15)$$

ermittelt. Die vom Messsystem ermittelten Rohdaten bestehen aus der Anzahlsummenverteilung $Q_0(x)$ und können entsprechend den in Anhang B beschriebenen Möglichkeiten in andere Mengenarten oder Dichteverteilungen umgerechnet werden.

3.3.1 Modelle zur Bestimmung der Partikelgröße

Die Größe eines in der Projektion erkannten Partikels kann mit dem verwendeten Messgerät auf unterschiedliche Weise interpretiert werden. Bei vielen Partikelgrößenmessmethoden wie z.B. der Laserbeugung lassen sich zwar Formkenngrößen ableiten, Merkus (2009), jedoch sind keine zweidimensionalen Informationen in Form des Querschnittes eines beobachteten Objektes verfügbar. Die vorliegende Messmethode ermöglicht hingegen die Berücksichtigung zweidimensionaler Projektionen, vgl. Abbildung 3.11. Auf Basis der daraus hervorgehenden Informationen sind verschiedene Auswertungsmodelle für die Partikelgröße möglich. Hierzu zählen u. a. die kleinste maximale Sehnenlänge $x_{c,min}$, der maximale Feret-Durchmesser $x_{Fe,max}$ oder der Durchmesser der kreisförmigen Projektionsfläche x_{area} .

Zur Ermittlung der kleinsten maximalen Sehnenlänge $x_{c,min}$ wird die Projektionsfläche des Partikels aus verschiedenen Richtungen gescannt, siehe Abbildung 3.12. Die hierbei ermittelte Partikelgröße nähert sich bei mehrheitlich konvexen Projektionen einer durch Siebung erhaltenen Verteilung an. Die Partikel überwinden die Siebmaschen mit der minimal notwendigen Abmessung.

Im Gegensatz dazu gibt der maximale Feret-Durchmesser einer Partikelprojektion $x_{Fe,max}$ die maximale Sehnenlänge an. Dementsprechend wird mit diesem Größenmodell immer eine maximale Partikelgrößenverteilung ermittelt. Die Flächenmethode x_{area} berücksichtigt die gesamte Projektionsfläche eines Partikels als Kreisfläche und wertet deren Durchmesser als Partikelgröße, siehe Abbildung 3.12. Sind hierbei nicht abgeschattete Bereiche innerhalb der Projektion vorhanden, so werden diese ausgefüllt und flächenmäßig verrechnet. Der Vorteil dieser Methode ist, dass hierbei zwei Dimensionen des Partikels berücksichtigt werden.

Würden ideal sphärische Partikel für die Messung verwendet, erhielte man für alle Größenmo-

3 Experimentelle Untersuchungen

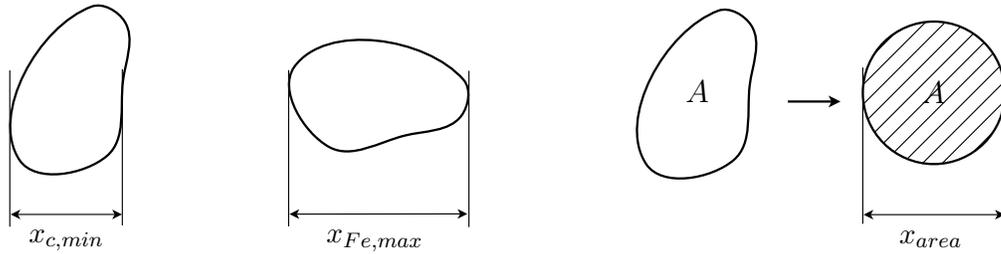


Abbildung 3.12: Methoden zur Festlegung des Partikeldurchmessers nach der kleinsten maximalen Sehnenlänge $x_{c,min}$, dem maximalen Feret-Durchmesser $x_{Fe,max}$ und nach der kreisförmigen Projektionsfläche x_{area} für unregelmäßig geformte Partikel.

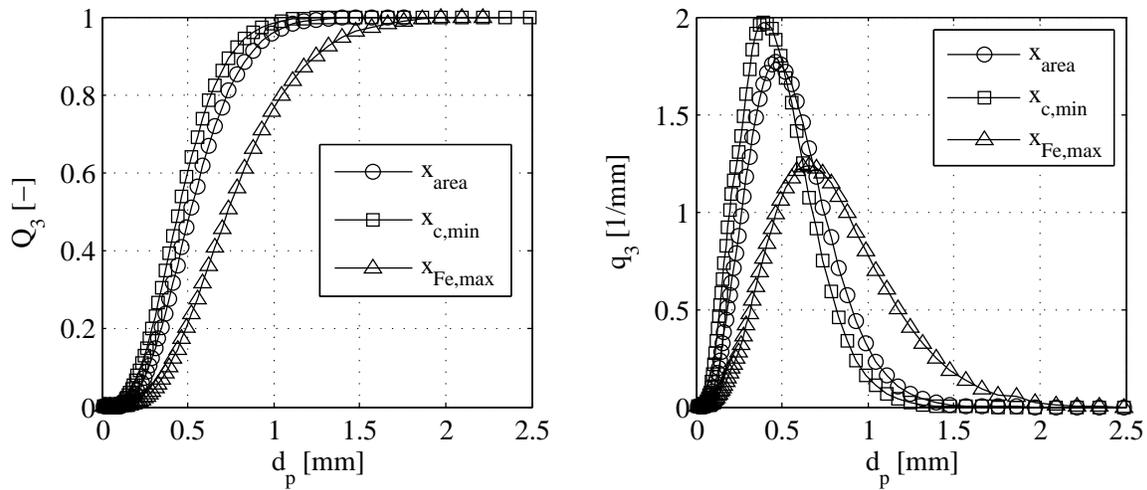


Abbildung 3.13: Darstellung der Summenverteilung Q_3 und der Dichteverteilung q_3 einer Agglomeratschüttung für die Größenmodelle x_{area} , $x_{c,min}$ und $x_{Fe,max}$.

delle identische Partikelgrößenverteilungen. Da aber bei Agglomeraten ungleichmäßige Partikelformen auftreten, werden - entsprechend des Größenmodells - unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen gemessen. An einer Beispielmessung ist erkennbar, dass die normierte Summenverteilungen $Q_3(d)$ oder Dichteverteilungen $q_3(d)$ (vgl. Anhang B) einer Agglomeratschüttung teilweise stark voneinander abweichen, siehe Abbildung 3.13. Das Größenmodell $x_{Fe,max}$ stellt hierbei die größten Partikel dar. Außerdem sind die Werte von x_{area} stets größer als von $x_{c,min}$, siehe Abbildung 3.13.

Aufgrund der Abweichung zwischen den Interpretationsmethoden stellt sich die Frage, welche die quantitativ beste Beschreibung der Partikelgröße für Wirbelschichtagglomerate darstellt. Hintergrund ist die Verwendung der Verteilungsdaten in populationsdynamischen Simulationsrechnungen. Hierfür wird das Partikelvolumen v als interne Koordinate verwendet. Demzufolge liegt die Verwendung der zweidimensionalen Auswertung, d.h. mit x_{area} nahe. Ein bei der Messung entstehender systematischer Messfehler wirkt sich bei der Untersuchung einer unspährischen Projektion in geringerem Maße auf die ermittelte Partikelgröße aus. Je unregelmäßiger die Form eines Partikels wird, desto deutlicher ist die Differenz zwischen der eindimensional

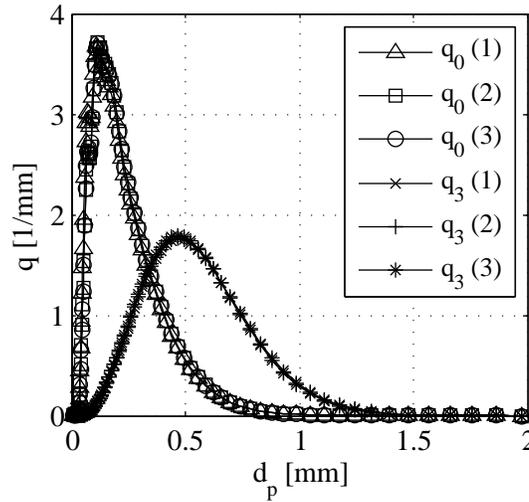


Abbildung 3.14: Überprüfung der Wiederholbarkeit von Partikelgrößenmessungen am Beispiel einer Agglomeratschüttung unter Verwendung des Größenmodells x_{area} , durchgeführt mit einer Agglomeratschüttung von 75 g.

gemessenen Größe $x_{c,min}$ und x_{area} .

Die Testmessungen der Abbildung 3.13 zeigen hingegen, dass der maximale Feret-Durchmesser eine Überbewertung der Größe verursacht. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit das flächenbasierte Größenmodell x_{area} verwendet.

3.3.2 Wiederholbarkeit und mechanische Beeinflussung bei der Messung

Bei der Messung der Partikelgrößenverteilung werden die Agglomerate durch die Förderung auf der Dispergierrinne einer mechanischen Beanspruchung ausgesetzt, die zum Bruch der Agglomerate führen kann. Um den Einfluss auf die Partikelgrößenmessung zu prüfen, wurde diese für eine Schüttung von Agglomeraten mehrmals wiederholt. Die hierbei erhaltenen Anzahl- und Volumendichteverteilungen sind für das Messmodell x_{area} in der Abbildung 3.14 dargestellt. Die Messergebnisse der Abbildung 3.14 zeigen, dass die Dichteverteilungen nur geringfügig voneinander abweichen. Die Werte des Sauterdurchmessers, siehe Anhang B, und der Partikelanzahlen wurden in der Tabelle 3.5 aufgelistet. Hierin ist zu erkennen, dass der Sauterdurchmesser nach jeder Messung geringfügig abnimmt. Die Partikelanzahl unterliegt einer geringen Schwankung, wobei der Grund hierfür im Handling mit der Agglomeratschüttung zu suchen ist. Die Partikelanzahlen weisen eine prozentuale Abweichung von maximal 1.77% auf. Hingegen beträgt die Abweichung des Sauterdurchmessers 0.92%.

Damit kann festgestellt werden, dass die Wiederholbarkeit der Messung zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung für Wirbelschichtagglomerate hinreichend präzise ist. Die mechanische Zerstörung von Agglomeratproben durch die Einwirkung der Dispergierung ist vernachlässigbar klein.

3 Experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.5: Absolutwerte des Sauterdurchmessers und der Partikelanzahl von drei Wiederholungsmessungen einer Agglomeratschüttung unter Verwendung des Messmodells x_{area} .

Messung	d_{32} [mm]	N_p [-]
1	0.45667	$3.5429 \cdot 10^6$
2	0.45577	$3.4801 \cdot 10^6$
3	0.45246	$3.5269 \cdot 10^6$

Tabelle 3.6: Stoffeigenschaften der Primärpartikel aus γ - Al_2O_3 und Glas (gehärtetes Natronglas).

Eigenschaft	γ - Al_2O_3	Glas	Bestimmungsmethode
Sauterdurchmesser [μm]	150	125	Partikelgrößenanalyse
Oberfläche [m^2/g]	125.7	~ 0.019	BET-Analyse
Partikelporosität [-]	0.75	~ 0	Pulverpyknometer
mittlerer Porendurchmesser [nm]	8 nm	~ 0	Quecksilber-Porosimetrie
Partikeldichte [kg/m^3]	1040	2500*	Pulverpyknometer
Spez. Wärmekapazität (30°C) [$J/(kg/K)$]	680	700*	DSC-Analyse

* Vogel (1992)

3.4 Agglomerationsversuche

Die Agglomerationsexperimente werden diskontinuierlich durchgeführt. Die Beschreibung der Materialeigenschaften sowie die experimentelle Durchführung und die Versuchsergebnisse werden in den folgenden Abschnitten dargelegt.

3.4.1 Versuchsmaterialien

Zu den Versuchsmaterialien zählen die Primärpartikel, welche in den Experimenten vorgelegt werden und eine Binderlösung, die durch Verdüsung in den Prozess eingebracht wird.

3.4.1.1 Eigenschaften der Primärpartikel

Für die Agglomerationsversuche werden zwei verschiedene Primärpartikelmaterialien benutzt. Diese sind poröses γ - Al_2O_3 und unporöses Glas. Die wichtigsten Stoffeigenschaften beider Materialien sind in der Tabelle 3.6 aufgelistet.

In der Praxis wird γ - Al_2O_3 als Träger für Katalysatoren bzw. als Adsorbens verwendet und kann je nach Größe auf unterschiedliche Weise hergestellt werden. Die Herstellungsmethode bestimmt dabei Eigenschaften wie beispielsweise die Sphärizität. Die Glaspartikel werden in der

3 Experimentelle Untersuchungen

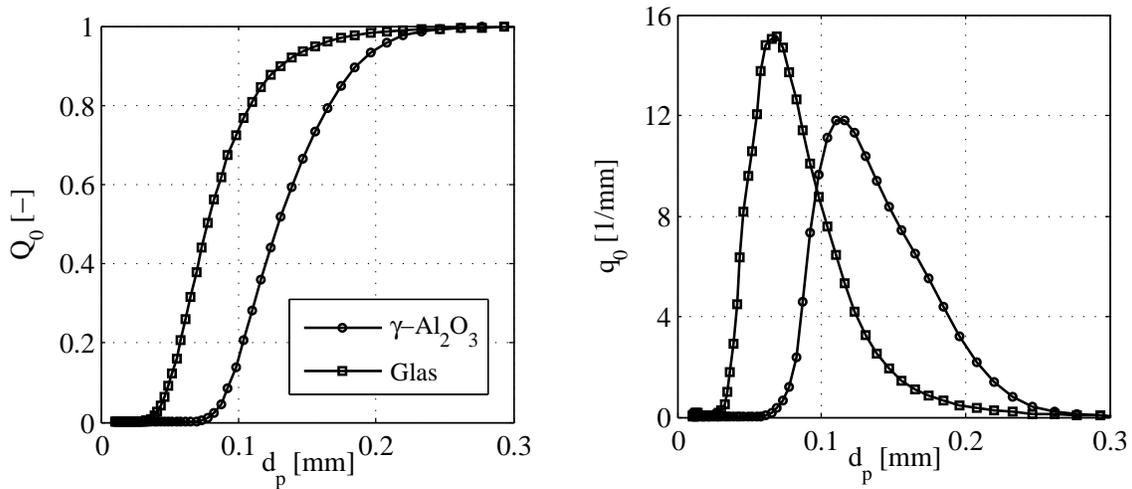


Abbildung 3.15: Darstellung der Summen- und Dichteverteilungen der Primärpartikel für die Stoffsysteme $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Glas, ermittelt mit dem Messsystem CAMSIZER.

Oberflächenbearbeitung eingesetzt, wobei diese aus Quarzsand hergestellt werden. Die Partikelgrößen beider Materialien weichen voneinander ab. Glas weist eine kleinere Partikelgröße auf als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Desweiteren unterscheiden sie sich in der Porosität und Dichte. Glaspartikel sind kompakt, weshalb für die Porosität der Wert $\varepsilon \approx 0$ angenommen werden kann. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist hingegen durch eine hohe Partikelporosität gekennzeichnet. Aus diesem Grund weist $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein hygroskopisches Verhalten auf, was bereits von Groenewold et al. (1999) charakterisiert wurde. Beide Partikelmaterialien lassen sich innerhalb der Geldart-Klassifizierung für Gas-Feststoff-Wirbelschichten in der Gruppe *B* einordnen, siehe Geldart (1973). Die Fluidisierung ist durch Blasenbildung und eine gute Durchmischung gekennzeichnet.

Die Partikelgrößenverteilungen der Primärpartikel aus Glas und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden in Abbildung 3.15 dargestellt. Hier werden die Anzahlverteilungen der Schüttungen veranschaulicht. Glaspartikel weisen im Gegensatz zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine engere Verteilung auf.

Für beide Primärpartikelsysteme werden in der Abbildung 3.16 REM-Aufnahmen mit einer 1000-fachen Vergrößerung gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass die äußere Form beider Partikelsysteme Unterschiede aufweist. Glaspartikel haben offensichtlich eine höhere Sphärizität als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel. Bemerkenswert ist außerdem die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel. Im Fall von Glas sind nur geringfügige Rauheiten auf der Oberfläche zu erkennen. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel weisen hingegen eine rauhere Oberflächenbeschaffenheit auf, die mit der Zusammensetzung aus feinen Kristallstrukturen zu erklären ist.

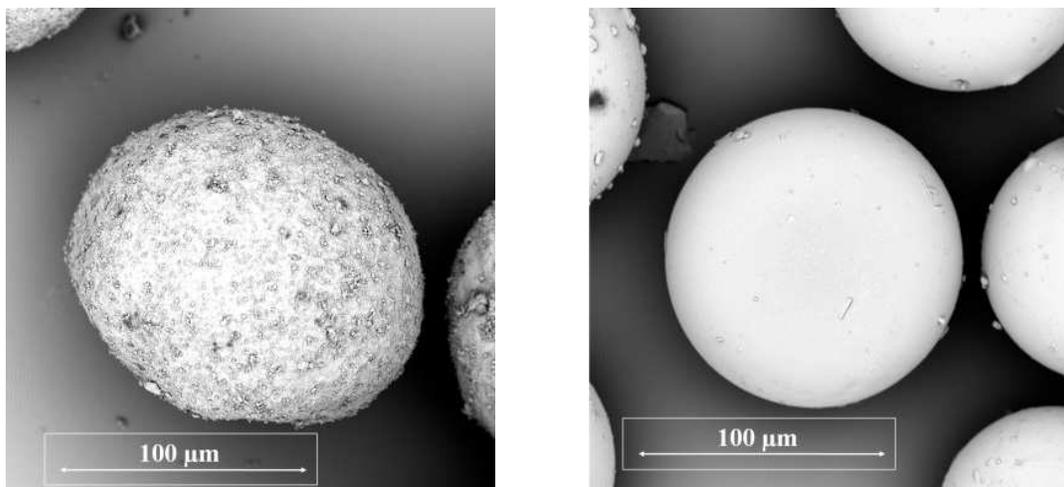


Abbildung 3.16: REM Aufnahme mit 1000-facher Vergrößerung von Primärpartikeln aus γ - Al_2O_3 (links) und Glas (rechts) die bei Agglomerationsversuchen als Holdup vorgelegt wurden.

3.4.1.2 Sorptionseigenschaften der Primärpartikel

Da das Primärpartikelmaterial im Agglomerationsprozess sowohl der Befeuchtung als auch der Trocknung ausgesetzt ist, wird das Sorptionsverhalten der reinen Primärpartikel untersucht. Hierzu werden die Sorptionsisothermen beider Primärpartikelmaterialien gemessen. Als Messgerät kommt hierbei das Sorptionswaagensystem DVS der Fa. POROTEC zum Einsatz.

Die Sorptionsisothermen werden bei einer Temperatur von 30 °C bestimmt, siehe Abbildung 3.17. Das poröse γ - Al_2O_3 zeigt hierbei ein ausgeprägtes Sorptionsverhalten. Die Verläufe weisen bei höheren relativen Feuchten φ eine starke Zunahme/Abnahme der Feuchtebeladung X auf. Bei relativen Feuchten zwischen 0% und 75% liegt die Beladung bei der Adsorption unterhalb von 100 g/kg. Bei höherer relativer Feuchte steigt die Isotherme bis auf einen maximalen Wert von ca. 469 g/kg (entspricht $\varphi = 98\%$) an. Zwischen Adsorption und Desorption besteht eine starke Hysterese, welche laut Bathen und Breitbach (2001) unterschiedliche Ursachen haben kann. Dies kann durch den Flaschenhals-Effekt begründet werden. Hierbei bewirkt eine verengte Pore eine Verminderung des Dampftransportes. Selbst wenn die Porengröße größer ist als der engste Porenquerschnitt tritt diese Erscheinung auf. Dieser Effekt kann durch flüssigkeitsbenetzte Porenwände noch verstärkt werden, was die Ausprägung der Hysterese bei erhöhter Feststofffeuchte vergrößert. Bei den vorliegenden Messungen stellt sich das Maximum der Hysterese in einem Bereich der relativen Feuchte zwischen $80\% < \varphi < 90\%$ ein. Die maximale Hystereabweichung beträgt hier $\Delta X_{max} = 22 \text{ g/kg}$.

Im Vergleich zum Sorptionsverhalten von γ - Al_2O_3 , zeigen kompakte Glaspartikel kaum Sorptionsverhalten, siehe hierzu Abbildung 3.17 und Tabelle 3.7. Die festgestellte maximale Beladung der Glaspartikel für 30 °C und eine relative Luftfeuchte von $\varphi = 98\%$ ist $X_{max} = 5.3428 \text{ g/kg}$. Gegenüber γ - Al_2O_3 beträgt die maximale Beladung demnach nur 1/87. Der qualitative Verlauf der Isotherme ist jedoch analog zu γ - Al_2O_3 . Da die Partikelporosität idealisiert mit $\varepsilon \approx 0$ angenommen werden kann, ist die Sorption von Wasser im Wesentlichen auf die Anlagerung an der äußeren Partikeloberfläche zurückzuführen.

3 Experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.7: Messwerte der Beladung X für Adsorption und Desorption für Primärpartikel.

φ [%]	Glas in [g/kg] $M_{dry} = 33.56 \text{ mg}$		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in [g/kg] $M_{dry} = 31.38 \text{ mg}$	
	Adsorption	Desorption	Adsorption	Desorption
0	0	0.38	0	0.0084
5	0.28	0.57	14.4	24.3
10	0.32	0.61	19.5	31.4
15	0.36	0.63	24.0	37.4
20	0.39	0.65	28.0	42.4
25	0.43	0.67	31.6	46.6
30	0.45	0.69	35.0	50.6
35	0.47	0.72	39.3	55.4
40	0.49	0.74	43.8	60.2
45	0.51	0.78	48.1	64.7
50	0.54	0.84	52.9	69.9
55	0.57	0.90	58.5	76.1
60	0.61	0.96	65.1	84.4
65	0.69	1.04	73.8	97.3
70	0.85	1.12	86.4	128.6
75	1.01	1.24	107.8	253.1
80	1.13	1.40	151.9	378.3
85	1.33	1.63	246.0	444.2
90	1.78	2.11	390.5	460.8
98	5.34	5.34	467.2	467.2

3 Experimentelle Untersuchungen

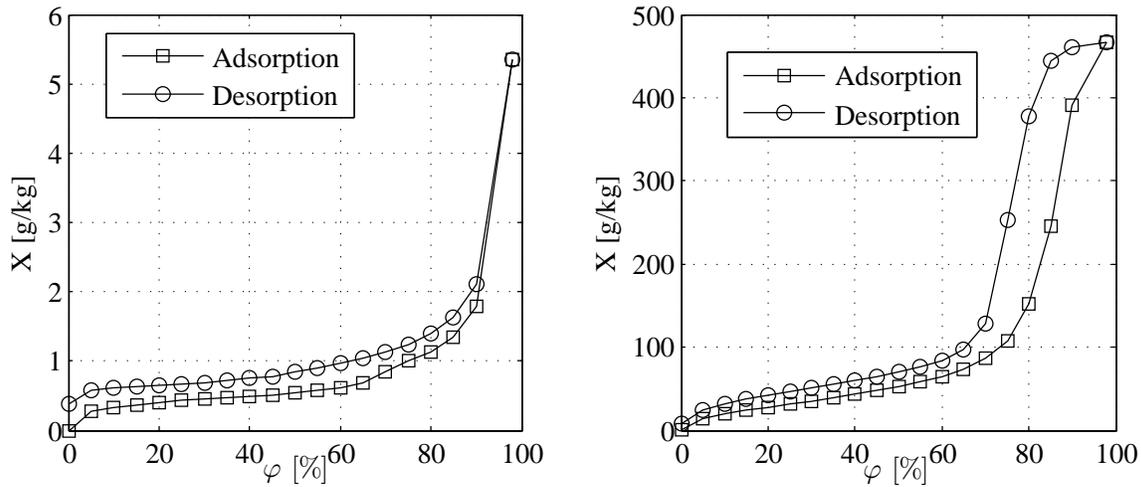


Abbildung 3.17: Adsorptions- und Desorptionsisothermen für Primärpartikel aus Glas (links) und γ - Al_2O_3 (rechts) bei einer Temperatur von 30 °C.

3.4.1.3 Trocknungskinetik von Primärpartikeln und Agglomeraten

Das Sorptionsverhalten beschreibt lediglich das Gleichgewicht des Feststoffes mit den Umgebungsbedingungen. Ein Mittel um die kinetischen Effekte der Trocknung zu beschreiben, ist das Konzept der normierten Trocknungskurve. Diese ermöglicht die Einschätzung intrapartikulärer Einflüsse. Es handelt sich hierbei um stofflich bedingte Transportwiderstände, die eine Verringerung der Stoffübergangskinetik zur Folge haben.

Bei dem Agglomerationsprozess existieren die Prozesse der Aggregation und der Trocknung simultan. Dementsprechend ist eine geeignete Beschreibung der Trocknungskinetik der Partikel in der Wirbelschicht notwendig. Hierfür werden Untersuchungen auf Basis von kugeligen nicht aggregierten Partikeln aus γ - Al_2O_3 vorgenommen.

Je nach Bestimmungsmethode und den berücksichtigten Einflüssen kann die Gesamtheit der limitierenden Widerstände in einer normierten Trocknungskurve beschrieben werden. van Meel (1958) beschreibt eine Möglichkeit, welche die Ermittlung einer normierten Trocknungskurve für ein bestimmtes Material unter Berücksichtigung aller vorhandenen Widerstandsgrößen zulässt. Dieser Ansatz wurde bereits von verschiedenen Autoren wie Groenewold et al. (1999) oder Shibata (2005) aufgegriffen, um die Trocknung poröser Produkte in Wirbelschichtanwendungen zu charakterisieren.

Der Ansatz von van Meel (1958) beschreibt die sorptive und die stoffliche Hemmung des Produktes. Um die normierte Trocknungskurve zu ermitteln, kann das von Groenewold (2004) und Tsotsas (1994) beschriebene Konzept mit Hilfe eines diskontinuierlichen Wirbelschichtversuches genutzt werden. Hierbei wurden bisher monodisperse Partikelschüttungen betrachtet.

Bei dem Agglomerationsprozess ist hingegen keine monodisperse Schüttung vorhanden. Aus diesem Grund werden drei verschiedene Schüttungen mit unterschiedlicher, definiert hergestellter, Partikelgrößenverteilung aus γ - Al_2O_3 untersucht, siehe Abbildung 3.18. Mit Hilfe der Simulation auf Basis der Modellierung (Kapitel 2) wird überprüft, ob die Verwendung einer ein-

3 Experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.8: Eigenschaften der Schüttungen und Versuchsparameter für diskontinuierliche Trocknungsversuche mit identischer Schichtoberfläche von $A_{bed} = 0.007 \text{ m}^2$.

Eigenschaft	fein	zusammengesetzt	grob
$d_{32} [\mu\text{m}]$	272	461	636
$M_{bed,dry} [\text{kg}]$	0.483	0.842	1.084
$f_c [\text{Ma}\%]$	0	0.5	1
$X_0 [\text{g}/\text{kg}]$	497.6	519.6	532.9
$X_{crit} [\text{g}/\text{kg}]$	0.2	0.2	0.2
$t [\text{s}]$	1700	2820	3590

parametrischen Formulierung der normierten Trocknungskurve für eine polydisperse Schüttung möglich ist. Hierfür wird die Funktion

$$\dot{v} = \frac{p \cdot \eta}{1 + \eta(p - 1)} \quad , \quad (3.16)$$

verwendet. Diese wurde bereits von Cunäus et al. (2008) zur Beschreibung der kontinuierlichen Wirbelschichttrocknung unter Anwendung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Modellmaterial vorgeschlagen.

Für die absatzweisen Trocknungsversuche werden zwei Primärpartikelfractionen aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet. Aus Gründen der Vergleichbarkeit werden die vorgelegten, befeuchteten Partikelschüttungen so zusammengesetzt, dass die Schüttungen gleiche Oberflächen aufweisen. Hierbei wird eine Bettfläche von $A_{bed} = 0.007 \text{ m}^2$ eingestellt. Die Eigenschaften der hierbei verwendeten Schüttungen sind in der Tabelle 3.8 aufgeführt. Die hergestellten Schüttungen werden vor den Experimenten durch Eintauchen in ein Wasserbad bei Unterdruck (300 mbar) befeuchtet. Die überschüssige Flüssigkeit wird durch Zentrifugieren aus der Schüttung entfernt, sodass diese fluidisierbar ist.

Die Messergebnisse von drei Trocknungsexperimenten sind in der Abbildung 3.19 anhand des Verlaufes der Trocknungsgeschwindigkeit $\dot{m}_{ev} = f(X)$ und der Partikelbeladung $X(t)$ dargestellt.

Der Parameter p des Ausdrucks 3.16 wird durch Anpassung der Simulation an die Experimente bestimmt. Für die vorliegenden drei Trocknungsversuche wird hierbei ein Wert von $p = 15$ ermittelt.

Die Ergebnisse aus der Simulation und den Experimenten sind in der Abbildung 3.19 dargestellt. Es ist eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen der Simulation und den experimentelle gewonnenen Daten erkennbar. Im Ergebnis lässt sich feststellen, dass die Verwendung der einparametrischen Trocknungskurve bei der Modellierung des Trocknungsprozesses zufriedenstellend ist.

Die Beschreibung der Trocknung von unporösen Materialien erfordert ebenso die Einführung einer normierten Trocknungskurve.

Ausgehend von der Feuchtebilanz

$$\frac{dM_w}{dt} = -\dot{M}_{ev} \quad (3.17)$$

3 Experimentelle Untersuchungen

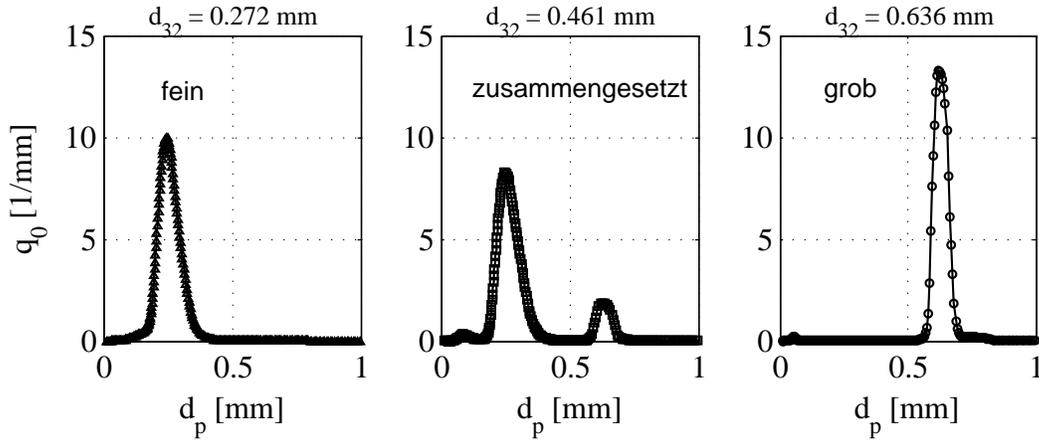


Abbildung 3.18: Anzahldichteverteilungen der untersuchten Schüttungen aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit identischer Schichtoberfläche von $A_{bed} = 0.007 \text{ m}^2$.

bzw.

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{\dot{M}_{ev}}{M_p} \quad , \quad (3.18)$$

kann der zeitliche Verlauf der Feuchtebeladung beschrieben werden. Bei der Formulierung des Triebkraftansatzes für den verdampften Wassermassenstrom muss die Absenkung der Trocknungsgeschwindigkeit berücksichtigt werden, damit durch die Bilanzierung keine negativen Beladungen auftreten.

Die maximale Trocknungsrate ergibt sich hierbei aus dem allgemeinen Triebkraftansatz für den ersten Trocknungsabschnitt

$$\dot{M}_{ev,I} = \rho \cdot \beta \cdot A_p \cdot (Y_{sat} - Y_g) \quad . \quad (3.19)$$

Diese entspricht der Trocknungsgeschwindigkeit im ersten Trocknungsabschnitt und gilt nur wenn die gesamte Oberfläche des Partikels mit einem Flüssigkeitsfilm bedeckt ist. Geht man davon aus, dass während der Trocknung der Flüssigkeitsfilm das Partikel nicht mehr vollständig benetzt, muss die Trocknungsgeschwindigkeit reduziert werden. In Analogie zum Benetzungsgradmodell (Mörl et al. (1977)), bei dem davon ausgegangen wird, dass der Flüssigkeitsfilm auf dem Partikel eine konstante Filmdicke Δh_f aufweist, kann eine kritische Beladung berechnet werden, bei dem die Trocknungsgeschwindigkeit absinkt. Unter Berücksichtigung der Kugelform der Partikel ergibt sich somit die kritische Beladung

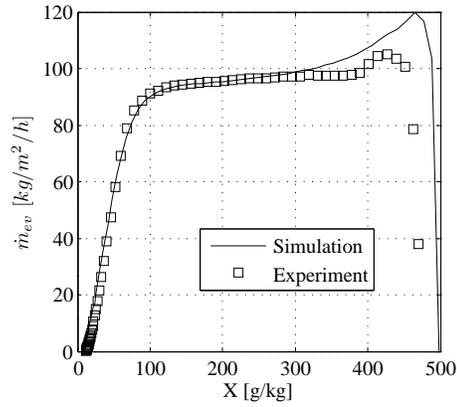
$$X_{crit} = \frac{(d_p + \Delta h_f)^3 \rho_l}{d_p^3 \rho_p} \quad . \quad (3.20)$$

Wird die Krümmung der Oberfläche vernachlässigt, vereinfacht sich der Ausdruck zu

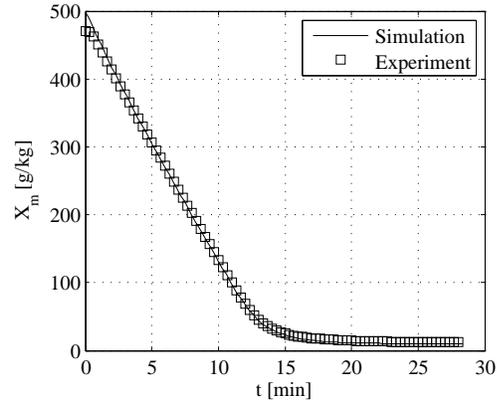
$$X_{crit} = \frac{6 \cdot \Delta h_f \rho_l}{d_p \rho_p} \quad . \quad (3.21)$$

Sinkt die Beladung des Partikels unter diesen Wert, so reduziert sich die Stoffaustauschfläche und die Trocknungsgeschwindigkeit fällt. Diese Reduktion kann über einen Benetzungsgrad

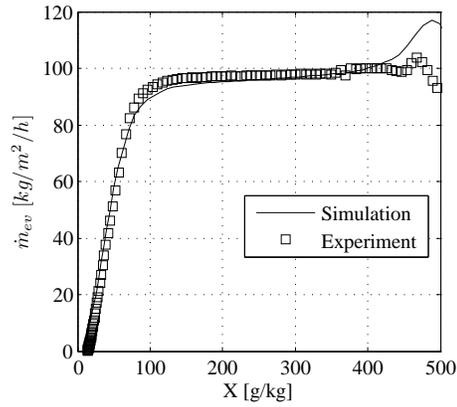
3 Experimentelle Untersuchungen



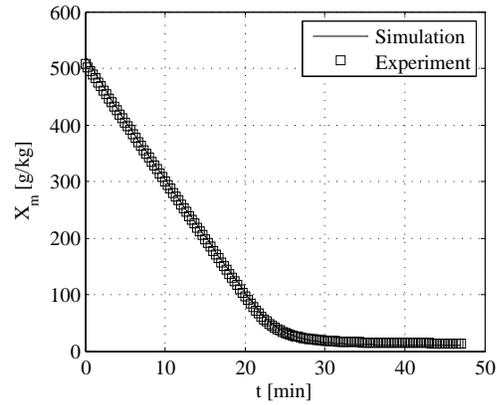
(a) Fraktion: fein



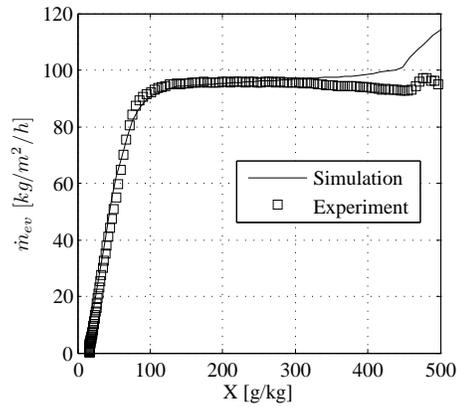
(b) Fraktion: fein



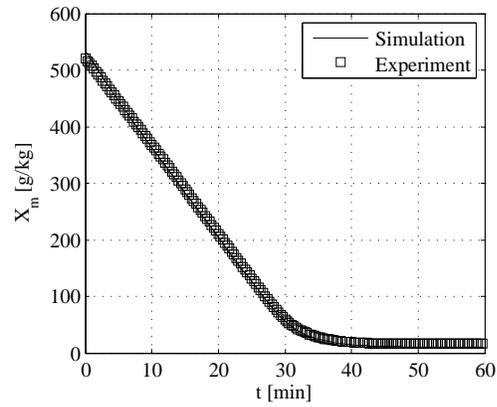
(c) Fraktion: zusammengesetzt



(d) Fraktion: zusammengesetzt



(e) Fraktion: grob



(f) Fraktion: grob

Abbildung 3.19: Trocknungsexperimente in der Wirbelschicht mit Schüttungen unterschiedlicher Partikelgrößenverteilungen aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei einem Gasmassenstrom $\dot{M}_{g,in} = 40 \text{ kg}/\text{h}$ und einer Gaseintrittstemperatur von $\vartheta_{g,in} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

3 Experimentelle Untersuchungen

φ erfasst werden, welcher das Verhältnis zwischen benetzter und gesamter Partikeloberfläche darstellt. Somit steht für die Verdampfungsrates im zweiten Trocknungsabschnitt

$$\dot{M}_{ev,II} = \rho \cdot \beta \cdot A_p \cdot (Y_{as} - Y_g) \cdot \varphi \quad (3.22)$$

Entsprechend ergibt sich für die Beladung des Partikels im zweiten Trocknungsabschnitt folgende Abhängigkeit vom Benetzungsgrad

$$X = \frac{6 \cdot \Delta h_f \cdot \varphi \cdot \rho_l}{d_p \cdot \rho_p} \quad (3.23)$$

Die Analogie zwischen diesem Ansatz und dem Konzept der normierten Trocknungskurve lässt sich über die Definition der dimensionslosen Partikelfeuchte

$$\eta = \frac{X - X_{hyg}}{X_{krit} - X_{hyg}} \quad (3.24)$$

herstellen. In den Betrachtungen zur Agglomeration mit unporösen Primärpartikeln wird davon ausgegangen, dass die hygroskopische Partikelbeladung annähernd Null ist, vergl. Tabelle 3.7. Somit ergibt sich

$$\eta = \frac{X}{X_{krit}} = \varphi \quad (3.25)$$

Hieraus ergibt sich die Feuchtebilanz im zweiten Trocknungsabschnitt

$$\frac{dX}{dt} = - \frac{\rho \cdot \beta \cdot A_p \cdot (Y_{sat} - Y_g)}{M_p} \cdot \eta = - \frac{\rho \cdot \beta \cdot A_p \cdot (Y_{sat} - Y_g)}{M_p} \cdot \dot{v} \quad (3.26)$$

Dieses Ergebnis zeigt, dass unter den getroffenen Voraussetzungen die Trocknungskurve eine lineare Funktion ist. Demzufolge wird in allen Simulationen von Versuchen mit unporösen Primärpartikeln die Trocknungskurve auf Basis der Gleichung 3.16 mit dem Parameter $p = 1$ verwendet.

Die verwendeten normierten Trocknungskurven für Agglomerationsversuche mit porösen und unporösen Primärpartikeln sind in der Abbildung 3.20 dargestellt. Außerdem werden die von Groenewold und Tsotsas (2007) ermittelten normierten Trocknungskurven für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vergleichend dargestellt.

3.4.1.4 Binderlösung

In dieser Arbeit wird eine wässrige Zelluloselösung, Hydropyl-Propyl-Methyl-Cellulose (HPMC, Handelsname PHARMACOAT 606, CAS.-Nr.: 9004-65-3) des Herstellers SHINETSU verwendet. Dieses Produkt wird in der Lebensmittelindustrie und der pharmazeutischen Industrie als Binde- und Verdickungsmittel angewendet.

In trockener ungelöster Form wird HPMC zu weißem Pulver verarbeitet und hat in diesem Zustand ein schwach hygroskopisches Verhalten. In der Tabelle 3.9 sind wesentliche Eigenschaften von HPMC und dessen wässriger Lösung aufgelistet. Die wässrige Lösung kann ein breites Viskositätsspektrum aufweisen, vgl. Abbildung 3.21.

Die maximale Löslichkeit in Wasser liegt bei einer Konzentration von 16 $Ma\%$. Die den Konzentrationen entsprechenden Viskositäten werden mit Hilfe eines Höppler-Viskosimeters für

3 Experimentelle Untersuchungen

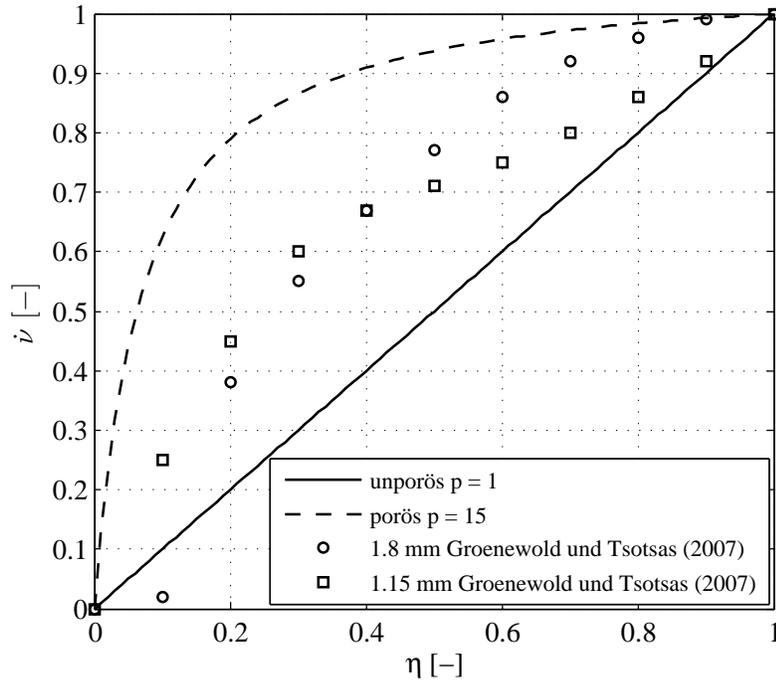


Abbildung 3.20: Normierte und Vergleich von normierten Trocknungskurven nach Gleichung 3.16 für poröse und unporöse Primärpartikel und von Groenewold und Tsotsas (2007) angegebenen Verläufen für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichen Partikelgrößen.

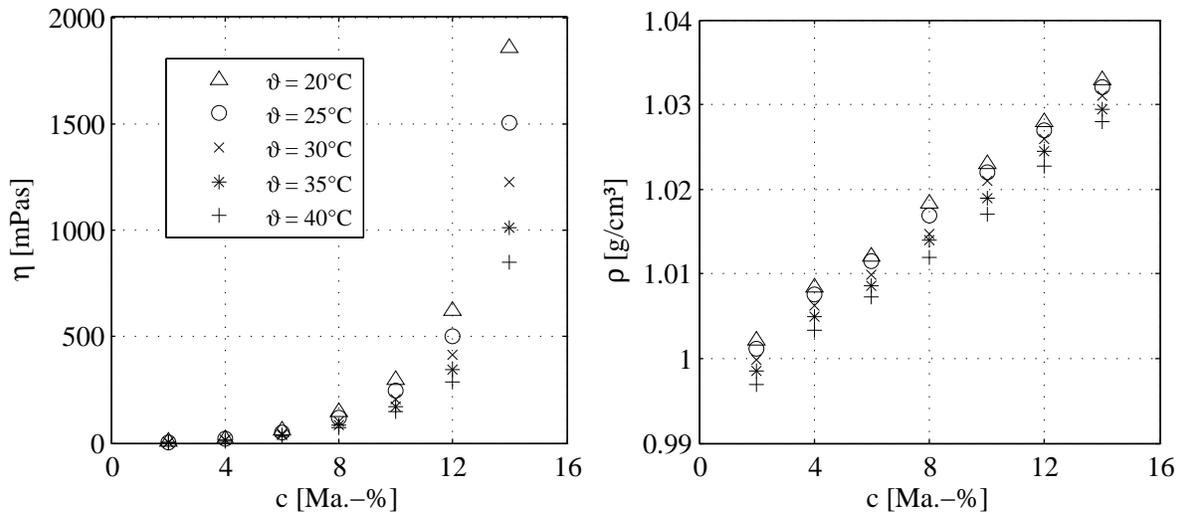


Abbildung 3.21: Abhängigkeit der Binderviskosität η und der Flüssigkeitsdichte ρ von der Temperatur und der Feststoffkonzentration c .

3 Experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.9: Eigenschaften des Stoffes HPMC und seiner wässrigen Lösung bei 25°C.

Zustand	Bezeichnung	Wert	Einheit
HPMC Pulver	Dichte	1.39	g/cm ³
	Schmelztemperatur	220	°C
HPMC Lösung	Konzentration	Viskosität	
	$c = 2 \text{ Ma-}\%$	$5.08 \cdot 10^3$	mPas
	$c = 4 \text{ Ma-}\%$	$1.77 \cdot 10^2$	mPas
	$c = 6 \text{ Ma-}\%$	$5.13 \cdot 10^2$	mPas
HPMC Lösung	Konzentration	Oberflächenspannung	
	$c = 0.4 \dots 14 \text{ Ma-}\%$	43.8	mN/m

unterschiedliche Flüssigkeitstemperaturen gemessen, siehe Abbildung 3.21. Die Messergebnisse zeigen eine exponentielle Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration. Diese verringert sich mit steigender Temperatur. In der Tabelle 3.9 sind für die verwendeten Konzentrationen (2, 4 und 6 *Ma*-%) die Viskositäten aufgelistet. Die Dichten der unterschiedlich konzentrierten Lösungen werden mit dem nach dem Schwingerprinzip arbeitenden Dichtemessgerät DMA 58 der Firma PHYSICA ermittelt und sind in Abbildung 3.21 dargestellt. Hierbei ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Mit steigender Lösungstemperatur verringert sich die Dichte. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit wurde bei einer Temperatur von 20 °C mit dem optischen Kontaktwinkelmessgerät OCA-20 der Firma DATAPHYSICS für ausgewählte Konzentrationen gemessen. Zur Prüfung wurde bei der Konzentration $c = 0$ die für Wasser zutreffende Oberflächenspannung von $\sigma = 72.6 \text{ mN/m}$ ermittelt. Für höhere Konzentrationen $c > 0$ bis zur Sättigung der Lösung ($c \approx 16 \text{ Ma-}\%$) wurde eine konstante Oberflächenspannung gemessen, siehe Tabelle 3.9.

3.4.2 Vermessung des Tropfenspektrums

Die Tropfengrößenverteilung der eingedüsten Binderlösung hat für den Agglomerationsprozess eine wesentliche Bedeutung. Tan et al. (2005) weisen nach, dass die an der Düse eingestellten Parameter wie Treibmitteldruck oder Flüssigkeitsdurchsatz den Agglomerationprozess beeinflussen.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Zweistoffdüse, siehe Abbildung 3.1, wird bei den experimentellen Prozessparametern untersucht. Hierzu wird ein PDA-Messsystem der Firma TSI GmbH vom Typ Phase Doppler Particle Analyser verwendet. Neben der Messung der Tropfengröße bietet dieses System auch die Möglichkeit die Geschwindigkeit der Tropfen zu messen. Die Zweistoffdüse wird bei der Messung mit der gleichen Peripherie wie in den Wirbelschichtprozessen am Messsystem installiert. Das Spray wird in Gravitationsrichtung betrieben. Die Tropfengeschwindigkeit wird in vertikaler Richtung gemessen. Das Sprühbild der Düse setzt sich aus einzelnen Messpunkten innerhalb des Sprühstrahls zusammen. Der Nullpunkt des festgelegten Koordinatensystems liegt am Flüssigkeitsaustritt der Düse. Die Einrichtung der Koordinaten ist in Abbildung 3.22 dargestellt.

3 Experimentelle Untersuchungen

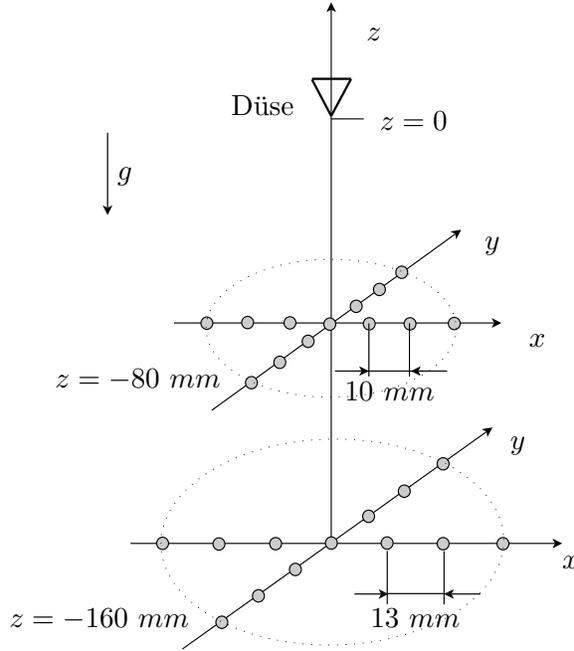


Abbildung 3.22: Schema zur Messung der Tropfengrößen im Sprühstrahl der Zweistoffdüse.

Auf der vertikalen z -Achse wurden zwei Ebenen, bei $z = -80 \text{ mm}$ und $z = -160 \text{ mm}$, untersucht. Die Abstände der Messpunkte beider Ebenen sind so gewählt, dass die Messpunktaufteilung der Aufweitung des Sprühstrahls entspricht. An den in Abbildung 3.22 dargestellten Messpunkten, wurde jeweils die Anzahlverteilung an insgesamt $2 \cdot 10^4$ Tropfen ermittelt. Entsprechend der in Anhang B dargestellten Auswertungsmöglichkeiten für normierte Größenverteilungen, lässt sich unter Berücksichtigung des Tropfenstroms ein Mittelwert der Größe bestimmen. Der Tropfenstrom \dot{N}_{dr} kann aus den Messdaten anhand der Messdauer t und der detektierten Tropfenanzahl N_{dr} bestimmt werden. Die Anzahlen der ausgetragenen Tropfen im Sprühstrahl sind deutlich von der Position im Strahl abhängig. Der an Position i ermittelte Tropfendurchmesser $D_{30,i}$ aus der Verteilung der absoluten Tropfenanzahl $N_{dr,i}$

$$D_{30,n} = \frac{M_{3,0}}{M_{0,0}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\pi}{6} d_{dr,i}^3 \cdot N_{dr,i}}{\sum_{i=1}^n d_{dr,i}^0 \cdot N_{dr,i}} \quad , \quad (3.27)$$

kann mit Hilfe des Anteils der Tropfen $\frac{N_{dr,i}}{N_{dr,ges}}$ zur Berechnung des Gesamtmittelwertes $D_{30,ges}$ genutzt werden. Unter Gewichtung des Tropfenanteils ergibt sich die mittlere Tropfengröße für den Sprühstrahl an der Höhenkoordinate z mit

$$D_{30,ges} = \sum_i \frac{N_{dr,i}}{N_{dr,ges}} D_{30,i} \quad . \quad (3.28)$$

Die Ergebnisse des mittleren Durchmessers $D_{30,i}$ für die Verdüsung von Wasser bei Flüssigkeitsdurchsätzen von 200 ml/h und 300 ml/h und einem Düsenvordruck von 0.5 bar sind in der Abbildung 3.23 dargestellt. Hierin ist erkennbar, dass die Tropfengröße im Randbereich des

3 Experimentelle Untersuchungen

Sprühstrahls teilweise um den Faktor 2 bis 3 zum Strahlzentrum abnimmt. Mit größer werdendem Abstand von der Düse verringert sich die Tropfengröße. Im Zentrum des Sprühstrahls ist der Tropfenanzahlstrom im Vergleich zum Randbereich deutlich höher. In Abbildung 3.24 wird der Tropfenstrom \dot{N}_{dr} dargestellt. Der zugehörige Tropfenstromanteil $n_{dr,i}$ beträgt im Randbereich teilweise weniger als 2% vom gesamten Strahl. Die Mittelwerte des Tropfendurchmessers $D_{30,ges}$ sind für beide Flüssigkeitsmassenströme in der Tabelle 3.10 aufgelistet.

3 Experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.10: Mittlerer Tropfendurchmesser aller Messtellen im Sprühstrahl $D_{30,ges}$ aus der Zweistoffdüse Schlick 970-S04 unter Verwendung von reinem Wasser und verschiedenen konzentrierten HPMC-Lösungen bei unterschiedlichen Flüssigkeitsdurchsätzen \dot{V}_l und konstantem Düsenvordruck von 0.5 bar.

Stoff	c [Ma-%]	\dot{V}_l [ml/h]	$D_{30,ges}$ [μm]
Wasser	-	200	27.50
	-	300	30.83
HPMC-Lösung	2	200	35.58
	2	300	36.89
	6	200	38.58
	6	300	38.92

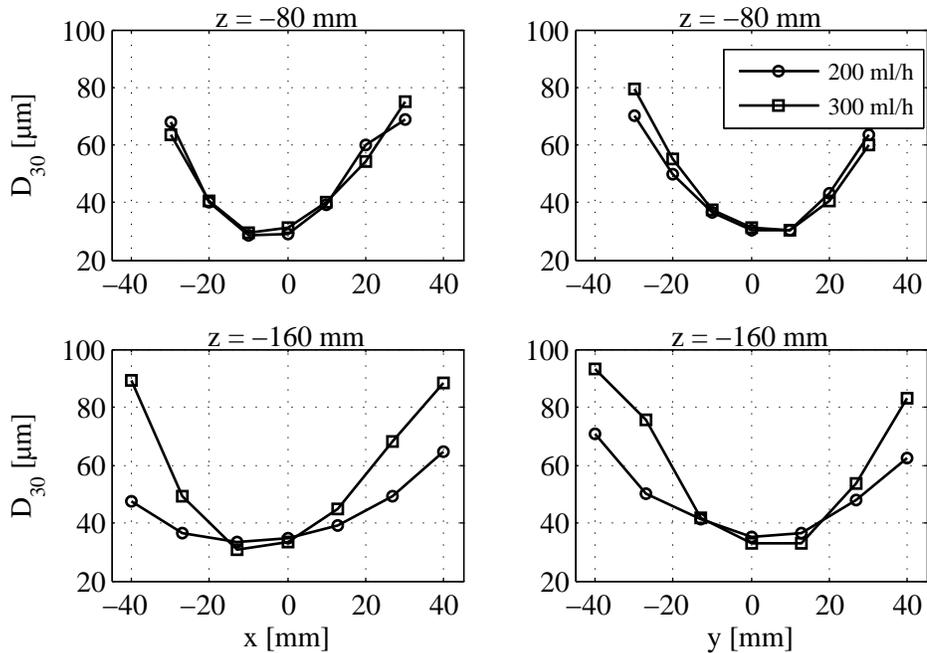


Abbildung 3.23: Tropfengrößenverteilung aus der Messung mit einem PDA-System für die Verdüsung von Wasser bei einem Flüssigkeitsdurchsatz von 200 ml/h und 300 ml/h und einem Düsenvordruck von 0.5 bar.

3 Experimentelle Untersuchungen

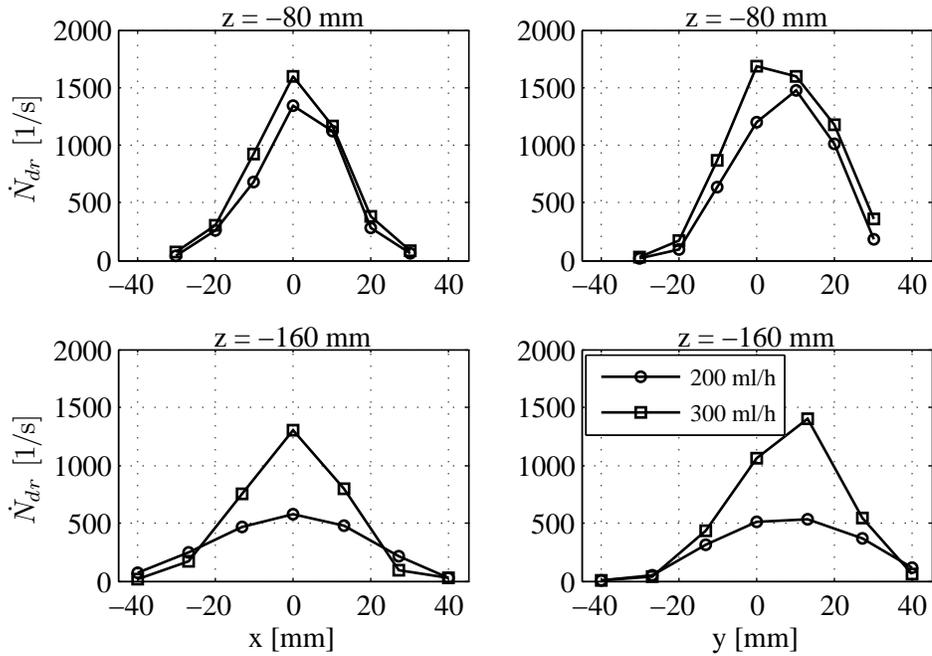


Abbildung 3.24: Verteilung des Tropfenstromes an den Messpunkten der PDA-Messung für die Messung mit Wasser bei einem Flüssigkeitsdurchsatz von 200 ml/h und 300 ml/h und einem Düsenvordruck von 0.5 bar.

In Abbildung 3.25 sind die Tropfengrößenverteilungen bei der Verdüsung von HPMC dargestellt. Hier wurde zusätzlich die Konzentration der Binderflüssigkeit zwischen 2 und 6 $Ma\%$ variiert. Als Ergebnis der Änderung der Binderkonzentration kann im Wesentlichen die Änderung der Tropfengröße erkannt werden. Die Mittelwerte $D_{30,ges}$ werden in Tabelle 3.10 angegeben. Bei konstantem Flüssigkeitsvolumenstrom $\dot{V}_{n,l}$ folgt hieraus eine Änderung des Tropfenanzahlstromes \dot{N}_{dr} , welcher in den Prozess eingetragen wird, siehe Abbildung 3.25. Bei erhöhter Binderkonzentration werden die Tropfen größer und die Tropfenanzahl verringert sich. Die Abweichung im Tropfenanzahlstrom wird neben der Tropfengröße auch auf die Änderung des Sprühstrahls (z.B. Aufweitung des Sprühkegels) zurückgeführt. Auf vertiefende Untersuchungen bezüglich des Einflusses durch den Sprühkegel wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Die beobachteten Abhängigkeiten zwischen Viskosität und Tropfengröße bzw. Tropfenanzahl entsprechen den in der Literatur beschriebenen Gesetzmäßigkeiten, weshalb auch dieser Einfluss im Bedarfsfall aus bekannten Abhängigkeiten eingeschätzt werden kann, siehe hierzu Lefebvre (1989).

3 Experimentelle Untersuchungen

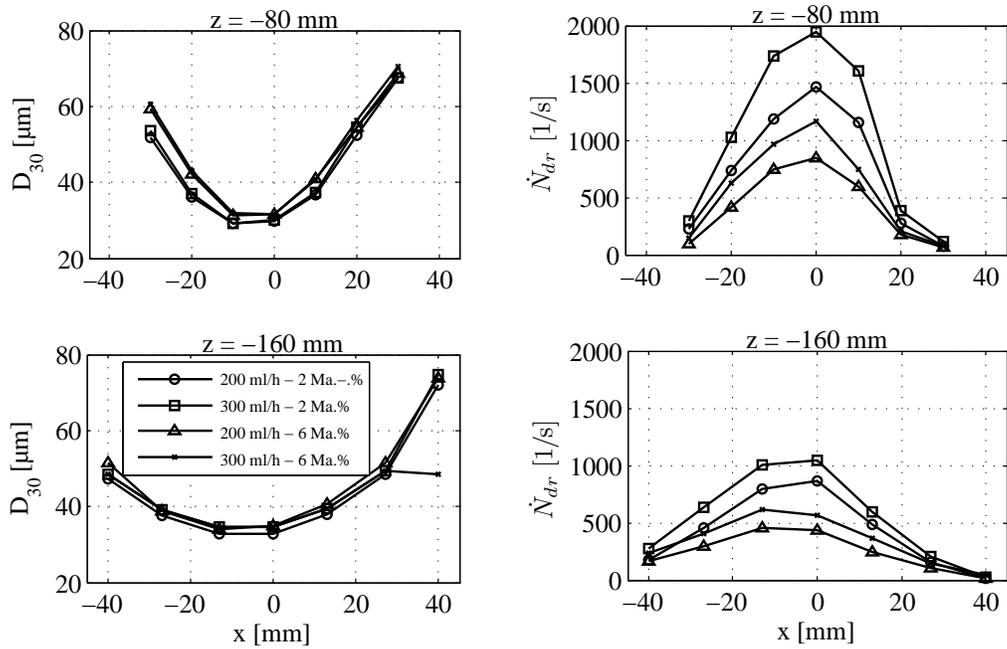


Abbildung 3.25: Tropfgrößenverteilungen (links) und Tropfendichteverteilung (rechts) von HPMC-Binderlösungen bei verschiedenen Flüssigkeitsdurchsätzen und bei konstantem Düsenvordruck von 0.5 bar.

3.4.3 Durchführung von Agglomerationsversuchen

Alle Agglomerationsversuche werden in gleicher Weise durchgeführt, chronologisch nach folgendem Schema:

- Je Versuchstag wird die Feuchtemesstechnik (IR-Spektrometer) auf den vom Umgebungsdruck abhängigen Messdruck kalibriert. Hierbei werden die in Abschnitt 3.2 aufgeführten Arbeitsschritte zur Kalibrierung der Feuchtemesstechnik abgearbeitet.
- Vor der Inbetriebnahme der Wirbelschichtanlage (d.h. vor jedem Versuchsbeginn), werden alle Düsenbestandteile vollständig gereinigt, um Verstopfungen während des Prozesses vorzubeugen. Diese können zu einem unerwünschten Abbruch des Experimentes führen. Zudem wird die Luftkappenstellung an der Zweistoffdüse (Wert 2) und der Düsenvordruck ($p = 0.5 \text{ bar}$) überprüft bzw. neu justiert. Außerdem wird die Förderpumpe für die Binderlösung auf Verschmutzungen und Funktionssicherheit getestet und der Totraum im Fördersystem mit Binderlösung (der entsprechenden Konzentration) gespült. Diese vorbereitenden Maßnahmen sind Grundlage für einen gleichmäßigen und gasfreien Flüssigkeitstransport bis zur Wirbelschicht.
- Die Primärpartikel werden je nach Material auf eine definierte Masse abgewogen, mit dem Ziel gleiche Ruhebetthöhen (Schüttvolumen 0.6 l) zu erhalten. Für Glaspartikel wird hierzu eine Bettmasse von $M_{bed} = 850 \text{ g}$ und bei trockenem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ von $M_{bed} = 500 \text{ g}$ verwendet. Die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel werden auf eine Fraktion von $125 \dots 180 \mu\text{m}$ reduziert. Im Fall von Glas kann die vom Hersteller gelieferte Fraktion eingesetzt werden.
- Die Wirbelschichtanlage wird mit eingefülltem Primärpartikelmaterial unter Verwendung der gewünschten Prozessparameter in einen thermisch stationären Betriebspunkt gefahren. Dieser gilt als erreicht, wenn die Gasbeladungen am Ein- und Austritt identisch und konstant sind. In der Aufheizphase wird der Treibgasstrom der Düse in Betrieb genommen. In diesem Abschnitt kommt es zur Trocknung und Aufheizung der Primärpartikel.
- Nachdem in der Anlage konstante Temperaturen und Luftfeuchten vorherrschen, werden zwei Proben aus der Wirbelschicht entnommen. Eine Probe wird zur Messung der Feststoffbeladung X bei $t = 0$ und die zweite Probe zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung der Primärpartikel genutzt.
- Nach der Entnahme der Proben wird die Messwertaufzeichnung gestartet und die Flüssigkeitsförderung der Eindüsung in Betrieb genommen. Der eigentliche Prozessbeginn ist durch das Eintreten des Binders in die Wirbelschicht gekennzeichnet. Um diesen Zeitpunkt genau zu erfassen, wird nach dem Start der Flüssigkeitsförderung eine zuvor ermittelte Zeitspanne überbrückt, welche zur Förderung innerhalb des Hohlraumvolumens der Düse notwendig ist. Die aus dem Vorlagebehälter entnommene Binderlösung zur Füllung des Hohlraumvolumens wird registriert und bei der Auswertung der eingedüsten Flüssigkeitsmenge berücksichtigt.
- Während des Agglomerationsprozesses werden in definierten Intervallen ($\Delta M_b = 0.3 \text{ g}$) Proben aus der Wirbelschicht entnommen und in abgeschlossenen Behältern bei Umgebungstemperatur aufbewahrt. Hierbei wird darauf geachtet, keine mechanischen Einwirkungen auf die Probe auszuüben.
- Während des Prozesses wird kontinuierlich die Stabilität des Messdruckes in den IR-Spektrometern überprüft. Aufgrund des instationären Prozesses sind Abweichungen des

3 Experimentelle Untersuchungen

Gesamtdruckes in der Anlage möglich. Dem wird durch Regelung der Ventile an den Gaszuführungen entgegengewirkt. In definierten Intervallen wird der Gasdurchsatz in den IR-Spektrometern überprüft und bei Bedarf korrigiert.

- Das Experiment wird beendet, sobald die Defluidisation der Wirbelschicht auftritt, also die Partikeldurchmischung eingeschränkt ist. Das Fluidisationsverhalten wird hierbei optisch durch Prozessbeobachtung eingeschätzt. Kurz vor der Unterbrechung des Prozesses wird eine zusätzliche Probe zur Ermittlung der Partikelbeladung zum Zeitpunkt $t = t_{end}$ entnommen.

Nachdem der Fluidisierungsgasstrom und die Eindüsung außer Betrieb genommen sind, wird die gesamte Bettmasse entnommen und die Masse festgestellt. Die entnommenen Proben werden mit der off-line Messung der Partikelgrößenverteilung analysiert, siehe Abschnitt 3.3.

3.4.4 Parametervariation

Um den Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf den Agglomerationsprozess zu untersuchen, werden diese in mehreren Wirbelschichtversuchen variiert. Folgende Parameter werden untersucht:

- Gastemperatur der Fluidisierungsluft,
- Fluidisierungsmassenstrom,
- Binderkonzentration,
- Eindüsungsrate der Binderlösung,
- Primärpartikelmaterial.

Teilweise werden zusätzliche Experimente präsentiert, die eine Erweiterung des Parameterraumes darstellen. Die Versuche mit Primärpartikeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. Glas sind in den Tabellen 3.11 und 3.12 mit den zugehörigen Versuchsparametern aufgelistet.

3 Experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.11: Aufistung der Versuche mit dem Primärpartikelmaterial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Versuchsname	$\vartheta_{g,in}$ [°C]	$\dot{M}_{g,in}$ [kg/h]	$\dot{V}_{n,l}$ [ml/h]	c [Ma-%]
081105E	70	20	200	2
090130A	70	20	200	6
081113A	70	25	200	6
090123C	70	30	200	2
081113B	70	30	200	6
081105D	70	30	300	2
081205A	90	20	200	2
081114C	90	20	200	4
081112C	90	20	200	6
081122A	50	20	200	6
081122C	100	20	200	6

Tabelle 3.12: Aufistung der Versuche mit Primärpartikeln aus Glas.

Versuchsname	$\vartheta_{g,in}$ [°C]	$\dot{M}_{g,in}$ [kg/h]	$\dot{V}_{n,l}$ [ml/h]	c [Ma-%]
080804A	70	20	200	2
080630A	70	20	300	2
090130E	70	20	300	6
080716A	70	25	200	6
080805C	70	25	300	6
080805D	70	30	300	6
080718A	80	20	200	2
080718B	80	20	200	4
080714B	80	20	200	6
081120C	50	25	200	6
081120E	100	25	200	6

3.4.4.1 Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse werden im Allgemeinen auf die eingedüste Masse an trockenem HPMC-Binder M_b bezogen. Die Prozesszeit wird hierbei durch die Binder Masse substituiert. Da die Bettmassen im Wesentlichen konstant gehalten werden, kann die bis zu einem Zeitpunkt t eingedüste Bindermenge auch als eine fiktive Prozesszeit betrachtet werden. Die in einem Zeitintervall $\Delta t_i = t_0 - t_i$ eingedüste Bindermenge $M_b(t_i)$ kann aus dem gravimetrisch ermittelten Flüssigkeitsstrom durch die Düse $\dot{M}_{n,l} = const.$ und der Binder Massenanteil c mit

$$M_b(t_i) = \dot{M}_{n,l} \cdot \Delta t_i \cdot c \quad (3.29)$$

berechnet werden.

Im Folgenden werden die Versuchsergebnisse der Experimente 081105E mit γ - Al_2O_3 -Partikeln und 080804A mit Glasparkeln zur Demonstration des Agglomerationsprozesses vorgestellt. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit werden diese Versuche gewählt, da gleiche Betriebsparameter angewendet werden, siehe Tabelle 3.11 und 3.12.

Für den Versuch 081105E mit γ - Al_2O_3 Partikeln zeigt sich nach Einsetzen der Eindüsung eine Absenkung der Temperatur am Austritt der Wirbelschicht. Die Verläufe der gemessenen Gastemperaturen werden in der Abbildung 3.26(a) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Austrittstemperatur um ca. 20 K absenkt. Nach dem thermischen Anlauf stellt sich ein konstanter Wert von $\vartheta_{g,out} \approx 40$ °C ein. Diese Temperatur wird erreicht, nachdem eine Binder Masse von $M_b = 2$ g eingedüst wurde.

Abbildung 3.26(b) stellt die Messwerte der Gasbeladungen Y am Ein- und Austritt der Wirbelschicht dar. Die Beladung der Fluidisierungsluft am Eintritt beträgt $Y_{in} = 0.71$ g/kg. Am Austritt der Wirbelschicht nimmt die Gasbeladung nach Inbetriebnahme der Eindüsung einen degressiv ansteigenden Verlauf an. Nachdem die Binder Masse den Wert $M_b = 2$ g erreicht hat, stellt sich eine konstante Beladung von $Y_{out} = 10$ g/kg ein. Die Abbildung 3.26(c) stellt den gesamten Massenstrom durch Verdampfung \dot{M}_{ev} und den flüssigen Eindüsungsmassenstrom $\dot{M}_{n,w,l}$ dar. Die Wassermassenströme können mit den Gleichungen 3.9 und 3.7 bestimmt werden. Der flüssige Wassermassenstrom $\dot{M}_{n,w,l}$ ergibt sich mit Gleichung 3.7 durch Erweiterung um den Wasseranteil $(1 - c)$ aus dem gravimetrisch ermittelten Flüssigkeitsmassenstrom $\dot{M}_{n,l}$

$$\dot{M}_{n,w,l} = \dot{M}_{n,l} (1 - c) \quad (3.30)$$

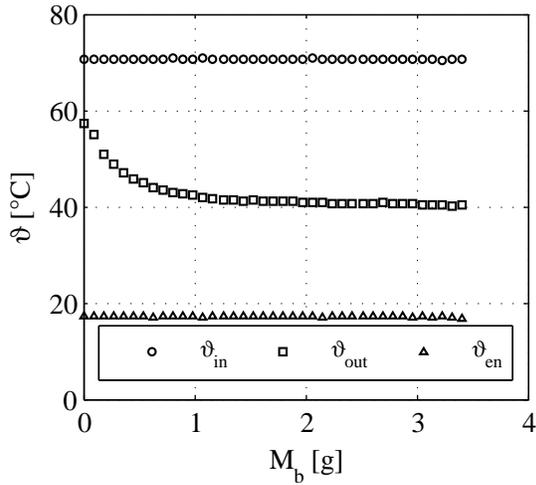
Der Verdampfungsstrom nähert sich im Versuchsverlauf dem Wert des Wassereindüsungstromes an. Ab einem Wert von $M_b \approx 2$ g kann festgestellt werden, dass sich beide Massenströme nur noch geringfügig voneinander unterscheiden. Der Mittelwert des Eindüsungstroms von Wasser beträgt $\bar{\dot{M}}_{n,w,l} = 3.282$ g/min, siehe Abbildung 3.26(c).

Der mittlere Wasserverdampfungsstrom für $M_b > 2$ g beträgt $\bar{\dot{M}}_{ev} = 3.246$ g/min. Hieraus ergibt sich eine mittlere Abweichung von 0.035 g/min zum Eindüsungstrom.

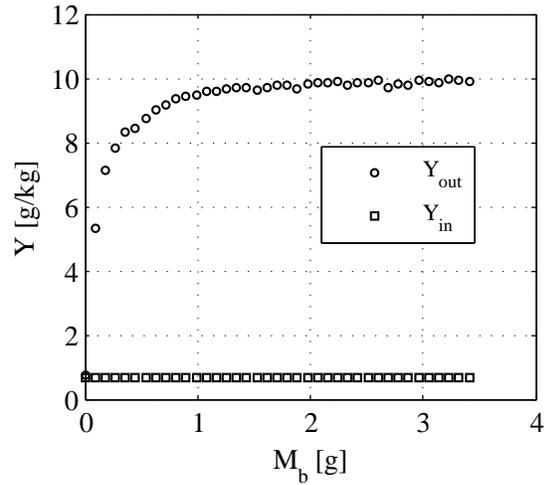
In der Abbildung 3.26(d) ist der Verlauf der Partikelbeladung X veranschaulicht. Dieser ist insgesamt degressiv zunehmend. Außerdem ist die gravimetrisch ermittelte Partikelbeladung X_{end} dargestellt. Berechnung und Probenfeuchte erzielen eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Auswertungen der Partikelgrößenverteilung der entnommenen Proben des Versuches 081105E sind in der Abbildung 3.27 dargestellt. Hierin sind die Anzahl- und die Volumendichteverteilungen veranschaulicht. Insgesamt werden 14 Proben (Masse ca. 5 bis 7 je Probe)

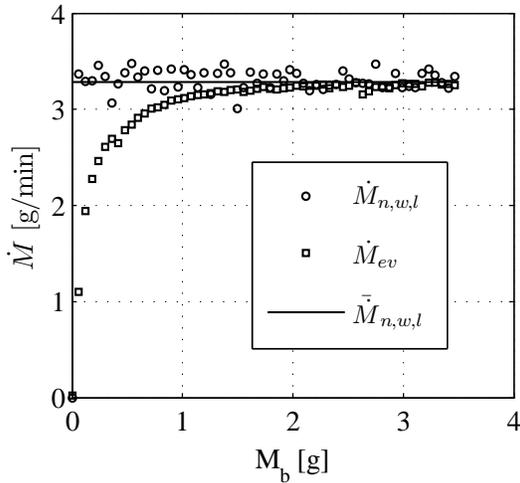
3 Experimentelle Untersuchungen



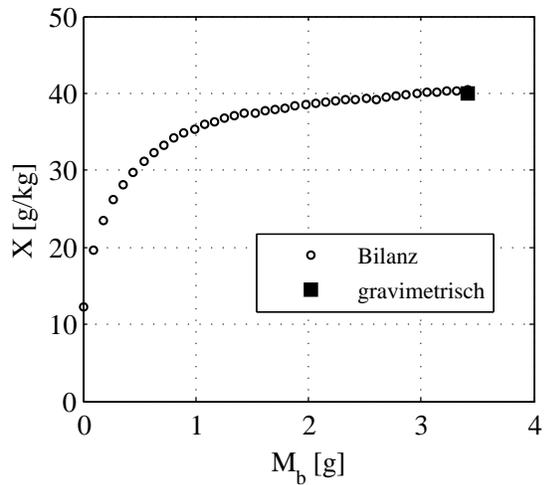
(a) Verlauf der Gastemperaturen am Eintritt, Austritt und in der Umgebung



(b) Verlauf der Gasbelastungen am Eintritt und Austritt der Wirbelschicht



(c) Verlauf der Wassermassenströme für Eindüsung und Verdampfung



(d) Verlauf der mittleren Feststoffbeladung der Wirbelschicht

Abbildung 3.26: Verlauf von Messgrößen und berechneten Größen bei dem Agglomerationsversuch 081105E unter Verwendung von Primärpartikeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3 Experimentelle Untersuchungen

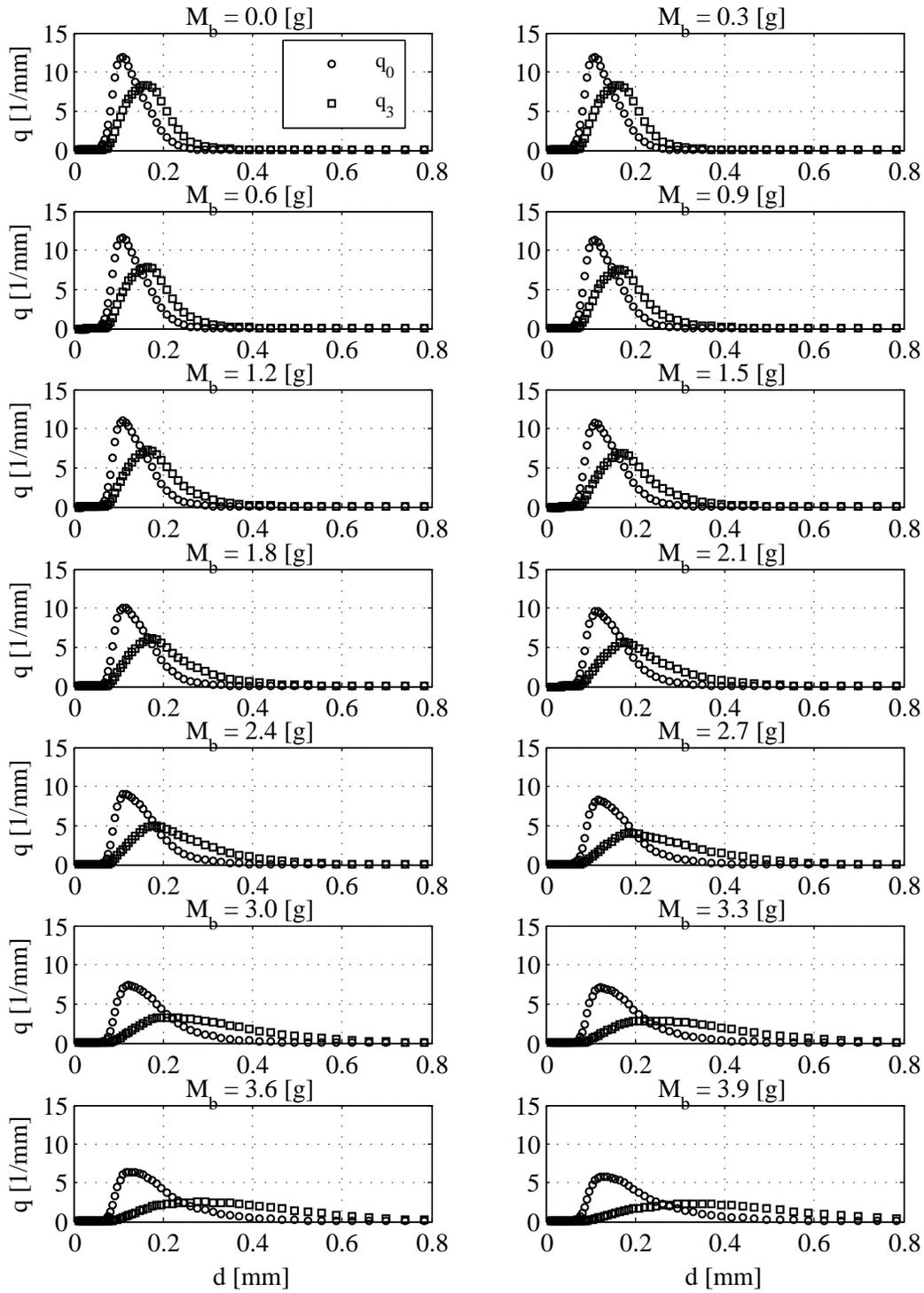


Abbildung 3.27: Verteilungsdichte für Anzahl und Volumen der entnommenen Proben des Versuches 081105E.

3 Experimentelle Untersuchungen

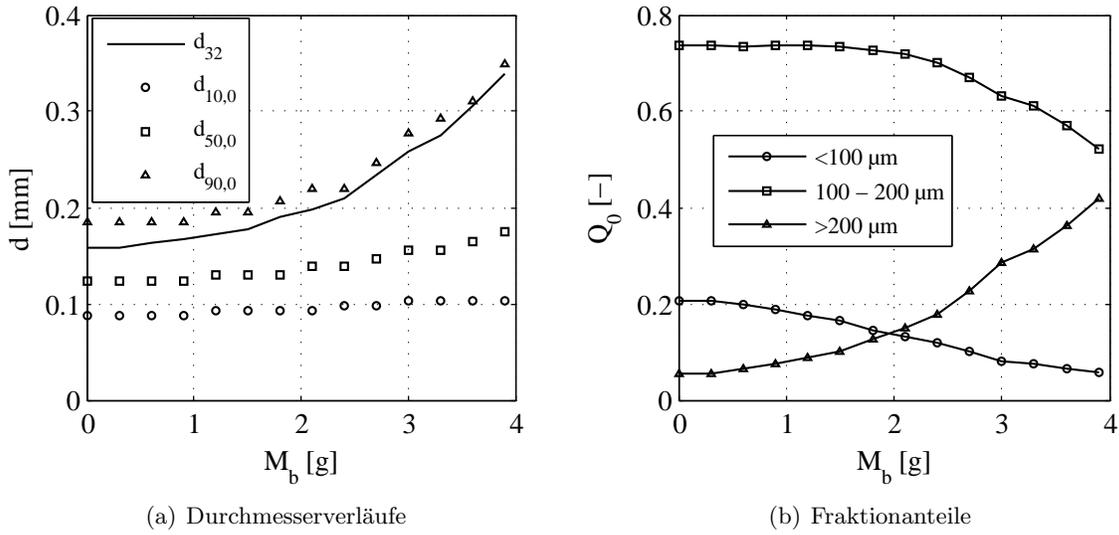


Abbildung 3.28: Darstellung der Entwicklung des Sauterdurchmessers d_{32} und der beschreibenden Verteilungsgrößen $d_{10,0}$, $d_{50,0}$ und $d_{90,0}$ sowie der Entwicklung von Fraktionsintervallen aus den gemessenen Anzahlverteilungen der entnommenen Proben des Versuches 081105E.

ausgewertet. Die Entwicklung der Verteilungen zeigt eine klar erkennbare Verschiebung zu größeren Partikelgrößen sowie eine Verbreiterung der Verteilung. Insbesondere die Volumenverteilungsdichte q_3 verdeutlicht die Aufweitung des Spektrums. Da mit der Agglomeration eine Volumenzunahme der Partikel einhergeht, ist der Prozessfortschritt in der q_3 -Verteilung am deutlichsten zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist das Wachstum anhand der Anzahlverteilung q_0 nur geringfügig erkennbar.

Die Entwicklung charakteristischer Verteilungsgrößen wird in Abbildung 3.28(a) dargestellt. Hier werden die Verläufe des Sauterdurchmessers d_{32} und die charakteristischen Größen $d_{10,0}$, $d_{50,0}$ und $d_{90,0}$ gezeigt. Der Sauterdurchmesser stellt ein Verhältnis von Momenten dar, welches aus der gesamten Partikelgrößenverteilung gewonnen wird, siehe Abschnitt B. Die verbleibenden Größen beziehen sich auf die Anzahlsummenverteilung $Q_0(x_i)$ und geben den Anteil bis 10, 50 und 90 % an. Im Versuch 081105E unterliegt die Größe $d_{10,0}$ einer geringen Änderung. Der Wert $d_{50,0}$ steigt ab einer Binder Masse von $M_b = 2 \text{ g}$ von 0.135 mm bis zum Versuchsende auf einen Wert von 0.175 mm an. Das Wachstum der Partikel wird im Wesentlichen durch die Größe $d_{90,0}$ deutlich. Deren Wert verdoppelt sich im Versuchsverlauf. Eine Beurteilung des Wachstums kann auch für verschiedene Fraktionsbereiche erfolgen. In Abbildung 3.28(b) sind die Fraktionsbereiche

1. $< 100 \mu m$ (feine Fraktion) ,
2. $100 \dots 200 \mu m$ (mittlere Fraktion) und
3. $> 200 \mu m$ (grobe Fraktion)

dargestellt. Der Anteil der feinen Fraktion ($< 100 \mu m$) nimmt im Versuchsverlauf fast linear ab. Dieser hat sich bis zum Ende des Experimentes um $\approx 75\%$ reduziert (Absenkung von ≈ 0.21 auf ≈ 0.06). Die mittlere Fraktion ($100 \dots 200 \mu m$) bleibt in dem Bereich $0 < M_b < 2$

3 Experimentelle Untersuchungen

g bei $Q_0 = 0.74$ nahezu konstant. Für $M_b > 2 g$ wird der Anteil der mittleren Partikelfraktion bis auf $Q_{0,end} = 0.52$ abgebaut. Insgesamt bildet die mittlere Fraktion den größten Anteil der gesamten Schüttung.

Der Anteil der groben Fraktion ($> 200 \mu m$) steigt im gesamten Versuchsverlauf progressiv an. Hierbei kommt es zu einer Vervielfachung um den Faktor 6 von $Q_0 = 0.056$ auf $Q_{0,end} = 0.42$.

In Abbildung 3.29 sind ausgewählte Proben bei den Bindergehalten $M_b = 1.2 g$, $2.7 g$ und $3.9 g$ abgebildet. Die Agglomerate sind aus einer relativ geringen Anzahl von Primärpartikeln zusammengesetzt (Abschätzung für Versuch 081105E: $\bar{N}_{pp} < 20$), vgl. 3.29(e). Aufgrund der scheinbar lockeren, wenig kompakten Struktur können Agglomerate mit sehr unterschiedlichen äußeren Konturen entstehen.

Mit Hilfe des Materialkontrastes in REM-Aufnahmen, besteht die Möglichkeit zwischen den unterschiedlichen Stoffsystemen (Primärpartikel und Binder) zu unterscheiden. In den Abbildungen 3.32(a) und 3.29(b) bei $M_b = 1.2 g$ sind lediglich wenige Spuren des HPMC-Binders zu verzeichnen. Hingegen sind nach einer eingedüsten Bindermasse von $M_b = 3.9 g$ (Abbildungen 3.29(e) und 3.29(f)) deutliche Rückstände der Binderlösung auf der Oberfläche erkennbar.

Im Folgenden soll anhand des Experimentes 080804A ein Agglomerationsversuch mit Glaspartikeln vorgestellt werden.

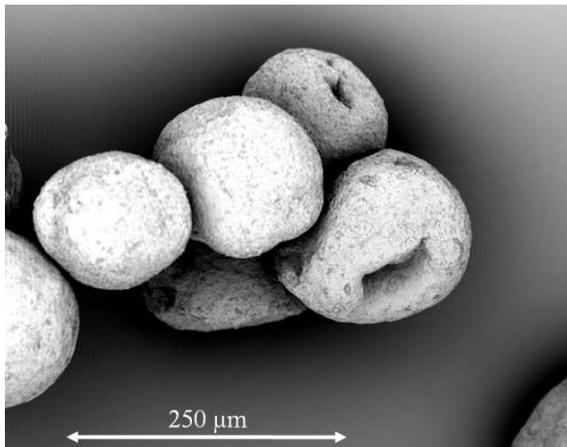
Die Messungen von Temperatur und Gasbeladung sind in den Abbildungen 3.30(a) und 3.30(b) dargestellt. Die Entwicklung der Gasaustrittstemperatur verzeichnet einen analogen Verlauf, wie er bereits für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geschildert wurde. Die stationäre Gasaustrittstemperatur wird ab einer Bindermasse von $M_b = 1 g$ erreicht.

Die Gasaustrittsbeladung Y_{out} , siehe Abbildung 3.30(b), unterscheidet sich deutlich von dem Versuch mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ein konstanter Wert wird bereits nach kurzer Prozessdauer ($M_b \approx 0.1 g$) erreicht. Durch die Kolbenumschaltung der Flüssigkeitsförderpumpe kommt es im Versuchsverlauf zu kurzzeitigen Unterbrechungen (ca. $1 - 2 s$) des Flüssigkeitsstroms. Diese sind im Messwertverlauf der Austrittsfeuchte durch Ausreißer erkennbar.

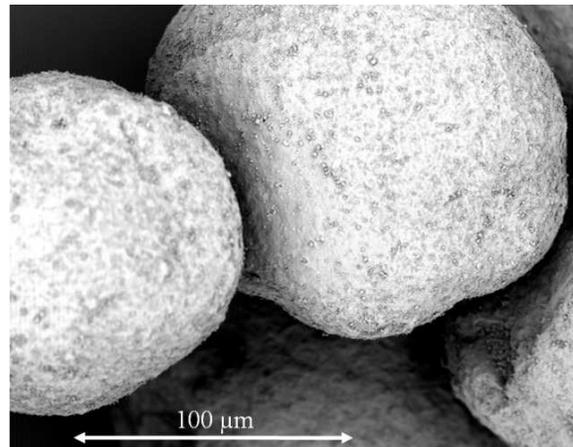
Die ermittelten Wassermassenströme, dargestellt in Abbildung 3.30(c), sind im gesamten Prozess mit $\dot{M}_{n,w,l} \approx \dot{M}_{ev} \approx 3.3 g/min$ nahezu konstant. Beide Wassermassenströme weisen nahezu gleiche Werte auf. Die eingedüste Flüssigkeit wird demnach nahezu vollständig durch Verdampfung aus der Wirbelschicht ausgetragen.

Folglich weist die mittlere Partikelbeladung X im gesamten Experiment geringe Werte im Bereich $X < 2 g/kg$ auf, siehe Abbildung 3.30(d). Im Abschnitt 3.2 wird beschrieben, dass bei Feststoffbeladungen $X < 10 g/kg$ eine Beeinträchtigung der Bilanzierung durch Messfehler stattfindet. Eine Fehlmessung von 1% des Fluidisierungsmassenstromes bewirkt in dem vorliegenden Versuch 080804A eine Änderung der Endbeladung $X(M_{b,end})$ um 50%. Problematisch ist außerdem die korrekte gravimetrische Bestimmung der Partikelbeladung von Glaspartikeln. Das Probenhandling bei der Durchführung der Trockenschrankmethode übt einen nicht bestimmbaren Einfluss auf die ohnehin geringe Menge an Wasser in den Glasagglomeraten aus. Auf eine gravimetrische Auswertung wird deshalb verzichtet. Die Partikelbeladung wird zu Beginn des Experimentes mit $X_0 = 0$ angenommen, da auch die sorptive Befeuchtung sehr geringe Beladungen ergibt, vgl. Abbildung 3.17. Die Bewertung des Verlaufes $X(M_b)$ hat bei den Versuchen mit Glaspartikeln lediglich einen tendenziellen Charakter.

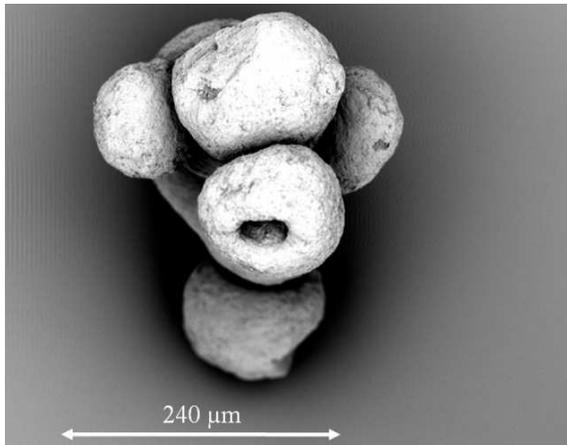
3 Experimentelle Untersuchungen



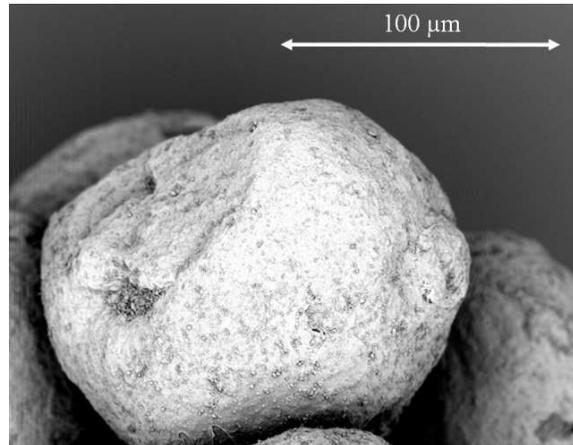
(a) $M_b = 1.2$ g Vergrößerung: 400-fach



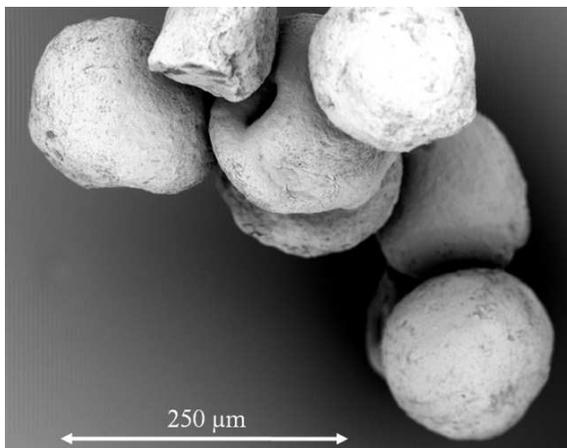
(b) $M_b = 1.2$ g Vergrößerung: 1000-fach



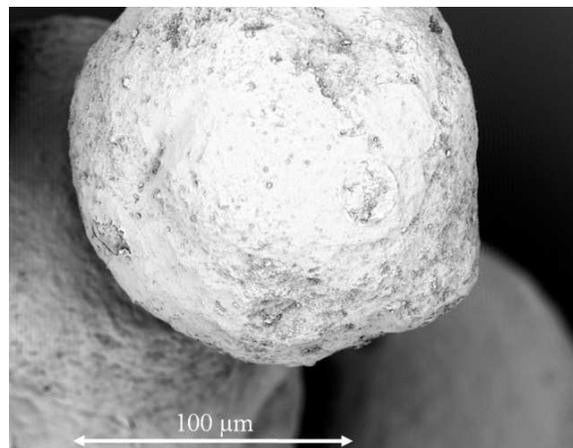
(c) $M_b = 2.7$ g Vergrößerung: 400-fach



(d) $M_b = 2.7$ g Vergrößerung: 1000-fach



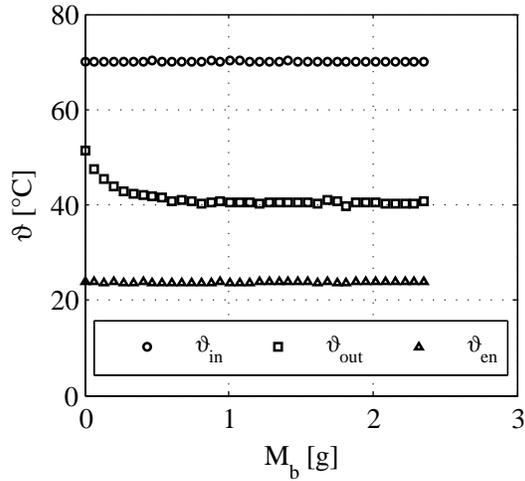
(e) $M_b = 3.9$ g Vergrößerung: 400-fach



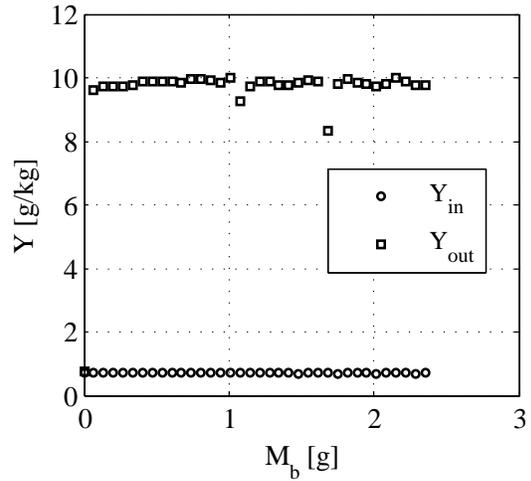
(f) $M_b = 3.9$ g Vergrößerung: 1000-fach

Abbildung 3.29: REM Aufnahmen ausgewählter Proben des Versuches 081105E (γ - Al_2O_3 -Partikel) bei verschiedenen Bindergehalten (Prozessdauer) M_b und Vergrößerungen.

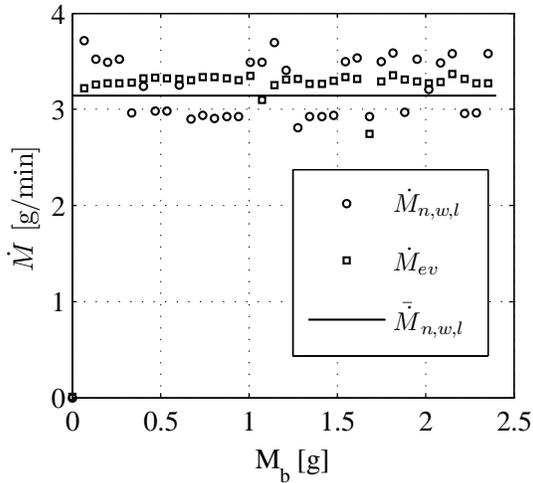
3 Experimentelle Untersuchungen



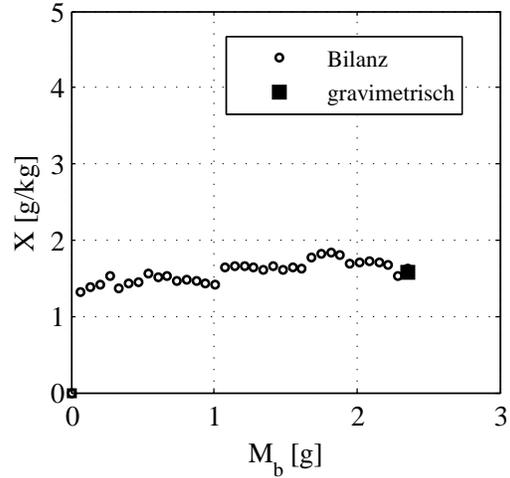
(a) Verlauf der Gastemperaturen am Eintritt, Austritt und in der Umgebung



(b) Verlauf der Gasbelastungen am Eintritt und Austritt der Wirbelschicht



(c) Verlauf der Wassermassenströme für Eindüsung und Verdampfung



(d) Verlauf der mittleren Feststoffbeladung der Wirbelschicht

Abbildung 3.30: Verlauf von Messgrößen und berechneten Größen bei dem Agglomerationsversuch 080804A unter Verwendung von Primärpartikeln aus Glas.

3 Experimentelle Untersuchungen

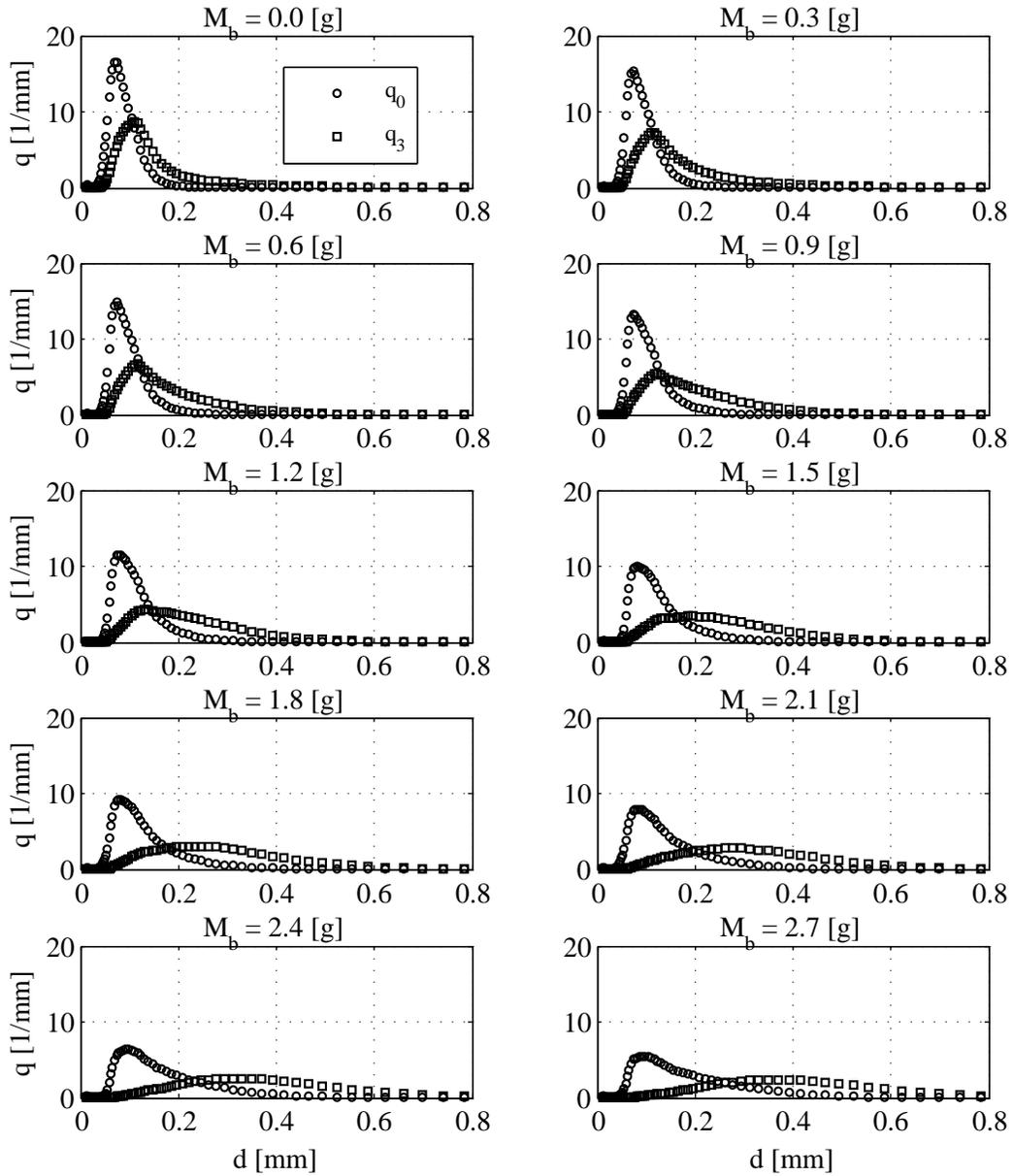
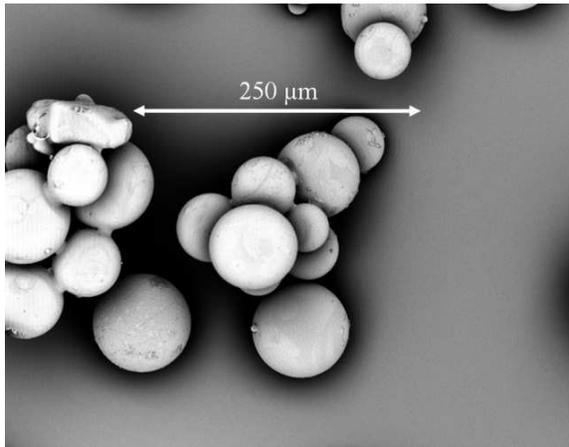
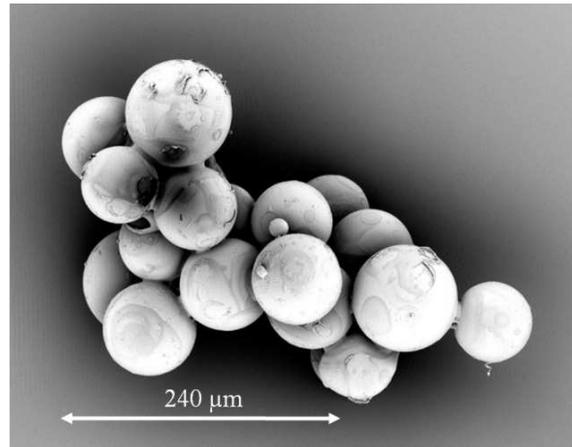


Abbildung 3.31: Verteilungsdichten für Anzahl und Volumen der entnommenen Proben des Versuches 080804A.

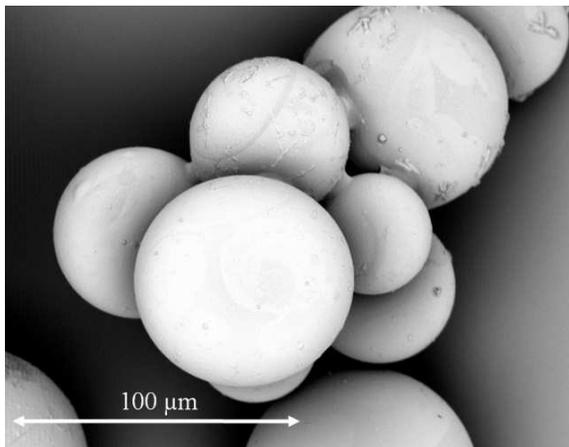
3 Experimentelle Untersuchungen



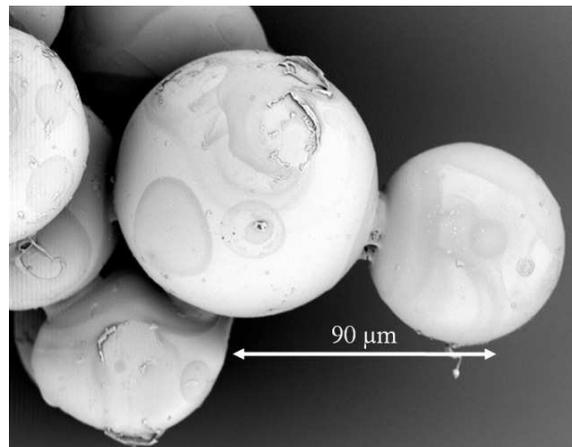
(a) $M_b = 1.2$ g Vergrößerung: 400-fach



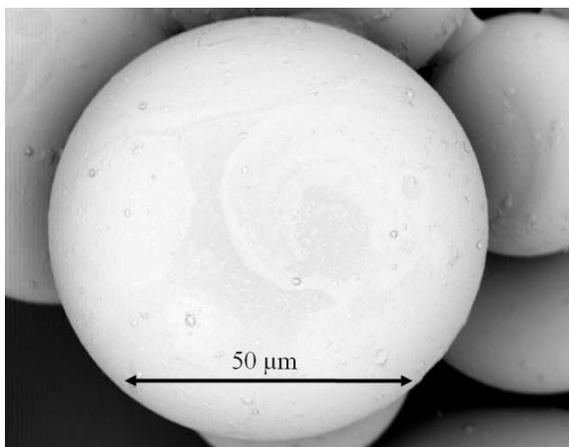
(b) $M_b = 2.7$ g Vergrößerung: 400-fach



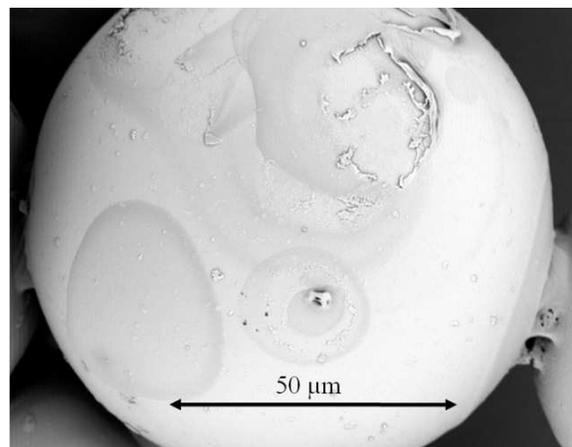
(c) $M_b = 1.2$ g Vergrößerung: 1000-fach



(d) $M_b = 2.7$ g Vergrößerung: 1000-fach



(e) $M_b = 1.2$ g Vergrößerung: 2000-fach



(f) $M_b = 2.7$ g Vergrößerung: 2000-fach

Abbildung 3.32: REM Aufnahmen ausgewählter Proben des Versuches 080804A (Glaspartikel) bei verschiedenen Bindergehalten (Prozessdauer) M_b und Vergrößerungen.

3 Experimentelle Untersuchungen

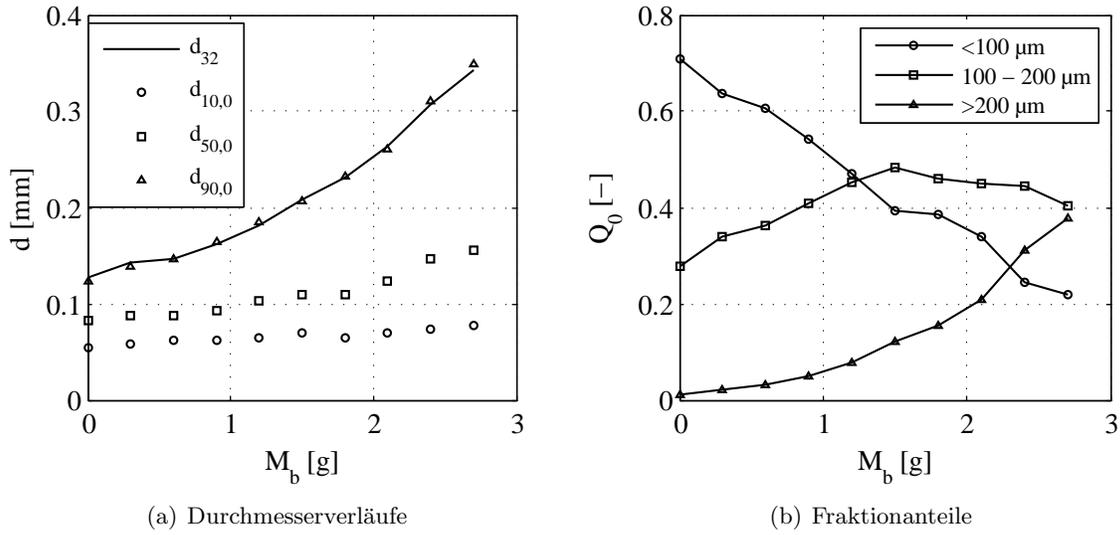


Abbildung 3.33: Darstellung der Entwicklung des Sauterdurchmessers d_{32} und der beschreibenden Verteilungsgrößen $d_{10,0}$, $d_{50,0}$ und $d_{90,0}$ sowie der Entwicklung von Fraktionsintervallen aus den gemessenen Anzahlverteilungen der entnommenen Proben des Versuches 080804A.

Die Partikelgrößenverteilungen (q_0 und q_3) und die charakteristischen Verteilungsgrößen des Versuches 080804A sind in den Abbildungen 3.31 bzw. 3.33 dargestellt. Die Dichteverteilungen sind bei Glaspartikeln enger, und erfahren im Prozessverlauf eine signifikante Aufweitung.

Der Sauterdurchmesser der einzelnen Proben wird in Abbildung 3.33 dargestellt. Dieser nimmt einen leicht progressiven Verlauf an. Die Größe $d_{90,0}$ entspricht dem Verlauf des Sauterdurchmessers. Der Wert d_{10} bleibt im gesamten Versuchsverlauf konstant, während d_{50} einen nahezu linearen Anstieg beschreibt.

Die Darstellung der Fraktionsanteile in Abbildung 3.33(b) wird für die gleichen Größenbereiche wie im Versuch 081105E mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gewählt. Die feine Fraktion mit Größen $< 100 \mu\text{m}$ nimmt im Verlauf des Experimentes anzahlmäßig linear von $Q_0(M_b = 0) = 0,71$ auf $Q_{0,end} = 0,22$ ab. Die mittlere Fraktion $100 < d_p < 200 \mu\text{m}$ nimmt bis zu einem Maximum von $Q_0(M_b = 1,5\text{g}) = 0,48$ zu. Dieser Trend kehrt sich im weiteren Verlauf um. Die grobe Fraktion $> 200 \mu\text{m}$ beschreibt im gesamten Versuchsverlauf einen progressiven Anstieg.

Die von Glaspartikeln ausgebildeten Agglomeratstrukturen sind in REM-Aufnahmen in der Abbildung 3.32 dargestellt. Hier sind zwei Proben entsprechend den Bindermassen $M_b = 1,2 \text{ g}$ und $M_b = 2,7 \text{ g}$ in drei Vergrößerungen aufgeführt. Die auf der Primärpartikeloberfläche abgeschiedene Bindermenge hebt sich deutlich von den Primärpartikeln ab. Bei $M_b = 2,7 \text{ g}$ ist erkennbar, dass die Primärpartikel nahezu vollständig mit einem Film des HPMC-Binders bedeckt sind. Die Agglomerate bei $M_b = 2,7 \text{ g}$ bestehen aus ca. 20 bis 50 einzelnen Primärpartikeln, die ähnlich wie bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln eine unregelmäßige Packung und geringe Sphärität aufweisen.

3.4.4.2 Variation der Fluidisierungslufttemperatur

Die Temperatur der Fluidisierungsluft stellt einen einflussreichen und zugleich einfach zu steuernden Betriebsparameter für Granulations- und Agglomerationsprozesse in der Wirbelschicht dar. Eine Reihe von Autoren stellt hierfür signifikante Prozesseinflüsse fest, vgl. Tan et al. (2005), Peglow (2005), die in Abhängigkeit von der Prozessspezifik (z.B. trocknender oder erstarrender Binder) zu verschiedenen Auswirkungen auf die Kinetik der Aggregation führen. Durch die Temperatur werden im Wesentlichen thermische Prozesse beeinflusst.

In den experimentellen Arbeiten wird die Eintrittstemperatur des Fluidisierungsgases in einem Bereich zwischen 50 °C und 100 °C variiert, siehe Tabelle 3.11 und 3.12. Die erhaltenen Versuchsergebnisse für das Primärpartikelmaterial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden an den Versuchen 081122A ($\vartheta_{g,in} = 50$ °C), 090130A ($\vartheta_{g,in} = 70$ °C) und 081122C ($\vartheta_{g,in} = 100$ °C) veranschaulicht. Im Fall von Glaspartikeln werden die Ergebnisse der Versuche 081120C ($\vartheta_{g,in} = 50$ °C), 080716A ($\vartheta_{g,in} = 70$ °C) und 081120E ($\vartheta_{g,in} = 100$ °C) vorgestellt. Abgesehen von der Temperatur und dem Partikelmaterial werden die Versuche unter identischen und konstanten Betriebsparametern durchgeführt.

Für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel zeigt die Abbildung 3.34(a) die am Eintritt- und Austritt der Wirbelschicht gemessenen Gastemperaturen. Die Gasaustrittstemperaturen senken sich nach dem Beginn der Bindereindüsung ab. Der Agglomerationsversuch kommt jedoch zum Erliegen bevor eine stationäre Temperatur am Austritt erreicht werden kann.

Die Gasbeladungen am Ein- und Austritt der Wirbelschicht sind in Abbildung 3.34(b) dargestellt. Die gemessenen Verläufe sind durch unterschiedliche Anstiege gekennzeichnet. Bei erhöhter Temperatur wird ein größerer Anstieg der Kurve beobachtet. Im stationären Zustand, welcher in den vorliegenden Experimenten nicht erreicht wird, ist zu erwarten, dass sich unterschiedliche Gasbeladungen am Austritt aufgrund der veränderten Sättigungsbeladung Y_{sat} einstellen. Hieraus ergibt sich eine Änderung der Triebkraft für die Verdampfung, welche mit steigender Temperatur größer wird.

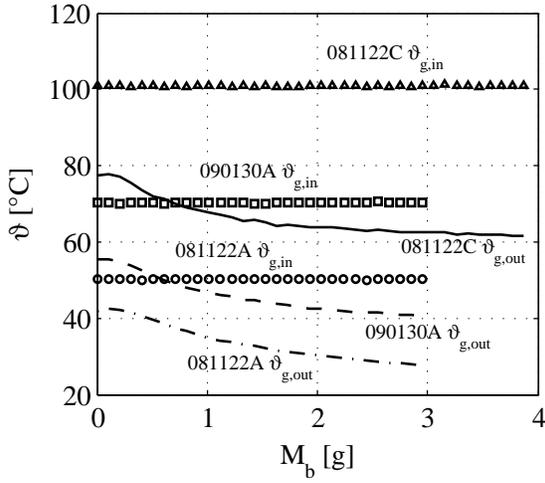
Die mittlere Partikelbeladung X ist in Abbildung 3.34(c) dargestellt. Eine Abhängigkeit der Partikelbeladung von der Gaseintrittstemperatur ist deutlich zu erkennen. Bei erhöhter Gastemperatur stellt sich eine geringere Partikelbeladung ein. Der stationäre Zustand wird lediglich bei $\vartheta_{g,in} = 100$ °C erreicht. Bei allen Versuchen ist ein degressiver Anstieg der Partikelbeladung zu erkennen. Der Startwert der Beladung bei $M_b = 0$ ist durch das Sorptionsgleichgewicht zwischen Primärpartikeln und dem Fluidisationsgas bestimmt. Eine Anhebung der Temperatur bewirkt eine Absenkung der Partikelbeladung.

Die aus der Temperaturvariation resultierenden Partikelgrößenverteilungen werden mit Hilfe der entnommenen Proben bestimmt. Die Darstellung der Partikelgrößen erfolgt anhand des dimensionslosen Sauterdurchmessers

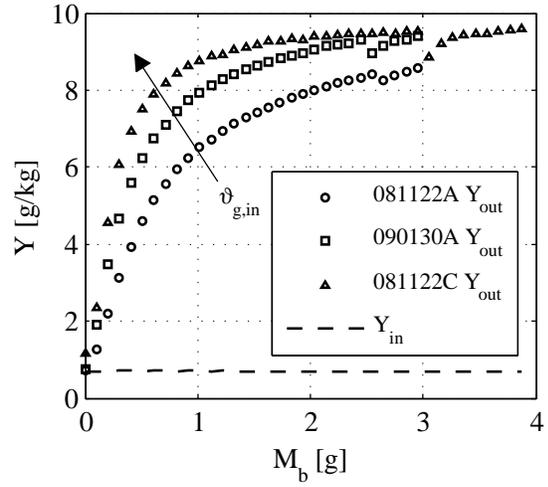
$$D_{32} = \frac{d_{32}(M_b)}{d_{32}(M_b = 0)} \quad . \quad (3.31)$$

Die Entwicklung von D_{32} ist in Abbildung 3.34(d) dargestellt. Bei geringeren Gaseintrittstemperaturen $\vartheta_{g,in}$ ist ein verstärktes Wachstum durch Agglomeration zu beobachten.

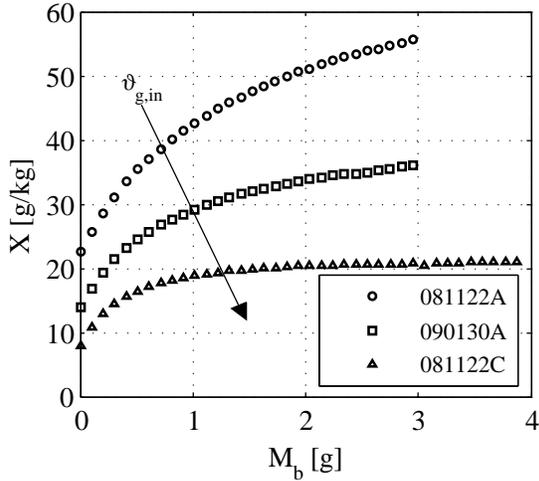
3 Experimentelle Untersuchungen



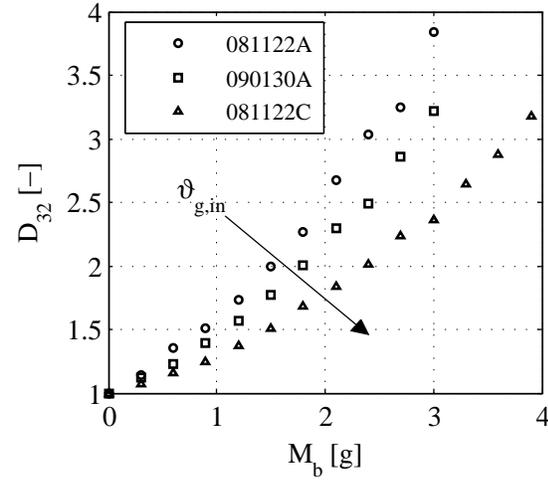
(a) Verlauf der Gastemperaturen



(b) Verlauf der Gasbelastungen



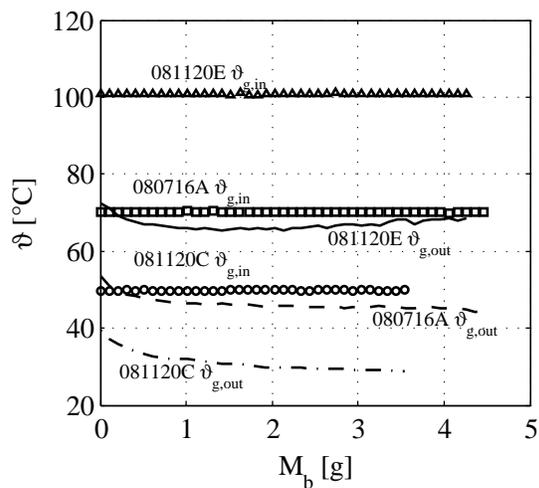
(c) Verlauf der Feststoffbeladung



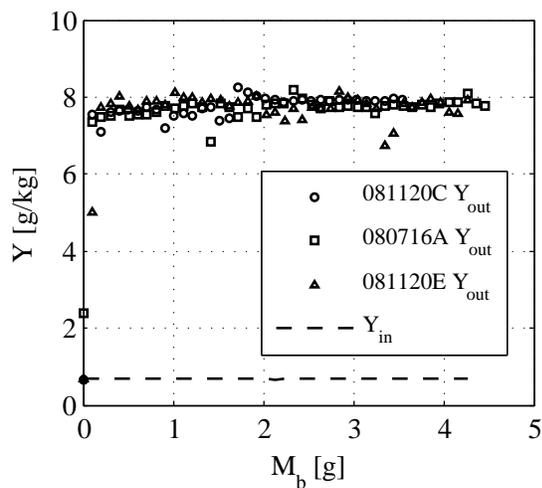
(d) Verlauf des Sauterdurchmessers

Abbildung 3.34: Messergebnisse aus der Variation der Gaseintrittstemperatur $\vartheta_{g,in}$ mit Primärpartikeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ der Versuche 081122A (50 °C), 090130A (70 °C) und 081122C (100 °C).

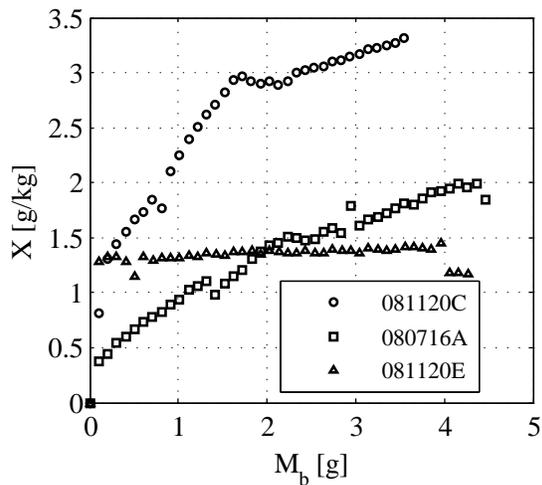
3 Experimentelle Untersuchungen



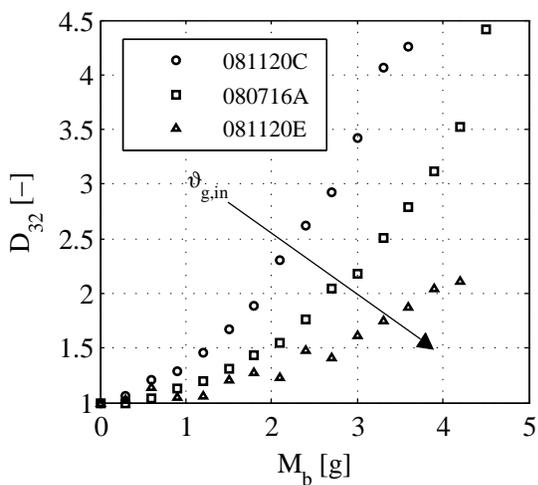
(a) Verlauf der Gastemperaturen



(b) Verlauf der Gasbelastungen



(c) Verlauf der Feststoffbeladung



(d) Verlauf des Sauterdurchmessers

Abbildung 3.35: Messwerte aus der Variation der Gaseintrittstemperatur $\vartheta_{g,in}$ mit Primärpartikeln aus Glas der Versuche 081120C (50 °C), 080716A (70 °C) und 081120E (100 °C).

3 Experimentelle Untersuchungen

Die Ergebnisse der Temperaturvariation mit Glaspartikeln werden anhand der Versuche 081120C ($\vartheta_{g,in} = 50\text{ °C}$), 080716A ($\vartheta_{g,in} = 70\text{ °C}$) und 081120E ($\vartheta_{g,in} = 100\text{ °C}$) veranschaulicht. In Abbildung 3.35 sind die wesentlichen Ergebnisse dargestellt. Die Gasaustrittstemperaturen $\vartheta_{g,out}$ in Abbildung 3.35(a) weisen für alle Versuche eine kurze instationäre Anlaufphase auf. Im weiteren Versuchsverlauf werden konstante Gasaustrittsbeladungen erreicht, die das Erreichen eines Gleichgewichts zwischen Eindüsung und Verdampfung andeuten. Die Gasaustrittsbeladungen nehmen ohne Verzögerung konstante und identische Werte im gesamten Versuchsverlauf an. Die Schlussfolgerung dieser Tatsache ist, dass die kompakten Glaspartikel keine Flüssigkeit speichern können. Dies ist eine direkte Folge der fehlenden Partikelporosität. Die Partikelbeladung X weist demzufolge vergleichsweise geringe Werte ($X < 5\text{ g/kg}$) auf. Infolgedessen kann kein temperaturspezifischer Trend erkannt werden.

Der Verlauf der Partikelgröße D_{32} ist hingegen durch eine deutliche Temperaturabhängigkeit gekennzeichnet. Analog zu den Versuchen mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird auch hier bei erhöhten Gaseintrittstemperaturen das Wachstum durch Agglomeration gehemmt.

Die Ursache für die unterschiedlichen Versuchsergebnisse ist in den thermischen Einzelprozessen zu suchen. Hierzu zählt im Wesentlichen die Trocknung der Binderflüssigkeit. Diese kann jedoch nicht unabhängig von den Materialeigenschaften der Flüssigkeit betrachtet werden. Hassan und Mumford (1996) untersuchen die Trocknungseigenschaften von feststoffhaltigen Flüssigkeiten. Hier werden unterschiedliche Stoffsysteme berücksichtigt, deren Trocknung mit unterschiedlichen Kinetiken und morphologischen Erscheinungen, wie Haut- oder Krustenbildung, verbunden ist. Insbesondere die Art des sich bildenden Feststoffs ist hierbei von Bedeutung. Die Klärung derartiger Prozesse auf der Mikroebene lassen sich nicht mit den hier vorgestellten Agglomerationsergebnissen erfassen. Ein Versuch diese Einflüsse darzustellen, wird in Kapitel 4 unternommen.

3.4.4.3 Einfluss des Gasmassenstroms

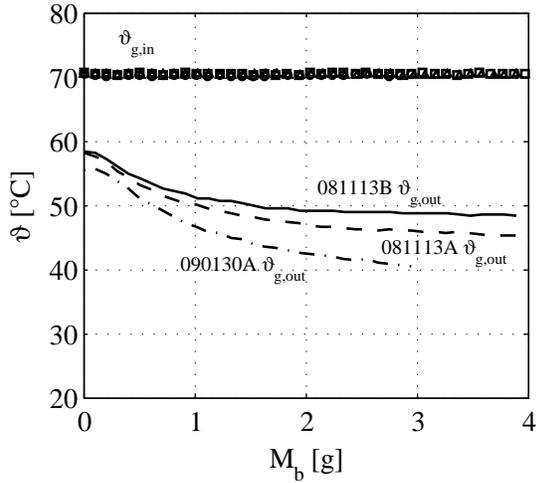
Neben der Gastemperatur ist der Gasmassenstrom der Fluidisierungsluft eine häufig genutzte Größe zur Steuerung von Wirbelschichtprozessen. In der vorliegenden Arbeit wird dieser in einem Bereich von $20 < \dot{M}_{g,in} < 30\text{ kg/h}$ variiert. Zur Demonstration der Ergebnisse aus der Variation des Gasmassenstroms werden die Versuche 090130A (20 kg/h), 081113A (25 kg/h) und 081113B (30 kg/h) für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ herangezogen. Für Glas werden die Versuchsergebnisse der Experimente 090130E (20 kg/h), 080805C (25 kg/h) und 080805D (30 kg/h) geschildert. In den Abbildungen 3.36 und 3.37 werden die Messergebnisse der Variationen veranschaulicht.

Der Fluidisierungsmassenstrom beeinflusst im Wesentlichen die Fluidisation der Wirbelschicht. Wird die Fluidisationsgeschwindigkeit erhöht, steigt die Porosität ε der Wirbelschicht und damit die Schichthöhe h_{bed} , siehe Gleichung D.6 in Anhang D. Darüber hinaus beeinflusst das veränderte Fluidisationsregime die Partikelkollisionen, siehe Anhang D.

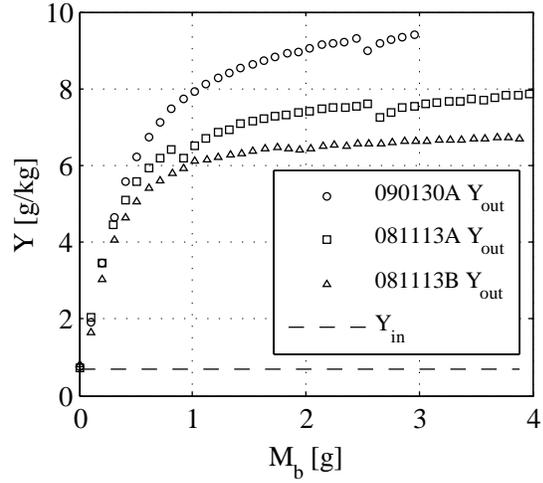
Bezüglich der thermodynamischen Systemgrößen, wie der Temperatur und oder der Gasbeladung, ergeben sich bilanzielle Effekte. Steigt der Gasmassenstrom, stellen sich höhere Gasaustrittstemperaturen $\vartheta_{g,out}$ ein, siehe Abbildung 3.36(a) und 3.37(a).

Die Gasbeladung am Austritt der Wirbelschicht Y_{out} verringert sich, wenn der Gasmassenstrom erhöht wird, siehe Abbildungen 3.36(b) und 3.37(b). Die Experimente mit Glaspartikeln weisen bezüglich Temperatur und Gasaustrittsbeladung tendentiell identische Ergebnisse wie die

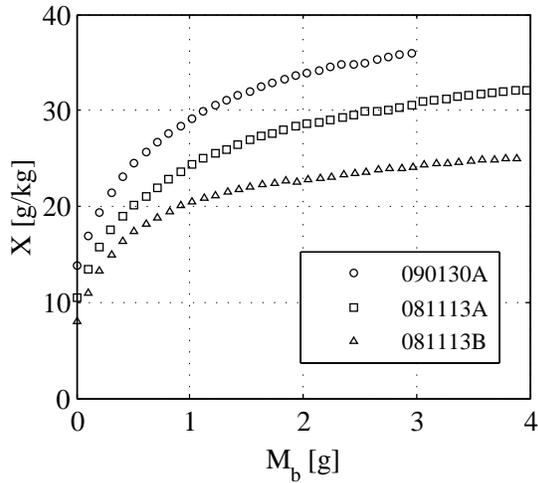
3 Experimentelle Untersuchungen



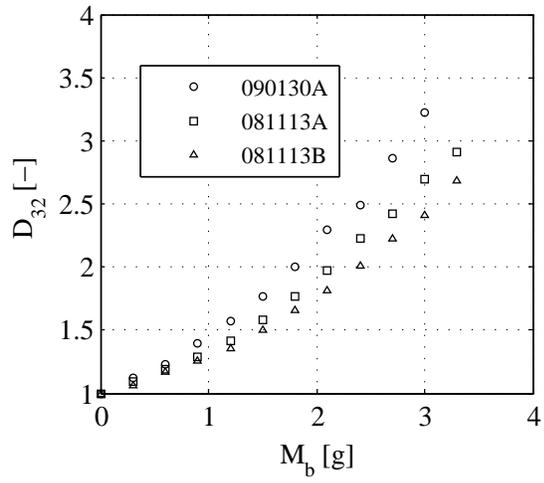
(a) Verlauf der Gastemperaturen



(b) Verlauf der Gasbelastungen



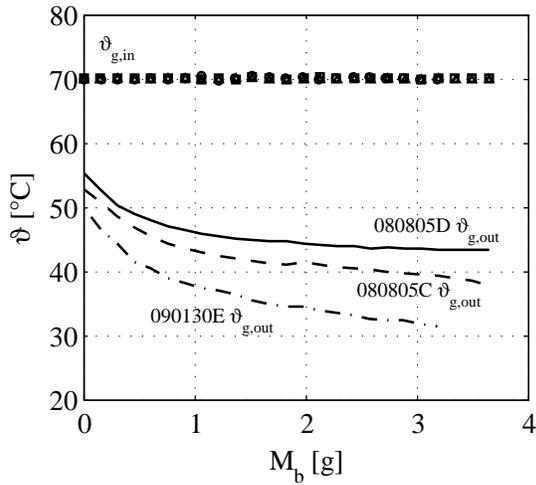
(c) Verlauf der Feststoffbeladung



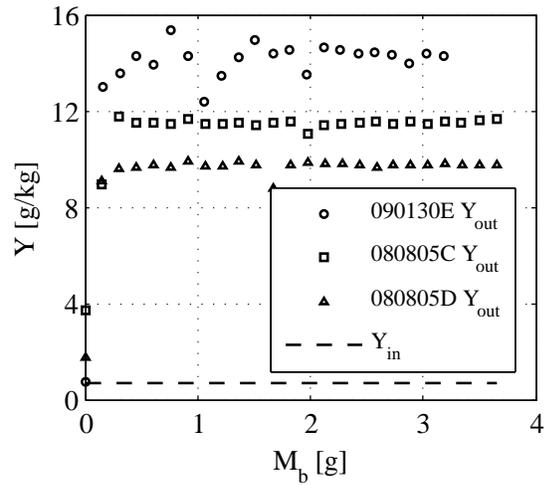
(d) Verlauf des Sauterdurchmessers

Abbildung 3.36: Variation des Massenstroms der Fluidisierungsluft $\dot{M}_{g,in}$ mit Primärpartikeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ der Versuche 090130A (20 kg/h), 081113A (25 kg/h) und 081113B (30 kg/h).

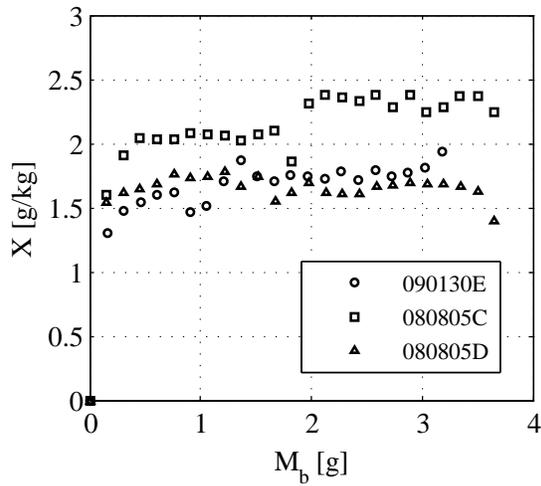
3 Experimentelle Untersuchungen



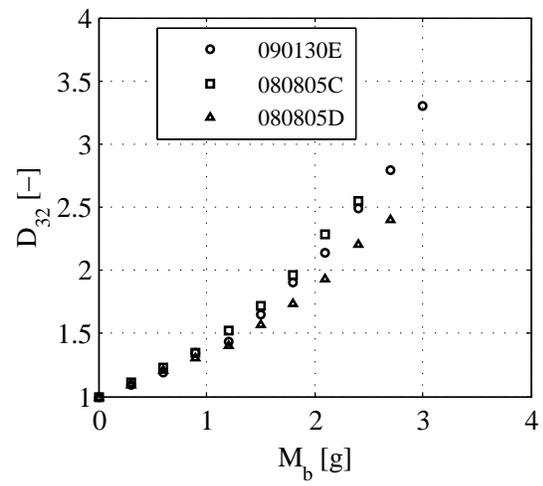
(a) Verlauf der Gastemperaturen



(b) Verlauf der Gasbelastungen



(c) Verlauf der Feststoffbeladung



(d) Verlauf des Sauterdurchmessers

Abbildung 3.37: Variation des Massenstroms der Fluidisierungsluft $\dot{M}_{g,in}$ mit Primärpartikeln aus Glas der Versuche 090130E (20 kg/h), 080805C (25 kg/h) und 080805D (30 kg/h).

3 Experimentelle Untersuchungen

Versuche mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln auf.

Die Partikelbeladung X nimmt bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln für höhere Gasmassenströme geringere Werte an, siehe Abbildung 3.36(c). Im Fall von Glaspartikeln ist die Beladung im gesamten Versuchsverlauf kleiner als 3 g/kg , weshalb hier keine Auswertung vorgenommen werden kann.

Die Partikelgröße D_{32} lässt für die Experimente mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lediglich eine schwache Tendenz erkennen. Bei erhöhtem Gasmassenstrom verringert sich das Wachstum, siehe 3.36(d). Im Fall von Glaspartikeln lässt sich bei der vorliegenden Parametervariation kein eindeutiger Trend beobachten, siehe Abbildung 3.37(d). Es ergeben sich nahezu identische Verläufe für die Partikelgröße D_{32} .

3.4.4.4 Einfluss der Binderkonzentration

Mit der Variation der Konzentration wird Einfluss auf die Viskosität und die Eintragungsgeschwindigkeit des Binders genommen. Letzterer Effekt führt dazu, dass die bisher verwendete Koordinate der eingebrachten Binder Masse M_b bei konstanter Eindüsungsrates zu einer Verzerrung der Zeitkoordinaten führt.

Die Beschreibung der Versuchsergebnisse erfolgt an den Versuchen 081205A (2 $Ma\%$), 081114C (4 $Ma\%$) und 081112C (6 $Ma\%$) für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und 080718A (2 $Ma\%$), 080718B (4 $Ma\%$) und 080714B (6 $Ma\%$) für Glas.

Die Versuchsergebnisse der Agglomerationsversuche sind für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel in Abbildung 3.38 dargestellt. Die Austrittstemperaturen über der Koordinate M_b nehmen nach Beginn des Versuches unterschiedliche Verläufe an, welche jedoch ein gleiches stationäres Niveau erreichen. Der Grund hierfür ist im Wesentlichen in der Verzerrung der Zeitachse zu suchen. Bei geringer Konzentration wird das stationäre Niveau als erstes erreicht.

Die Gasbeladungen am Austritt der Wirbelschicht zeigen ein analoges Verhalten, siehe Abbildung 3.38(b). Der stationäre Wert von $Y_{out} \approx 10\text{ g/kg}$ wird bei der geringsten Konzentration von 2 $Ma\%$ bei einem geringen Wert für die Binder Masse M_b erreicht.

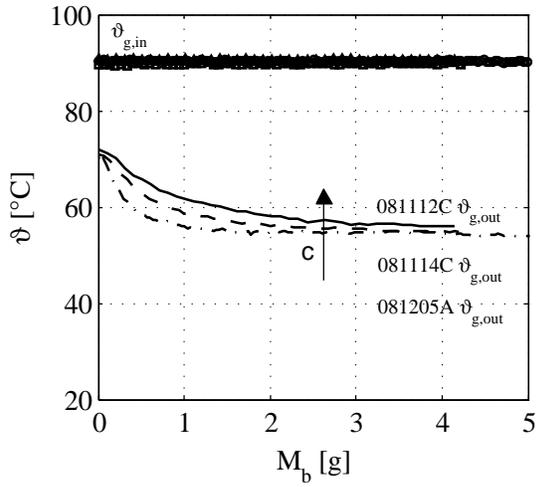
Die Partikelbeladung nimmt für jede Konzentration einen separaten Verlauf an, wobei sich die stationären Endwerte voneinander unterscheiden. Die höchste Beladung wird bei der geringsten Konzentration erhalten, siehe Abbildung 3.38(c). Der Verlauf der Partikelgröße D_{32} lässt ein verstärktes Wachstum bei erhöhter Binderkonzentration erkennen, siehe Abbildung 3.38(d).

Die Ergebnisse mit Glaspartikeln sind in Abbildung 3.39 veranschaulicht. Die Temperaturverläufe weisen hier nur geringfügige Differenzen auf, siehe Abbildung 3.39(a). Der für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erhaltene Trend, welcher eine verkürzte Anlaufphase der Größe $\vartheta_{g,out}(M_b)$ bei geringen Konzentrationen beschreibt, wird auch hier sichtbar.

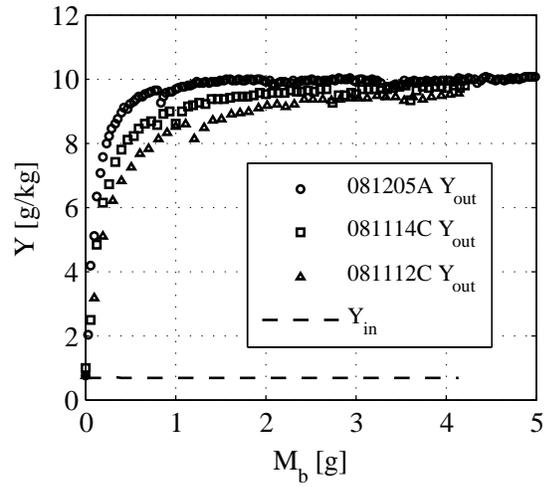
Die Gasaustrittsbeladung nimmt bei allen Konzentrationen einen ähnlichen Verlauf an, welcher nahezu ohne Anlaufphase einen konstanten Wert annimmt, siehe Abbildung 3.39(b). Die Partikelbeladung, dargestellt in Abbildung 3.39(c), ist aufgrund der sehr geringen Beladungswerte nicht eindeutig auswertbar.

Der Verlauf der Partikelgröße $D_{32}(M_b)$ weist im Gegensatz zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine umgekehrte Tendenz auf. Hier wird bezogen auf die eingetragene Bindermenge ein verstärktes Wachstum bei geringer Binderkonzentration verzeichnet, siehe Abbildung 3.39(d). Die Wahl des Primärpartikelmaterials hat somit einen starken Einfluss auf das Wachstumsverhalten in Verbindung

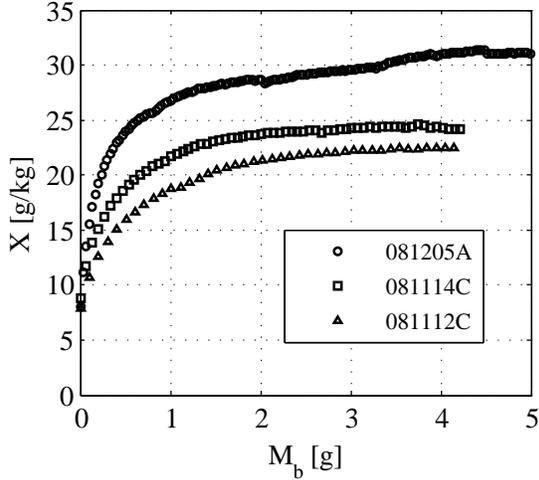
3 Experimentelle Untersuchungen



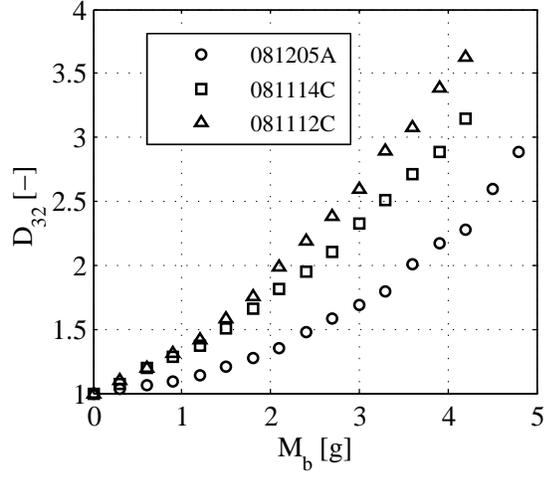
(a) Verlauf der Gastemperaturen



(b) Verlauf der Gasbelastungen



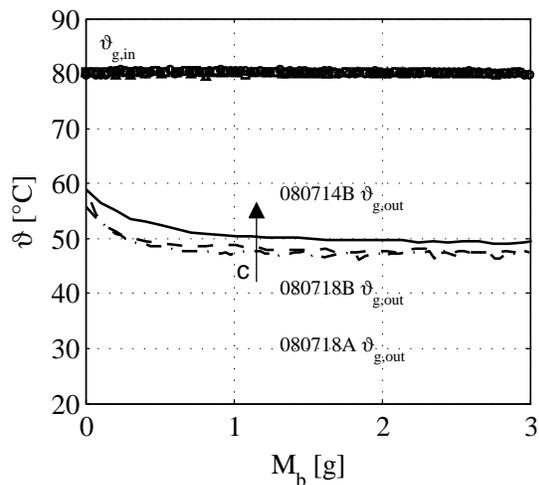
(c) Verlauf der Feststoffbeladung



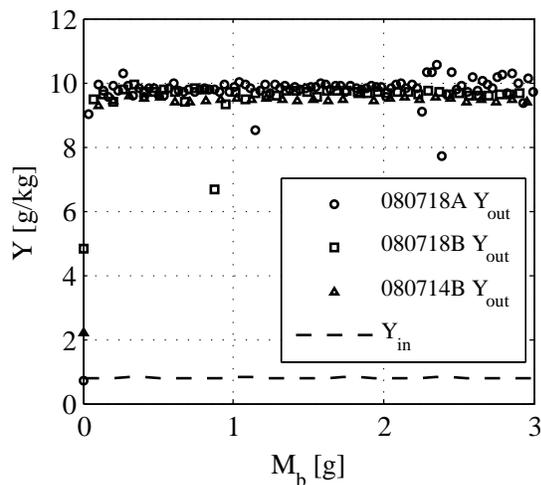
(d) Verlauf des Sauterdurchmessers

Abbildung 3.38: Variation der Binderkonzentration c für Primärpartikel aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ der Versuche 081205A (2 Ma-%), 081114C (4 Ma-%) und 081112C (6 Ma-%).

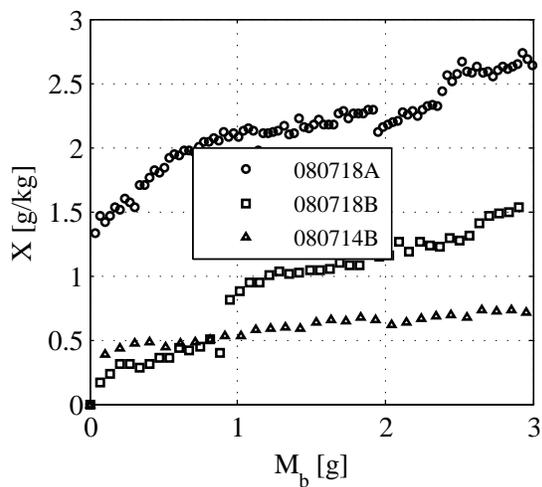
3 Experimentelle Untersuchungen



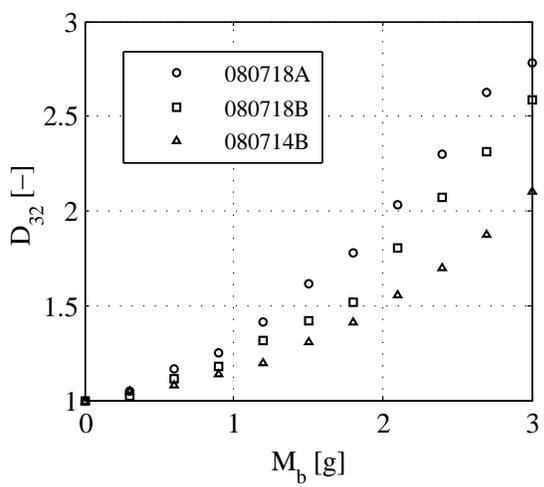
(a) Verlauf der Gastemperaturen



(b) Verlauf der Gasbelastungen



(c) Verlauf der Feststoffbeladung



(d) Verlauf des Sauterdurchmessers

Abbildung 3.39: Variation der Binderkonzentration c für Primärpartikel aus Glas der Versuche 080718A (2 Ma -%), 080718B (4 Ma -%) und 080714B (6 Ma -%).

3 Experimentelle Untersuchungen

mit der Variation der Binderkonzentration.

Um die Ergebnisse der Variation der Binderkonzentration zu erklären, ist es notwendig die relevanten kinetischen Prozesse zu identifizieren. Diese liegen im Wesentlichen auf der Mikroebene, das heißt sie sind durch die Interaktion zwischen Partikel und Binderflüssigkeit gekennzeichnet. Hierzu werden folgende Haupteinflüsse gezählt:

1. Penetration von Binder in den Feststoff der Primärpartikel,
2. Trocknung der Flüssigkeitstropfen vor und nach der Benetzung der Partikel,
3. Beeinflussung des Tropfensprays durch Änderung der Flüssigkeitsviskosität.

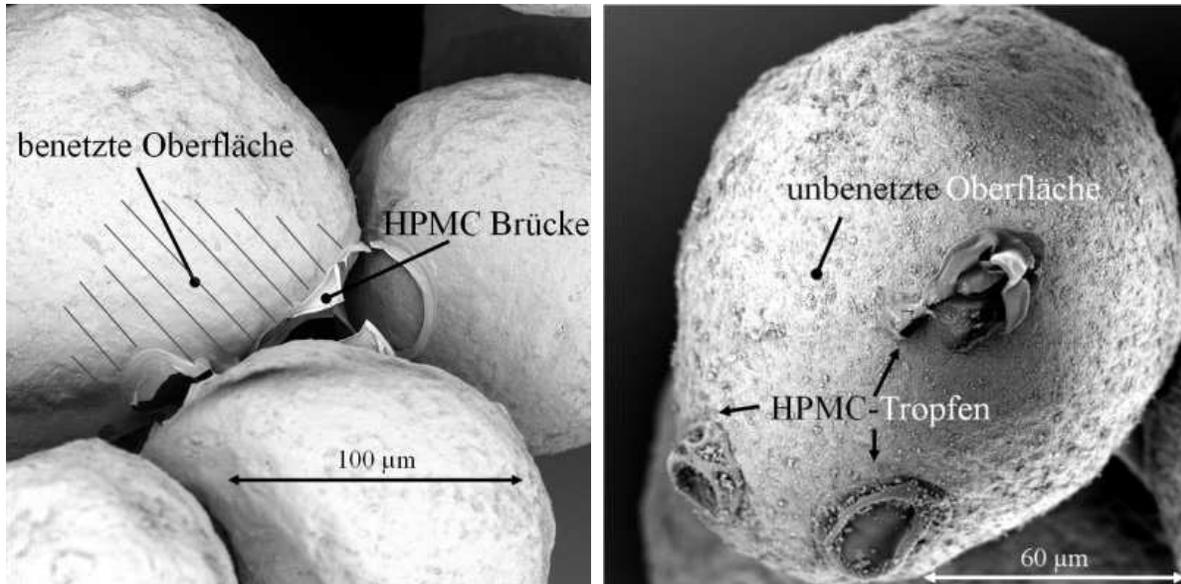
Zur zeitlichen Abschätzung der Penetration von Bindertropfen in ein kapillarporöses Gut wurde von Washburn (1921) eine Berechnungsmöglichkeit geliefert, was in der vorliegenden Arbeit später diskutiert wird. Die Inaktivierung des Binders durch Penetration ist auf porösen Partikeloberflächen bei geringen Viskositäten am stärksten. Da Glaspartikel keine Porosität aufweisen, ist dieser Effekt hier nicht zu erwarten.

Die Penetration von Bindertropfen lässt sich mit Hilfe von mikroskopischen Aufnahmen der Agglomerate aus porösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln nachweisen, siehe hierzu Abbildung 3.40. In den Abbildungen 3.40(a) und 3.40(c) sind Agglomerate aus Versuchen mit einer Binderkonzentration von 2 *Ma*-% dargestellt. Es sind flache und vergleichsweise weit gespreitete Filme erkennbar. Die Abbildungen 3.40(b) und 3.40(d) zeigen Details von Agglomeraten, welche mit Binderkonzentrationen von $c = 6$ *Ma*-% hergestellt wurden. Erkennbar sind ausgeprägte Feststoffbrücken und getrocknete Bindertropfen. Darüber hinaus sind in Abbildung 3.40(b) auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche abgeschiedene Tropfen vorhanden. Diese sind vollständig getrocknet und keine Bindung mit anderen Partikeln eingegangen. Die äußere Form der Tropfen weist die von Werner et al. (2008) beschriebene Faltung der äußeren Schale durch Volumenabnahme auf.

Ein weiterer Schlüsseffekt ist die Trocknung von Flüssigkeitstropfen (Punkt 2), wobei die Konzentration im Inneren eines Flüssigkeitstropfens ansteigt. Der Wasseranteil der Lösung verdunstet und der enthaltene Feststoff bleibt zurück, vgl. Werner et al. (2008). Die Ausbildung einer ausgehärteten Schale auf der Tropfenoberfläche würde die Trocknungsdauer eines Tropfens erhöhen. Gleichzeitig wird die Fähigkeit ein Partikel zu benetzen vermindert oder geht gar vollständig verloren. Dieser Effekt würde den Wachstumsprozess hemmen und zur Bildung von Staubpartikeln beitragen.

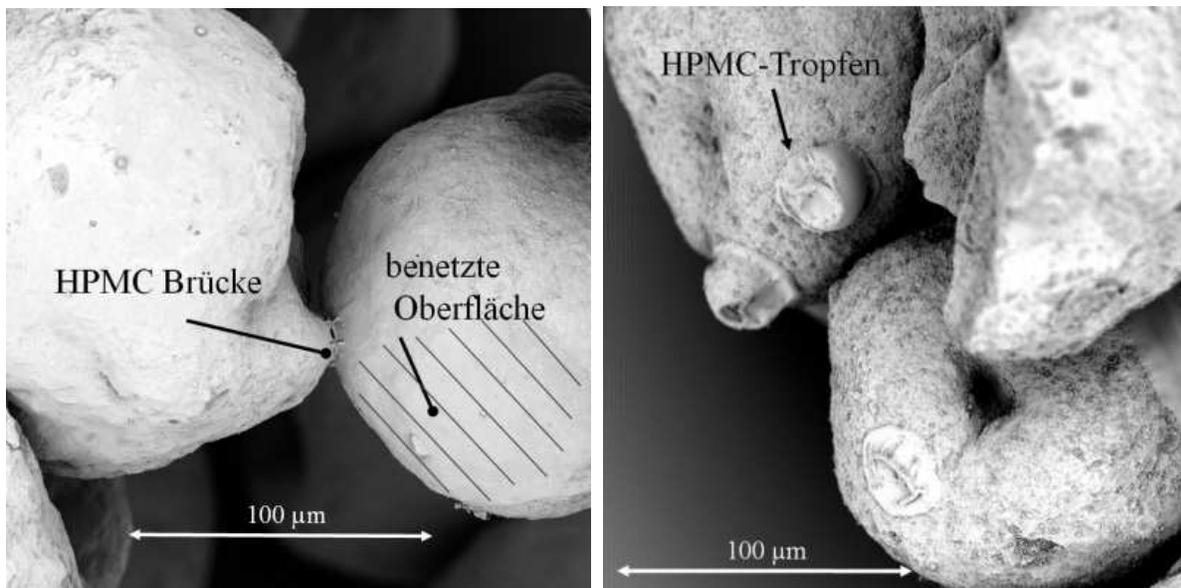
Das Tropfenspektrum der Eindüsung und der Tropfenanzahlstrom werden durch die Änderung der Flüssigkeitsviskosität beeinflusst. Dies haben die Messergebnisse in Abschnitt 3.4.2 bestätigt. Da die Oberflächenspannung für alle Konzentrationen $c > 0$ den Wert $\sigma \approx 43.8$ *mN/m* annimmt, bleibt als einzige Beeinflussung des Sprays lediglich die Viskosität. Wird die Binderkonzentration von 2 *Ma*-% auf 6 *Ma*-% erhöht, steigt die Tropfengröße von $D_{30} = 35.58$ μm auf $D_{30} = 38.58$ μm an. Der Tropfenanzahlstrom ist demzufolge im Zentrum des Sprühstrahls um ≈ 43 % geringer, vgl. Abbildung 3.24. Mit einer Erhöhung der Tropfenanzahl steigt die Bedeckung der Partikel, was die Präsenz von Flüssigkeitsfilmen auf der Partikeloberfläche verstärkt.

3 Experimentelle Untersuchungen



(a) $c = 2 \text{ Ma-}\%$ $M_b = 2.7 \text{ g}$ Vergrößerung: 1000-fach

(b) $c = 6 \text{ Ma-}\%$ $M_b = 2.7 \text{ g}$ Vergrößerung: 1500-fach



(c) $c = 2 \text{ Ma-}\%$ $M_b = 4.2 \text{ g}$ Vergrößerung: 1000-fach

(d) $c = 6 \text{ Ma-}\%$ $M_b = 4.2 \text{ g}$ Vergrößerung: 1000-fach

Abbildung 3.40: REM-Aufnahmen aus den Versuchen 081205A (2 Ma-%) und 081112C (6 Ma-%) mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln.

3.4.4.5 Einfluss der Eindüsungsrate

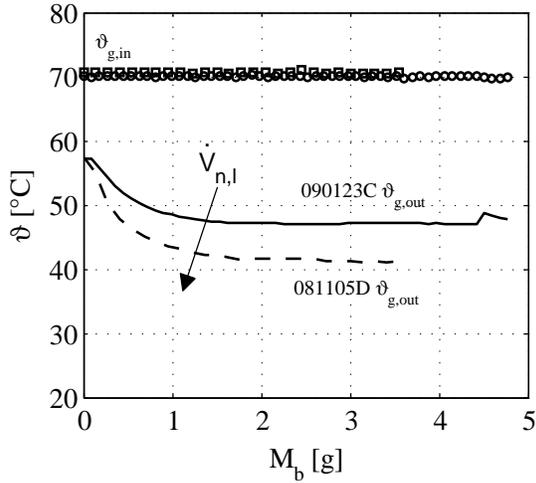
Der Eindüsungsvolumenstrom der Binderflüssigkeit $\dot{V}_{n,l}$ wird in dieser Arbeit in zwei Variationen (200 ml/h und 300 ml/h) verwendet. Wie in Tabelle 3.10 und der Abbildung 3.25 dargestellt wird, hat die Änderung des Flüssigkeitsdurchsatzes Einfluss auf die Größe der Sprühtropfen und den Tropfenanzahlstrom. Bei Erhöhung des Durchsatzes von 200 auf 300 ml/h wird die Tropfengröße leicht erhöht. Der Tropfenanzahlstrom steigt hingegen um 28% an, was sich aufgrund der geringen Tropfenvergrößerung auf eine Sprühstrahländerung zurückführen lässt.

Die Ergebnisse der Variation für γ - Al_2O_3 -Partikel (Versuche 090123C und 081105D, siehe Abbildung 3.41) und Glaspartikel (Versuche 080804A und 080630A, siehe Abbildung 3.42) zeigen im Allgemeinen gleiche Tendenzen. Analog zur Binderkonzentration sind die Zeitskalen bei variierenden Eindüsungsraten verzerrt.

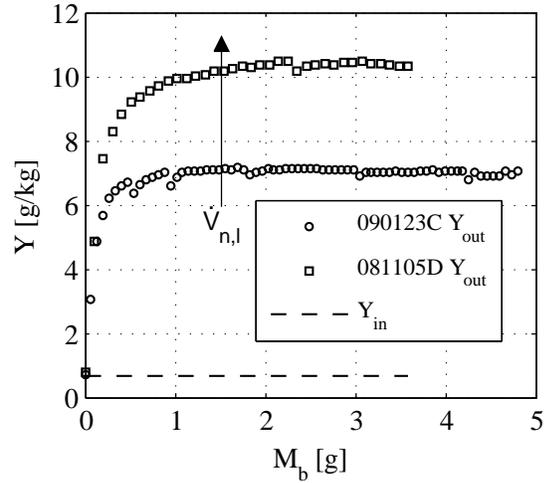
Mit steigendem Flüssigkeitsmassenstrom stellt sich eine geringere Betttemperatur ein, siehe Abbildungen 3.41(a) und 3.42(a). Die Steigerung der Eindüsungsrate bewirkt eine Erhöhung der Stoffaustauschoberfläche. Demzufolge wird die Fluidisierungsluft stärker gesättigt, was von den Verläufen der Gasaustrittsbeladungen in den Abbildungen 3.41(b) und 3.42(b) widergespiegelt wird. Für γ - Al_2O_3 -Partikel sind auch bei der Partikelbeladung X klare Unterschiede zwischen den Eindüsungsraten zu erkennen, siehe Abbildung 3.41(c). Wird die Eindüsungsrate erhöht, bewirkt dies eine Steigerung der Partikelbeladung X . Ab einer Binder Masse von $M_b = 1$ g werden hierbei stationäre Partikelbeladungen erreicht. Die bei den Glaspartikeln generell vorherrschenden geringen Partikelfeuchten lassen keine eindeutige Auswertung des Beladungsverlaufes zu. Hinsichtlich der Partikelgröße D_{32} lässt für beide Partikelmaterialien beobachten, dass mit einer Steigerung der Eindüsungsrate ein verstärktes Wachstum bewirkt wird, siehe Abbildungen 3.41(d) und 3.42(d).

Die Ergebnisse in den Abbildungen 3.41(d) und 3.42(d) zeigen, dass auch zwischen den Primärpartikelmaterialien klare Unterschiede erkennbar sind. Bei Glas ist das Wachstum signifikant verändert. Hingegen sind die Differenzen bei γ - Al_2O_3 nur geringfügig ausgeprägt. Der Grund hierfür ist in der Penetration der Binderflüssigkeit in die porösen Primärpartikel zu suchen. Durch diesen Effekt ist die vorhandene Flüssigkeitsmenge nicht für die Agglomeration der Partikel nutzbar.

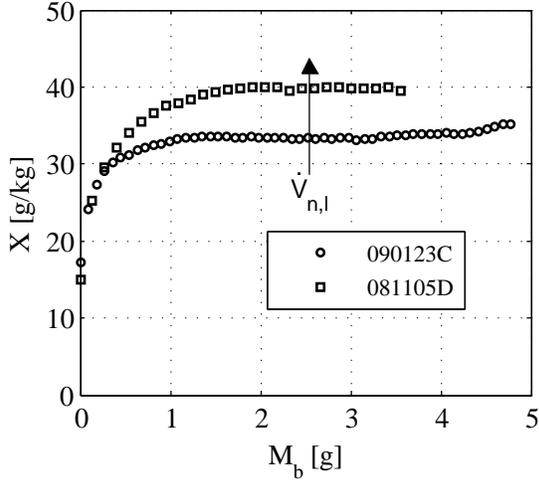
3 Experimentelle Untersuchungen



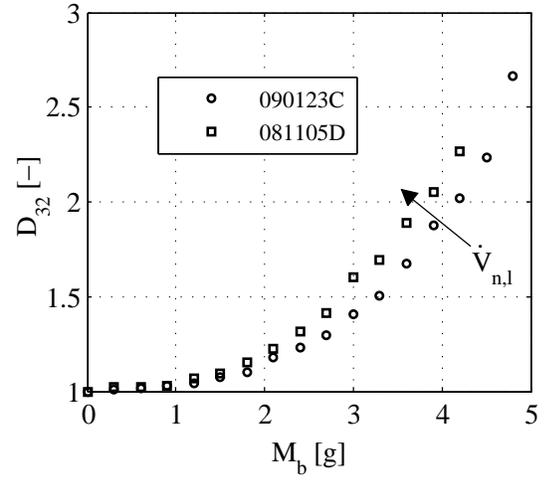
(a) Verlauf der Gastemperaturen



(b) Verlauf der Gasbelastungen



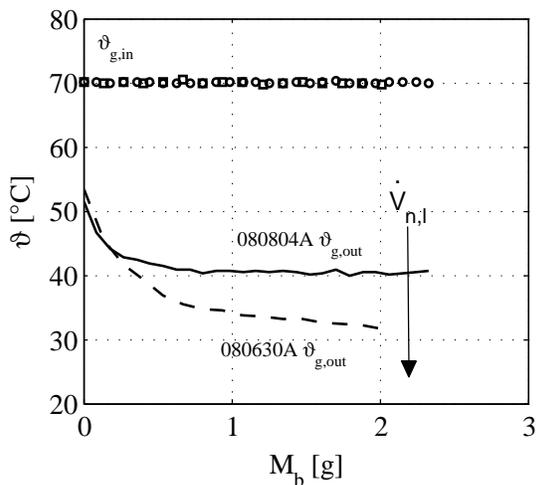
(c) Verlauf der Feststoffbeladung



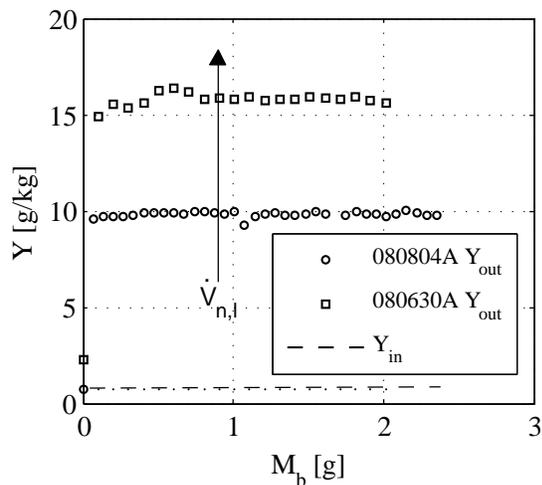
(d) Verlauf des Sauterdurchmessers

Abbildung 3.41: Variation der Eindüsungsrates der Binderlösung für Primärpartikel aus γ - Al_2O_3 der Versuche 090123C (200 ml/h) und 081105D (300 ml/h).

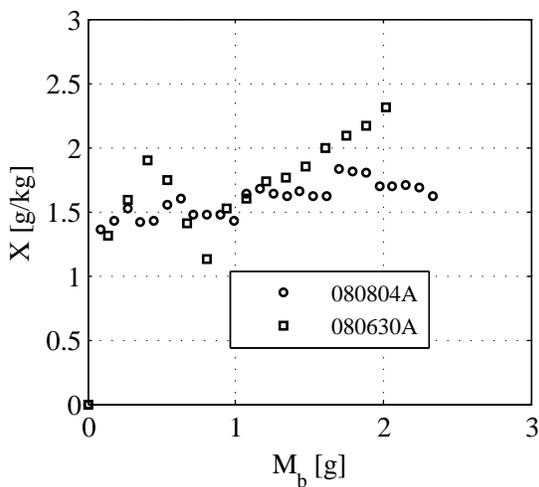
3 Experimentelle Untersuchungen



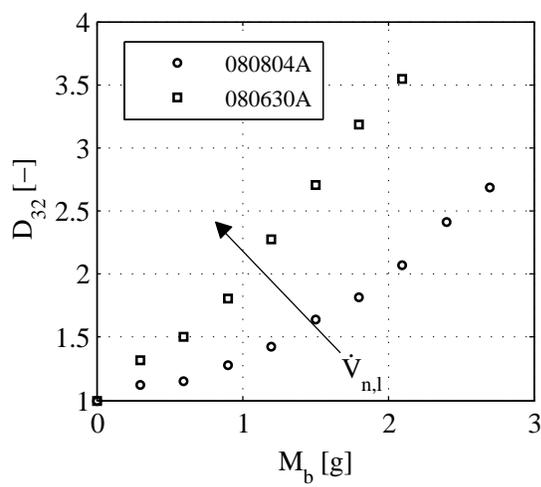
(a) Verlauf der Gastemperaturen



(b) Verlauf der Gasbelastungen



(c) Verlauf der Feststoffbeladung



(d) Verlauf des Sauterdurchmessers

Abbildung 3.42: Variation der Eindüsungsrates der Binderlösung für Primärpartikel aus Glas der Versuche 080804A (200 ml/h), 080630A (300 ml/h).

3.4.4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Parametervariationen

In der Tabelle 3.13 werden die wesentlichen Versuchsergebnisse aus den Parametervariationen zusammengefasst. Als wesentliches Ergebnis wird das Wachstumsverhalten der Schüttung in den Vordergrund gestellt.

Tabelle 3.13: Auflistung der Versuchsergebnisse der Parametervariationen.

Parametervariation	Experimentelles Ergebnis	Begründung
Fluidisierungsgas- temperatur	<ul style="list-style-type: none"> • vermindertes Wachstum bei hohen Temperaturen • zutreffend für beide Partikelsysteme 	<ul style="list-style-type: none"> • Beeinflussung der Trocknung des Binders
Gasmassenstrom	<ul style="list-style-type: none"> • $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Abschwächung des Wachstums mit ansteigendem Gasmassenstrom • Glas: keine Tendenz erkennbar 	<ul style="list-style-type: none"> • Verstärkung Konvektion, Trocknung von Binder beschleunigt • Änderung der Pneumatik der Wirbelschicht, Änderung von Kollisionsparametern
Binderkonzentration	<ul style="list-style-type: none"> • $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Verstärkung des Wachstums bei Erhöhung der Binderkonzentration bezogen auf M_b • Glas: Verminderung des Wachstums bei Erhöhung der Binderkonzentration bezogen auf M_b 	<ul style="list-style-type: none"> • Änderung der Tropfen-größe • Änderung der Viskosität, Penetration und Partikelbenetzung • Verzerrung der Zeitachse
Eindüsungsrate	<ul style="list-style-type: none"> • Verstärkung des Wachstums bei Erhöhung der Eindüsungsrate • zutreffend für beide Partikelsysteme 	<ul style="list-style-type: none"> • Veränderung des Tropfenspektrums • Veränderung der Partikelbenetzung

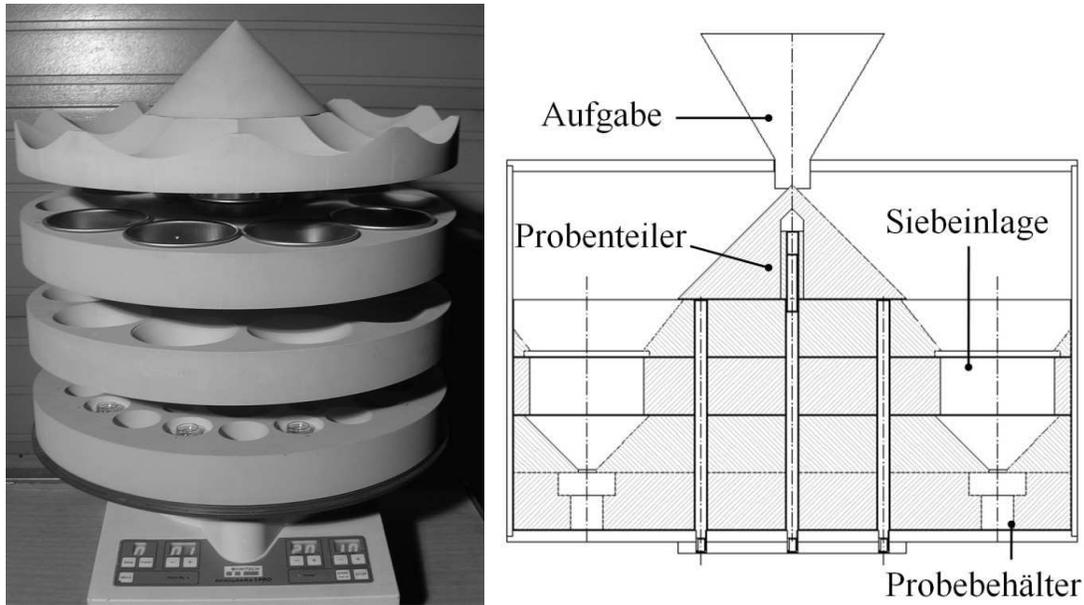


Abbildung 3.43: Klassierapparat für die Ermittlung von Partikelfeuchteverteilungen fragiler Wirbelschichtagglomerate bei einem Siebdurchgang.

3.4.5 Experimentelle Untersuchung der Partikelfeuchteverteilung

Die Bestimmung einer verteilten Partikelbeladung von Wirbelschichtagglomeraten stellt besondere Anforderungen an die zu verwendende Versuchs- und Messtechnik. Hierzu zählen vor allem die Vermeidung von mechanischen Belastungen der Agglomerate bei der Fraktionierung, sowie die korrekte Bestimmung der Partikelbeladung einer Fraktion.

Ziel der Untersuchungen ist, zu prüfen ob eine signifikant ausgeprägte Feuchteverteilung als Funktion der Partikelgröße existiert und messbar ist. Da unporöse Primärpartikel nur sehr geringe Partikelbeladungen erreichen, wird in der vorgestellten Untersuchung $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem Sauterdurchmesser von $d_{32} = 0.31 \text{ mm}$ verwendet. Um die Untersuchungen realisieren zu können, wurden im Gegensatz zu den Parametervariationen größere Primärpartikel verwendet. Diese bestehen aus identischem Material.

Um die Zerstörung der erzeugten Agglomerate weitgehend auszuschließen, wurde ein geeigneter Klassierapparat (siehe Abbildung 3.43) konstruiert. Dieser bietet die Möglichkeit, die Fraktionierung in einem Siebdurchgang vorzunehmen. Die gesamte Bettmasse wird hierbei auf einen Probenteiler geführt. Danach werden diese auf Parallelsieben unterschiedlicher Maschenweiten fraktioniert und die Unterkornfraktion in Probebehältern gesammelt. Die Fraktionierung erfolgt in 10 Größenklassen. Außerdem wird der Apparat zur Umgebung geschlossen. Feuchtigkeitsverluste beim Handling der Proben sollen dadurch gemindert werden.

Die kumulative Partikelbeladung X_{cum}

$$X_{cum} = \frac{\int_0^d M_w(d) dd}{\int_0^d M_p(d) dd} \quad (3.32)$$

3 Experimentelle Untersuchungen

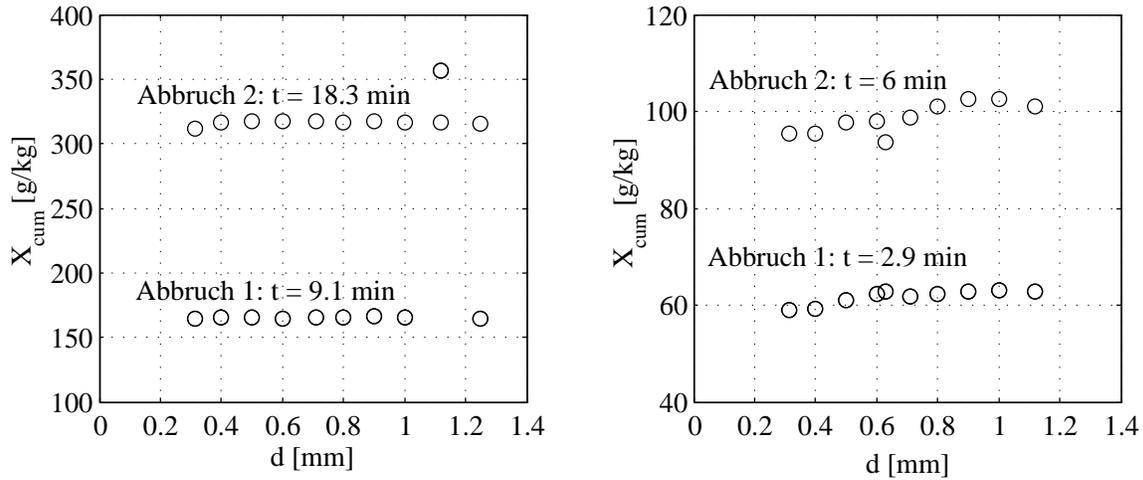


Abbildung 3.44: Darstellung der kumulativen Partikelbeladung X_{cum} aus der Fraktionierung für die Agglomerationsversuche 071219A (links) mit $c = 2 \text{ Ma}\%$ und 080114A (rechts) mit $c = 6 \text{ Ma}\%$ bei den Parametern: $\vartheta_{g,in} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{M}_{g,in} = 50 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_{n,in} = 1000 \text{ ml/h}$.

der einzelnen Unterkornfraktionen wird generell gravimetrisch ermittelt. Im experimentellen Ablauf, wird direkt nach dem Abbruch des Experiments die gesamte Schichtmasse der Klassierung zugeführt. Das Experiment wird hierfür zu definierten Zeitpunkten abgebrochen und die Fraktionierung sowie die Feuchtigkeitsanalyse durchgeführt. Auf diese Weise ist eine zeitliche Beobachtung der kumulativen Feuchteverteilung der gesamten Schichtmasse möglich. Das Ergebnis der Untersuchungen wird in der Abbildung 3.44 für zwei Versuche mit unterschiedlichen Binderkonzentrationen dargestellt. Hier wird die Partikelbeladung der Unterkornfraktionen über der Partikelgröße dargestellt. Die Experimente sind in zwei Durchgänge unterteilt, welche bei identischen Bedingungen wiederholt werden. Die experimentell ermittelten Partikelbeladungen weisen über das gesamte Partikelspektrum ein gleichmäßiges Beladungsniveau auf, vgl. Abbildung 3.44.

Die in den vorliegenden Versuchen 071219A und 080114A erhaltenen Daten der kumulativen Feuchteverteilung $X_{cum}(d_p, t)$, sollen später dazu dienen, das Prozessmodell zu validieren.

3.4.6 Einfluss von Agglomeratbruch

Der Bruch von Partikeln kann in Agglomerations- oder Granulationsprozessen eine signifikante Wirkung auf das Prozessergebnis haben. Dies soll für die betrachteten Versuchsbedingungen untersucht werden. Mit gesonderten Experimenten wird hier eine qualitative Einschätzung des Agglomeratbruchs für beide Partikelmaterialien vorgenommen.

Wird der Gasdurchsatz erhöht, tritt aufgrund der stärkeren mechanischen Beanspruchung Bruch auf. Aus diesem Grund werden die Experimente bei dem maximalen Gasdurchsatz von 30 kg/h durchgeführt. Im Versuchsverlauf wird die Eindüsung von Binderlösung unterbrochen und gleichzeitig auf die Eindüsung reinen Wassers bei identischem Flüssigkeitsstrom umgestellt. Die Probenahme wird hierbei kontinuierlich fortgesetzt. Nach einer Zeitspanne von 600s

3 Experimentelle Untersuchungen

wird erneut auf die Zufuhr von Binderlösung gewechselt. Hierdurch wird die mittlere Feststoffbeladung im gesamten Verlauf konstant gehalten, so dass alle weiteren Prozessgrößen sich nicht signifikant ändern. Lediglich die Zufuhr von Binderfeststoff wird unterbrochen.

Als Ergebnisse der Experimente werden die Sauterdurchmesser D_{32} und die Fraktionsanteile für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Glas in den Abbildungen 3.45(a) und 3.45(b) dargestellt. Diese sind über der Binder Masse M_b und der Prozessdauer t aufgetragen. Der Verlauf der Partikelgröße D_{32} im Bereich der Wassereindüsung wird über der Koordinate M_b nicht sichtbar, da keine Binder Masse zugeführt wird. Hier wird deutlich, dass die Anstiege der Kurven vor und nach der Wassereindüsung unterschiedlich sind. Außerdem ist zu erkennen, dass das Wachstum nach der erneuten Eindüsung von Binder verstärkt ist. Es liegt die Vermutung nahe, dass bei der Eindüsung von Wasser die Agglomerate kompaktiert werden. Dies führt bei gleichbleibender Partikelbeladung zu einer höheren Flüssigkeitssättigung, die bei der erneuten Bindereindüsung zu einer Verstärkung des Wachstums führen könnte.

Bei beiden Primärpartikelmaterialien ist eine geringe Absenkung der Partikelgröße im Bereich der Wassereindüsung zu erkennen, siehe Abbildung 3.45(b). Der qualitative Vergleich beider Experimente zeigt, dass bei Glas eine geringere Abnahme der Partikelgröße vorliegt. Im Experiment mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ senkt sich die Partikelgröße von $D_{32} = 1.85$ auf $D_{32} = 1.52$ ab. Für Glas ist im gesamten Zeitraum der Wassereindüsung eine konstante Partikelgröße zu beobachten. Demzufolge ist lediglich bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Partikelbruch erkennbar.

Die Betrachtung der Fraktionsanteile zeigt, welche Größenbereiche durch Bruch betroffen sind, siehe Abbildungen 3.45(c) und 3.45(d). Bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln ist ersichtlich, dass die kleinste Fraktion $< 100 \mu\text{m}$ im gesamten Verlauf nahezu konstant bleibt, während sich die Anzahl der größten Fraktion ($> 200 \mu\text{m}$) verringert. Das hierbei entstehende Feinkorn findet sich in der mittleren Fraktion ($100 < d_p < 200 \mu\text{m}$) wieder. Der Bruch der Partikel tritt dementsprechend überwiegend bei Partikeln $d_p > 200 \mu\text{m}$ auf. Die Partikelgrößenverteilungen der Glasagglomerate (Abbildung 3.45(d)) zeigen hingegen verhältnismäßig starke Schwankungen bei den Fraktionsanteilen, die durch Fehlmessungen in den Größenmessungen begründet sind. Die kleinste Fraktion $d_p < 100 \mu\text{m}$ fällt im gesamten Versuchsverlauf ab. Lediglich im Intervall der Wassereindüsung ist diese Größe im Mittel konstant. Bei Beginn der zweiten Eindüsungphase von Binder beginnt sich dieser Fraktionsanteil erneut zu verringern. Die mittlere Größenfraktion steigt zunächst bei Bindereindüsung an und verharrt auf konstantem Niveau während Wasser eingedüst wird. Bei erneutem Einsetzen der Bindereindüsung verringert sich dieser Anteil wiederum. Die grobe Fraktion $d_p > 200 \mu\text{m}$ steigt jedoch im Gesamten an, wobei während der Wassereindüsung ein geringer Anstieg des Verlaufes zu verzeichnen ist. Im Gegensatz zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sind hier keine eindeutigen Anzeichen für den Bruch einer bestimmten Fraktion erkennbar. Dies bestätigt, dass Bruchphänomene bei der Agglomeration mit Glaspartikeln sehr gering und für das Versuchsergebnis nicht relevant ist.

3 Experimentelle Untersuchungen

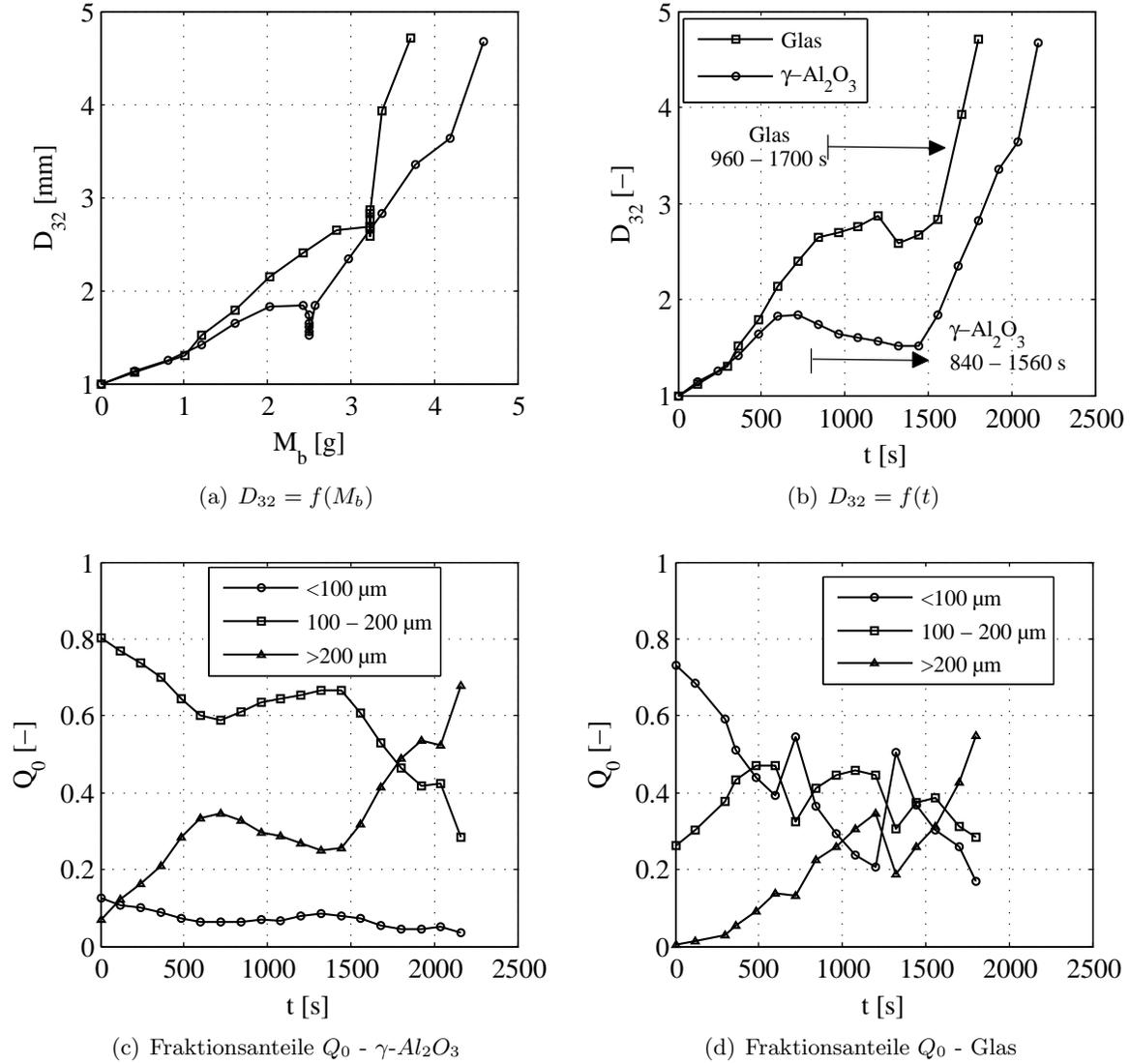


Abbildung 3.45: Untersuchungsergebnisse zum Partikelbruch für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel und Glaspartikel bei einem Gasmassenstrom von 30 kg/h mit abschnittswiseer Eindüsung von Wasser; sonstige Parameter: $c = 6 \text{ Ma-\%}$, $\dot{V}_{n,i} = 300 \text{ ml/h}$, $\vartheta_{g,in} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.7 Prüfung der Probenahme

Die Beurteilung des Partikelwachstums im Agglomerationsprozess wird anhand der entnommenen Proben durchgeführt. Entsprechend besteht die Notwendigkeit, dass mit der vorhandenen Probenahmeverrichtung repräsentative Messergebnisse erzielt werden. Vor diesem Hintergrund wird eine Prüfung der Probenahmeverrichtung in Verbindung mit der Partikelgrößenanalyse durchgeführt. Bei jeder Entnahme wird eine Masse von ca. 10 g aus der Wirbelschicht entnommen und gleichzeitig der Prozess unterbrochen.

Die Probe und die verbleibende Bettmasse (ca. 500 g) werden der Größenanalyse zugeführt. Dieser Vorgang wird unter identischen Prozessbedingungen zweimal wiederholt und zu unterschiedlichen Zeitpunkten unterbrochen. Die Ergebnisse der Wiederholungsversuche sowie die resultierenden Sauterdurchmesser d_{32} sind in der Abbildung 3.46 dargestellt. Mit Hilfe der Kullback-Leibler-Divergenz ERR kann die Abweichung der Anzahldichteverteilung zwischen Bettmasse und Probemasse quantifiziert werden, siehe Abschnitt C.

Hierbei ist zu erkennen, dass diese mit fortschreitender Prozessdauer zunimmt, insgesamt aber nur geringfügig bleibt. Der Grund hierfür ist in dem Anstieg der Partikelgröße und dem breiten Partikelspektrum zu suchen. Eine Segregation von Wirbelschichtpartikeln kann deshalb nicht vollkommen durch die Fluidisation ausgeschlossen werden. Hinzu kommt, dass die statistische Sicherheit der Partikelgrößenmessung bei der Auswertung von Schüttungen mit großen Partikelanzahlen höher ist. Trotz der beobachteten Abweichungen wird deutlich, dass die entnommenen Proben in der Lage sind, die Partikelgrößenverteilung der Bettmasse ausreichend genau zu repräsentieren.

3 Experimentelle Untersuchungen

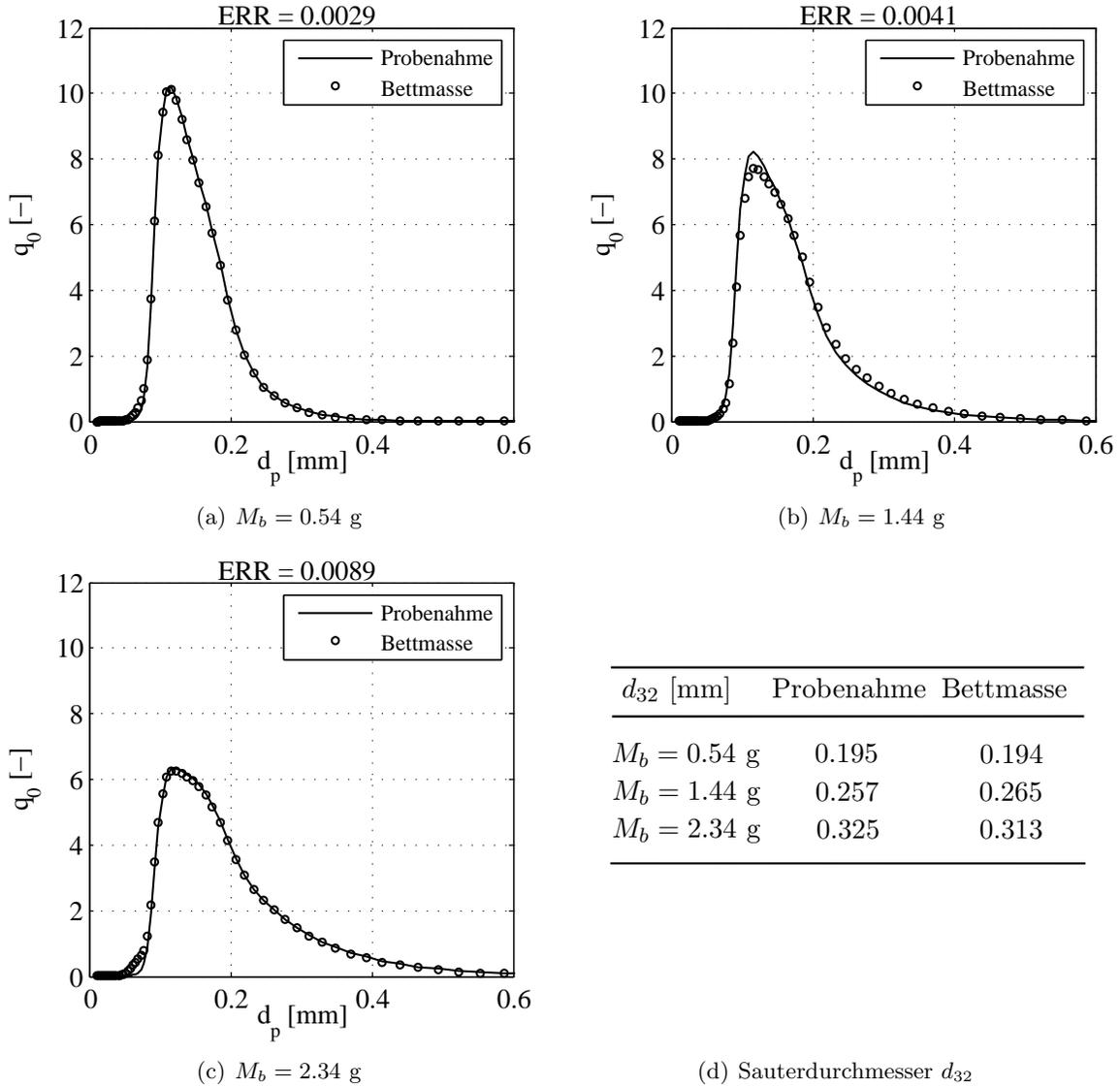


Abbildung 3.46: Vergleich der Anzahlverteilungsdichten q_0 einer Probe mit der entsprechenden Schichtmasse, welche nach verschiedenen Intervallen entnommen und optisch mit dem CAMSIZER System vermessen wurden.

3.4.8 Betrachtung von Messfehlern

Die Messung physikalischer Größen unterliegt sowohl systematischen als auch zufälligen Messfehlern. Die Auswertung von Messfehlern wird im Abschnitt C erläutert. In der vorliegenden Arbeit werden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Agglomerationsversuche Wiederholungsreihen mit jeweils vier Versuchen durchgeführt. Diese werden bei Gaseintrittstemperaturen von 70 °C und 90 °C mit Glas und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durchgeführt. Die Binderkonzentration betrug in allen Versuchen $c = 6 \text{ Ma-}\%$ und der Eindüsungsvolumenstrom $\dot{V}_{n,l} = 300 \text{ ml/h}$. Der Gasmassenstrom wird in allen Versuchen mit $\dot{M}_g = 20 \text{ kg/h}$ konstant gehalten. Ebenso wird der in Abschnitt 3.4 beschriebene Ablauf der Experimente gleichermaßen wiederholt. Die Ermittlung des zufälligen Fehlers wird anhand der Größe D_{32} bei der entsprechenden Binder- M_b ausgewertet. Die ermittelten Partikelgrößen weisen zufällige Abweichungen auf. In der Hauptsache ist hier das Probenhandling als Fehlerquelle zu betrachten. In der Abbildung 3.47(a) und 3.47(c) sind die jeweiligen Verläufe der Größe D_{32} der Wiederholungsversuche dargestellt. Die berechneten Vertrauensbereiche der Messwerte (bei 68.26% und 95%) sind in den Abbildungen 3.47(b) und 3.47(d) über dem Mittelwert der Messungen wiedergegeben. Die komplementären Versuche für Glas sind in der Abbildung 3.48 für gleiche statistische Unsicherheiten dargestellt. Der allgemeine Trend verdeutlicht, dass die Streuung der Messwerte mit erhöhter Prozessdauer zunimmt. Dies führt zu einer Aufweitung des Vertrauensbereiches bei den Proben, die zum Ende des Prozesses aus der Wirbelschicht entnommen werden. Bei beiden Primärpartikelmaterialien ist bis zu einer Binder- $M_b = 2.0 \dots 2.5 \text{ g}$ eine zufriedenstellend geringe Abweichung erreichbar. Die maximale Abweichung wird bei der letzten Probe erreicht.

3 Experimentelle Untersuchungen

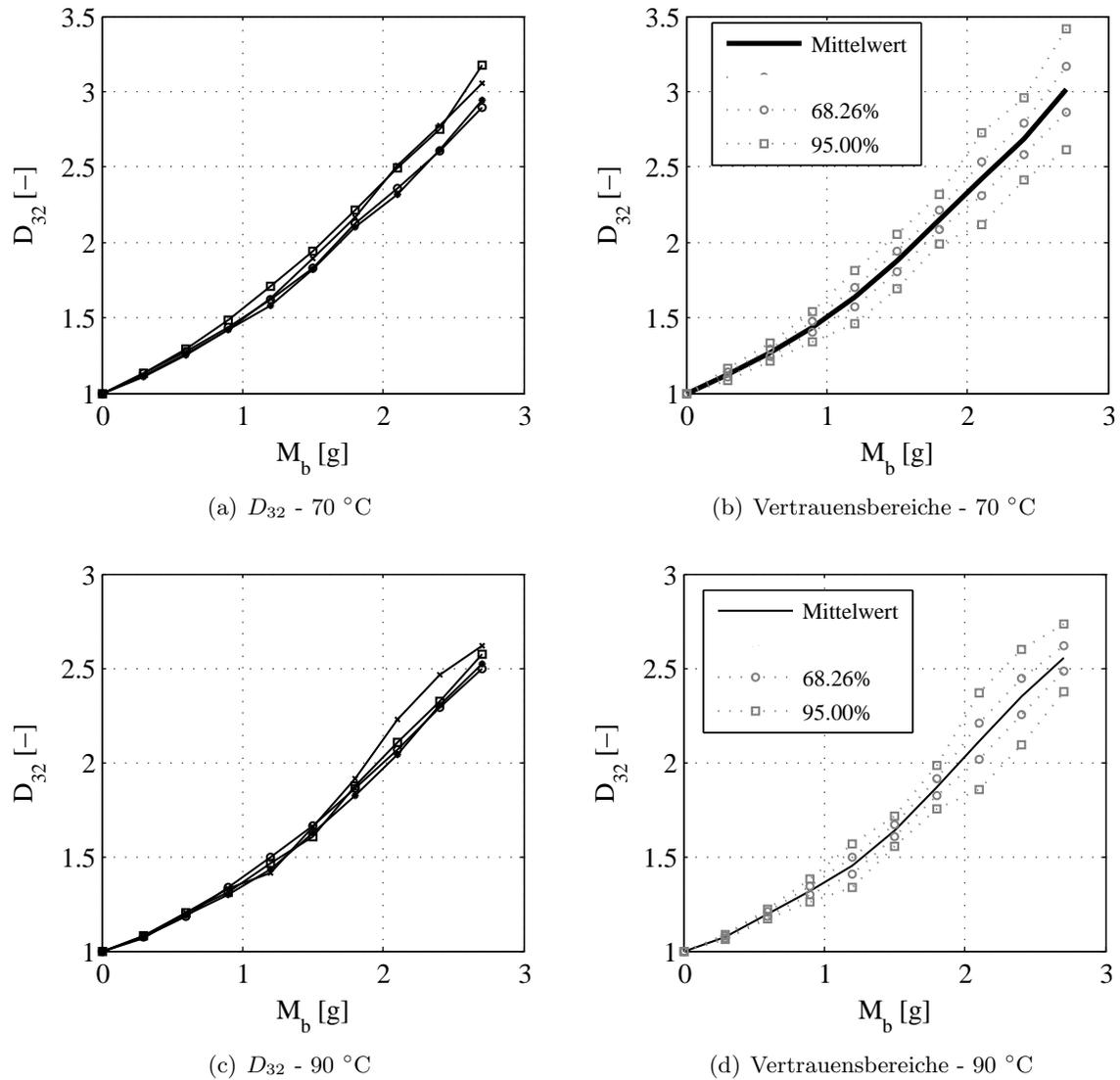


Abbildung 3.47: Darstellung der aus den Partikelgrößenverteilungen ermittelten Partikelgröße D_{32} aus vier Wiederholungsversuchen bei gleichen Bedingungen mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln und den Parametern $\dot{M}_g = 20 \text{ kg/h}$, $\vartheta_{g,in} = 70/90 \text{ °C}$, $c = 6 \text{ Ma-\%}$ und $\dot{V} = 300 \text{ ml/h}$.

3 Experimentelle Untersuchungen

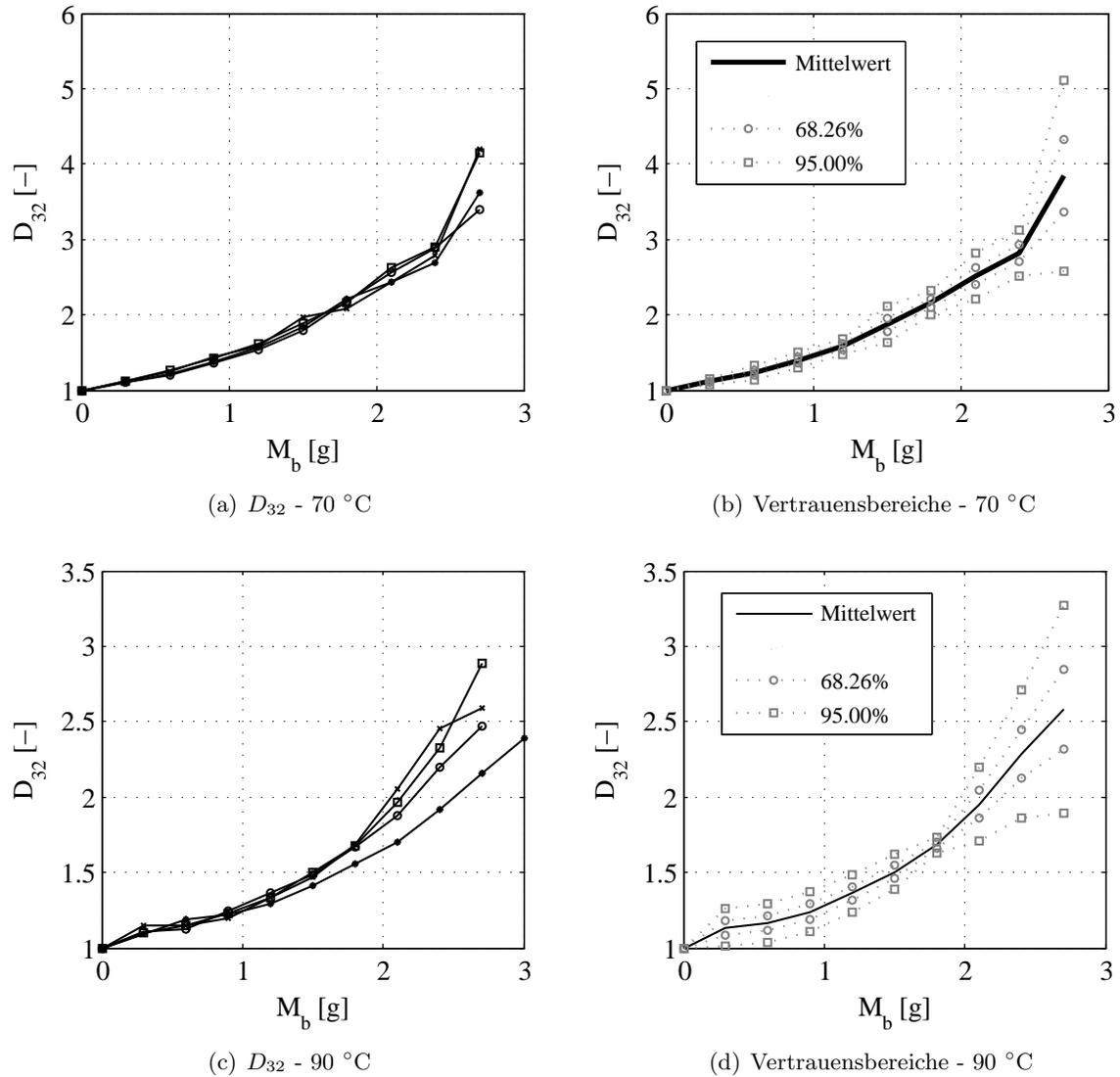


Abbildung 3.48: Darstellung der aus den Partikelgrößenverteilungen ermittelten Partikelgröße D_{32} aus vier Wiederholungsversuchen bei gleichen Bedingungen mit Glaspartikeln und den Parametern $\dot{M}_g = 20 \text{ kg/h}$, $\vartheta_{g,in} = 70/90 \text{ °C}$, $c = 6 \text{ Ma-\%}$ und $\dot{V} = 300 \text{ ml/h}$.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Vergleich von Simulation und Experiment

4.1.1 Populationsdynamische Simulation des Aggregationsprozesses

Bestimmung der Agglomerationskinetik

Um den Aggregationsprozess mit dem im Kapitel 2 dargestellten Modell zu beschreiben, sollen verschiedene Aggregationskerne hinsichtlich ihrer Eignung untersucht werden. Als Kriterium für die Abweichung zwischen den experimentell ermittelten und den simulierten Partikelgrößenverteilungen wird die Kullback-Leibler-Divergenz ERR (Kullback und Leibler (1951)) genutzt. Die Berechnung dieser Größe wird im Anhang C dargestellt.

Zunächst werden die Ergebnisse aus der inversen Methode mit Hilfe experimenteller Daten dargestellt. Die Verläufe der Aggregationseffizienz weisen im Wesentlichen einen progressiven Verlauf auf. Dieser wird am Beispiel des Versuches 081105E in Abbildung 4.1 dargestellt. Der Verlauf der Aggregationseffizienz ist für den nicht-linearen Shear-Kern, den EKE-Kern, den Kern für Brown'sche Bewegung und den Kern nach Peglow (2005) dargestellt. Die Abbildungen zeigen, dass die Aggregationseffizienzen bei Einsatz der verschiedenen Kerne sich teilweise um mehrere Zehnerpotenzen voneinander unterscheiden, was durch die mathematische Struktur des Kernes begründet ist.

Neben quantitativen Abweichungen werden in Abbildung 4.1 auch qualitative Unterschiede deutlich. Der EKE-Kern und der Kern für Brown'sche Bewegung zeigen einen Werteverlauf, bei dem zu Beginn des Prozesses ein sehr geringer Anstieg von β_0 zu verzeichnen ist. Dies ist in dem Bereich $0 < M_b < 2 g$ zu beobachten. Der weitere Verlauf ist progressiv. Die Ergebnisse des Shear-Kerns bzw. des Kerns von Peglow (2005) weisen einen höheren Anstieg zu Prozessbeginn auf.

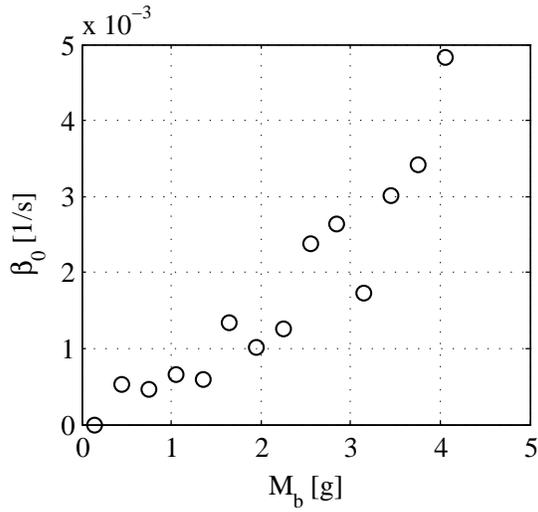
Für die Simulation des Aggregationsprozesses ist die Kenntnis der Aggregationseffizienz $\beta_0(t)$ erforderlich. Da die inverse Methode die Werte β_0 nur zum Zeitpunkt der Probenahme liefert, können die Daten für die Simulation interpoliert werden. Die aus Experimenten gewonnenen Daten für $\beta_0(t)$ weisen häufig keinen monotonen Verlauf auf (vgl. Abbildung 4.1). Hierzu wird eine kontinuierliche Anpassungsfunktion

$$\beta_0(t) = k_1 \cdot t^{k_2} + k_3 \quad . \quad (4.1)$$

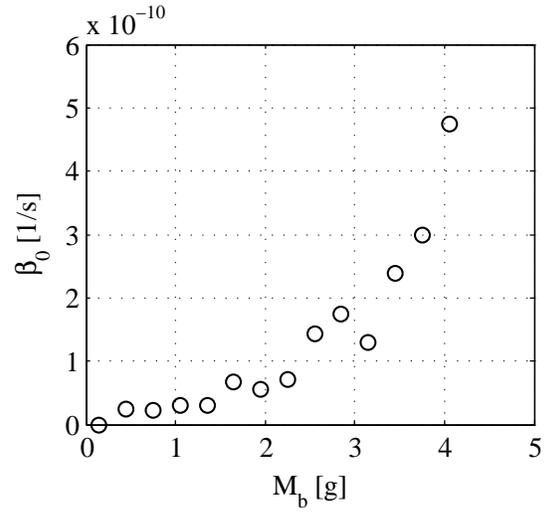
verwendet. Die Parameter k_1 , k_2 bis k_3 werden mit Hilfe der Gaussmethode zur Bestimmung der minimalen Fehlerquadratsumme bestimmt. Das zugrundeliegende Verfahren wird von Dennis (1977) näher beschrieben. Mit Hilfe der Funktionsdaten der Gleichung wird die Aggregationseffizienz in jedem Simulationszeitpunkt zugänglich.

Die Existenz des Absolutgliedes k_3 der Anpassungsfunktion ist darin begründet, dass die Ag-

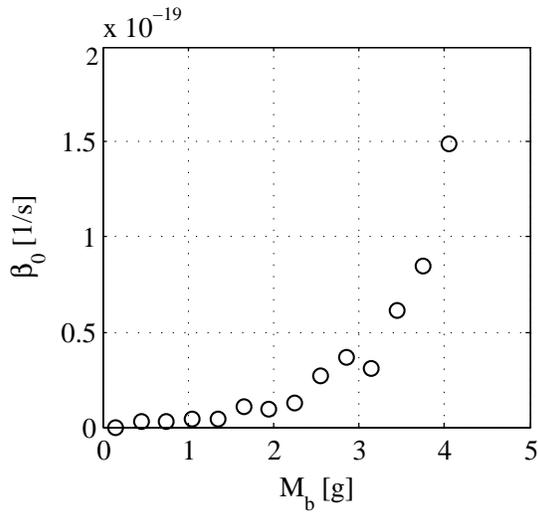
4 Diskussion der Ergebnisse



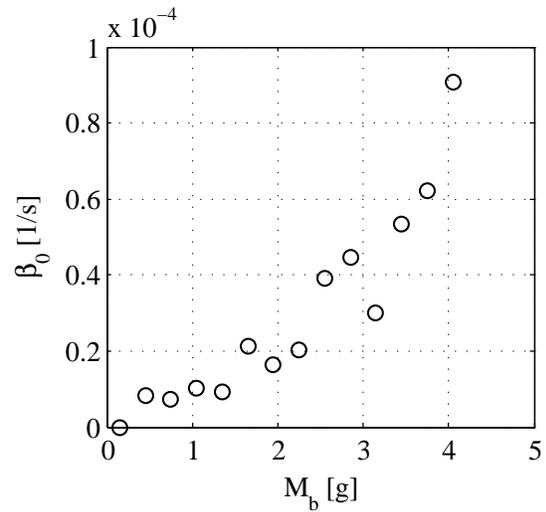
(a) Shear-Kern nach Shiloh et al. (1973)



(b) EKE-Kern nach Hounslow (1998)



(c) Brown'sche Bewegung nach Smoluchowski (1917)



(d) Kern nach Peglow (2005)

Abbildung 4.1: Vergleich der Verläufe der Aggregationseffizienz $\beta_0(M_b)$ am Beispiel des Versuches 081105E mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln für verschiedene Kernstrukturen.

4 Diskussion der Ergebnisse

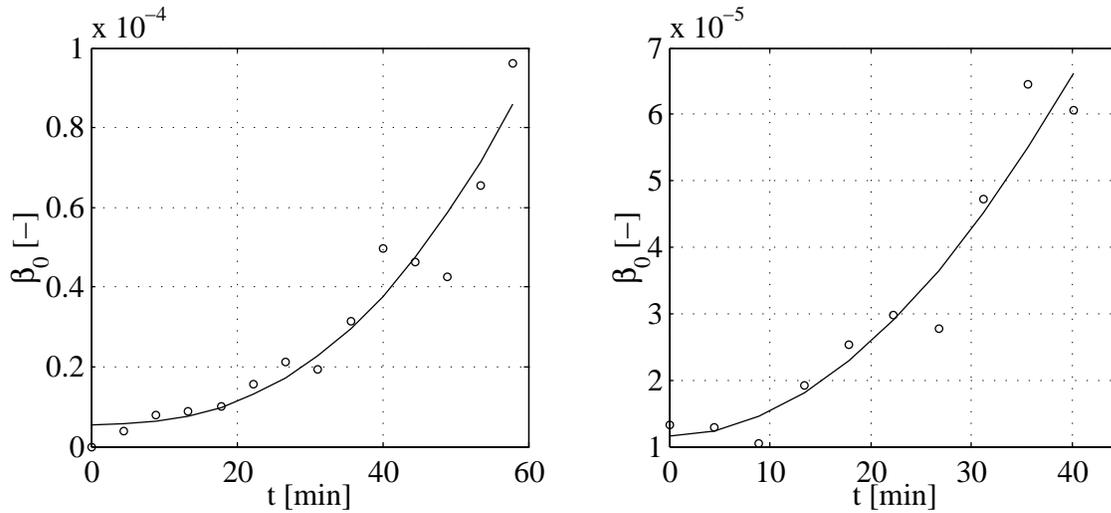


Abbildung 4.2: Darstellung der Anpassungsfunktion (Gleichung 4.1.1) und der experimentellen Daten für die Versuche 081105E und 080804A unter Verwendung des Aggregationskerns nach Peglow (2005) für die Extraktion der Aggregationseffizienz $\beta_0(t)$ mittels inverser Methode.

gregationseffizienz zum Zeitpunkt $t = 0$ Werte größer Null annimmt. Die bei $t = 0$ eingebrachten Bindermengen führen zu einem schlagartigen Anstieg der Aggregationseffizienz.

In der Abbildung 4.2 werden für die Versuche 081105E und 080804A unter Nutzung des Aggregationskerns nach Peglow (2005) die Anpassungsfunktionen nach Gleichung 4.1.1 dargestellt. Die Verläufe der Anpassungsfunktionen spiegeln den progressiven Anstieg des Verlaufes $\beta_0(t)$ wider. Durch die Messdaten erzeugte Schwankungen werden somit ausgeglichen.

In den Abbildungen 4.3 und 4.4 werden die Ergebnisse aus der populationsdynamischen Simulation von vier verschiedenen Aggregationskernen anhand der Versuche 081105E und 080804A dargestellt. Weitere Simulationsergebnisse der Versuche 081105E und 080804A mit weiteren Aggregationskernen werden im Anhang E dargestellt. Für jede Simulation werden jeweils drei Proben zu unterschiedlichen Prozesszeitpunkten verglichen. Die quantitative Abweichung zwischen dem experimentellen und simulierten Ergebnis wird zu jeder dargestellten Probe angegeben. In allen Untersuchungen ist erkennbar, dass mit fortschreitender Prozessdauer (angegeben durch die Bindermasse M_b) die Genauigkeit der Simulation gegenüber dem Experiment abnimmt. Dies ist an erhöhten Werten der Abweichung ERR zu erkennen.

Die in den Abbildungen 4.3 und 4.4 dargestellten Vergleiche zwischen Simulationsdaten und experimentellen Daten zeigen, dass mit dem von Peglow (2005) vorgeschlagenen empirischen Kern die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt werden kann. Dies ist für beide Primärpartikelmaterialien zutreffend. Aus diesem Grund wird der Kern von Peglow (2005) für die weiteren populationsdynamischen Simulationen gewählt.

In den Simulationsdarstellungen wird deutlich, dass der nicht-lineare Shear-Kern und der EKE-Kern in der Lage sind den Prozess im Allgemeinen zu beschreiben. Es ist erkennbar, dass der nicht-lineare Shear-Kern für die Mehrzahl der Ergebnisse zu besseren Anpassungen als der EKE-Kern führt. Der Grund hierfür ist in den Modellvorstellungen zu suchen, die den Aggre-

4 Diskussion der Ergebnisse

gationskernen zugrunde liegen. Die Partikelbewegung des EKE-Kerns orientiert sich an der ungeordneten Bewegung von Molekülen aus der kinetischen Gastheorie. Im Gegensatz dazu wird der Shear-Kern für die Bedingungen eines Strömungsfeldes abgeleitet. In der Wirbelschicht existiert als Strömungsmedium das Fluidisationsgas. Deshalb ist die verbesserte Beschreibung der Versuche mit dem nicht-linearen Shear-Kern nachvollziehbar.

Die Simulationsergebnisse der Populationsbilanz werden an den Beispierversuchen 081105E (γ - Al_2O_3 -Partikel) und 080804A (Glaspartikel) erläutert. Die experimentellen und simulierten Partikelgrößenverteilungen dieser Experimente sind in den Abbildungen 4.5 und 4.6 veranschaulicht. Beide Versuche unterscheiden sich durch die unterschiedliche Anzahl von Proben (081105E mit 14 Proben und 080804A mit 10 Proben) und die Partikelgrößenverteilung zum Zeitpunkt $t = 0$.

Die Simulationsergebnisse beider Versuche weichen hinsichtlich der Güte der Anpassung voneinander ab. Es ist zu erkennen, dass die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment im Versuch 081105E mit porösen Primärpartikeln geringer sind. Insgesamt kann jedoch eine zufriedenstellende Beschreibung aller experimentell entnommenen Proben erfolgen. Darüber hinaus wird auch der Sauterdurchmesser d_{32} der Proben von der Simulation beschrieben, siehe Abbildung 4.7.

Im Prozessverlauf der Experimente unterliegt die absolute Partikelanzahl im System einer permanenten Verringerung. Dies kann durch den Aggregationsgrad

$$I_{agg} = 1 - \frac{\mu_0(t)}{\mu_0(t=0)} \quad (4.2)$$

beschrieben werden, welcher den auf die Primärpartikel bezogenen Zustand des Systems symbolisiert. Für $I_{agg} = 0$ hat keine Aggregation stattgefunden, während für $I_{agg} \rightarrow 1$ die Partikelanzahl $N \rightarrow 1$ geht. Der Aggregationsgrad aus der Simulation und der Messung ist in der Abbildung 4.8 für die Versuche 081105E und 080804A dargestellt.

In der Gegenüberstellung des Aggregationsgrads I_{agg} sind zwischen den Versuchen 081105E und 080804A quantitative Unterschiede erkennbar, siehe Abbildung 4.8. Aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen der Primärpartikel befinden sich bei γ - Al_2O_3 zum Zeitpunkt $t = 0$ weniger als die Hälfte an Primärpartikeln im System. Darüber hinaus ist die Prozessdauer größer. Das heißt, dass die zeitliche Änderung der Partikelanzahl deutlich geringer sein muss. Dementsprechend ist der Aggregationsgrad bei γ - Al_2O_3 im Versuch 081105E bezogen auf die Prozessdauer deutlich geringer. Dies kann an den entsprechenden Verläufen in Abbildung 4.8 nachvollzogen werden.

4 Diskussion der Ergebnisse

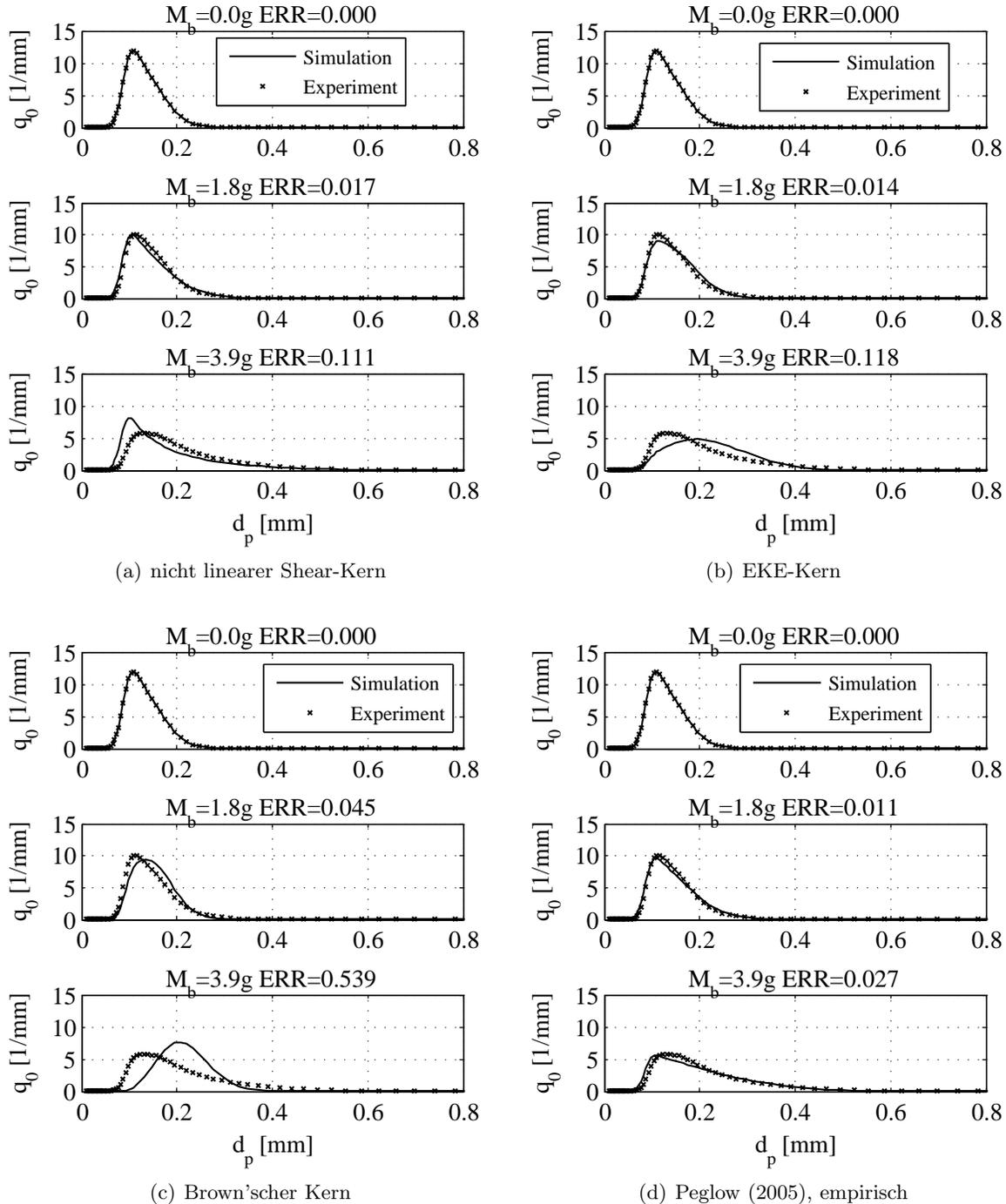


Abbildung 4.3: Vergleich von Kernstrukturen (vgl. Tabelle 2.1) für die Simulation des Versuches 081105E und drei experimentell ermittelten Partikelgrößenverteilungen.

4 Diskussion der Ergebnisse

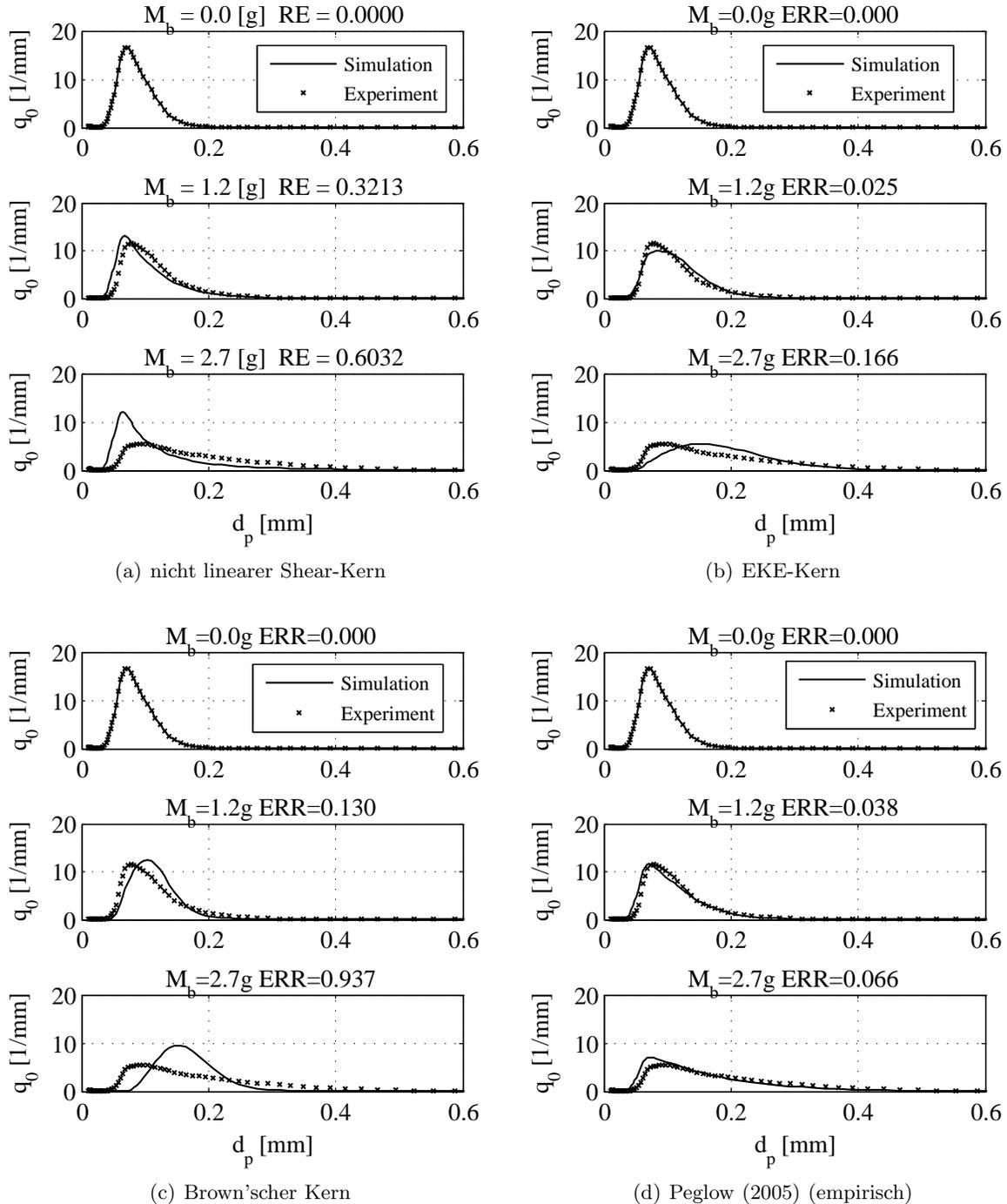


Abbildung 4.4: Vergleich von Kernstrukturen (vgl. Tabelle 2.1) für die Simulation des Versuches 080804A und drei experimentell ermittelten Partikelgrößenverteilungen.

4 Diskussion der Ergebnisse

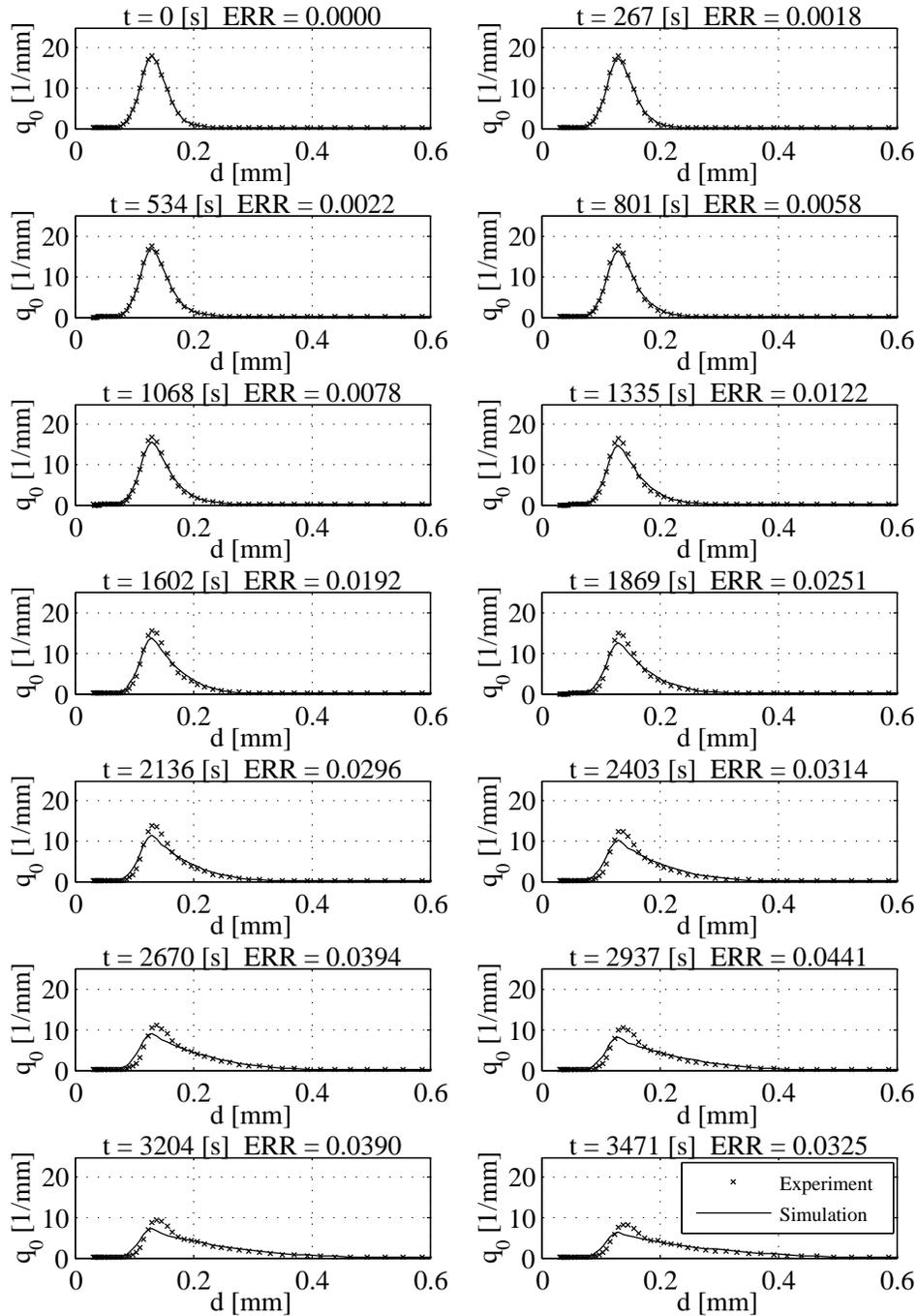


Abbildung 4.5: Gegenüberstellung der Anzahldichteverteilungen der Proben des Versuches 081105E und der Simulation mit dem Aggregationskern nach Peglow (2005) unter Anpassung von $\beta_0(t)$ mit der Potenzfunktion 4.1.1.

4 Diskussion der Ergebnisse

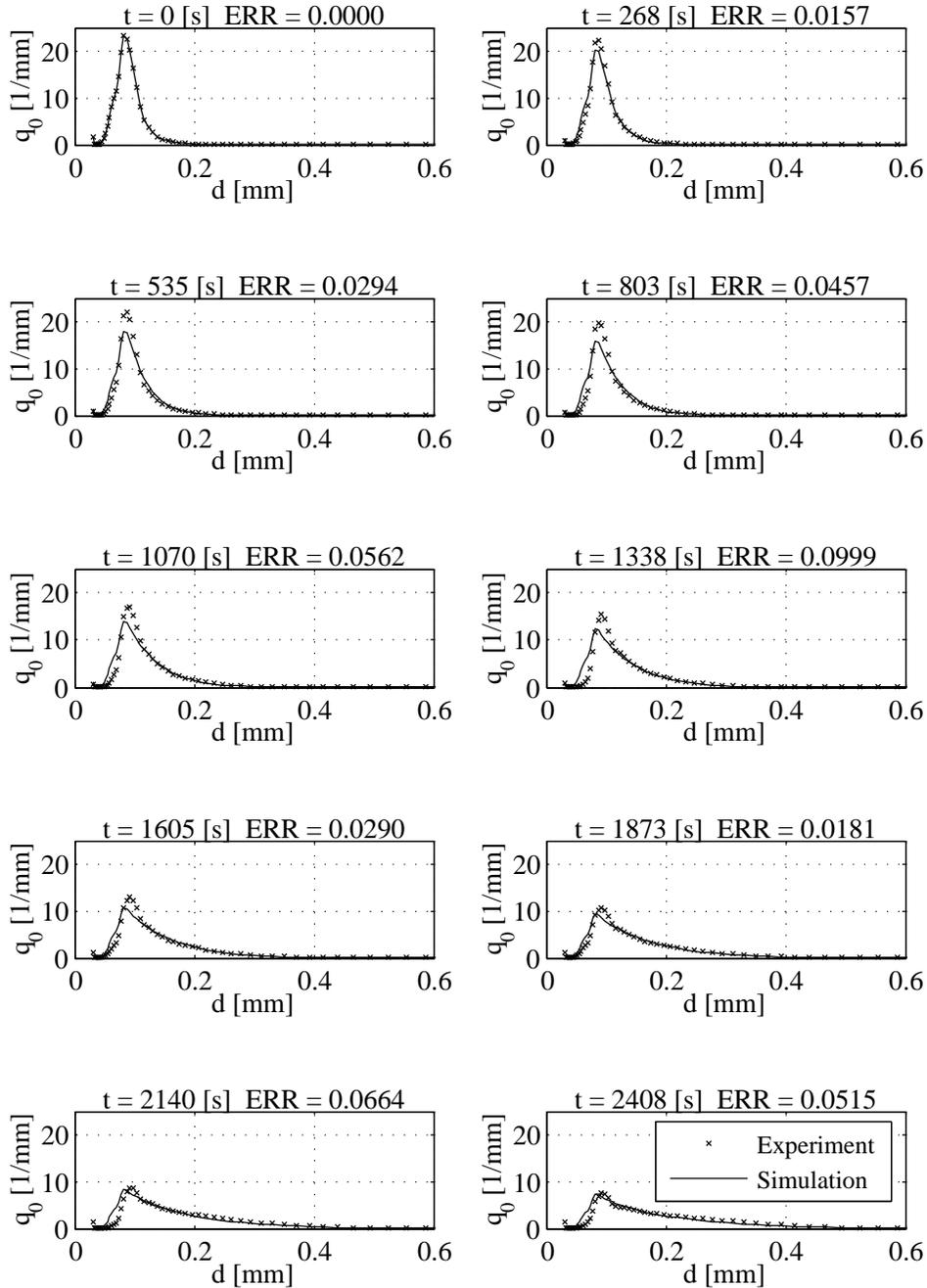


Abbildung 4.6: Gegenüberstellung der Anzahldichteverteilungen der Proben des Versuches 080804A und der Simulation mit dem Aggregationskern nach Peglow (2005) unter Anpassung von $\beta_0(t)$ mit der Potenzfunktion 4.1.1.

4 Diskussion der Ergebnisse

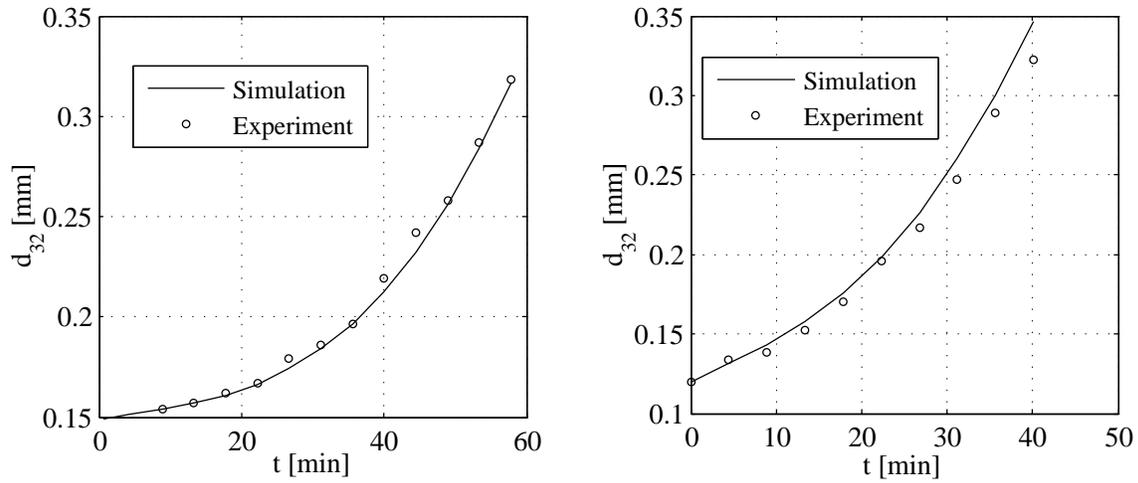


Abbildung 4.7: Gegenüberstellung der Simulation des Sauterdurchmessers mit den experimentellen Daten des Versuches 081105E (links) und 080804A (rechts).

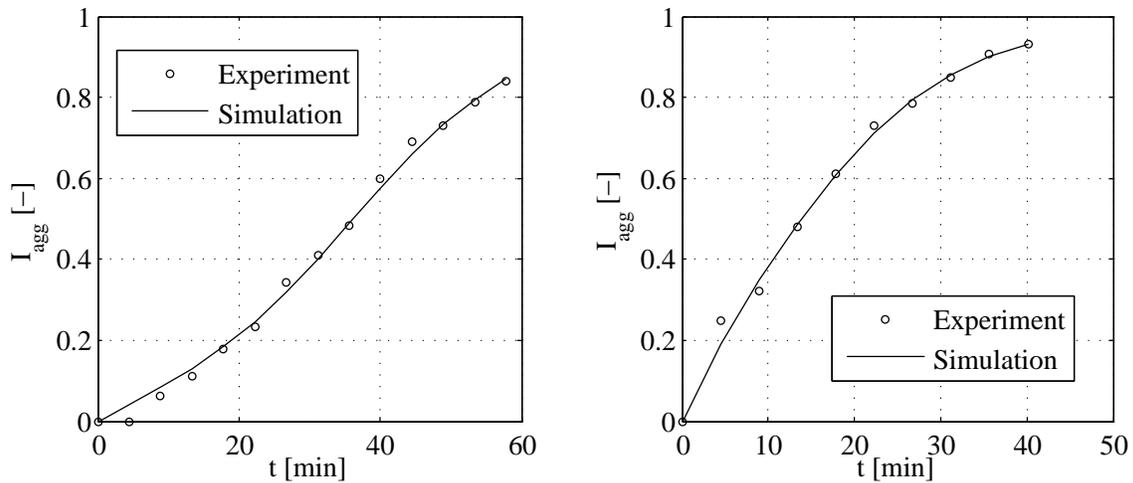


Abbildung 4.8: Gegenüberstellung der Simulation der Entwicklung des Aggregationsgrades mit den experimentellen Daten der Versuche 081105E (links) und 080804A (rechts).

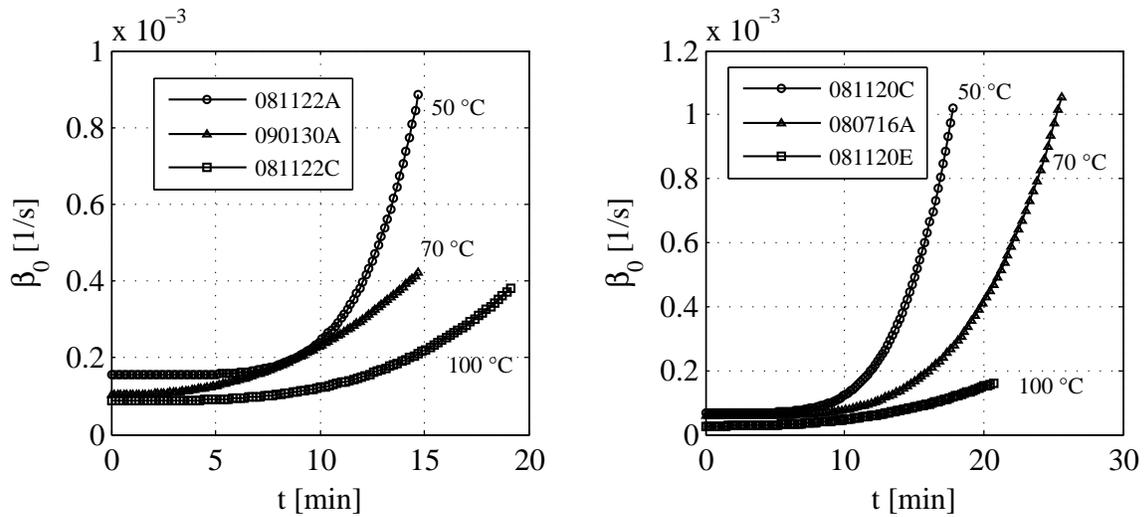


Abbildung 4.9: Darstellung der Aggregationseffizienz $\beta_0 = f(t)$ für die Temperaturvariation der beiden Primärpartikelsysteme $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (links) und Glas (rechts).

Einfluss von Prozessparametern auf die Aggregationseffizienz

Im Abschnitt 3.4 wird gezeigt, dass die Betriebsparameter des Wirbelschichtprozesses auf das Agglomerationsergebnis Einfluss nehmen. Für die beschriebenen Versuche werden nun die Verläufe der Aggregationseffizienzen $\beta_0 = f(t)$ anhand der Ergebnisse der Parametervariationen dargestellt. Als Grundlage dient hierfür die Variation der Gaseintrittstemperatur ($\vartheta_{g,in} = 50^\circ\text{C}$, $\vartheta_{g,in} = 70^\circ\text{C}$, $\vartheta_{g,in} = 100^\circ\text{C}$) für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Glas. Die Verläufe der Aggregationsfrequenz werden in der Abbildung 4.9 veranschaulicht. Es ist ersichtlich, dass die Verläufe der Partikelgrößen D_{32} (siehe Abbildungen 3.34 und 3.35) analoge Tendenzen zum Verlauf der Aggregationseffizienz β_0 aufweisen. Zeigt der Prozess ein starkes Wachstum, nimmt auch die Aggregationseffizienz höhere Werte an. Analog zur Partikelgröße, befinden sich die Verläufe der Aggregationseffizienz zu Beginn des Prozess auf gleichem Niveau. Leichte Abweichungen ergeben sich hierbei durch die Anpassungsfunktionen.

4 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.1: Parameter für die Simulation zur Validierung des Modells anhand der Versuche 081105E und 080804A.

Parameter	Symbol	081105E	080804A	Einheit
		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Glas	
Bettmasse	M_{bed}	500	850	[kg]
Dichte Partikel	ρ_p	1040	2500	[kg/m ³]
Wärmekapazität Partikel	c_p	944	800	[J/kg/K]
Kritische Feuchte Partikel	X_c	200	variabel	[g/kg]
Hygroskopische Feuchte	X_{hyg}	2	0.02	[g/kg]
Massenstrom Gas	\dot{M}_g	21.3	21.5	[kg/h]
Eintrittsbeladung Gas	Y_{in}	0.7		[g/kg]
Eintrittstemperatur Gas	$\vartheta_{g,in}$	70		[°C]
Eindüsungsrate Wasser	\dot{M}_n	200		[g/min]
Eindüsungstemperatur	$\vartheta_{n,in}$	20		[°C]
Temperatur Umgebung	ϑ_e	17		[°C]
Filmdicke Flüssigkeitsfilm	h_f	-	10	[μ m]
Parameter Trocknungskurve	p	15	1	[-]
Apparatedurchmesser	d_{app}	150		[mm]
Masse Apparatewand	M_w	0.7		[kg]
Wärmekapazität Wand	c_w	1170		[J/kg/K]
Parameter für Diskretisierung	q	4		[-]

4.1.2 Simulation des Wärme- und Stoffübergangs

Die Validierung des Wärme- und Stoffübergangsmodells wird anhand der experimentell erfassten Daten vorgenommen. Zur Demonstration werden der Versuche 081105E und 080804A herangezogen. Die für die Simulation genutzten Parameter werden für beide Versuche in der Tabelle 4.1 angegeben.

Mit Hilfe der im Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Methode zur Extraktion der Aggregationseffizienz wird unter Nutzung des Aggregationskerns nach Peglow (2005) die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung beschrieben.

Die Ergebnisse des Versuches 081105E aus der Simulation und der Messung sind in der Abbildung 4.10 dargestellt. Hierbei wird lediglich der Prozess der Agglomeration, also bei Eindüsung von Flüssigkeit ohne Vor- und Nachtrocknung, beschrieben. Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass sowohl qualitativ als auch quantitativ eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung existiert. Die Abweichung der Gasaustrittstemperatur ist durch den thermischen Anlauf in der Berechnung begründet. Im Experiment wurde das Partikelmaterial vor der Eindüsung aufgeheizt. Aufgrund der Wärmeverluste durch die Apparatewand ist die gemessene Gasaustrittstemperatur am Prozessbeginn abgesenkt. Hinzu kommt, dass die

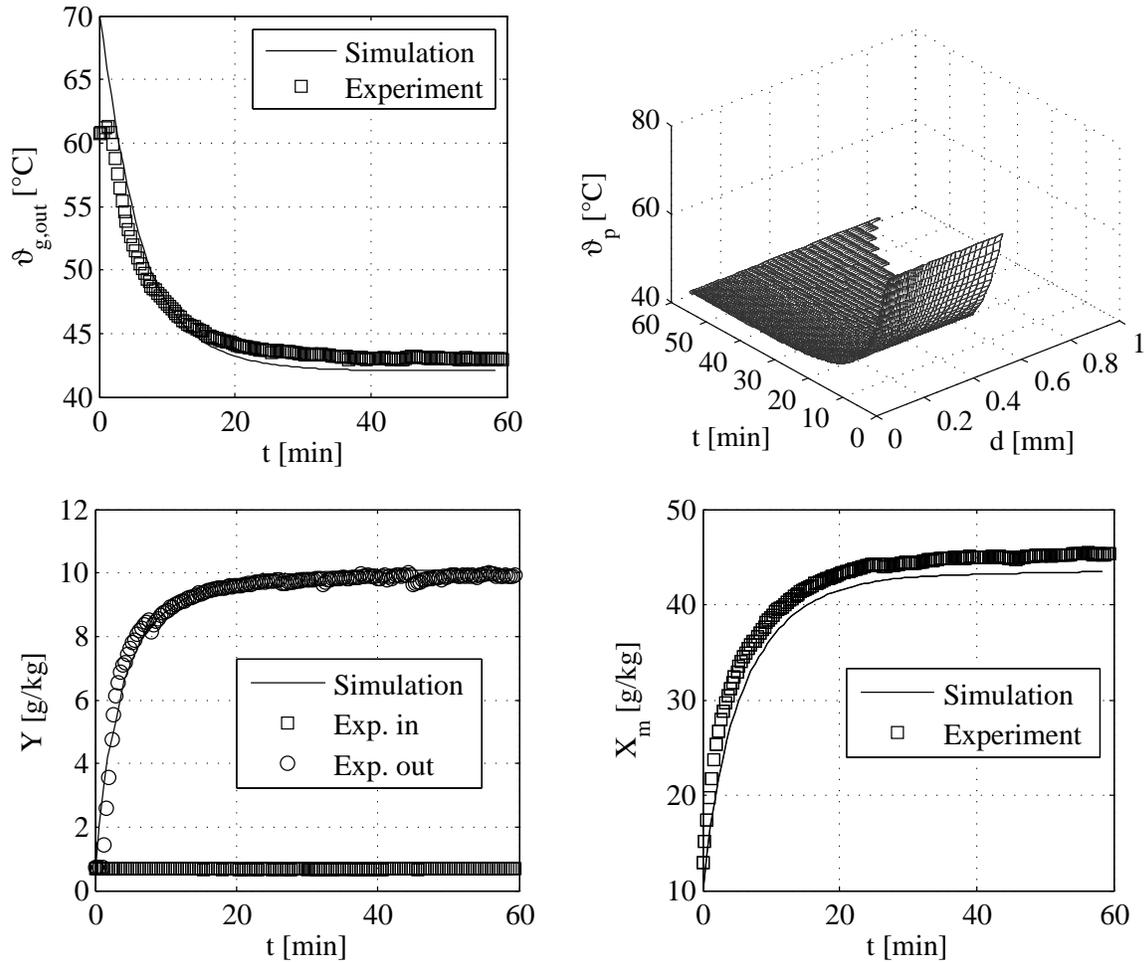


Abbildung 4.10: Darstellung der Simulationsergebnisse des Wärme- und Stoffübergangsmodells am Beispiel des Versuches 081105E mit Primärpartikeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Sorptionswärmen in der Modellierung vernachlässigt wurden. Durch die schlagartige Eindüsung der Flüssigkeit auf die hygroskopischen Partikel ist bei den Messdaten eine Erhöhung der Gasaustrittstemperatur zu erkennen. Diese ist auf die freiwerdende Sorptionswärme zurückzuführen.

Anhand der Simulation der Partikeltemperatur ϑ_p ist keine Größenabhängigkeit zu erkennen. Nicht vorhandene Partikelfraktionen sind in der Darstellung ausgeblendet, wobei die durch das Wachstum entstandenen Fraktionen mit fortschreitender Prozessdauer sichtbar werden.

Die Simulation der verteilten Partikelbeladung $X_{bed}(d, t)$ ist in der Abbildung 4.11 dargestellt. Es ist festzustellen, dass mit Hilfe der Simulation keine eindeutige Feuchteverteilung wiederspiegelt werden kann. Insgesamt ist jedoch der Anstieg des Feuchteniveaus zu erkennen. Dieser entspricht dem in Abbildung 4.10 dargestellten Mittelwert der gesamten Schüttung X_m .

Die Simulationsergebnisse des Versuches 080804A mit nicht porösen Primärpartikeln aus Glas sind in der Abbildung 4.12 vergleichend zu den Messergebnissen dargestellt. Die Entwicklung der thermischen Messgrößen Gasaustrittstemperatur und -feuchte kann mit der Berechnung zufriedenstellend wiedergegeben werden. Der thermische Anlauf bei Einsetzen der Eindüsung

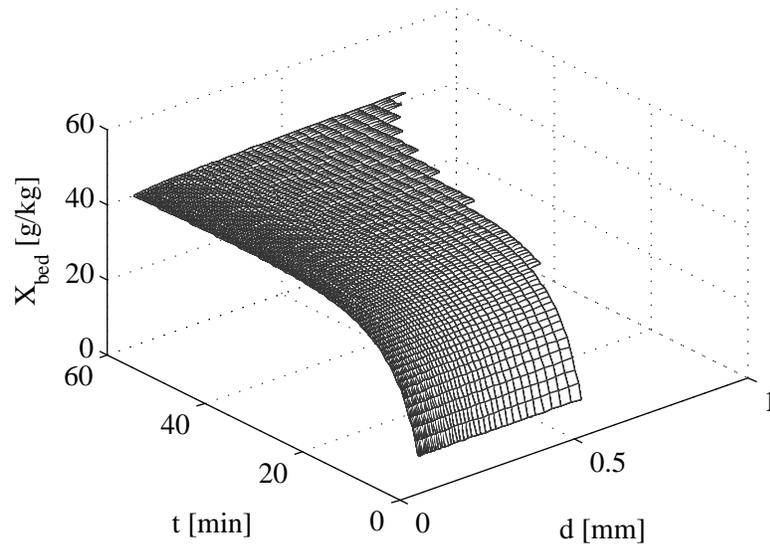


Abbildung 4.11: Simulation der Partikelbeladung $X_{bed}(t, d_p)$ am Beispiel des Versuches 081105E mit Primärpartikeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

kann durch die Simulation hinreichend genau beschrieben werden. Der simulierte Verlauf der Partikeltemperatur zeigt analog zu porösem Material keine Größenabhängigkeit.

Die Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten mittleren Partikelbeladung kann aufgrund der geringen Messwerte von $X_m < 10 \text{ g/kg}$ nicht vorgenommen werden, siehe Abbildung 4.12. Das Ergebnis der Simulation verzeichnet hier zunächst einen Anstieg der mittleren Partikelfeuchte auf ein Maximum von $X \approx 1.93 \text{ g/kg}$. Im weiteren Verlauf senkt sich die Partikelbeladung ab.

Groenewold et al. (1999) geben an, dass sich mit steigender Partikelgröße die Sh -Zahlen erhöhen. Dieser Effekt führt zu einer Erhöhung der Verdampfungsrate. Infolgedessen bewirkt dies eine Absenkung der mittleren Partikelfeuchte im Prozessverlauf, siehe Abbildung 4.12.

Die simulierte Partikelfeuchte $X_{bed}(d, t)$, dargestellt in Abbildung 4.13, unterscheidet sich qualitativ vom Versuch 081105E mit porösen Partikeln. Feine Fraktionen besitzen eine höhere Partikelbeladung als gröbere Partikel. Die in der Modellierung festgelegte Verteilung der Flüssigkeit wird proportional zum Partikelvolumen vorgenommen. Deshalb ist die Ausbildung der Feuchteverteilung als eine Folge der größenabhängigen Sh -Zahl anzunehmen. Da bezogen auf die gesamte Schüttung die Anzahl der feinen Partikel – mit vergleichsweise hoher Feuchte ($X \approx 10 \text{ g/kg}$) – vergleichsweise gering ist, wird eine mittlere Partikelbeladung von $X_m < 2 \text{ g/kg}$ erreicht.

4 Diskussion der Ergebnisse

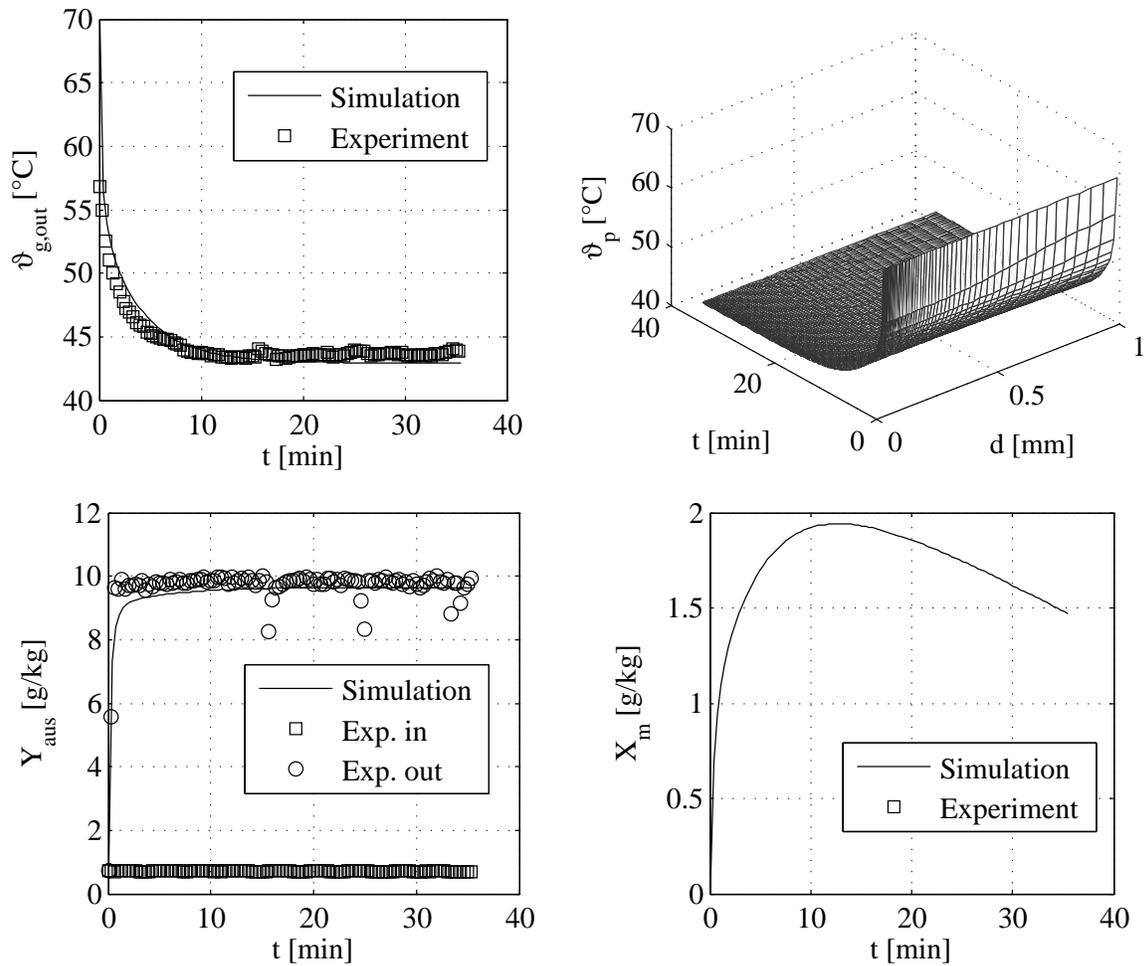


Abbildung 4.12: Darstellung der Simulationsergebnisse in Gegenüberstellung zu den experimentellen Daten des Versuches 080804A mit Primärpartikeln aus Glas.

4 Diskussion der Ergebnisse

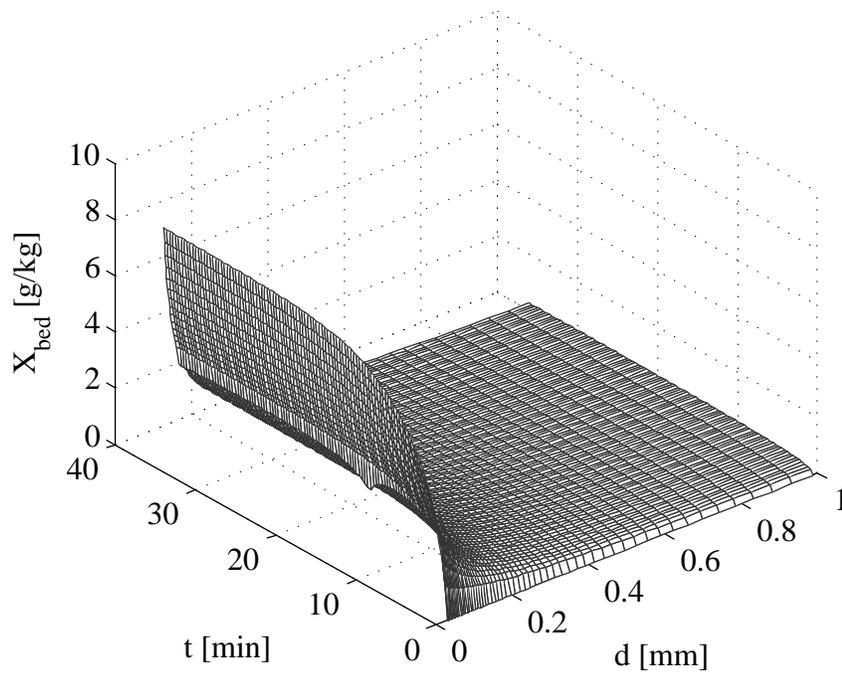


Abbildung 4.13: Simulation der Partikelbeladung $X(t, d_p)$ am Beispiel des Versuches 080804A mit Primärpartikeln aus Glas.

4.1.3 Simulation der verteilten Partikelfeuchte

Die Beschreibung der partikelgrößenabhängigen Feuchtebeladung gelingt mit Hilfe der vollständigen Prozesssimulation. Eine vereinfachte Gegenüberstellung zwischen Experiment und der Berechnung kann auf der Basis der kumulativen Partikelbeladung X_{cum} vorgenommen werden.

Mit Hilfe der in Abschnitt 3.4.5 beschriebenen Messmethode wird die kumulierte Partikelbeladung zugänglich. Der Vergleich von Messung und Simulation wird in den Abbildungen 4.14 und 4.15 für zwei Versuche mit unterschiedlichen Binderkonzentrationen dargestellt.

Die kumulative Feuchteverteilung $X_{cum}(d_p)$ wird anhand von zwei Auswertungen (Prozessunterbrechungen) untersucht. In der Gegenüberstellung mit der Simulation ist zu erkennen, dass die experimentellen Feuchteverteilungen bei beiden Versuchen zufriedenstellend beschrieben werden können. Das Feuchteniveau unterscheidet sich in beiden Versuchen deutlich voneinander. Der Grund hierfür sind die verschiedenen Zeitskalen, denen der Prozess aufgrund der veränderten Kinetik durch die Binderkonzentration unterliegt.

Die den Feuchteverteilungen entsprechenden Massenverteilungen q_3 verdeutlichen den in den Klassen vorliegenden Feststoffanteil, der für die experimentelle Ermittlung der Feuchte zur Verfügung steht, siehe Abbildung 4.14 und 4.15.

Es ist zu erkennen, dass die Beladung der Partikel feiner Fraktionen geringfügig abnimmt. Dieses Verhalten wird sowohl von der Simulation als auch dem Experiment wiedergegeben. Quantitativ ist diese Absenkung als vernachlässigbar einzuschätzen. Somit kann die aus den Experimenten abgeleitete Aussage, dass keine signifikante Partikelfeuchteverteilung im Prozess existiert auch durch die vollständige Simulation bestätigt werden. Anhand der Beispielversuche 071219A und 080114A ist dies sowohl für tiefere Feuchteniveaus als auch hohe Feuchteniveaus nachzuweisen.

Da die kumulative Partikelbeladung über alle untersuchten Fraktionen dem Mittelwert der gesamten Schichtmasse entsprechen muss, ist eine Übereinstimmung mit dem aus der Gasbilanz bestimmten integralen Mittelwert X_m zu erwarten. Die Gegenüberstellung beider Werte wird in den Abbildungen 4.16 und 4.17 vorgenommen. Der Vergleich der integralen Feuchten aus der Berechnung der Gasbilanz, der kumulativen Gesamtfeuchte des Experiments und der Simulation gelingt hierbei mit zufriedenstellender Genauigkeit auf allen untersuchten Feuchteniveaus. Dies kann an beiden vorgestellten Versuchen gezeigt werden.

Die für die Validierung verwendeten Simulations- und Betriebsparameter der Versuche 071219A und 080114A sind in der Tabelle 4.2 dargestellt. Weitere Simulationsergebnisse werden im Anhang F den experimentellen Messergebnissen gegenübergestellt.

4 Diskussion der Ergebnisse

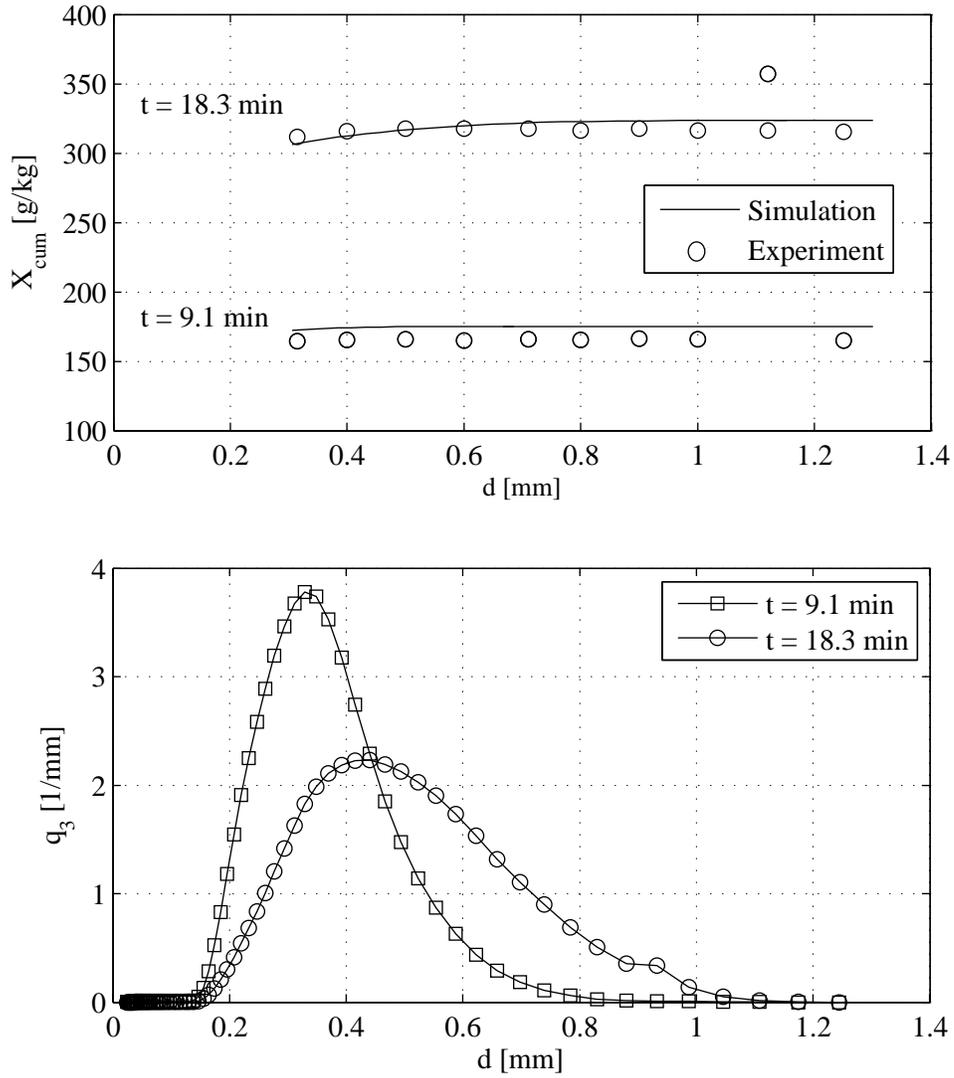


Abbildung 4.14: Gegenüberstellung von Simulation und Messung der kumulativen Feuchteverteilung $X_{cum}(t, d_p)$ und Darstellung der dazugehörigen Massendichteverteilungen q_3 am Beispiel des Versuches 071219A mit Primärpartikeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4 Diskussion der Ergebnisse

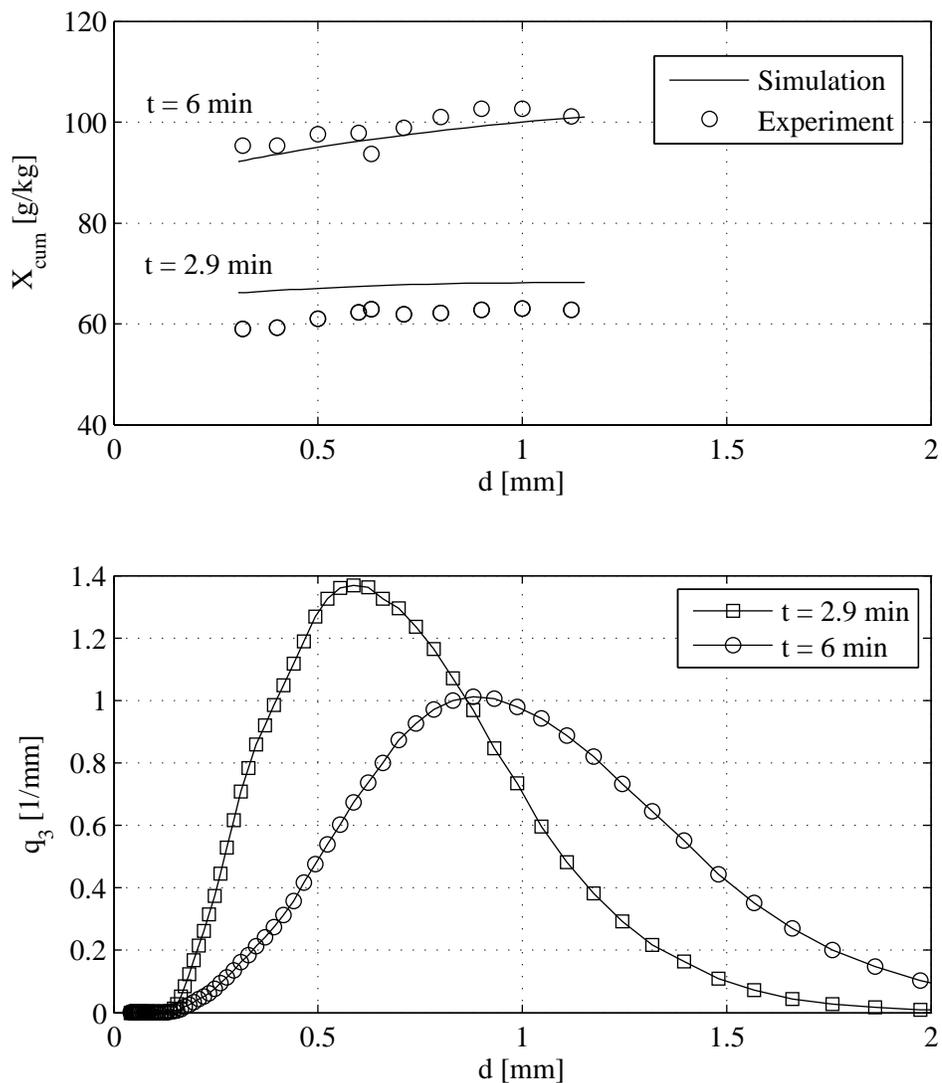


Abbildung 4.15: Gegenüberstellung von Simulation und Messung der kumulativen Feuchteverteilung $X_{cum}(t, d_p)$ und Darstellung der dazugehörigen Massendichteverteilungen q_3 am Beispiel des Versuches 080114A mit Primärpartikeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4 Diskussion der Ergebnisse

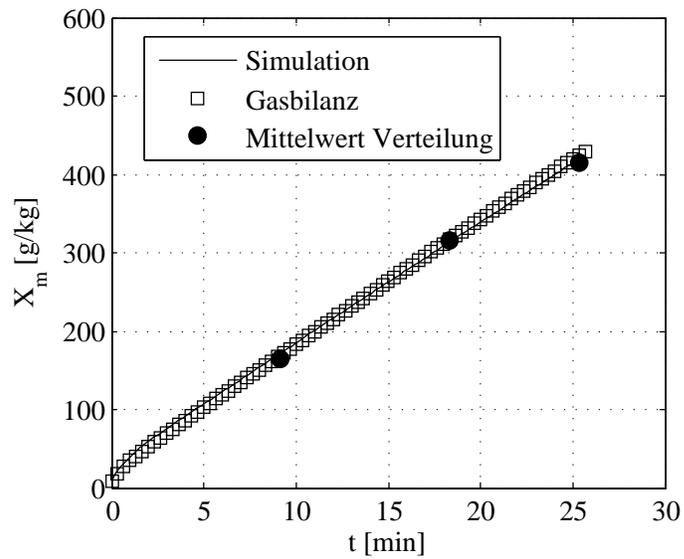


Abbildung 4.16: Gegenüberstellung von Simulation, Messung und Bilanzierung der mittleren Partikelbeladung X_m Schichtmasse für den Versuch 071219A (Binderkonzentration 2 Ma-%) mit Primärpartikeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

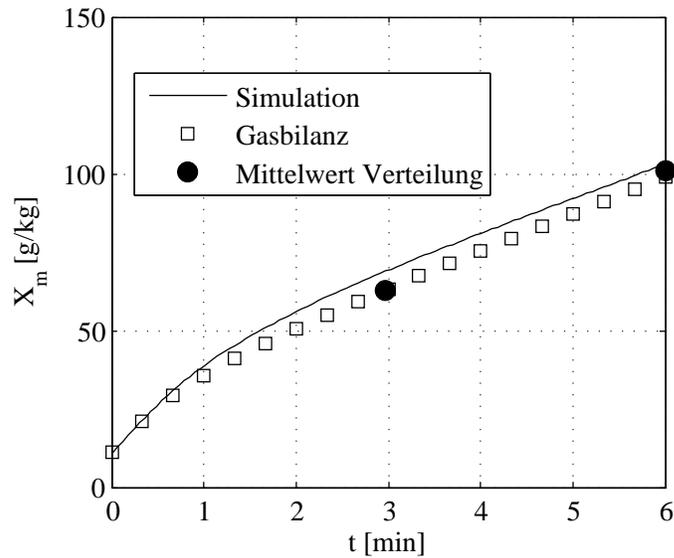


Abbildung 4.17: Gegenüberstellung von Simulation, Messung und Bilanzierung der mittleren Partikelbeladung X_m Schichtmasse für den Versuch 080114A (Binderkonzentration 6 Ma-%) mit Primärpartikeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.2: Parameter für die Simulation des Versuchs 071219A und 080114A mit Primärpartikeln aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Parameter	Symbol	071219A	080114A	Einheit
Bettmasse	M_{bed}	0.520		[kg]
Dichte Partikel	ρ_p	1040		[kg/m ³]
Wärmekapazität Partikel	c_p	944		[J/kg/K]
Kritische Beladung Partikel	X_c	200		[g/kg]
Anfangsbeladung	X_{hyg}	11		[g/kg]
Massenstrom Gas	\dot{M}_g	55	49	[kg/h]
Eintrittsbeladung Gas	Y_{in}	0.65	0.60	[g/kg]
Eintrittstemperatur Gas	$\vartheta_{g,in}$	40		[°C]
Eindüsungsrate Wasser	\dot{M}_n	940		[g/min]
Eindüsungstemperatur	$\vartheta_{n,in}$	20		[°C]
Temperatur Umgebung	ϑ_e	17	18	[°C]
Parameter Trocknungskurve	p	15		[—]
Apparatedurchmesser	d_{app}	150		[mm]
Masse Apparatewand	M_w	0.7		[kg]
Wärmekapazität Wand	c_w	1170		[J/kg/K]

4.2 Partikelfeuchte als Einflussfaktor auf den Agglomerationsprozess

Entsprechend des in Abschnitt 2 dargestellten Populationsbilanzmodells sind alle auf den Aggregationsprozess wirkenden und nicht explizit beschriebenen Prozesseinflüsse in der Aggregationseffizienz β_0 enthalten. Es stellt sich demzufolge die Frage, wie der Zusammenhang zwischen der Partikelbeladung und der Aggregationseffizienz zu definieren ist. Als Grundlage für diese Diskussion dienen die in Abbildung 4.18 vorgenommenen Auftragungen beider Größen für die Variation der Gaseintrittstemperatur, des Gasmassenstroms, der Binderkonzentration und der Eindüsungsrate anhand von Versuchen mit γ - Al_2O_3 -Partikeln.

Es ist zu erkennen, dass im Wesentlichen zwei Abschnitte existieren. Zu Beginn des Prozesses ist eine schwache Abhängigkeit zwischen der Aggregationseffizienz und der Partikelbeladung zu erkennen. Im weiteren Prozessverlauf ist bei nahezu allen Experimenten zu erkennen, dass eine sehr starke Abhängigkeit zwischen beiden Größen besteht, siehe Abbildung 4.18. Der Verlauf der Partikelfeuchte erreicht nach hinreichender Prozessdauer einen konstanten Wert. Der zeitliche Verlauf der Aggregationsfrequenz beschreibt hingegen einen progressiven Anstieg, während der gesamten Versuchsdauer. Infolgedessen ist bei Erreichen einer nahezu konstanten Prozessbeladung, ein weiterer Anstieg der Aggregationseffizienz zu verzeichnen. Eine mathematische Beschreibung der Abhängigkeit wird dadurch erschwert.

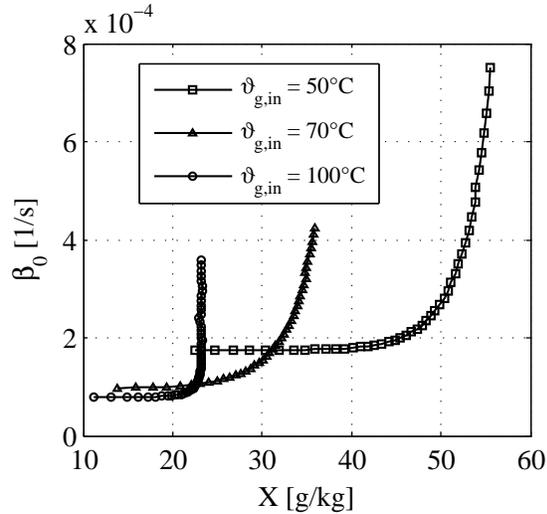
Hinsichtlich der Parametervariationen sind bei der Auftragung $\beta_0(X)$ qualitative Unterschiede erkennbar. Bei der Variation des Gasmassenstroms und der Eindüsungsrate wird deutlich, dass die Aggregationseffizienz zu Beginn des Versuches nahezu identische Werte annimmt, siehe Abbildungen 4.18(b) und 4.18(d). Dies ist bei der Variation der Gastemperatur und der Binderkonzentration nicht der Fall. Hier weichen die Verläufe wegen der deutlich veränderten Aggregationseffizienz teilweise vollständig voneinander ab.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass aus der Auftragung $\beta_0(X)$ kein eindeutiger Zusammenhang zu erschließen ist. Eine explizite Berücksichtigung der Partikelbeladung innerhalb des Agglomerationskerns setzt voraus, dass die Abhängigkeit beider Größen eindeutig beschrieben werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass lediglich eine Abhängigkeit der Prozessparameter gegenüber der Aggregationseffizienz abzuleiten ist. Ergebnis ist, dass der Einfluss der Partikelbeladung auf die Agglomerationskinetik nicht ausschließlich aus der populationsdynamischen Betrachtung erfolgen kann.

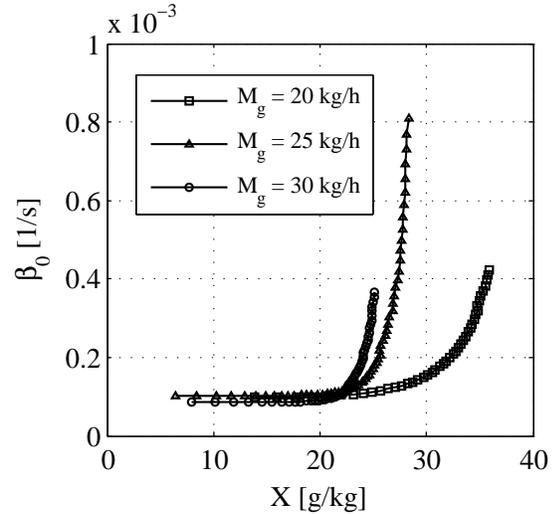
Die Gründe hierfür können die Prozesse auf der Mikroebene, wie z.B. Tropfenpenetration, die räumliche Abschirmung der Tropfen innerhalb der Agglomerat- bzw. Primärpartikelstruktur oder die Vortrocknung von Tropfen sein. Solche Effekte sind weder über die mittlere Partikelbeladung noch über eine größenverteilte Partikelbeladung $X(d)$ erfassbar.

Die von Adetayo und Ennis (1997) und Peglow (2005) formulierte Erwartung, dass der Agglomerationsprozess stark von der Feuchte der Partikel abhängig ist, muss demzufolge um den Einfluss der Flüssigkeitseigenschaften und der örtlichen Flüssigkeitsverteilung auf bzw. im Partikel erweitert werden. Infolgedessen kann die ledigliche Existenz einer bestimmten Feuchtigkeitsmenge im System nicht direkt mit einer kinetischen Veränderung der Prozesskinetik gekoppelt werden. Einige signifikante mikroskopische Prozesse, die auf die Kinetik der Agglomeration Einfluss nehmen, werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

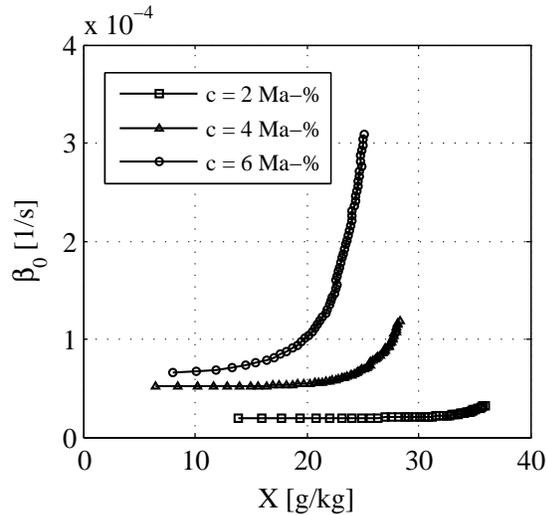
4 Diskussion der Ergebnisse



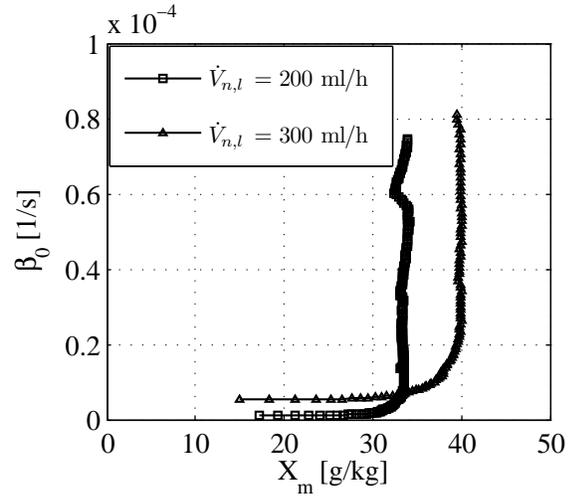
(a) Variation Gaseintrittstemperatur
(081122A, 090130A, 081122C)



(b) Variation Gasmassenstrom
(090130A, 081113A, 081113B)



(c) Variation Binderkonzentration
(081205A, 081114C, 081112C)



(d) Variation Eindüsungsrate (090123C, 081105D)

Abbildung 4.18: Auftragung der Aggregationseffizienz β_0 über der mittleren Partikelbeladung X_m für die experimentelle Variation der Gaseintrittstemperatur, des Gasmassenstroms, der Binderkonzentration und der Eindüsungsrate mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln.

4.3 Einflussfaktoren auf der Mikroebene

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass eine ausschließliche Analyse der Kinetik des Agglomerationsprozesses anhand der Partikelgrößenverteilung und der Partikelbeladung nicht möglich ist. Folglich sind die mikrokinetischen Prozesse zwischen Flüssigkeit und Partikeln von Bedeutung. Von Terrazas-Velarde et al. (2009) wird versucht eine ganzheitliche Beschreibung des Agglomerationsprozesses vorzunehmen. Der Ansatz stützt sich unter anderem auf die Modellierung der Interaktionen von Bindertropfen und Primärpartikeln.

Um den Einfluss von Mikroprozessen zu verdeutlichen, werden die Ergebnisse von zwei Agglomerationsexperimenten mit Primärpartikeln aus Glas und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gegenübergestellt. Die Betriebsparameter beider Experimente sind identisch und werden mit gleicher Primärpartikelanzahl, d. h. bei einer Bettmasse von 1000 g für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und 850 g für Glas, durchgeführt. Dies wird in der Abbildung 4.19(a) in der Darstellung der gesamten Partikelanzahl N_p des Systems deutlich. Es ist zu erkennen, dass sich die Anzahl der Glaspartikel ab einem Wert von $M_b = 1.5$ g stärker als die von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reduziert. Dieses Verhalten wird auch durch die Verläufe der Partikelgröße D_{32} ausgedrückt, siehe Abbildung 4.19(b). Bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln ist ein nahezu linearer und bei Glasparkeln ein progressiver Verlauf zu beobachten. Ungeachtet einer anfänglich verzögerten Wachstumsphase, ist die Agglomeration bei Glas intensiver als bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Partikelbeladung ist hingegen bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ deutlich höher als bei Glasparkeln, siehe Abbildung 4.19(c). Der Verlauf der Aggregationeffizienz $\beta_0(M_b)$ beschreibt wiederum eine analoge Tendenz wie die Partikelgröße.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der Agglomerationsprozess sehr stark von den Materialeigenschaften der Primärpartikel abhängt. Obwohl die Experimente mit identischen Prozessparametern durchgeführt werden, weichen die makroskopisch messbaren Prozessgrößen deutlich voneinander ab.

Anhand der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können verschiedene Mikroprozesse qualitativ herausgestellt werden. Die Bedeutung für das Agglomerationsergebnis lässt sich mit experimentellen Beobachtungen und theoretischen Beschreibungen erläutern. Auf Basis der experimentellen Untersuchungen lassen sich folgende Haupteinflüsse auf der Mikroebene benennen:

1. Penetration von Binderflüssigkeit in poröse Partikel,
2. Spreitung von Binderflüssigkeit auf der Partikeloberfläche,
3. Tropfenbildung durch das Spray (apparativer Einfluss),
4. Trocknung von Bindertropfen in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Binderflüssigkeit und der Prozessparameter,
5. Struktureigenschaften der Primärpartikel (Materialeinfluss).

Die erkannten Haupteinflüsse werden in der Abbildung 4.20 schematisch dargestellt. Hierbei werden jedoch apparative Einflüsse (Punkt 3) und durch die Materialstruktur begründete Auswirkungen (Punkt 5) nicht berücksichtigt.

4 Diskussion der Ergebnisse

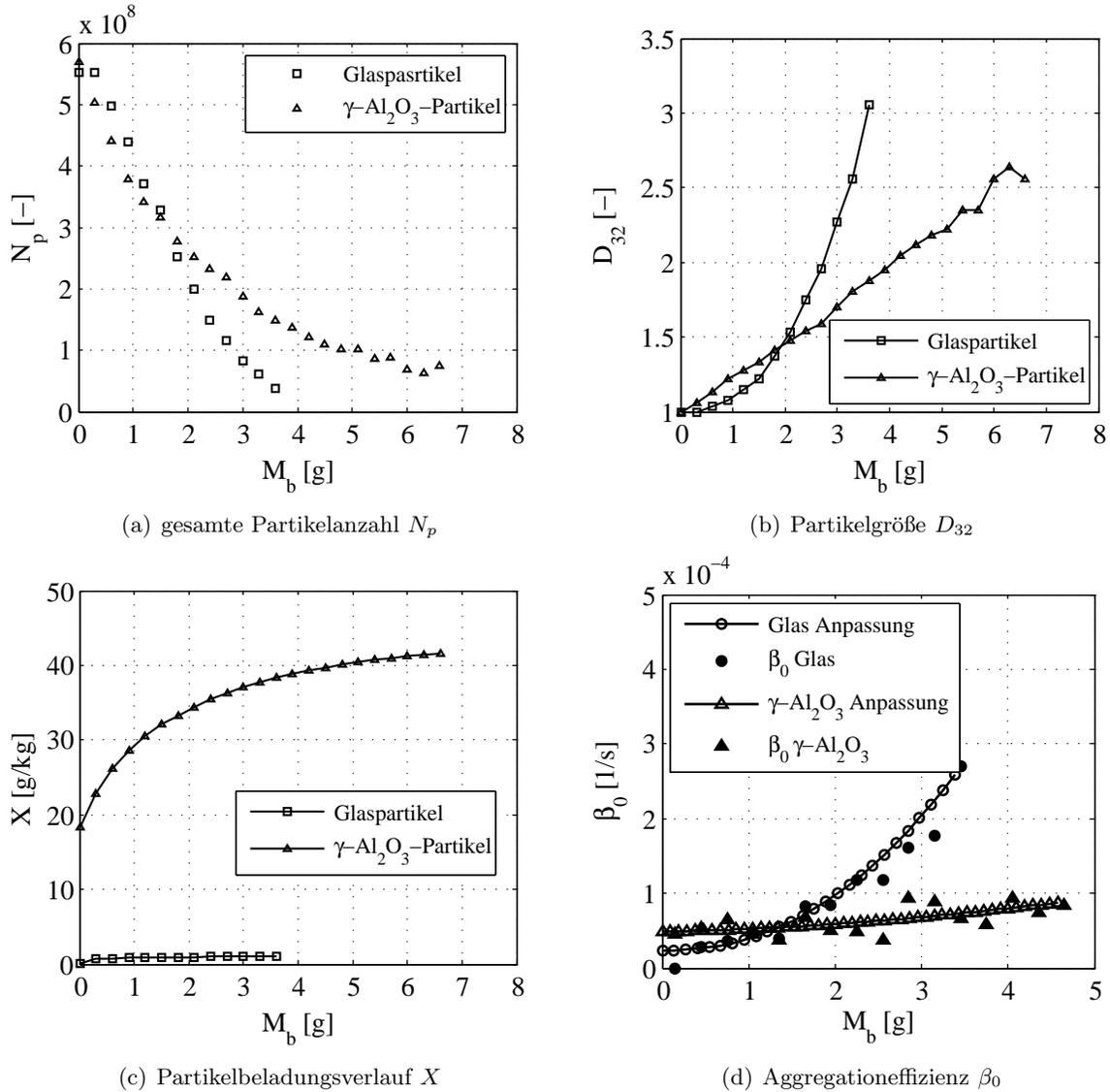


Abbildung 4.19: Vergleich der Agglomerationsergebnisse und des Feuchteverlaufes von zwei Versuchen mit verschiedenem Primärpartikelmaterial und gleichen Betriebsparametern ($\vartheta_{g,in} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{M}_{g,in} = 20 \text{ kg/h}$, $\dot{V}_{n,l} = 200 \text{ ml/h}$, $c = 6 \text{ Ma-\%}$) sowie gleicher Partikelanzahl zu Versuchsbeginn.

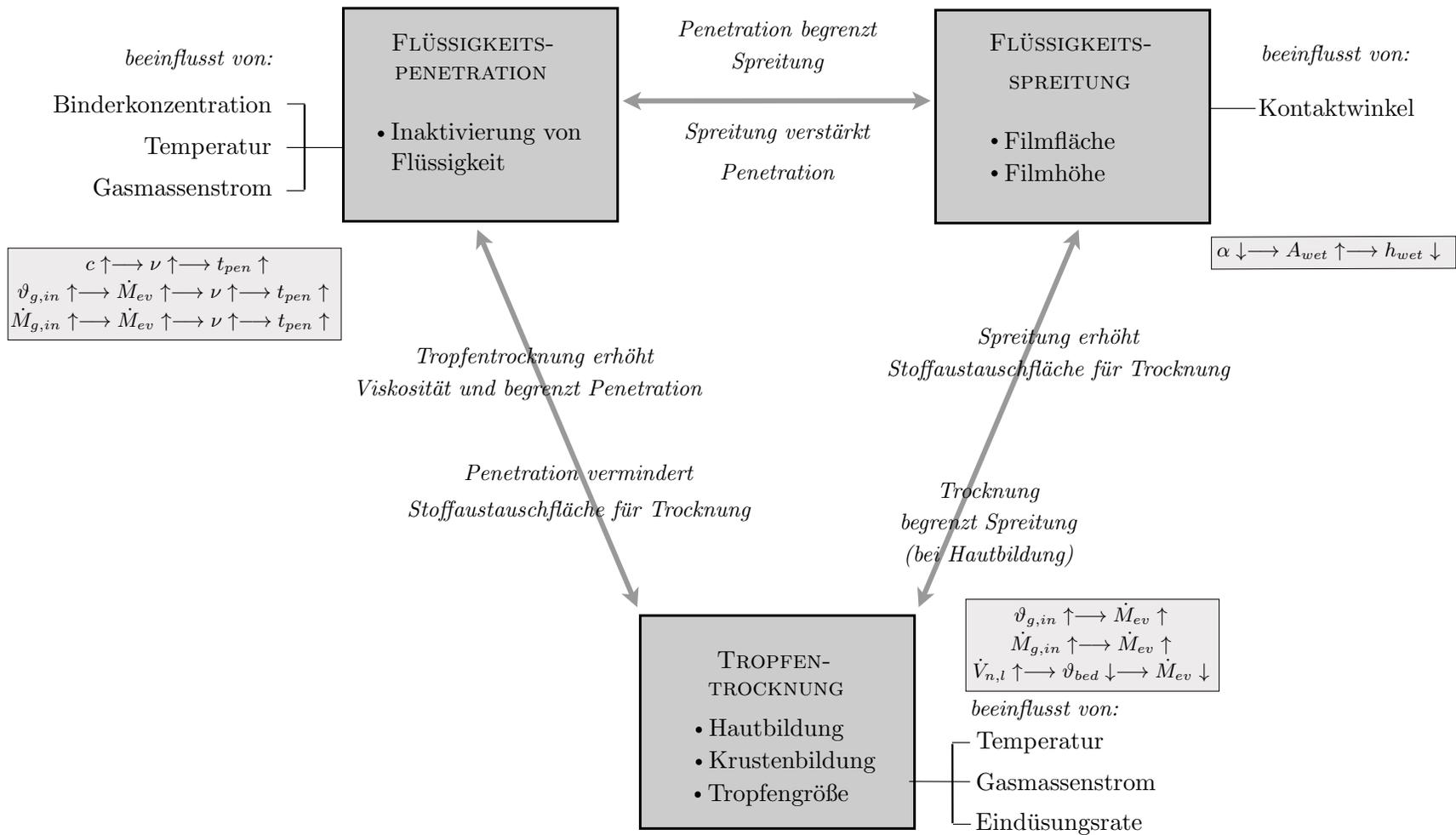


Abbildung 4.20: Schaubild der Haupteinflussparameter und deren gegenseitige Beeinflussung, abgeleitet aus den experimentellen und theoretischen Untersuchungen mit HMPC-Lösung und porösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - sowie Glaspartikeln.

4.3.1 Penetration von Binder

Das Eindringen von Binderflüssigkeit in das Primärpartikel bewirkt die Verringerung des an der Partikeloberfläche verfügbaren Flüssigkeitsvolumens. Eine Voraussetzung für die Einsaugung von Binderflüssigkeit in die Primärpartikel ist eine poröse Feststoffoberfläche. Unter anderem spielt die Größe der Poren eine wesentliche Rolle für die Dynamik der Flüssigkeitspenetration.

Der Einfluss der Penetration auf den Agglomerationsprozess ist im Zusammenhang mit dem Stokes-Kriterium zu bewerten, vgl. Abschnitt 1. Ist der von einem Tropfen verursachte Flüssigkeitsfilm in Höhe und Flächenausdehnung kleiner, verringert sich die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Bindung zwischen zwei kollidierenden Partikeln.

Die Penetration von Bindertropfen auf einer kapillarporösen Oberfläche ist mit Hilfe der Washburn-Gleichung (Washburn (1921))

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\sigma \cdot \cos \alpha \cdot R_{cap}}{4\eta l} \cdot t \quad (4.3)$$

abschätzbar. Die Gleichung 4.3 beschreibt die zeitliche Änderung der Fülllänge einer Kapillare, wobei die dynamische Viskosität der Flüssigkeit η , der Kontaktwinkel α und die Oberflächenspannung σ zu berücksichtigen sind. Durch Integration von Gleichung 4.3 kann die Penetrationsdauer t_{pen} eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens, welches in die Kapillare eindringt, bestimmt werden

$$t_{pen} = \frac{4\eta l_{cap}^2}{\sigma \cdot \cos \alpha \cdot R_{cap}} \quad (4.4)$$

Zur Berechnung der Penetrationsdauer eines Bindertropfens werden folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- Der Feststoff besitzt zylindrische, parallele Kapillaren, deren Öffnungsverhältnis an der Oberfläche durch die Porosität des Feststoffes gegeben ist.
- Der Tropfen wird nach der Spreitung auf der Oberfläche als ein zylindrischer Körper betrachtet, wobei die Spreitungsfläche durch Gleichung 4.8 bestimmt wird.
- Die Kapillaren sind als horizontale Röhren zu betrachten und der Penetrationsprozess unterliegt keinem Schwerkrafteinfluss.
- Die Flüssigkeit bleibt während der Penetration homogen und verdampft nicht.

In der Abbildung 4.21 werden die Berechnungsergebnisse der Penetrationszeiten nach Gleichung 4.3 für das Stoffsystem γ - Al_2O_3 und HMPC-Lösung bei den Konzentrationen 2, 4 und 6 Ma -% bezogen auf den Kontaktwinkel α dargestellt. Hier wird deutlich, dass eine signifikante Abhängigkeit hinsichtlich der Konzentration, d.h. der Flüssigkeitsviskosität, besteht. Durch Normierung der Penetrationsdauer

$$t'[\%] = \frac{t}{t_{pen,ges}} \cdot 100 \quad (4.5)$$

und des Tropfenvolumens

$$V'[\%] = \frac{V}{V_{dr}} \cdot 100 \quad (4.6)$$

lässt sich außerdem die zeitliche Charakteristik der Penetration abschätzen, siehe Abbildung 4.21. Der Kurvenverlauf zeigt, dass nach einem Intervall von 25% der gesamten Penetrationsdauer bereits 50% des Tropfenvolumens in den Feststoff eingedrungen sind. Hieraus resultiert,

4 Diskussion der Ergebnisse

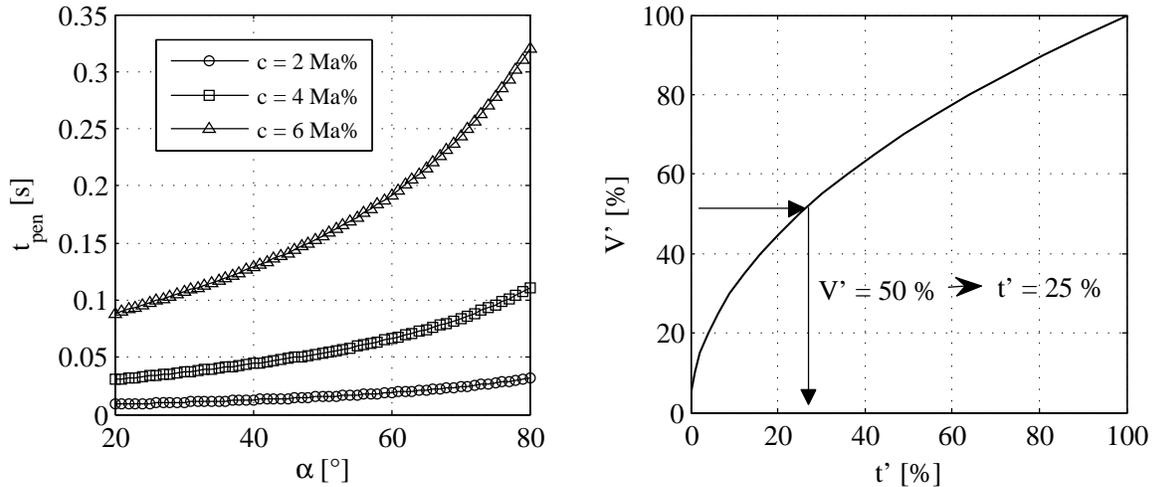


Abbildung 4.21: Darstellung der Penetrationsdauer von HPMC-Tropfen ($d_{dr} = 38 \mu\text{m}$) unterschiedlicher Konzentrationen in eine Oberfläche aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (links); Darstellung der Abhängigkeit des Penetrationsvolumens von der Penetrationsdauer (rechts).

dass die Penetration des Binders in die Primärpartikel aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ den Agglomerationsprozess signifikant beeinflussen kann.

Anhand von mikroskopischen Aufnahmen (REM) kann die Penetration von Bindertropfen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Primärpartikel qualitativ bestätigt werden, siehe Abbildung 4.22. Der Vergleich von experimentell erzeugten Agglomeraten aus kompaktem Glas und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigt, dass der getrocknete Binder auf unterschiedlichen Partikeloberflächen spezifische Strukturen aufweist. Geht man davon aus, dass die Rückstände des Binders den äußeren Konturen der Flüssigkeitsbenetzung entsprechen, lässt sich feststellen, dass bei Glaspartikeln vergleichsweise große Brückenbereiche entstehen. Hingegen sind die Binderrückstände bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln durch Penetration weniger präsent. Es sind durchgängig kleinere Brücken zu beobachten.

Rauhigkeiten der Feststoffoberfläche ragen teilweise über die Benetzung heraus, was durch eine Verringerung der Filmhöhe durch die Penetration begründet sein kann. Eine mögliche Folge ist der Abprall kollidierender Partikel, aufgrund von Rauigkeitserhebungen, die höher als der Flüssigkeitsfilm sind.

Ein weiterer Effekt, welcher als Folge der Penetration des Binders erwartet werden kann, ist das Verschließen der porösen Partikeloberfläche. In Abbildung 4.22 ist zu erkennen, dass die von einem Tropfen benetzte Oberfläche nach der Trocknung des Films bedeckt ist. Aufgrund des geringen Massenverhältnisses zwischen Binder und Primärpartikeln ist anzunehmen, dass dieser Effekt keinen signifikanten Einfluss auf die vorliegenden Experimente hat. Theoretisch ist deshalb nach hinreichend langer Prozessdauer ein Versiegen der Penetration und damit eine Änderung des Agglomerationsverhaltens denkbar.

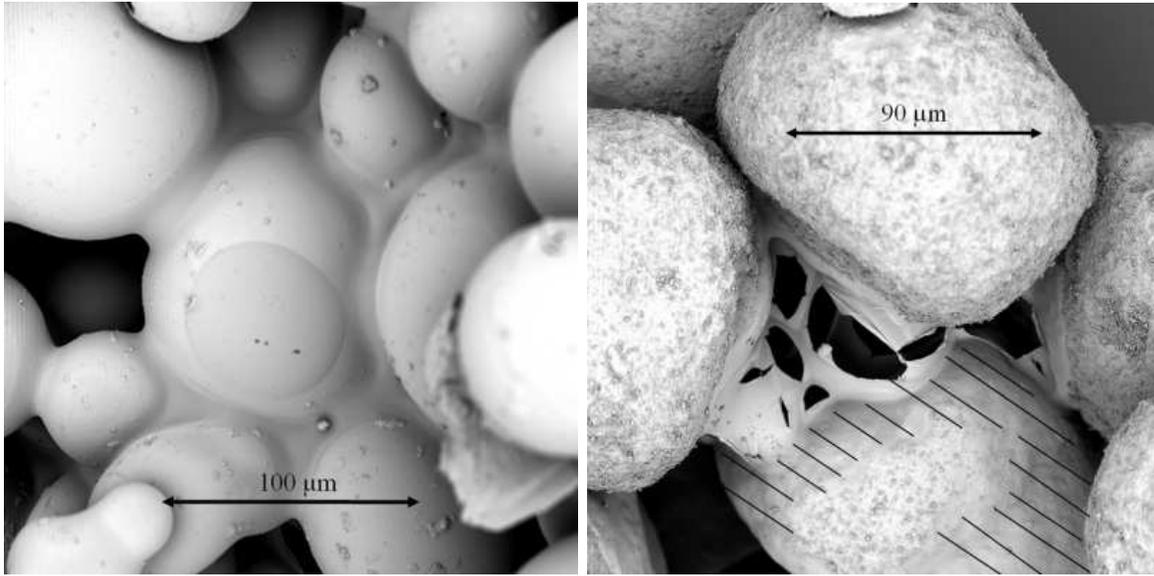


Abbildung 4.22: Vergleich der Binderabscheidung bei unterschiedlichen Primärpartikelmaterialien anhand der Versuche 081120C (Glas, links) und 081122A ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, rechts) bei einer Binderkonzentration von 6 *Ma*-%.

4.3.2 Spreitung von Binder

Die Spreitung von Flüssigkeiten auf Feststoffoberflächen ist durch die Oberflächenenergien der beteiligten Phasen definiert. Der hieraus resultierende Kontaktwinkel α zwischen der Flüssigkeit und der Feststoffoberfläche ist nach Young (1805) durch die Oberflächenenergiedichten (Oberflächenspannungen) bestimmt:

$$\cos \alpha = \frac{\sigma_{sol} - \sigma_{l,sol}}{\sigma_l} \quad (4.7)$$

Die Benetzung einer Oberfläche durch einen Tropfen wird in der Abbildung 4.23 schematisch dargestellt. Hier werden die wesentlichen geometrischen Größen der Benetzung veranschaulicht.

Nach Clarke et al. (2002) kann unter Berücksichtigung des Tropfenvolumens V_{dr} der Ausbreitungsradius der Benetzung mit der geometrischen Beziehung

$$R_{dr} = \left[\frac{3V_{dr}}{\pi} \frac{\sin^3 \alpha}{2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha} \right]^{1/3} \quad (4.8)$$

abgeschätzt werden. Die Höhe der Benetzung folgt aus

$$h = R \left[\frac{1 - \cos \alpha}{\sin \alpha} \right] \quad (4.9)$$

Der Kontaktwinkel α übt hierbei einen wesentlichen Einfluss auf die Höhe und die Fläche der Benetzung aus. Die Abhängigkeiten werden in der Abbildung 4.24 veranschaulicht. Bezüglich des Benetzungsradius ist zu erkennen, dass sich dieser mit steigendem Kontaktwinkel absenkt. Die Höhe der Benetzung steigt nahezu linear mit dem Kontaktwinkel an.

4 Diskussion der Ergebnisse

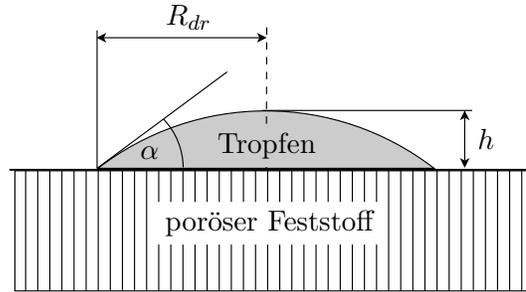


Abbildung 4.23: Darstellung eines auf einer Oberfläche gespreiteten Tropfens mit den Abmessungen R_{dr} und h nach Clarke et al. (2002).

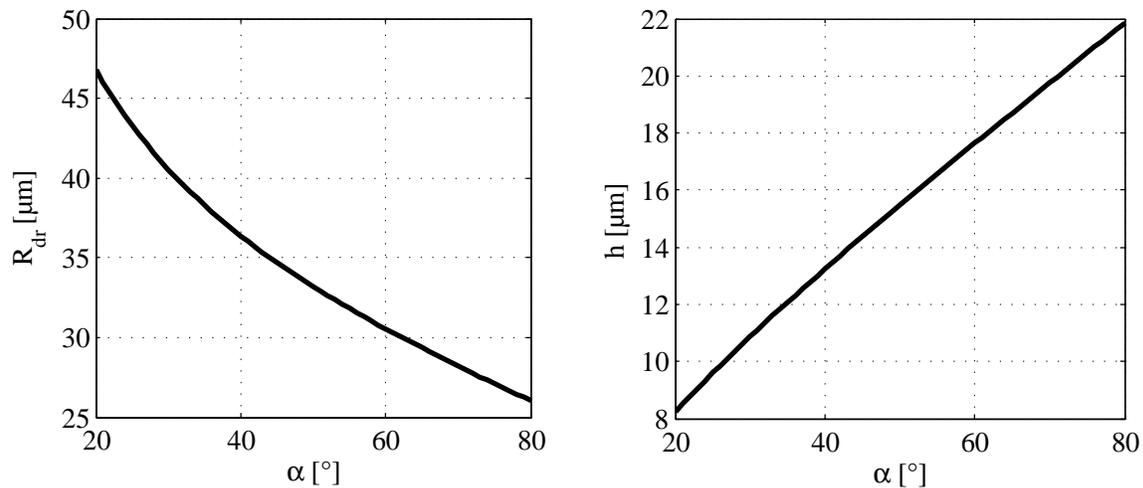


Abbildung 4.24: Darstellung der Abhängigkeit des Benetzungsradius R_{dr} und der Benetzungshöhe h vom Kontaktwinkel nach den von Clarke et al. (2002) vorgeschlagenen Berechnungen für einen HPMC-Tropfen mit $d_{dr} = 38 \mu\text{m}$.

Die geometrischen Beziehungen der Gleichungen 4.8 und 4.9 werden von Thielmann et al. (2008) und Terrazas-Velarde et al. (2009) bei der Modellierung von Aggregationsprozessen auf der Mikroebene verwendet, um die Ausbreitung von Bindertropfen zu beschreiben. Laut Gleichung 4.7 ist die Spreitung lediglich von der Oberflächenspannung des Binders und des Feststoffes abhängig. Die Oberflächenspannung der verwendeten HPMC-Lösung ist jedoch innerhalb des vorliegenden Konzentrationsbereiches (2...6 *Ma*-%) konstant, siehe Tabelle 3.9. Deshalb ist die Größe der Benetzung für die verwendeten HPMC-Lösungen nicht von der Konzentration abhängig. Dennoch ist eine Beeinflussung der Dynamik des Spreitungsvorgangs durch die Viskosität zu erwarten.

Zur Erläuterung des Einflusses der Tropfenspreitung auf den Prozess kann wiederum das Stokes-Kriterium herangezogen werden. Hierfür ist die Benetzungshöhe nach der Spreitung des Tropfens auf der Partikeloberfläche von Bedeutung. Bei starker Tropfenspreitung steigt die Wahrscheinlichkeit eines Abpralls beider Partikel, da aufgrund der geringeren Filmdicke weniger Energie im Film dissipiert werden kann und die kritische Stokes-Zahl sinkt, siehe Gleichung 1.2. Die Agglomeration würde dadurch gehemmt werden.

Ein weiterer Einfluss auf die Spreitung und den Agglomerationsprozess besteht in der Oberflächenbeschaffenheit des Feststoffes. Große Rauigkeiten behindern die Möglichkeit einer flächigen Filmausbreitung. Vertiefungen im Agglomerat bzw. Primärpartikel müssen mit Flüssigkeit gefüllt werden, damit eine gleichmäßige Flüssigkeitsoberfläche angeboten werden kann. Insofern muss eine Beschreibung des Spreitungsprozesses auf der Mikroebene auch die Oberflächenstruktur der Partikel berücksichtigen.

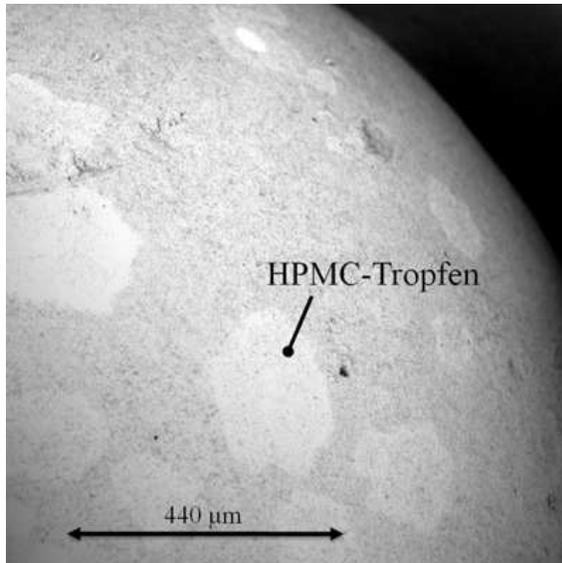
4.3.3 Trocknung von Spraytropfen

Nach der Zerstäubung der Binderlösung sind die Flüssigkeitstropfen bzw. -filme einer erzwungenen Konvektion durch das Fluidisationsgas oder das Treibgas der Düse ausgesetzt. Die Trocknung beginnt unmittelbar nach der Freisetzung durch die Düse. Ein unerwünschter Vorgang ist hierbei die vollständige Trocknung der Sprühtropfen vor der Abscheidung auf den Feststoffpartikeln. Dieses Phänomen wird als Overspray bezeichnet und von verschiedenen Autoren beschrieben, Uhlemann und Mörl (2000), Heinrich (2001). Im Allgemeinen bewirkt Overspray die Erzeugung von Staub.

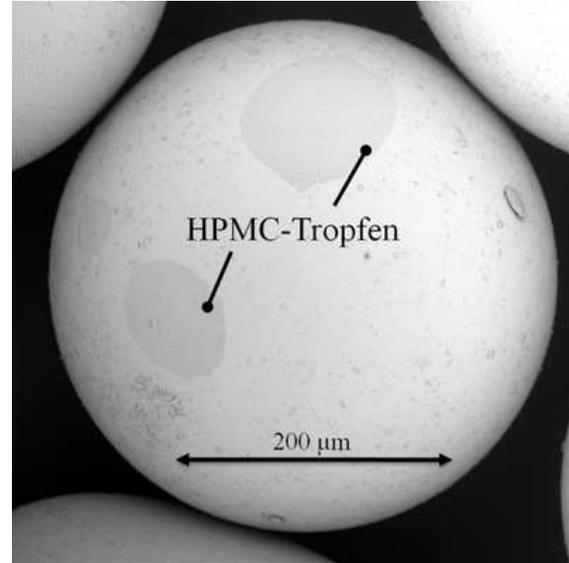
Die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung der Flüssigkeit haben einen bedeutenden Einfluss auf die Trocknung der Sprühtropfen. Untersuchungen von Hassan und Mumford (1996) zeigen, dass bei Einsatz polymerisierender Lösungen, die Ausbildung einer äußeren hautartigen Schicht auf der Oberfläche der Tropfen zu erwarten ist. In der ersten Phase bildet sich eine äußere Schale und es stellt sich ein Konzentrationsgradient innerhalb des Tropfens ein, Mezhericher et al. (2008). Eine prozesstechnische Beeinflussung solcher Mikroprozesse kann im Wesentlichen durch die Variation der Trocknungsbedingungen vorgenommen werden. Bei scharfer Trocknung wird der erste Trocknungsabschnitt verkürzt und damit die Ausbildung einer äußeren Schale begünstigt.

Um den Einfluss der Gastemperatur auf den Trocknungsprozess von HPMC-Tropfen experimentell nachzuweisen, werden im leeren Wirbelschichtapparat Oberflächen aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Glas mit Binderlösung besprüht. Die Oberflächenpräparate werden manuell in den Sprühstrahl aus HPMC-Lösung eingetaucht. Die Umgebungsbedingungen entsprechen den Betriebsparametern der Gastemperaturvariationen: Gasmassenstrom $\dot{M}_{g,in} = 20 \text{ kg/h}$, Eindüsungsvolumenstrom $\dot{V}_{n,l} = 200 \text{ ml/h}$ und Binderkonzentration $c = 2 \text{ Ma-\%}$. Vor dem Eintauchen in den Sprühstrahl, werden die Proben in der Wirbelkammer auf Systemtemperatur aufgeheizt. Nach Beginn der Eindüsung werden diese für eine Zeitspanne von zwei Sekunden in den Sprühstrahl eingetaucht. Dieser Vorgang wird für die Gaseintrittstemperaturen von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $100 \text{ }^\circ\text{C}$ wiederholt. Die hierbei auf den Oberflächen zurückgebliebenen Rückstände der getrockneten HPMC-Tropfen lassen sich mit mikroskopischen Aufnahmen auswerten. Diese sind in der Abbildung 4.25 dargestellt. Hierin sind deutliche Hinweise auf die äußerliche Trocknung der Tropfen zu erkennen. Bei einer Temperatur von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sind die abgeschiedenen Sprühtropfen sowohl auf Glas als auch auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vergleichsweise breit gespreitet, siehe Abbildungen 4.25(a) und 4.25(b). Die Tropfen sind flach ausgeprägt, ohne erkennbare Erhebungen oder Rauigkeiten. Bei der Untersuchung mit einer Temperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich, dass stärker ausgeprägte Rauigkeiten durch vorgetrocknete Binderrückstände entstehen. Diese sind jeweils von einem flachen Flüssigkeitsfilm umgeben. In der Mehrzahl der Beobachtungen kann erkannt werden, dass es sich hierbei um hautartige Rückstände handelt. Hieraus lässt sich schließen, dass die Tropfen bei Erhöhung der Temperatur einer deutlich schärferen Trocknung unterliegen.

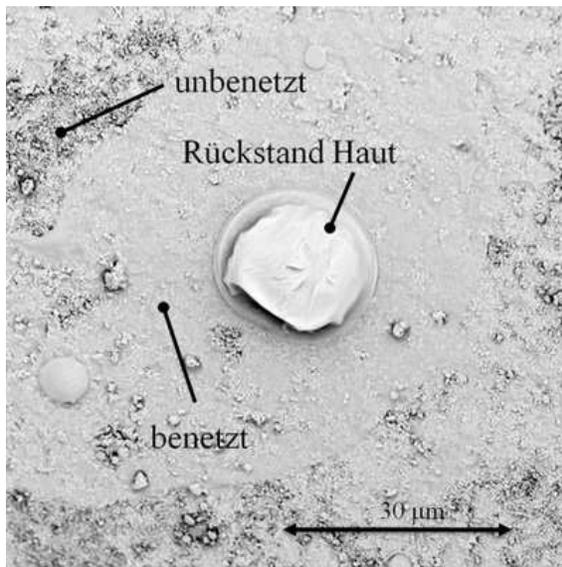
4 Diskussion der Ergebnisse



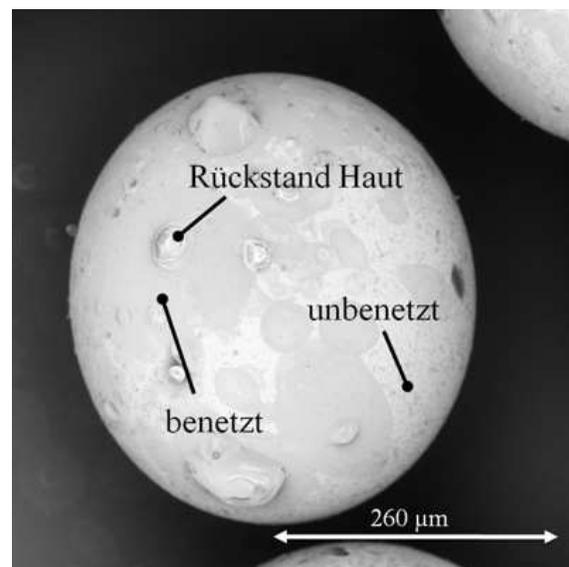
(a) γ - Al_2O_3 -Oberfläche - $\vartheta_{g,in} = 50\text{ °C}$



(b) Glasoberfläche - $\vartheta_{g,in} = 50\text{ °C}$



(c) γ - Al_2O_3 -Oberfläche - $\vartheta_{g,in} = 100\text{ °C}$



(d) Glasoberfläche - $\vartheta_{g,in} = 100\text{ °C}$

Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen des Effektes der Temperatur hinsichtlich der Trocknung von Tropfen ($c = 2\text{ Ma-}\%$), welche sich auf einer Glasoberfläche und einer γ - Al_2O_3 -Oberfläche abgeschieden haben.

Bereits vor der Abscheidung auf der Partikeloberfläche kommt es zur Ausbildung einer äußeren Hautschicht und zu einem Übergang in den zweiten Trocknungsabschnitt. Mezhericher et al. (2008) und Hassan und Mumford (1996) diskutieren in diesem Zusammenhang eine Verminderung der Trocknungsrate, da der Transport des Dampfes durch die äußere Feststoffschicht gehemmt wird. Der Trocknungsprozess ist in diesem Stadium diffusionskontrolliert.

In den vorliegenden Untersuchungen wurde beobachtet, dass bei Tropfen, die mit ausreichend hoher kinetischer Energie auf die Oberfläche treffen, die äußere Haut zerstört werden kann. Die verbleibende Flüssigkeit tritt aus und bildet einen Film auf der Oberfläche. Dieses Verhalten kann mit den REM-Aufnahmen 4.25(c) und 4.25(d) demonstriert werden. Demzufolge sind auch die mechanischen Eigenschaften der äußeren Schale von Bedeutung. Abgesehen von der Zerstörung der Schale, ist auch der Rückprall von Tropfen möglich. In diesem Fall kann Overspray entstehen, welches aus der Wirbelschicht ausgetragen oder als Keimmaterial eingebunden wird.

4.3.4 Zusammenhang der mikrokinetischen Prozesse

Die im Schaubild 4.20 herausgestellten Haupteinflussgrößen können durch Steuerung der Betriebsparameter des Wirbelschichtprozesses in begrenztem Umfang beeinflusst werden. Eine isolierte Einflussnahme auf eine einzige Haupteinflussgröße durch die Betriebsparameter an einer Wirbelschichtanlage ist nicht möglich. Jeder Parameter hat verschiedene Paralleleffekte zur Folge. Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit eröffnen jedoch die Möglichkeit integrale Tendenzen durch Variation von Betriebsparametern zu beobachten.

Eine Erhöhung der Binderkonzentration führt aufgrund der größeren viskosen Kräfte im Flüssigkeitsfilm zu einer Verstärkung des Wachstums. Gleichzeitig ist bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine Verringerung des Penetrationseffektes zu beobachten. Hiermit geht eine verbesserte Nutzung vorhandener Bindertropfen bzw. -filme einher. Somit wird das Wachstum durch Agglomeration gefördert. Hinzu kommt, dass bei erhöhter Binderkonzentration eine Vergrößerung der Sprühtropfen und eine Verringerung der Tropfenanzahl zu beobachten ist. Folge dieses Einflusses ist, dass eine erhöhte Verdampfungsoberfläche in der Wirbelschicht angeboten wird. Diese wirkt sich auf den Wärme- und Stoffübergang aus. Ergebnis ist die Änderung der Triebkräfte für die Verdampfung und der Trocknungsrate von Tropfen und Filmen.

Eine Erhöhung der Systemtemperatur durch das Fluidisierungsgas lässt eine Überlagerung der Tropfenpenetration und der Tropfentrocknung erkennen. Die gesteigerte Trocknungsrate führt nach der Beendigung des ersten Trocknungsabschnittes zur Ausbildung einer Hautschicht und die Agglomeration wird gehemmt. Hingegen erfährt die Flüssigkeit bei der Trocknung eine Erhöhung der Konzentration und der Viskosität. Die Folge hieraus ist eine Verstärkung der Agglomeration.

Der Betriebsparameter Eindüsungsrate bewirkt eine Vergrößerung der Tropfen und des Tropfenanzahlstromes. Bei Erhöhung des Anzahlverhältnisses zwischen Tropfen und Partikel wird die Benetzung der Partikel verstärkt. Die vergrößerte Flüssigkeitsoberfläche stellt wiederum eine größere Stoffübergangsfläche dar, die zu einer Verminderung der Triebkraft für die Trocknung von Binderflüssigkeit führen kann. Infolgedessen wird die Präsenz von Tropfen bzw. Flüssigkeitsfilmen in der Schicht erhöht. Eine Hemmung der Flüssigkeitstrocknung kann somit zur Unterstützung der Agglomeration beitragen.

4 Diskussion der Ergebnisse

Der Gasmassenstrom beeinflusst den Agglomerationsprozess im Wesentlichen durch Trocknung der Tropfen. Die Erhöhung der Fluidisationsgeschwindigkeit verstärkt die auf die Flüssigkeit wirkende Konvektion und führt zu einer Steigerung des Stoffübergangs und einer erhöhten Trocknungsrate. Hiermit wird die Viskosität der Binderlösung und dadurch die Flüssigkeitspenetration beeinflusst.

Die Porosität des Feststoffes und der Kontaktwinkel zwischen Feststoff und Flüssigkeit ist durch das Materialsystem charakterisiert. Hierbei sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten von Bedeutung. Bezüglich des Kontaktwinkels besteht die Prozessbeeinflussung in der Spreitung von Tropfen auf der Feststoffoberfläche. Eine flächige Vergrößerung des Flüssigkeitsfilmes trägt zu einer Erhöhung der Trefferwahrscheinlichkeit des Flüssigkeitsfilmes bei und unterstützt damit die Agglomeration.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Modellierung der Wirbelschicht-Sprühagglomeration. Aufbauend auf dem Modell von Peglow (2005) erfolgt die Modellierung von Massen- und Energiebilanzen zwischen Gas und Feststoff in Kombination mit der populationsdynamischen Berechnung der Aggregation. Im zweiten Abschnitt werden experimentelle Untersuchungen dargestellt. Hierbei stehen die Umsetzung einer präzisen Messung der mittleren Partikelbeladung sowie umfangreiche Parametervariationen in Wirbelschicht-Agglomerationsversuchen im Vordergrund. Im letzten Teil werden die Ergebnisse aus den Experimenten und der Simulation diskutiert. Darüber hinaus wird eine qualitative Identifikation von Haupteinflüssen auf der Mikroebene vorgenommen und deren Auswirkung auf das Gesamtergebnis des Prozesses sowohl experimentell als auch theoretisch beleuchtet.

Bei der Modellierung des Agglomerationsprozesses in der Wirbelschicht wird die populationsdynamische Beschreibung der Partikelphase auf der Basis reiner Aggregation und unter Ausschluss von Bruch und Wachstum durchgeführt. In diesem Rahmen werden unterschiedliche Kernstrukturen aus der Literatur sowie die Ermittlung kinetischer Parameter vorgestellt und diskutiert. Die Beschreibungen basieren hierbei auf der Modellvorstellung der binären Aggregation.

Darüber hinaus wird der Wärme- und Stoffübergang in der Wirbelschicht modelliert. Dieses heterogene Wirbelschichtmodell mit aktivem Bypass wurde ursprünglich von May (1959) entwickelt und von Peglow (2005) für die Wirbelschicht-Sprühagglomeration erweitert. Neben den Bilanzen und den Kinetiken für die Befeuchtung und Trocknung der Partikel wird auch die Aggregation der Partikel berücksichtigt. Hierbei kommt es zum Wärme- und Energieaustausch innerhalb der partikulären Phase. Die Modellierung des Wärme- und Stoffübergangsmodells wird hierbei mit der populationsdynamischen Beschreibung gekoppelt. Hiermit werden die Zustandgrößen der Partikel, wie Größenverteilung, Enthalpieverteilung und Feuchteverteilung berechnet.

Der zweite Teil der Arbeit ist durch experimentelle Arbeiten geprägt. Die Berechnung der mittleren Partikelbeladung der Schichtmasse wird im gesamten Prozessverlauf mit einer Bilanzierung als geschlossenes System unter Berücksichtigung der ein- und ausgehenden Wassermassenströme durchgeführt. Eine exakte Berechnung aus Messdaten kann mit Hilfe präziser Kalibrier- und Messtechnik für die Gasmassenströme (thermische Massenflussmessung) und Gasfeuchten (Infrarot-Spektroskopie) umgesetzt werden. Für die Gasfeuchtemessung wird hierzu eine Kalibrierprozedur entworfen. Anhand von Testversuchen unter Eindüsung reinen Wassers wird festgestellt, dass die Bilanzierung die Wassermassenbilanz mit hinreichender Genauigkeit schließen und dynamische Verläufe der Partikelbeladung für Werte $X > 10 \text{ g/kg}$ wiedergegeben werden können. Dies kann sowohl durch integrale als auch differentielle Bilanzprüfungen bestätigt werden.

Die in Agglomerationsexperimenten verwendeten Versuchsmaterialien sind HPMC-Lösung als

5 Zusammenfassung

Binderflüssigkeit und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sowie Glas als Primärpartikelmaterial. Diese Stoffsysteme werden hinsichtlich Sorptionseigenschaften und Trocknungskinetik untersucht. In diesem Rahmen wird anhand des Wärme- und Stoffübergangsmodells und absatzweisen Wirbelschichtversuchen mit unterschiedlichen polydispersen Partikelverteilungen die Größenabhängigkeit der Trocknungskinetik untersucht. Im Ergebnis ist festzustellen, dass für unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen die Verwendung einer vereinfachten einparametrischen Trocknungskurve hinreichend ist. Im Fall kompakter, unporöser Glaspartikel wird eine lineare Trocknungskurve genutzt, die den trocknenden Flüssigkeitsfilm auf der Partikeloberfläche beschreibt.

Im Rahmen von Agglomerationsexperimenten werden breite Variationen maßgeblicher Prozessparameter durchgeführt. Hierzu zählen die Fluidisierungsgastemperatur, der Fluidisierungsgasmassenstrom, die Binderkonzentration und die Eindüsungsrate des Binders. Die Ergebnisse der Parametervariationen ergeben folgende qualitative Tendenzen:

- Die Erhöhung der Systemtemperatur mindert das Wachstum durch Agglomeration.
- Die Steigerung des Gasmassenstromes ergab keine klar erkennbare Änderung des Agglomerationsverhaltens.
- Die Erhöhung der Binderkonzentration bewirkt die Verstärkung des Wachstums bezogen auf die Prozesszeit.
- Die Erhöhung der Eindüsungsrate verstärkt die Agglomeration.

Das Hauptaugenmerk bei den Experimenten liegt auf der präzisen Ermittlung der mittleren Partikelbeladung und der Messung der Entwicklung der Partikelgrößenverteilung. Hierzu werden Proben in definierten Intervallen aus der Wirbelschicht entnommen und mit einem optischen Messsystem ausgewertet. In Zusatzuntersuchungen werden unerwünschte Einflüsse auf das Messergebnis, wie z.B. mechanische Beeinflussungen bei Probenahme und Messungen, geprüft. Hierbei können keine nennenswerten Beeinträchtigungen der Messergebnisse festgestellt werden. Weitere Experimente werden zur Beurteilung des Bruchverhaltens durchgeführt. Bei beiden Primärpartikelsystemen wird ein vernachlässigbarer Agglomeratbruch beobachtet, weshalb dieses Populationsphänomen in den weiteren Untersuchungen keine Berücksichtigung findet.

In Erweiterung zu den Agglomerationsversuchen wird die Feuchte hinsichtlich ihrer Verteilung über der Partikelgröße mit einer neu entwickelten Methode ermittelt. Hierfür wurde ein Klassierapparat konstruiert, welcher den mechanisch instabilen Wirbelschichtagglomeraten gerecht wird. Auf Basis von einem Siebdurchgang wird eine kumulative Verteilung der Partikelbeladung durch direkte gravimetrische Auswertung des Unterkorns der Fraktionssiebe zugänglich.

Im dritten Teil der vorliegenden Arbeit werden die Agglomerationsexperimente hinsichtlich der Entwicklung der Partikelgrößenverteilung mit einem eindimensionalen Populationsbilanzansatz beschrieben. Zur Simulation werden verschiedene Aggregationskerne hinsichtlich ihrer Eignung zur Prozessbeschreibung getestet und dargestellt. Für den vorliegenden Prozess lassen sich der EKE-Kern nach Hounslow (1998), der modifizierte Shear-Kern nach Shiloh et al. (1973) sowie der empirische Agglomerationskern nach Peglow (2005) als geeignet herausstellen. Letzterer zeichnet sich im Vergleich durch die beste Anpassung an experimentelle Daten aus. Bramley et al. (1996) stellen ein Modell vor, welches kinetische Parameter in Wachstumsprozessen bestimmt. Die Anwendung dieser inversen Methode ermöglicht es, für die verwendete Populationsbilanz die Aggregationseffizienz β_0 zu extrahieren. Mit Hilfe dieser experimentell basierten Ermittlungsmethode werden die Verläufe der Aggregationseffizienz ermittelt und für

5 Zusammenfassung

die Simulationsrechnungen mit einer parametrisierten Potenzfunktion beschrieben.

Anhand der vollständigen Prozesssimulation für Stoff- und Energietransport und Agglomeration wird gezeigt, dass die Modellierung die Messergebnisse beschreibt. Die Validierung erfolgt anhand von thermischen und populationsdynamischen Prozessgrößen. Die Verläufe der mittleren Partikelbeladung können zufriedenstellend berechnet werden. Die experimentell ermittelten Partikelfeuchteverteilungen werden von der Modellierung ebenso bestätigt. Hieraus wird abgeleitet, dass sich anhand der mittleren Partikelfeuchte der Prozess in guter Näherung beschreiben lässt und in den experimentell untersuchten Parameterbereichen keine signifikanten Feuchteverteilungen in der Bettmasse vorhanden sind. Der Versuch der Korrelation der Aggregationsfrequenz mit der mittleren Partikelbeladung zeigt, dass keine eindeutige Abhängigkeit der beiden Größen abzuleiten ist. Bezugnehmend auf Hounslow (1998) und Peglow (2005) sind in der Aggregationseffizienz alle nicht explizit beschriebenen Einflüsse vereint. Insofern sind andere Einflüsse in den kinetischen Ausdrücken zu untersuchen, die nicht mit populationsdynamischen Methoden zu erfassen sind.

Aufgrund dieser Erkenntnisse werden unterschiedliche kinetische Prozesse und Größen auf der Mikroebene benannt und qualitativ untersucht. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen können Nachweise bezüglich Tropfenpenetration, -trocknung und -spreitung erbracht werden. Zusätzliche experimentelle Untersuchungen von Tropfenabscheidungen auf Feststoffpartikeln bei unterschiedlichen Temperaturbedingungen ergeben, dass die Bindersubstanz durch Trocknung und Hautbildung deaktiviert werden kann. Hiermit können Wachstumstendenzen hinsichtlich der Temperatur erklärt werden. Ebenso ist eine deutliche Abhängigkeit der Agglomeration von der Flüssigkeitspenetration in die Feststoffoberfläche poröser Primärpartikel erkennbar. Diese wird von der Viskosität der Flüssigkeit und der Porosität der Primärpartikel wesentlich beeinflusst. Solche mikrokinetischen Prozesse sind darüber hinaus miteinander verkoppelt und beeinflussen sich gegenseitig. Die experimentellen Ergebnisse werden hinsichtlich signifikanter Haupteinflussparameter zusammengefasst und die gegenseitige Kopplung verdeutlicht. Haupteinflussparameter sind dabei die Flüssigkeitspenetration, die Flüssigkeitsspreitung, die Tropfentrocknung, der apparative Einfluss bei der Tropfenbildung und die Struktureigenschaften der Partikel. Hierbei wird außerdem die Beeinflussung dieser Prozesse durch die Betriebsparameter des Wirbelschichtverfahrens herausgestellt.

A Stoffwerte, Definitionsgleichungen und Übergangskoeffizienten

A.1 Definitionsgleichungen

Molenbruch in [-]

$$\tilde{y} = \frac{p_{w,g}}{p_{ges}} = \frac{p_{sat}}{p_{ges}} \quad . \quad (\text{A.1})$$

Feststoffbeladung in [kg/kg]

$$X = \frac{M_w}{M_{sol}} \quad (\text{A.2})$$

Gasbeladung in [kg/kg]

$$Y = \frac{M_w}{M_g} \quad (\text{A.3})$$

Dichte in [kg/m³]

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (\text{A.4})$$

A.1.1 Stoffwerte der trockenen Luft

Mittlere Molare Masse

Quelle: Krauss (1994)

$$\tilde{M}_g = 28.96 \text{ kg/kmol} \quad (\text{A.5})$$

Spezifische Gaskonstante

Quelle: Krauss (1994)

$$R_g = 287.22 \text{ J/(kg K)} \quad (\text{A.6})$$

Dichte

$$\varrho_g = \frac{p\tilde{M}_g}{\tilde{R}T_g} = \frac{p}{R_g(273.14\text{K} + \vartheta)} \quad (\text{A.7})$$

Einheit: kg/m³

Spezifische Wärmekapazität

Quelle: Glück (1986)

$$\begin{aligned}c_g &= A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2 + D \cdot \vartheta^3 & (A.8) \\A &= +1006.256 \cdot 10^0 \\B &= +2.120536 \cdot 10^{-2} \\C &= +4.180195 \cdot 10^{-4} \\D &= -1.521916 \cdot 10^{-7}\end{aligned}$$

Einheit: $J/(kg K)$

Gültigkeitsbereich: $-20^\circ C \leq \vartheta \leq 200^\circ C; p = 100000 Pa$

Maximaler Fehler: 0.05%

Wärmeleitfähigkeit

Quelle: Glück (1986)

$$\begin{aligned}\lambda_g &= A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2 + D \cdot \vartheta^3 & (A.9) \\A &= +24.52110 \cdot 10^{-3} \\B &= +7.501414 \cdot 10^{-5} \\C &= -2.593344 \cdot 10^{-8} \\D &= +5.292884 \cdot 10^{-11}\end{aligned}$$

Einheit: $W/(m K)$

Gültigkeitsbereich: $-20^\circ C \leq \vartheta \leq 200^\circ C; p = 100000 Pa$

Maximaler Fehler: 0.08%

Dynamische Viskosität

Quelle: Glück (1986)

$$\begin{aligned}\eta_g &= A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2 + D \cdot \vartheta^3 & (A.10) \\A &= +1.705568 \cdot 10^{-5} \\B &= +4.511012 \cdot 10^{-8} \\C &= -8.766234 \cdot 10^{-12} \\D &= -3.382035 \cdot 10^{-15}\end{aligned}$$

Einheit: $kg/(m s)$

Gültigkeitsbereich: $-20^\circ C \leq \vartheta \leq 200^\circ C; p = 100000 Pa$

A Stoffwerte, Definitionsgleichungen und Übergangskoeffizienten

Maximaler Fehler: 0.6%

Prandtl-Zahl

$$Pr_g = \frac{\eta_g c_g}{\lambda_g} \quad (\text{A.11})$$

Einheit: –

Kinematische Viskosität

$$\nu_g = \frac{\eta_g}{\rho_g} \quad (\text{A.12})$$

Einheit: m^2/s

A.1.2 Stoffwerte von Wasser

Mittlere Molare Masse

Quelle: Wagner und Kruse (1998)

$$\tilde{M}_w = 18.0153 \text{ kg/kmol} \quad (\text{A.13})$$

Spezifische Gaskonstante

Quelle: Wagner und Kruse (1998)

$$R_w = 461.519 \text{ J/(kg K)} \quad (\text{A.14})$$

Dichte

Quelle: Glück (1986)

$$\rho_{w,l} = A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2 \quad (\text{A.15})$$

$$A = +1006$$

$$B = +0.26$$

$$C = -0.0022$$

Einheit: $J/(kg m^3)$

Gültigkeitsbereich: $-20^\circ C \leq \vartheta \leq \vartheta_s$ oder $200^\circ C$

Maximaler Fehler: 0.16%

Spezifische Wärmekapazität

Quelle: Glück (1986)

$$\begin{aligned}c_{w,l} &= A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2 + D \cdot \vartheta^3 & (A.16) \\ A &= +4174.785 \cdot 10^0 \\ B &= +1.785308 \cdot 10^{-2} \\ C &= -5.097403 \cdot 10^{-4} \\ D &= +4.216721 \cdot 10^{-5}\end{aligned}$$

Einheit: $J/(kg K)$

Gültigkeitsbereich: $10^\circ C \leq \vartheta \leq \vartheta_{boil}$ oder $200^\circ C$

Maximaler Fehler: 0.043%

Spezifische Verdampfungsenthalpie

Quelle: Glück (1986)

$$\begin{aligned}\Delta h_v &= A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2 & (A.17) \\ A &= +2.5 \cdot 10^6 \\ B &= -2.0425 \cdot 10^3 \\ C &= -3.813 \cdot 10^0\end{aligned}$$

Einheit: $J/(kg)$

Gültigkeitsbereich: $10^\circ C \leq \vartheta \leq 200^\circ C$

Maximaler Fehler: 0.3%

Sattdampfdruck

Quelle: Glück (1986)

$$\begin{aligned}p_{sat} &= A \cdot \exp(B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2 + D \cdot \vartheta^3 + E \cdot \vartheta^4) & (A.18) \\ A &= +611 \\ B &= +7.257 \cdot 10^{-2} \\ C &= -2.937 \cdot 10^{-4} \\ D &= +9.810 \cdot 10^{-7} \\ E &= -1.901 \cdot 10^{-9}\end{aligned}$$

Einheit: Pa

Gültigkeitsbereich: $0.01^\circ C \leq \vartheta \leq 100^\circ C$

Maximaler Fehler: 0.02% ($\equiv 7 Pa$)

A.1.3 Stoffwerte von Wasserdampf

Dichte

$$\rho_{w,g} = \frac{p\tilde{M}_w}{\tilde{R}T_g} = \frac{p}{R_w(273.14K + \vartheta)} \quad (\text{A.19})$$

Einheit: kg/m^3

Spezifische Wärmekapazität

Quelle: Glück (1986)

$$\begin{aligned} c_{w,g} &= A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2 + D \cdot \vartheta^3 & (\text{A.20}) \\ A &= +1.862 \cdot 10^3 \\ B &= +2.858485 \cdot 10^{-1} \\ C &= +6.148483 \cdot 10^{-4} \\ D &= -2.060606 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

Einheit: $J/(kg K)$

Gültigkeitsbereich: $25^\circ C \leq \vartheta \leq 400^\circ C; 100Pa \leq p \leq 1000Pa$

Maximaler Fehler: 0.06%

Wärmeleitfähigkeit

Quelle: Glück (1986)

$$\begin{aligned} \lambda_{w,g} &= A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2 + D \cdot \vartheta^3 & (\text{A.21}) \\ A &= +0.0170 \cdot 10^0 \\ B &= +5.698384 \cdot 10^{-5} \\ C &= +1.297172 \cdot 10^{-7} \\ D &= -9.131313 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

Einheit: $W/(m K)$

Gültigkeitsbereich: $25^\circ C \leq \vartheta \leq 400^\circ C; 100Pa \leq p \leq 1000Pa$

Maximaler Fehler: 0.14%

Dynamische Viskosität

Quelle: Glück (1986)

$$\begin{aligned}\eta_{w,g} &= A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2 + D \cdot \vartheta^3 & (\text{A.22}) \\ A &= +9.16 \cdot 10^{-6} \\ B &= +2.781303 \cdot 10^{-8} \\ C &= +4.626970 \cdot 10^{-11} \\ D &= -5.054545 \cdot 10^{-14}\end{aligned}$$

Einheit: $kg/(m \cdot s)$

Gültigkeitsbereich: $25^\circ C \leq \vartheta \leq 400^\circ C; 100 Pa \leq p \leq 1000 Pa$

Maximaler Fehler: 0.19%

Kinematische Viskosität

$$\nu_{w,g} = \frac{\eta_{w,g}}{\rho_{w,g}} \quad (\text{A.23})$$

Einheit: m^2/s

Prandtl-Zahl

$$Pr_{w,g} = \frac{\eta_{w,g} c_{w,g}}{\lambda_{w,g}} \quad (\text{A.24})$$

Einheit: —

Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft

Quelle: Schirmer (1938)

$$\delta_{w,g} = \frac{2.252}{p} \left(\frac{\vartheta + 273.15 K}{273.15 K} \right)^{1.81} \quad (\text{A.25})$$

Quelle: Lucas und Luckas (1994)

$$\delta_{w,g} = \frac{0.01013 T^{1.75}}{p [(\Sigma \nu_w)^{1/3} (\Sigma \nu_g)^{1/3}]^2} \left(\frac{\tilde{M}_w + \tilde{M}_g}{\tilde{M}_w \tilde{M}_g} \right)^{1/2} \quad (\text{A.26})$$

$\nu_w = 12.7$ für Wasser

$\nu_g = 20.1$ für Luft

Einheit: m^2/s

A.2 Stoff- und Wärmeübergang in der Wirbelschicht

A.2.1 Stoff- und Wärmeübergang zwischen Partikeln und Suspensionsgas

Quelle: Groenewold und Tsotsas (1998)

$$Re = \frac{Re_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \quad (\text{A.27})$$

$$Sc = \frac{\nu_g}{\delta_{w,g}} \quad (\text{A.28})$$

$$Sh_{lam} = 0.664 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{A.29})$$

$$Sh_{tur} = \frac{0.037 Re^{0.8} Sc}{1 + 2.443 Re^{-0.1} (Sc^{2/3} - 1)} \quad (\text{A.30})$$

$$Sh_{Einzelkugel} = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{tur}^2} \quad (\text{A.31})$$

$$Sh_{ps} = [1 + 1.5(1 - \varepsilon_{mf})] Sh_{Einzelkugel} \quad (\text{A.32})$$

$$Sh'_{ps} = \frac{Re_0 Sc}{\left(\frac{6}{d_p} h_{bed} (1 - \varepsilon_{bed})\right)} \ln \left(1 + \frac{Sh_{ps} \left(\frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon_{bed})\right)}{Re_0 Sc} \right) \quad (\text{A.33})$$

Die Werte für die Nusselt-Zahl werden aus der Analogie zwischen Wärme- und Stoffübergang berechnet.

$$Nu = Sh Le^{-(1/3)} \quad (\text{A.34})$$

$$Le = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g \delta_g} \quad (\text{A.35})$$

A.2.2 Wärmeübergang zwischen Partikeln und Wand

Quelle: Martin (1994)

$$Nu_{pw} = \frac{\alpha_{pw} d_p}{\lambda_g} = (1 - \varepsilon) Z (1 - e^{-N}) \quad (\text{A.36})$$

$$N = \frac{Nu_{pw,max}}{C_K Z} \quad (\text{A.37})$$

$$Z = \frac{1}{6} \frac{\rho_p c_p}{\lambda_g} \sqrt{\frac{g d_p^3 (\varepsilon - \varepsilon_{mf})}{5(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \varepsilon)}} \quad (\text{A.38})$$

$$C_K = 2.6 \quad (\text{A.39})$$

$$Nu_{pw,max} = 4 \left[\left(1 + \frac{2l}{d_p} \right) \ln \left(1 + \frac{d_p}{2l} \right) - 1 \right] \quad (\text{A.40})$$

$$l = 2 \left(\frac{2}{\gamma} - 1 \right) \Lambda \quad (\text{A.41})$$

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi \tilde{R} T}{\tilde{M}_g} \frac{\lambda_g}{P(2c_g - \tilde{R}/\tilde{M}_g)}} \quad (\text{A.42})$$

$$\lg \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) = 0.6 - \left(\frac{1000K}{T_g} + 1 \right) / C_A \quad (\text{A.43})$$

$$C_A = 2.8 \quad (\text{A.44})$$

A.2.3 Wärmeübergang zwischen Wand und Umgebung

Quelle: Churchill und Chu (1975) (senkrechte Platte)

$$Nu_{we} = \frac{\alpha_{we} L_{bed}}{\lambda_g} = (0.825 + 0.387 [Ra f_1(Pr)]^{1/8})^2 \quad (\text{A.45})$$

$$Ra = Gr Pr = \frac{\beta_g g L_{max}^3 (T_w - T_e)}{\nu_g} \quad (\text{A.46})$$

$$\beta_g = \frac{2}{T_w + T_e} \quad (\text{A.47})$$

$$f_1(Pr) = \left[1 + \left(\frac{0.492^{9/16}}{Pr} \right) \right]^{-16/9} \quad (\text{A.48})$$

A.2.4 Wärmeübergang zwischen Gas und Wand

Quelle: Baskakov et al. (1973)

$$Nu_{gw} = \frac{\alpha_{gw} d_p}{\lambda_g} = \begin{cases} 0.009 Pr^{1/3} Ar^{1/2} \left(\frac{w}{w_{opt}} \right)^{0.3} & \text{für } w_{mf} < w_0 < w_{opt} \\ 0.009 Pr^{1/3} Ar^{1/2} & \text{für } w_{opt} < w_0 < w_{elu} \end{cases} \quad (\text{A.49})$$

$$Re_{opt} = \frac{w_{opt} d_p}{\nu_g} = 7.5 \left(\frac{g d_p^3}{\nu_g^2} \right)^{0.45} \quad (\text{A.50})$$

Quelle: Shi (1997)

$$Nu_{gw} = \left[0.005 Re_{clu} + 0.06 Re_{clu}^{1/3} \right] Pr^{1/3} \quad (\text{A.51})$$

A.3 Anpassung von Antoine Konstanten

Für die Antoine-Gleichung zur Berechnung des Satttdampfdruckes in der Einheit *mbar*

$$\log_{10}(p_{sat}) = A - \frac{B}{C + \vartheta_{DP}} \quad (\text{A.52})$$

können die folgenden Werte für die Konstanten *A*, *B* und *C* in einem Temperaturbereich von 13...17 °C angegeben werden.

Konstante	Wert
A	8,31333363
B	1793,03461
C	238,190461

In einem Temperaturbereich von -55... -60 °C sind folgende Antoine-Konstanten verwendbar.

Konstante	Wert
A	13,4931226
B	4085,36682
C	324,259834

B Charakterisierung von Partikelgrößenverteilungen

Die Beurteilung des Zustands eines Systems mit verteilten Eigenschaften geschieht hauptsächlich durch die Entnahme repräsentativer Proben und deren Vermessung mit einem geeigneten Verfahren. Die genaueste Methode ist die Vermessung aller Individuen des Prozesses. Die Ermittlung einer normierten Verteilung geschieht hinsichtlich einer Verteilungseigenschaft x , die beispielsweise durch die Partikelgröße einer Granulatschüttung repräsentiert wird. Da bei der Auswertung von Proben nicht die gesamte Masse berücksichtigt werden kann, wird die Verteilung auf den Gesamtwert der Individuen (z.B. Gesamtmasse der Probe) normiert. Somit wird die Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Proben bzw. der Gesamtheit der Individuen hergestellt. Entsprechend der Ermittlungsmethode einer Partikelgrößenverteilung wird eine diskrete Summenverteilung $Q(x)$ einer bestimmten Mengengart r erhalten. Die Verteilungsfunktion $Q(x)$ ist an die Bedingungen geknüpft, dass sie

1. einen stetigen Funktionsverlauf annimmt,
2. nicht monoton fallend ist, d.h. $Q(x_1) \leq Q(x_2)$ bei $x_1 < x_2$ und
3. den Randbedingungen (1): $Q(x \leq x_{\min}) = 0$ und (2): $Q(x \geq x_{\max}) = 1$ unterliegt.

Aus der kontinuierlichen Summenverteilung lässt sich durch Ableitung nach der Eigenschaft x die Dichteverteilung $q(x)$ bestimmen

$$q(x) = \frac{dQ(x)}{dx} \quad . \quad (\text{B.1})$$

Im Fall einer Messung lässt sich die Dichteverteilung in diskreter Form aus der Summenverteilung anhand der Differenzen der Klassengrenzen x_1 und x_2 ermitteln

$$q(\bar{x}_i) = \frac{\Delta Q(x)}{\Delta x} \quad . \quad (\text{B.2})$$

Die Werte der Verteilungsdichte beziehen sich hierbei auf die Klassenmitte

$$\bar{x}_i = \frac{x_1 + x_2}{2} \quad . \quad (\text{B.3})$$

Bei der Bestimmung einer Partikelgrößenverteilung muss die Mengengart r , welche der Bestimmungsmethode entspricht, berücksichtigt werden. Die am häufigsten verwendeten Mengengarten von Partikelgrößenverteilungen sind in der Tabelle B.1 dargestellt. Ist aufgrund einer vorgegebenen Bestimmungsmethode die gewünschte Mengengart messtechnisch nicht zugänglich, erfordert dies eine Umrechnung der Mengengarten. Dies geschieht mit Hilfe des statistischen Momentes M der Dichteverteilung $q(x)$. Das vollständige statistische Moment lässt sich für eine gegebene kontinuierliche Dichtefunktion $q_r(x)$ mit dem Ausdruck

$$M_{j,r} = \int_0^{\infty} x^j q_r(x) dx \quad (\text{B.4})$$

B Charakterisierung von Partikelgrößenverteilungen

Tabelle B.1: Indizes von Mengenarten und ihre Einheiten zur Verwendung bei Partikelgrößenverteilungen.

Index r	Mengenart	Einheit [Partikelgröße]
0	Anzahl	m^0
1	Länge	m^1
2	Fläche	m^2
3	Masse/Volumen	m^3

darstellen. Für die diskreten Daten einer Messung ergibt sich unter Berücksichtigung des Integrationsintervalles $[x_{\min}, x_{\max}]$ das unvollständige Moment

$$M_{j,r} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^j q_r(x) dx \approx \sum_{i=1}^n x^j q_r(\bar{x}_i) \Delta x_i \quad (\text{B.5})$$

Das nullte Moment einer Verteilung einer beliebigen Mengenart r ist stets $M_{0,r} = 1$. Die Umrechnung einer Dichteverteilung $q_r(x)$ in eine Verteilung $q_{r-j}(x)$ kann mit Hilfe des statistischen Momentes und den angegebenen Bedingungen von Verteilungsfunktionen mit

$$q_{r-j} = \frac{x^{r-j} q_j(x)}{M_{r-j,j}} \quad (\text{B.6})$$

geschehen. Die Berechnung einer Volumenverteilung ($r = 3$) aus einer gegebenen Anzahlverteilung ($j = 0$) ergibt sich aus dem entsprechenden Ausdruck

$$q_{3-0}(x) = \frac{x^{3-0} q_0(x)}{M_{3-0,0}} \quad (\text{B.7})$$

Wird in Gleichung B.6 $j = 0$ gesetzt und der entsprechende Ausdruck in die Definition des unvollständigen Momentes in Gleichung B.5 eingefügt, so ergibt sich der Ausdruck

$$M_{j,r} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^j \frac{x^r q_0(x)}{M_{r,0}} dx \quad (\text{B.8})$$

Bei weiterer Umformung erhält man die Darstellung eines beliebigen Momentes

$$M_{j,r} = \frac{1}{M_{r,0}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^j x^r q_0(x) dx = \frac{M_{j+r,0}}{M_{r,0}} \quad (\text{B.9})$$

welches eine physikalische Deutung zulässt.

Anhand der statistischen Momente ist damit die Beschreibung von Zusammenhängen einzelner Eigenschaften der gesamten Partikelschüttung möglich. Ein häufig verwendetes Beispiel

B Charakterisierung von Partikelgrößenverteilungen

ist das Verhältnis des Volumens zur Oberfläche des Partikelkollektivs. Diese Größe wird als Sauterdurchmesser d_{32} bezeichnet und durch das Moment

$$d_{32} = M_{1,2} = \frac{M_{3,0}}{M_{2,0}} = \frac{\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^3 q_0(x) dx}{\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^2 q_0(x) dx} \quad . \quad (\text{B.10})$$

beschrieben.

C Abweichungen und Fehler

C.1 Abschätzung von Messfehlern

Praxisgerechte Bestimmungsmethoden für Messunsicherheiten werden in der DIN EN 1319 sowie DIN 55302 und DIN 55303 angegeben. Im Allgemeinen wird die Messung einer physikalischen Größe durch Wiederholungen verifiziert, die dazu dienen den Einfluss systematischer und zufälliger Messunsicherheiten zu beurteilen. Das Messergebnis setzt sich aus dem Mittelwert der Messung \bar{x} und der Abweichung Δx zusammen

$$x = \bar{x} + \Delta x \quad . \quad (\text{C.1})$$

Die Abweichung Δx setzt sich in Summe aus dem zufälligen Messfehler Δx_{ran} und der systematischen Abweichung Δx_{sys} zusammen

$$\Delta \bar{x} = \Delta \bar{x}_{ran} + \Delta \bar{x}_{sys} \quad . \quad (\text{C.2})$$

Der Wert der zufälligen Messunsicherheit Δx_{ran} hängt von der Anzahl der Stichproben k und der statistischen Sicherheit P^* , die auch als Vertrauensbereich bezeichnet wird, ab. Geht man davon aus dass die Stichproben normalverteilt sind, lassen sich charakteristische Werte zur Fehlerauswertung heranziehen. Hierzu zählt die Standardabweichung σ , welche den Abstand des Wendepunktes vom Erwartungswert $\mu = \bar{x}$ der Gauss'schen Normalverteilung markiert, siehe Abbildung C.1. Die Standardabweichung σ ergibt sich demnach aus k und dem Erwartungswert μ (arithmetischen Mittelwert der Stichproben \bar{x})

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{1-k} \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{C.3})$$

mit dem arithmetischen Mittel

$$\bar{x} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k x_i \quad . \quad (\text{C.4})$$

Die Standardabweichung σ berücksichtigt lediglich die Anzahl der Stichproben, jedoch nicht, dass sich der Mittelwert der Einzelmessungen mit steigender Stichprobenanzahl dem Erwartungswert annähert. Hingegen findet die Stichprobenanzahl Eingang im mittleren statistischen Fehler

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{k}} \quad . \quad (\text{C.5})$$

Wird die statistische Sicherheit P^* gewichtet, findet der Studentfaktor t (siehe Tabelle C.1) Berücksichtigung bei der Ermittlung des zufälligen Fehlers

$$\Delta \bar{x}_{ran} = t \cdot \sigma_m \quad . \quad (\text{C.6})$$

Der systematische Fehler $\Delta \bar{x}_{sys}$ ist hingegen durch die Genauigkeit der Messung definiert.

C Abweichungen und Fehler

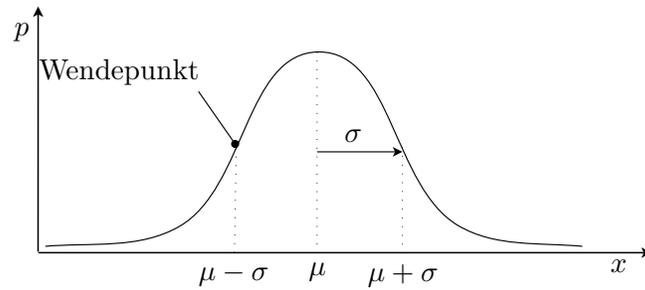


Abbildung C.1: Gauss'sche Normalverteilung von streuenden Messwerten, mit Darstellung der Standardabweichung.

Tabelle C.1: Auflistung des Studentfaktors t bei verschiedenen Vertrauensbereichen P^* und unterschiedlichen Anzahlen der Stichproben k , DIN 1319-3.

P^* [%]	68.26	95	99
Stichproben k	t	t	t
2	1.84	12.71	63.66
4	1.20	3.18	5.82
6	1.11	2.57	4.03
10	1.06	2.26	3.25

C.2 Bestimmung von Abweichungen zwischen Verteilungen

Als Maß für die Abweichung zweier Verteilungen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Kullback-Leibler-Divergenz (siehe Kullback und Leibler (1951)) (o.a. relative Entropie) genutzt. Hiermit können zwei Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen $p(x)$ und $q(x)$ die vorrangig demselben Ereignishorizont entsprechen, miteinander verglichen werden. Für die Dichtefunktionen p und q wird das Kriterium der Abweichung ERR durch die Integration über die logarithmische Differenz beider Funktionsverläufe ermittelt

$$ERR = \int_{-\infty}^{\infty} p(x) \ln \frac{p(x)}{q(x)} dx \quad . \quad (C.7)$$

In der vorliegenden Arbeit soll das Kriterium ERR zum Vergleich von Partikelgrößenverteilungen aus Messungen bzw. Simulationen genutzt werden. Diese liegen im Allgemeinen in diskreten Datensätzen im Intervall $[d_{p,min}, d_{p,max}]$ vor. Dementsprechend wird der Wert ERR durch Summation der diskreten Werte erhalten

$$ERR = \sum_{i=1}^n p(d_{p,i}) \ln \frac{p(d_{p,i})}{q(d_{p,i})} \Delta d_i \quad . \quad (C.8)$$

Ist die Abweichung $ERR = 0$, gilt für alle Werte x die Bedingung $p(x) = q(x)$.

D Kenngrößen der Wirbelschicht

D.1 Existenzbereich der Wirbelschicht

Wirbelschichten existieren entsprechend den Feststoff- und Fluideigenschaften in einem Bereich der durch die Grenzen Wirbelpunkt (Minimalfluidisation, Lockerungspunkt) und Austragspunkt gekennzeichnet ist. Die herrschenden Strömungsbedingungen lassen sich für Gas-Feststoffwirbelschichten mit der Ar -Zahl

$$Ar = \frac{gd^3(\rho_{sol} - \rho_g)}{\nu_g^2 \rho_g} \quad (D.1)$$

darstellen. Diese stellt das Verhältnis zwischen Auftriebs- und Reibungskraft dar.

In der Literatur sind für die Re_{mf} -Zahl der Minimalfluidisation, verschiedene empirische Korrelationen angegeben. Eine häufig benutzte Beziehung ist

$$Re_{mf} = 42.9(1 - \varepsilon_{mf}) \left(\sqrt{\left[1 + \frac{\varepsilon_{mf}^3}{(1 - \varepsilon_{mf})^2} \frac{Ar}{3214} \right]} - 1 \right) \quad (D.2)$$

von Martin (1994).

Die Re -Zahl am einem Betriebspunkt der Wirbelschicht ergibt sich unter Berücksichtigung der Partikelgröße d_p zu

$$Re = \frac{w_g d_p}{\nu_g} \quad (D.3)$$

Das Lückenvolumen der Wirbelschicht unterliegt bei Steigerung der Gasgeschwindigkeit einer steten Erhöhung bis zum Erreichen des Austragspunktes. Die Porosität der Wirbelschicht ε (relatives Lückenvolumen) ist der Quotient aus dem Lückenvolumen und dem Gesamtvolumen der Wirbelschicht. Die dem Betriebspunkt entsprechende Bettporosität kann unter der Annahme einer homogenen Fluidisation empirisch durch

$$\varepsilon = \frac{V_{bulk}}{V_{sol} + V_{bulk}} = \left(\frac{18Re + 0.36Re^2}{Ar} \right)^{0.21} \quad (D.4)$$

bestimmt werden. Für $w_g < w_{mf}$ kann die Porosität mit $\varepsilon \approx 0.4$ für eine monodisperse Kugelschüttung im Festbett angesetzt werden. Die Feststoffkonzentration ψ , welche den Volumenanteil des Feststoffes in der Wirbelschicht widerspiegelt, ergibt sich entsprechend zu

$$\psi = 1 - \varepsilon \quad (D.5)$$

Die resultierende Wirbelschichthöhe h_{bed} lässt sich für homogene Fluidisation mit Hilfe der Bettporosität und den geometrischen Abmessungen des Apparates sowie der Bettmasse M_p berechnen

$$h_{bed} = \frac{4M_{bed}}{(1 - \varepsilon) \rho_p \pi d_{app}^2} \quad (D.6)$$

E Aggregationskerne

E.1 Charakteristische Kollisionsraten von Aggregationskernen

Im Folgenden werden für die in Tabelle 2.1 angegebenen Aggregationskerne die Kollisionsfrequenzen $\beta(u, v)$ für zwei kollidierende Partikel mit den Volumina u und v dargestellt. Die Volumen der Partikel sind in dem Intervall $[0; 1]$ diskretisiert.

E.1.1 EKE-Kern

Quelle: Hounslow (1998)

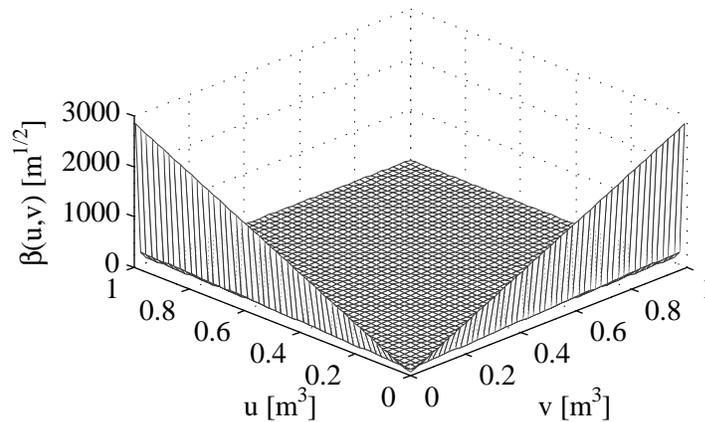


Abbildung E.1: Kollisionsfrequenz $\beta(u, v)$ nach dem EKE-Kern (equi-partition of kinetic energy), vgl. Tabelle 2.1.

E.1.2 Shear-Kern (nicht linear)

Quelle: Shiloh et al. (1973)

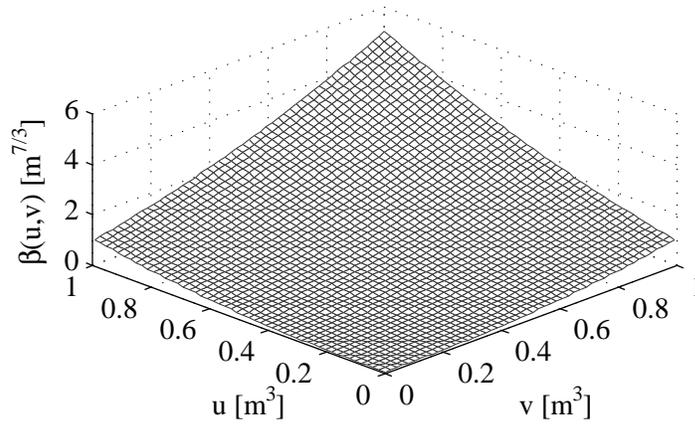


Abbildung E.2: Kollisionsfrequenz $\beta(u,v)$ nach dem Shear-Kern bei nicht linearem Geschwindigkeitsgradienten, vgl. Tabelle 2.1.

æ

E.1.3 EKM-Kern

Quelle: Hounslow (1998)

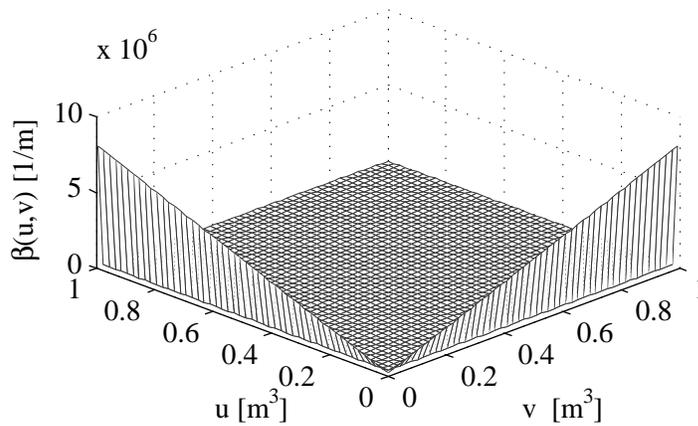


Abbildung E.3: Kollisionsfrequenz $\beta(u,v)$ nach dem EKM-Kern (equi-partition of momentum), vgl. Tabelle 2.1.

E.1.4 Empirischer Kern nach Peglow (2005)

Quelle: Peglow (2005)

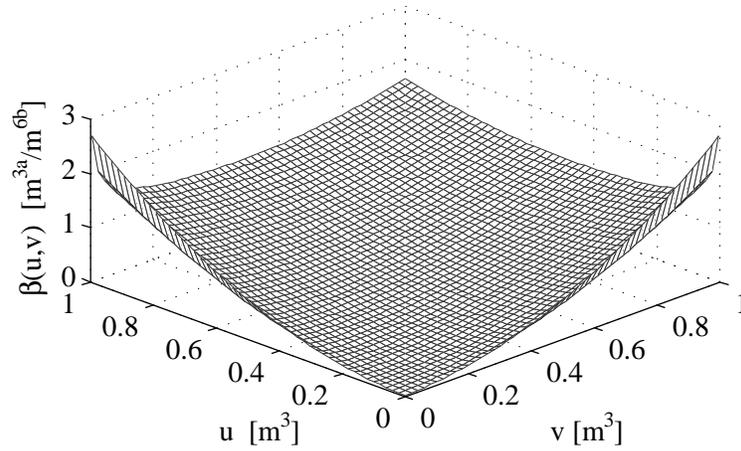


Abbildung E.4: Kollisionsfrequenz $\beta(u, v)$ nach dem empirischen Kern für Wirbelschicht-Sprühagglomeration auf Basis von Kapur (1972) mit den Konstanten $a = 0.71053$ und $b = 0.06211$, vgl. Tabelle 2.1.

F Ergebnisse und Versuchsdaten

F.1 Koeffizienten der Anpassungsfunktion

Die Koeffizienten der Anpassungsfunktion (Potenzfunktion) werden in den Tabellen F.1 und F.2 für alle Versuche mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Glas wiedergegeben.

Tabelle F.1: Koeffizienten der Potenzfunktion zur Anpassung der Aggregationseffizienz für die Versuche mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Versuch	k_1	k_2	k_3
081105E	$1.071 \cdot 10^{-12}$	2.217	$4.428 \cdot 10^{-06}$
090130A	$1.113 \cdot 10^{-09}$	1.863	$9.804 \cdot 10^{-05}$
081113A	$2.504 \cdot 10^{-15}$	3.702	$1.029 \cdot 10^{-04}$
090123C	$4.055 \cdot 10^{-12}$	2.021	$1.940 \cdot 10^{-06}$
081113B	$1.381 \cdot 10^{-12}$	2.711	$8.625 \cdot 10^{-05}$
081105D	$1.851 \cdot 10^{-10}$	1.711	$2.175 \cdot 10^{-06}$
081205A	$7.331 \cdot 10^{-14}$	2.806	$1.989 \cdot 10^{-05}$
081114C	$1.573 \cdot 10^{-11}$	2.144	$5.180 \cdot 10^{-05}$
081112C	$2.482 \cdot 10^{-08}$	1.302	$6.607 \cdot 10^{-05}$
081122A	$5.587 \cdot 10^{-15}$	3.740	$1.753 \cdot 10^{-04}$
081122C	$1.884 \cdot 10^{-11}$	2.346	$7.939 \cdot 10^{-05}$

Tabelle F.2: Koeffizienten der Potenzfunktion zur Anpassung der Aggregationseffizienz für die Versuche mit Glas.

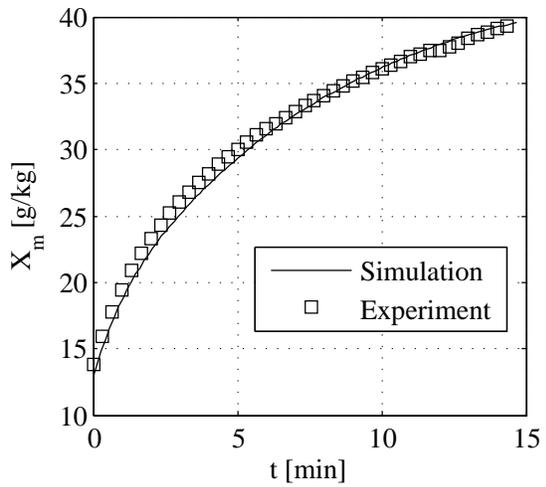
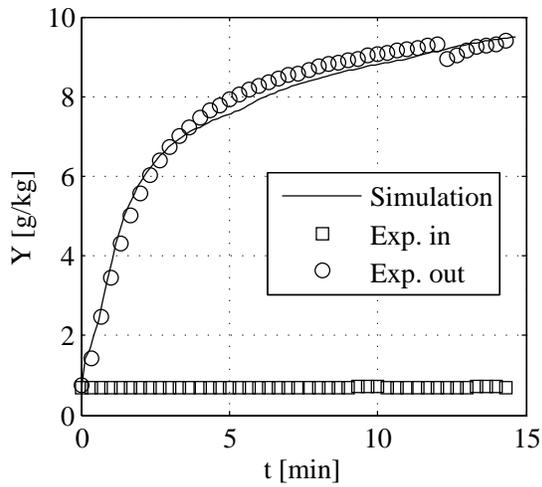
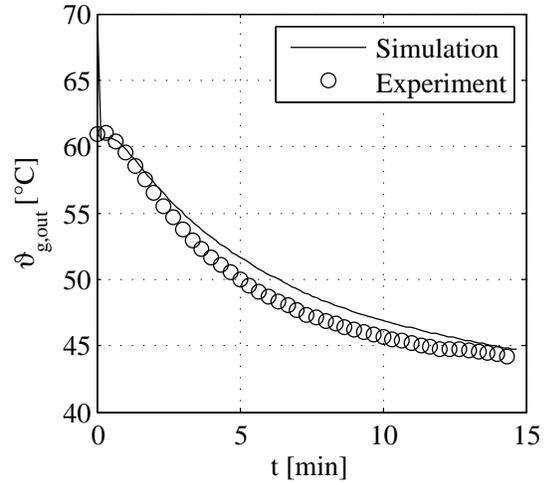
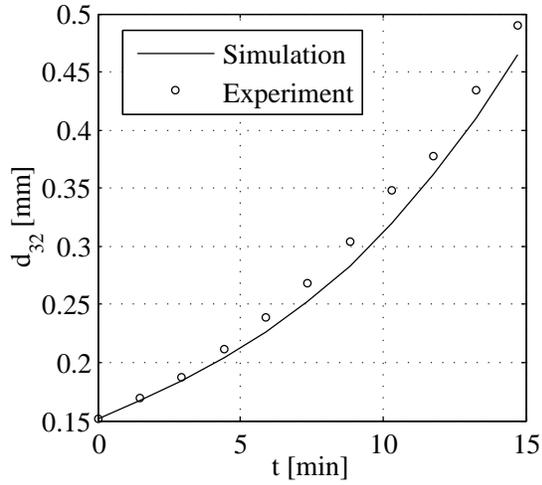
Versuch	k_1	k_2	k_3
080804A	$1.593 \cdot 10^{-11}$	1.932	$1.150 \cdot 10^{-05}$
080630A	$6.742 \cdot 10^{-07}$	0.813	$3.62 \cdot 10^{-05}$
090130E	$1.241 \cdot 10^{-13}$	3.503	$1.147 \cdot 10^{-04}$
080716A	$4.101 \cdot 10^{-10}$	1.952	$4.097 \cdot 10^{-05}$
080805C	$7.136 \cdot 10^{-10}$	2.162	$1.171 \cdot 10^{-04}$
080805D	$1.263 \cdot 10^{-10}$	2.329	$1.025 \cdot 10^{-04}$
080718A	$3.394 \cdot 10^{-14}$	2.864	$3.304 \cdot 10^{-05}$
080718B	$6.272 \cdot 10^{-08}$	1.109	$2.290 \cdot 10^{-05}$
080714B	$7.411 \cdot 10^{-10}$	1.811	$3.840 \cdot 10^{-05}$
081120C	$7.691 \cdot 10^{-15}$	3.675	$1.006 \cdot 10^{-04}$
081120E	$7.145 \cdot 10^{-09}$	1.303	$3.088 \cdot 10^{-05}$

F.2 Darstellung der Versuchsergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Messungen und den Berechnungen der Agglomerationsversuche dargestellt. Für jedes Experiment werden insgesamt vier Diagramme verwendet. In dem ersten Diagramm (oben links) wird der Verlauf des Sauterdurchmessers aus dem Experiment und der Simulation dargestellt. Das zweite Diagramm (oben rechts) veranschaulicht den Verlauf der Gasaustrittstemperatur der Wirbelschicht aus experimentellen Daten und der Simulation. Im dritten Diagramm (unten links) wird die experimentell ermittelte Gasbeladung am Eintritt sowie die gemessene und simulierte Beladung am Austritt der Wirbelschicht abgebildet. Die vierte Darstellung (unten rechts) zeigt die mittlere Partikelbeladung aus Experiment und Simulation.

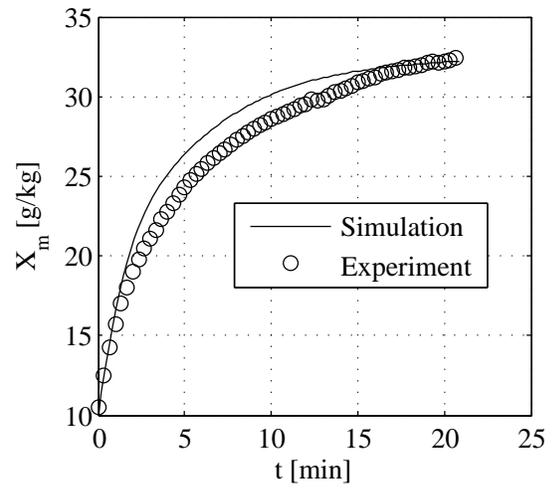
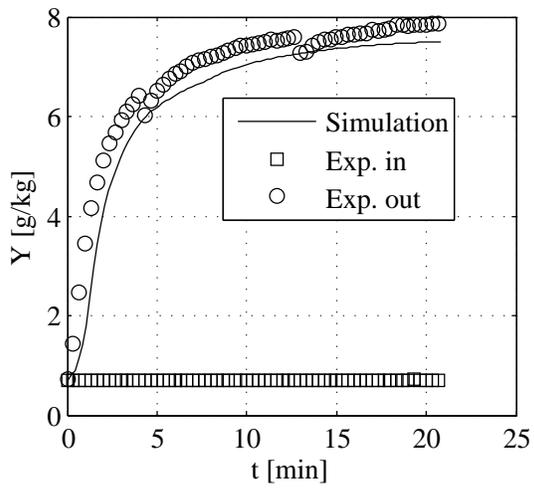
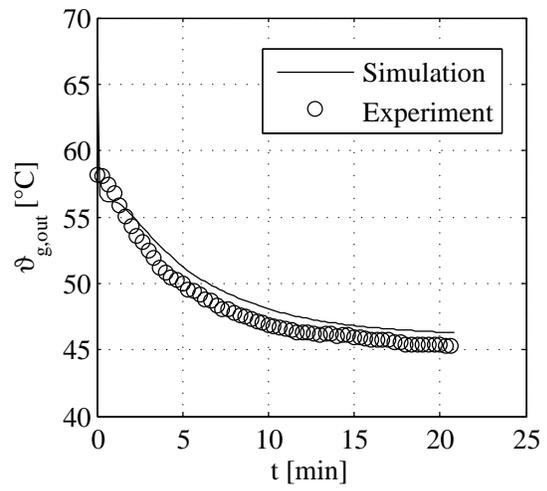
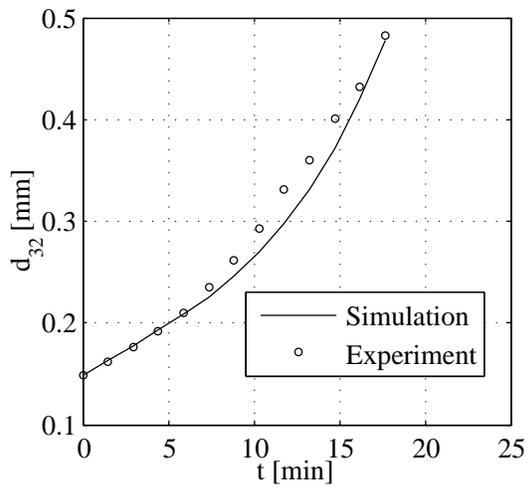
F.2.1 Versuchs- und Simulationsergebnisse mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Versuch 090130A:

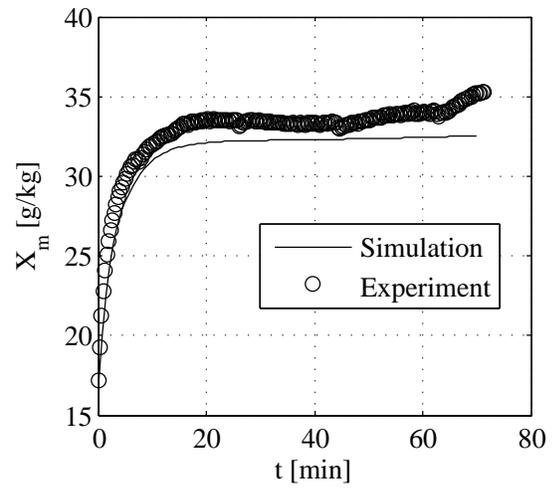
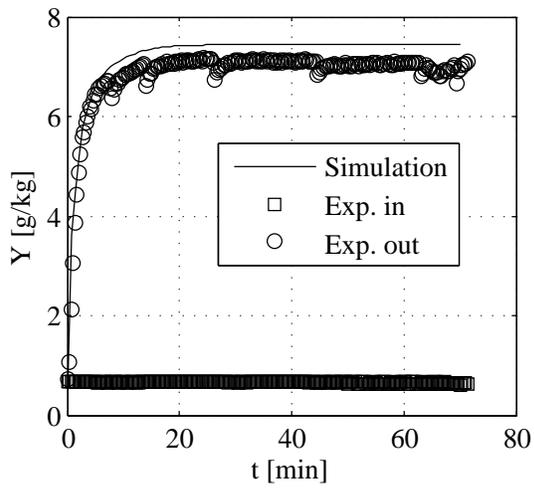
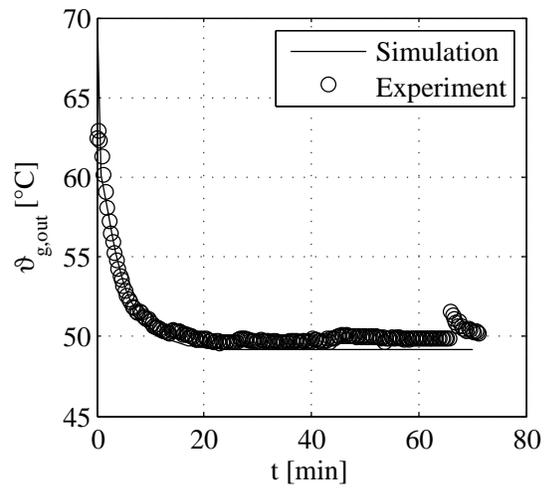
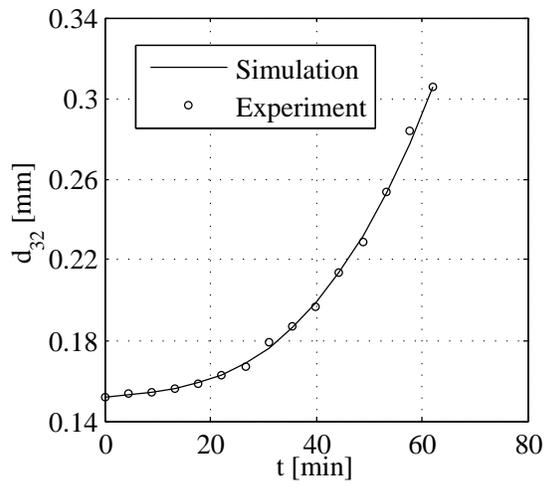


F Ergebnisse und Versuchsdaten

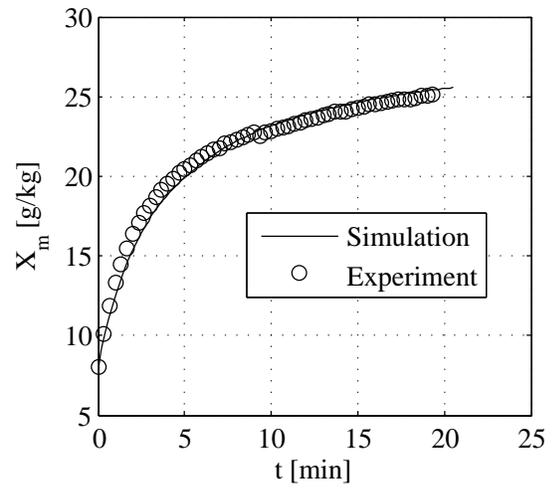
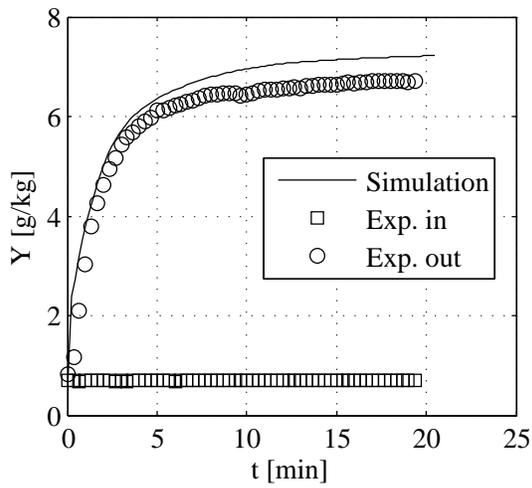
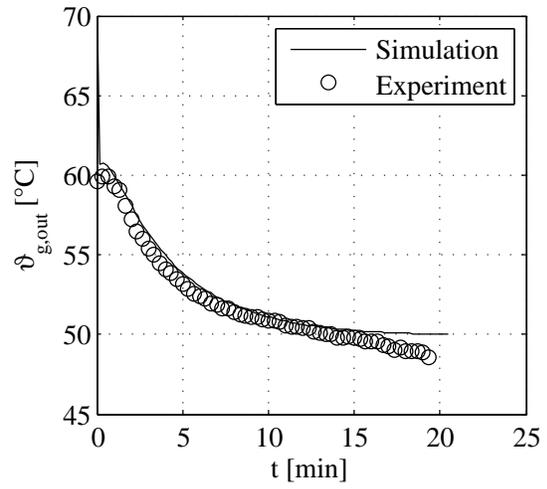
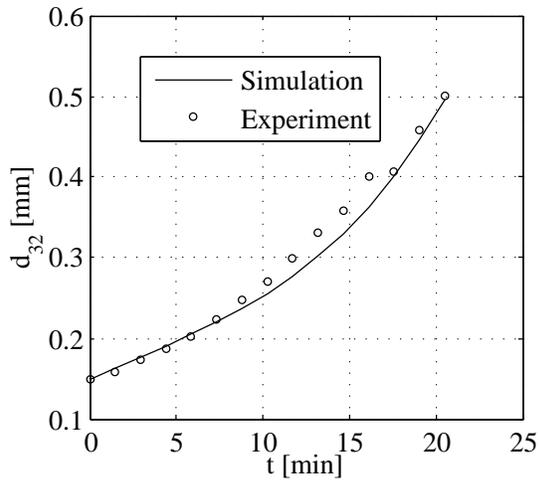
Versuch 081113A:



Versuch 090123C:

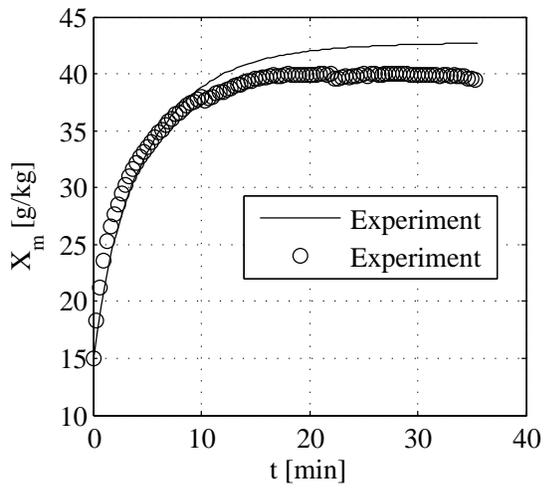
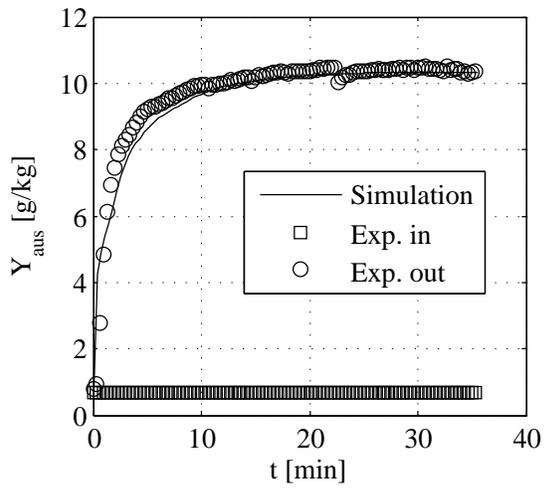
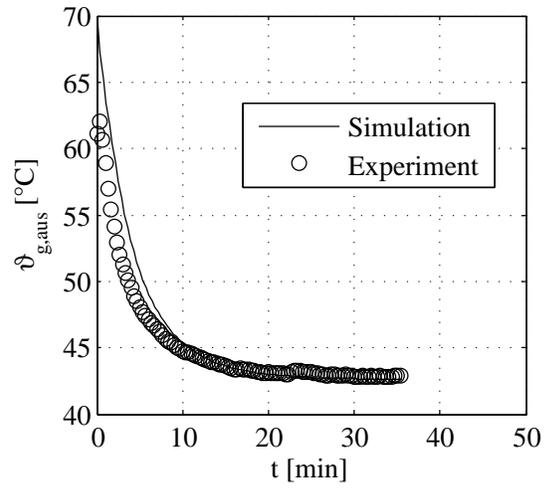
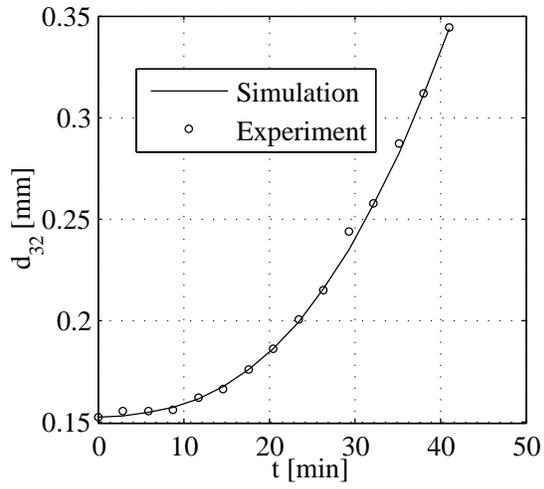


Versuch 081113B:



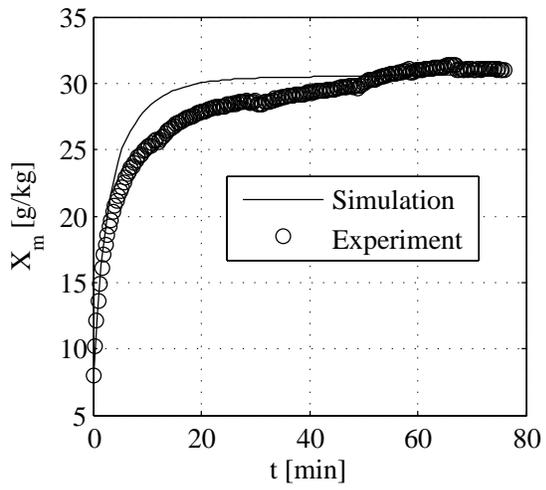
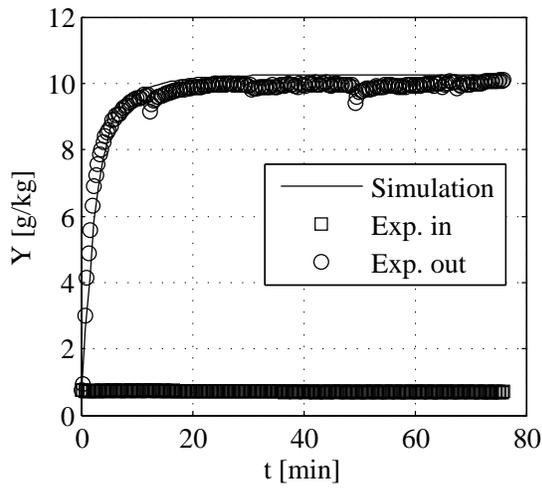
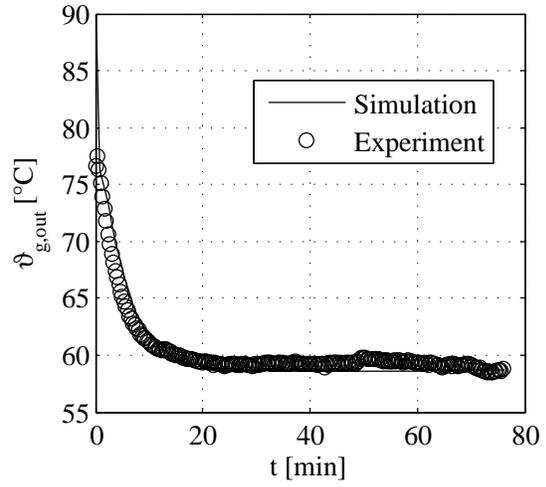
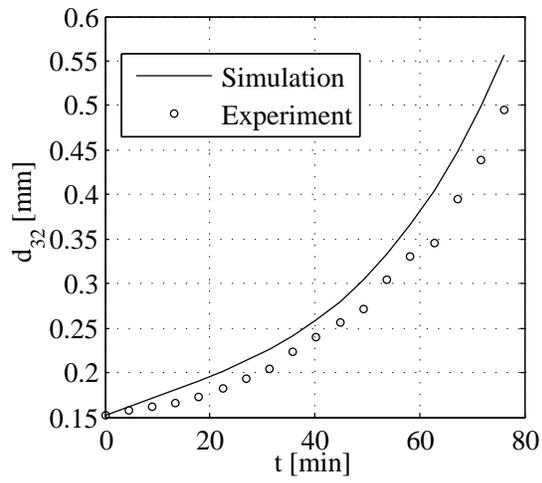
F Ergebnisse und Versuchsdaten

Versuch 081105D:

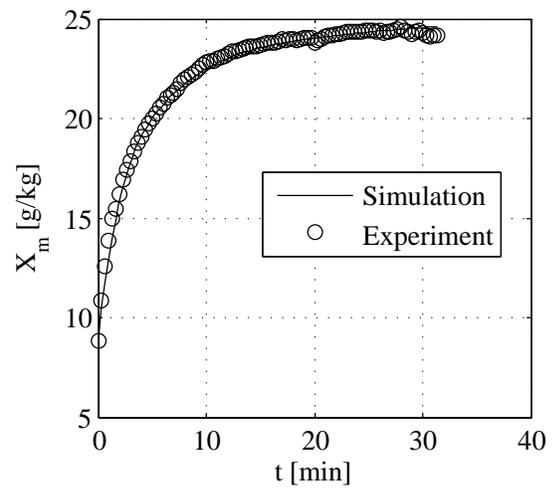
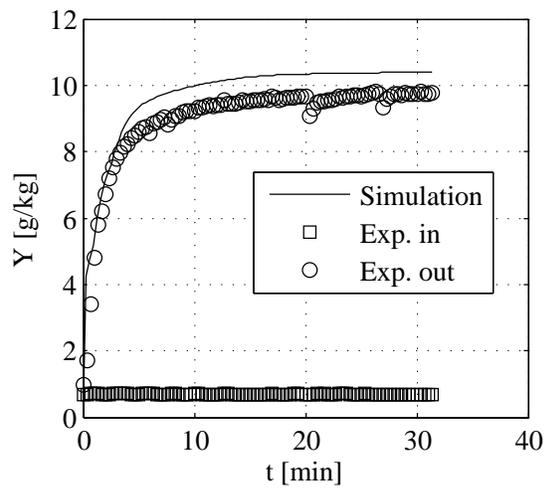
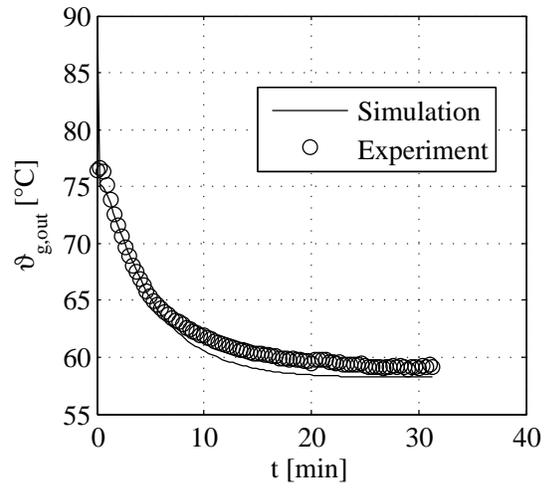
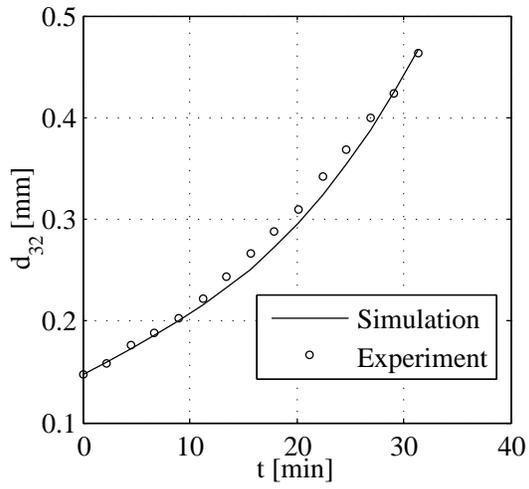


F Ergebnisse und Versuchsdaten

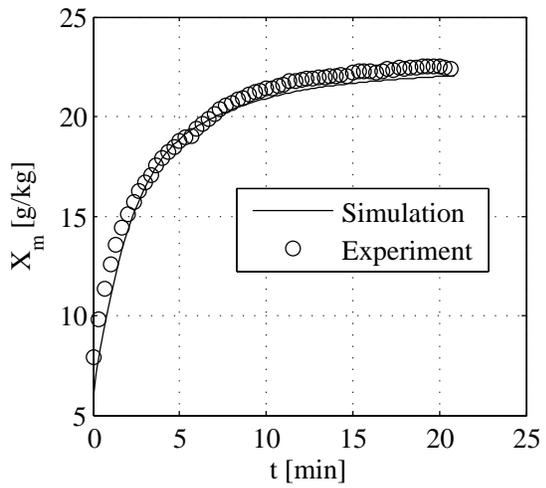
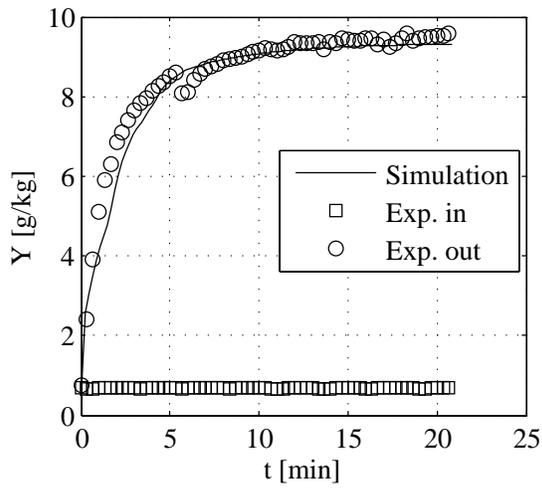
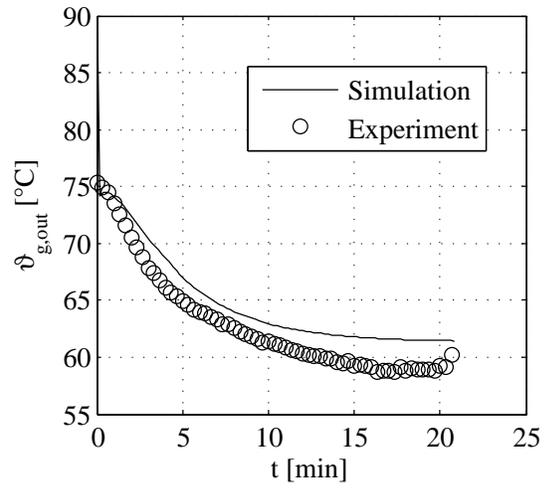
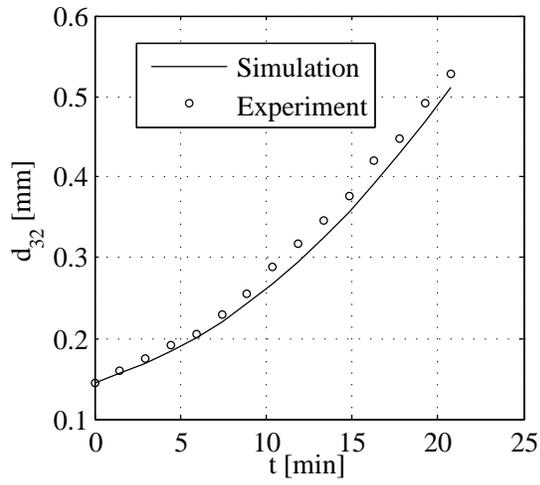
Versuch 081205A:



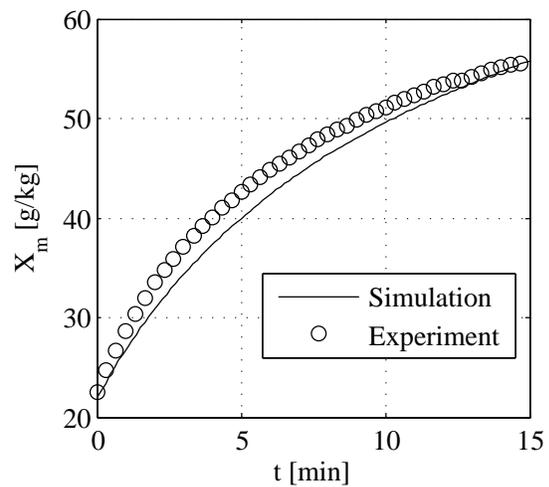
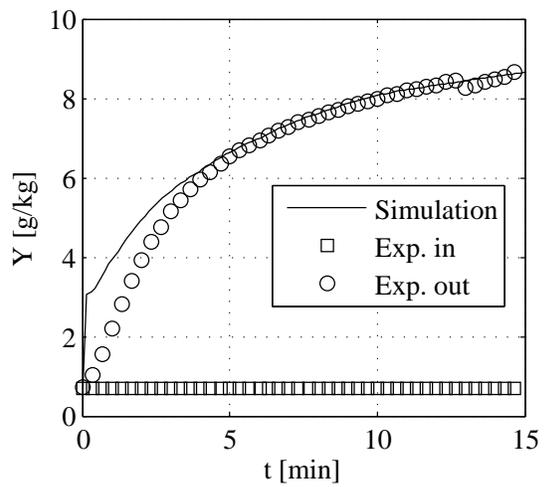
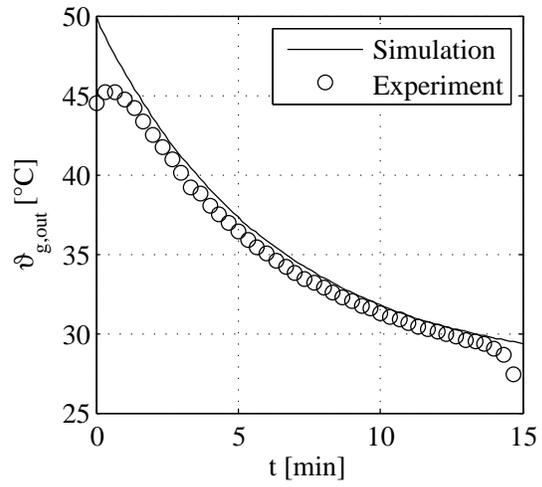
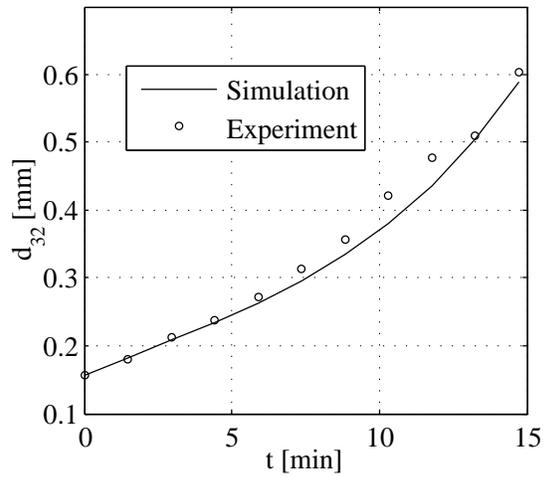
Versuch 081114C:



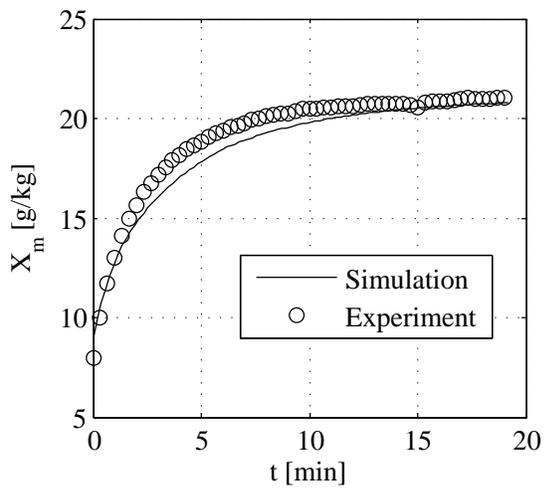
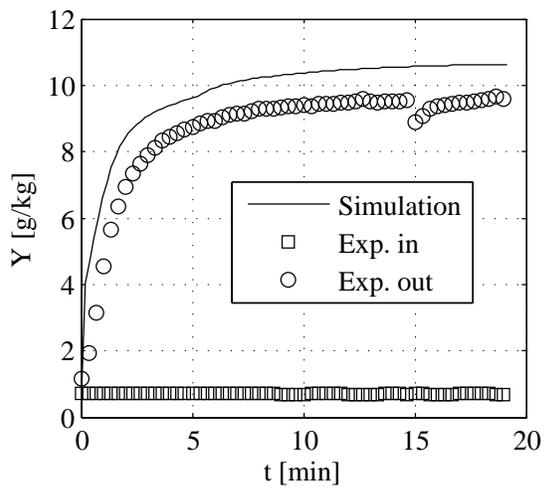
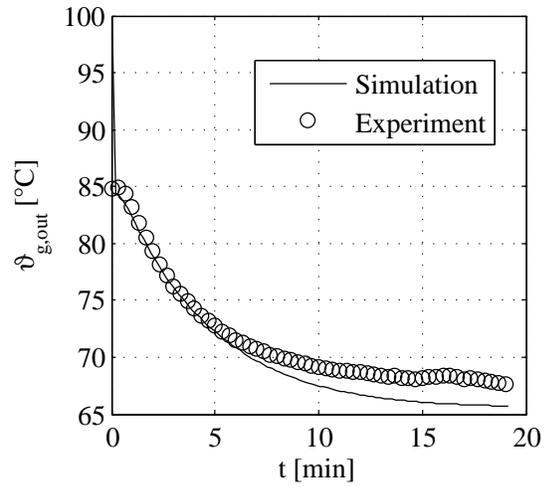
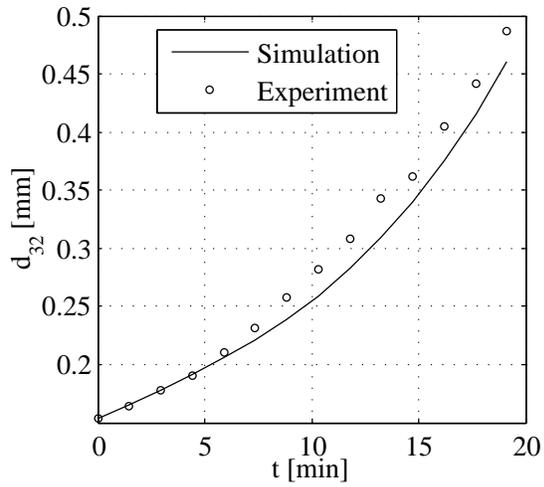
Versuch 081112C:



Versuch 081122A:

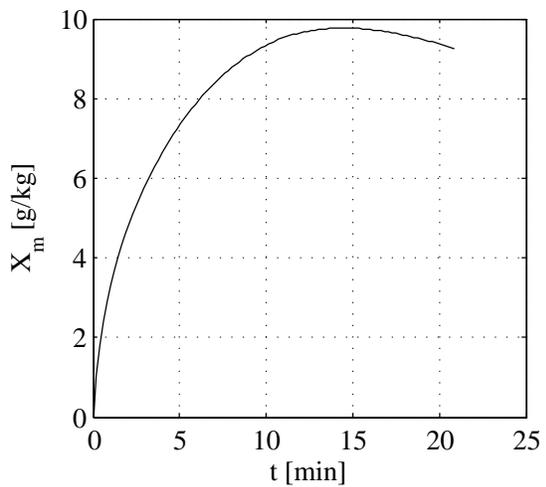
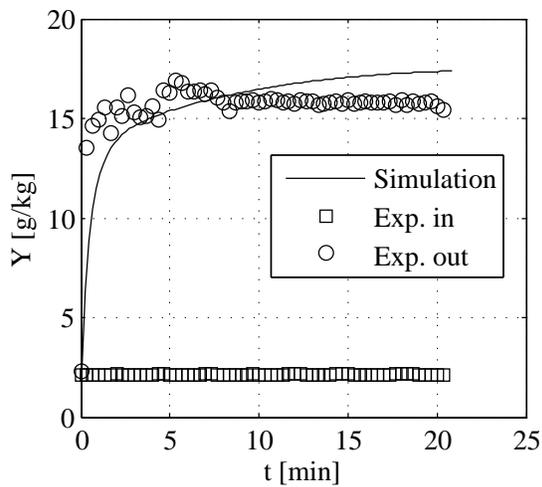
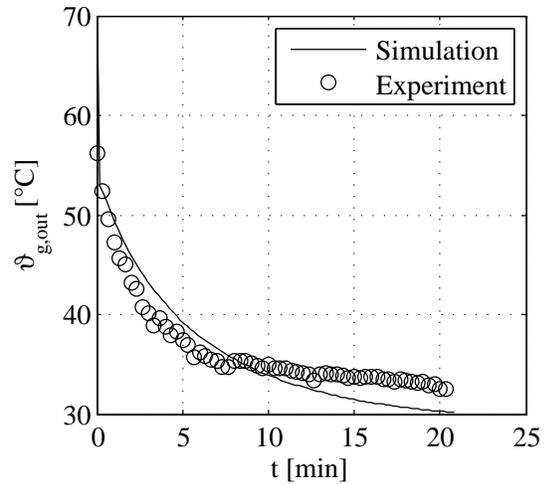
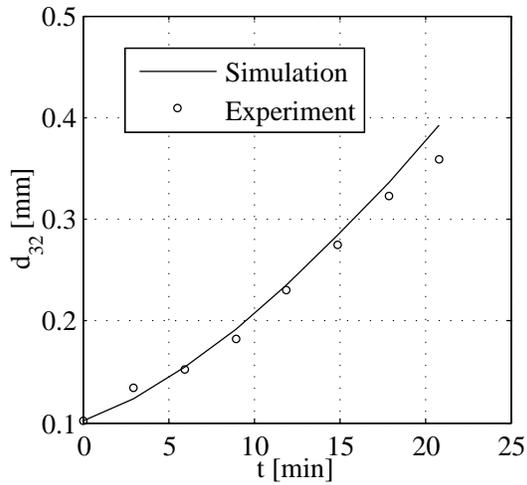


Versuch 081122C:



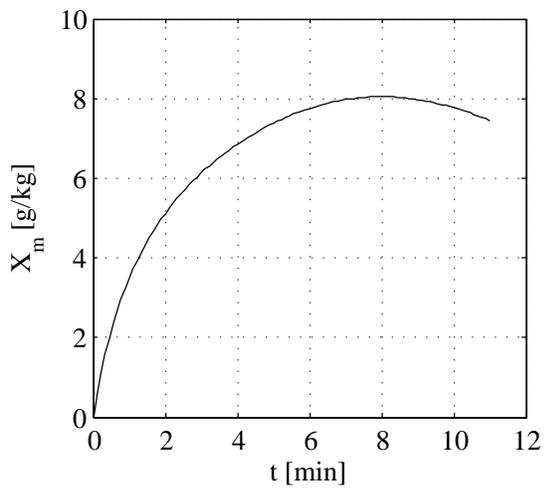
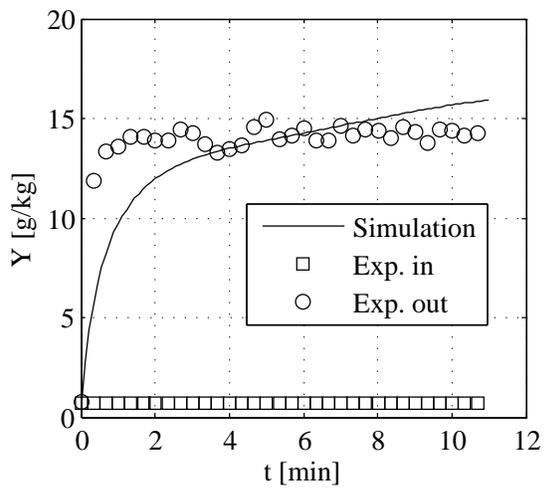
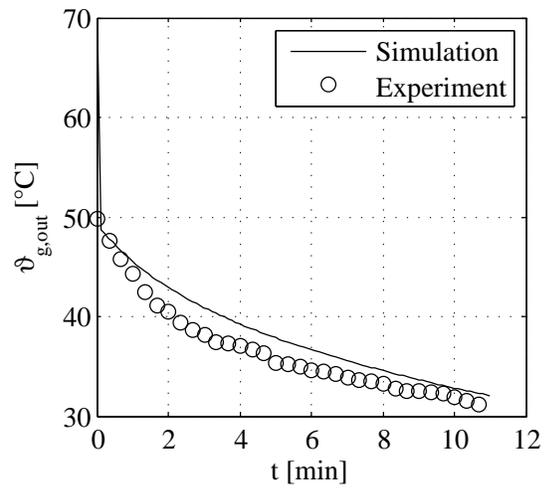
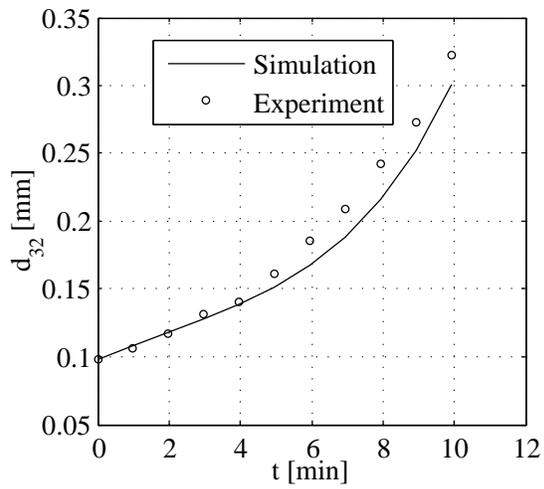
F.2.2 Versuchs- und Simulationsergebnisse mit Glas

Versuch 080630A:

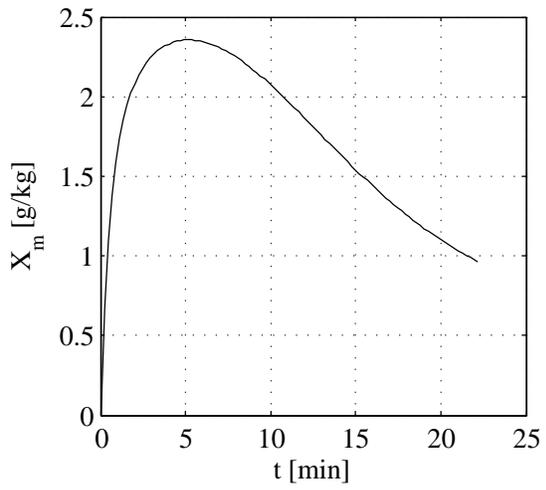
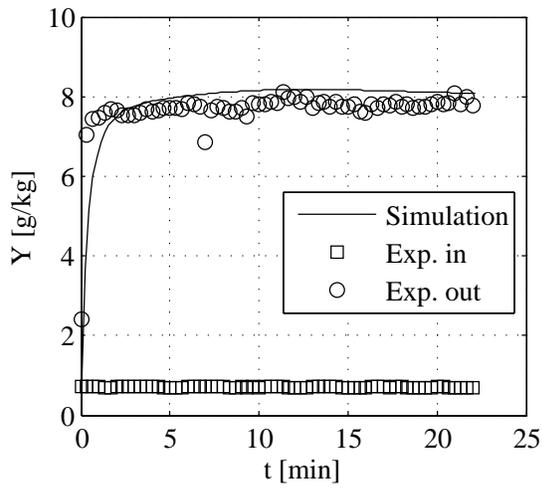
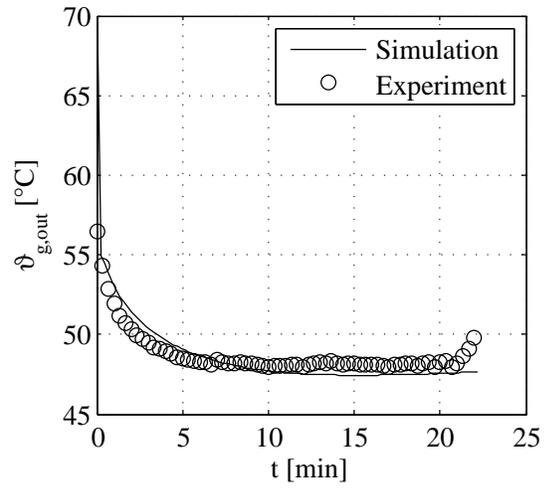
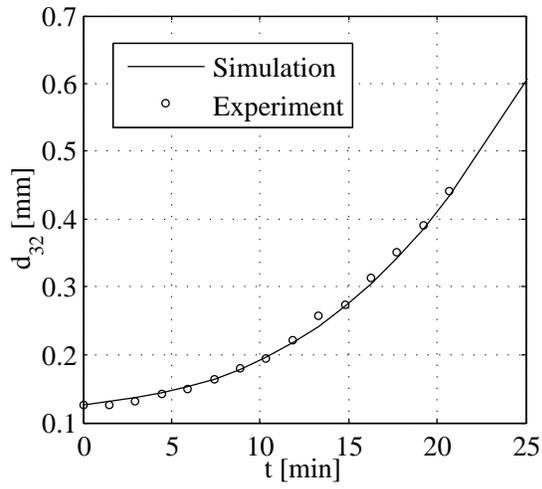


F Ergebnisse und Versuchsdaten

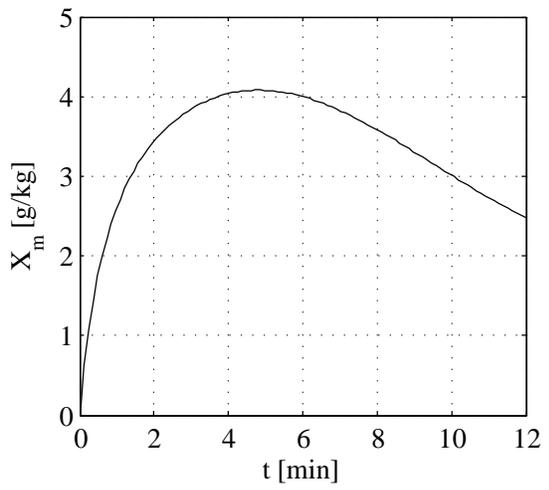
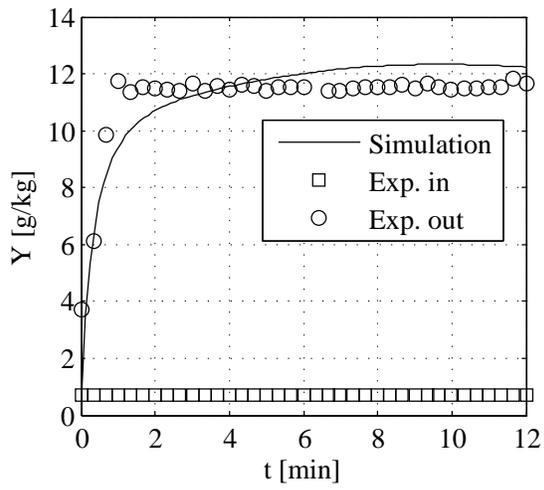
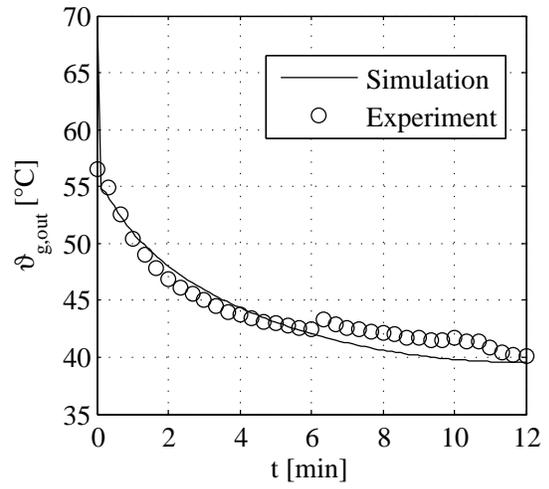
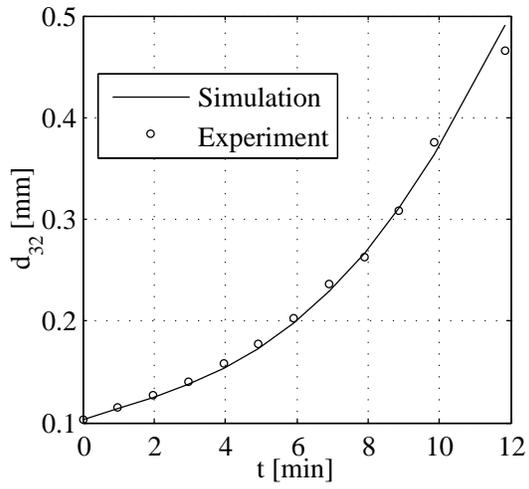
Versuch 090130E:



Versuch 080716A:

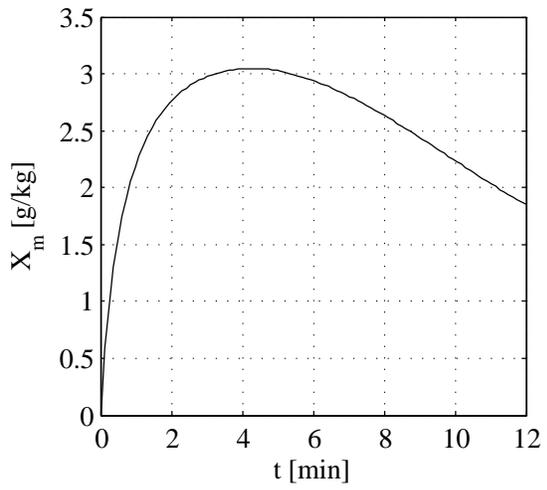
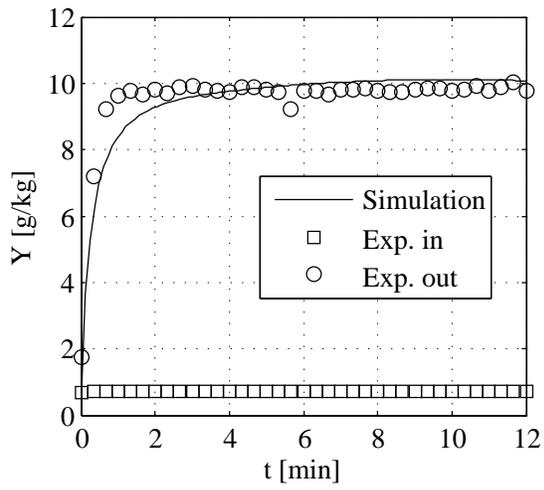
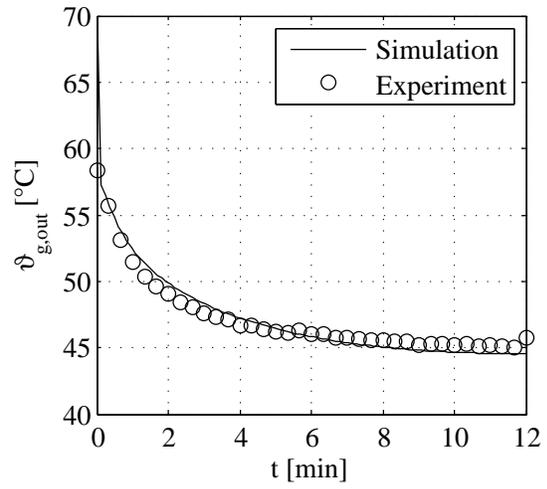
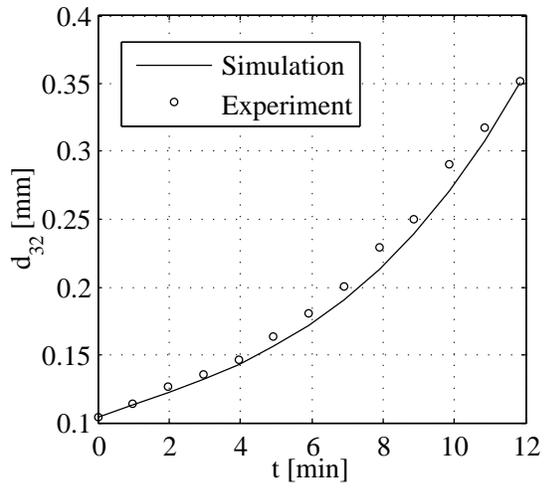


Versuch 080805C:

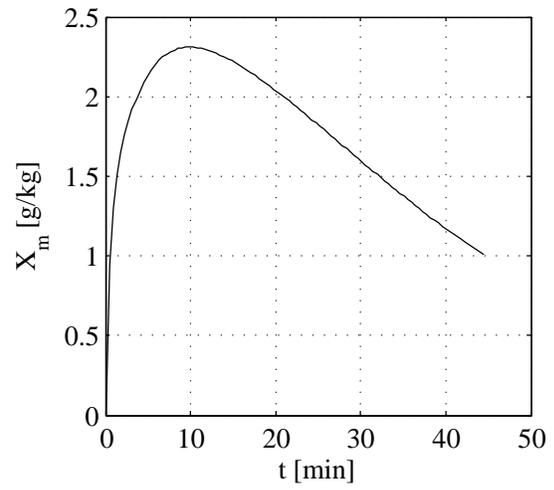
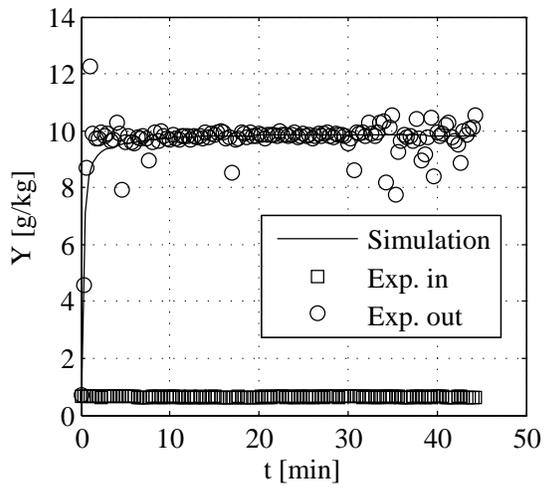
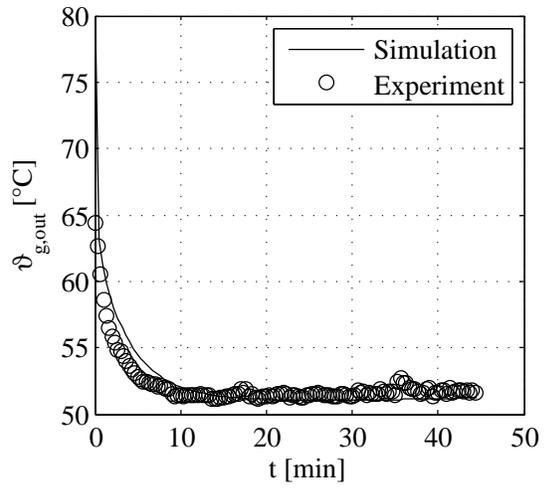
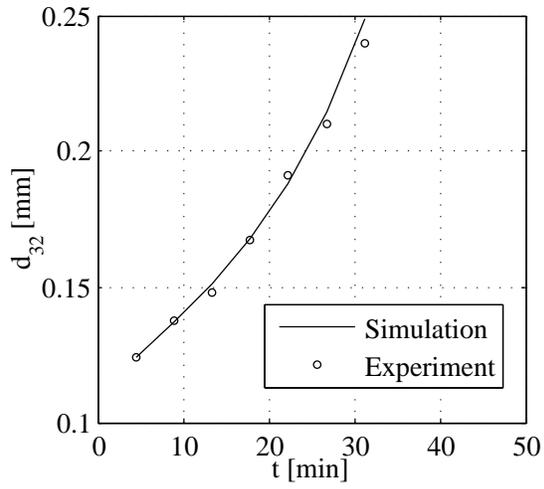


F Ergebnisse und Versuchsdaten

Versuch 080805D:

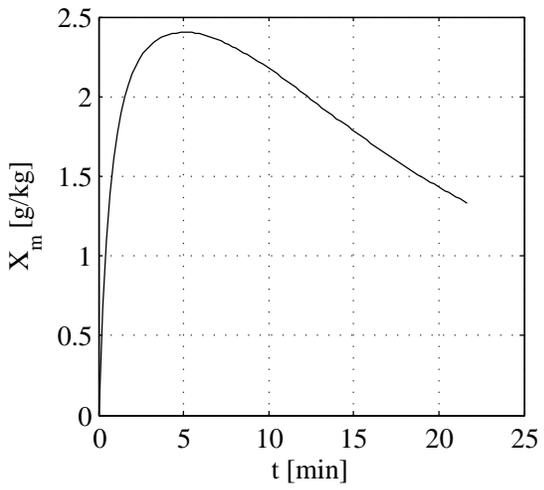
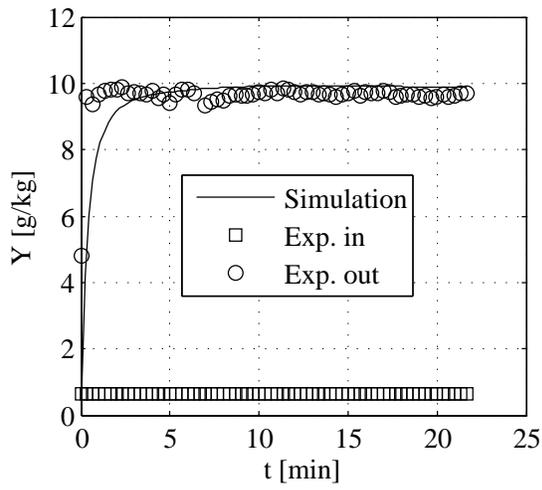
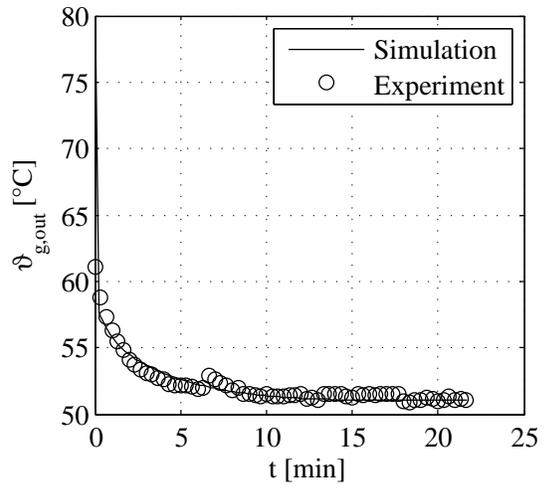
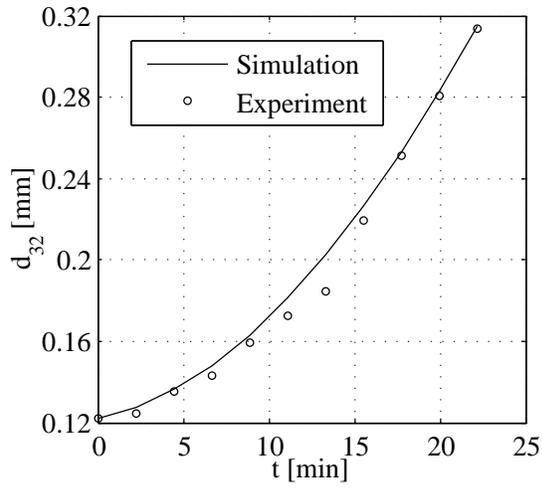


Versuch 080718A:



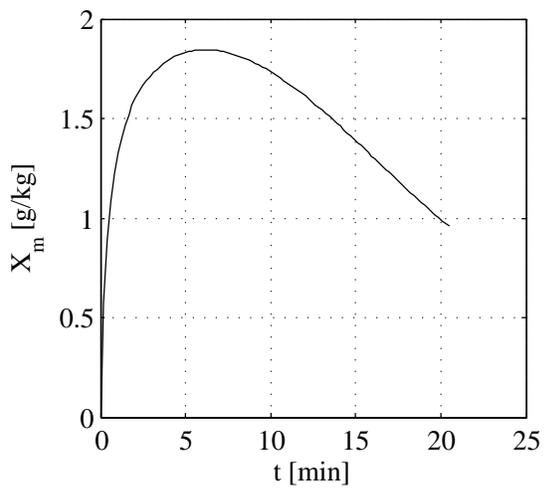
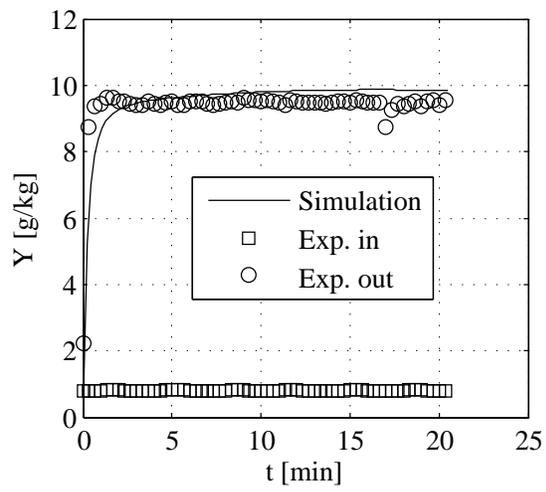
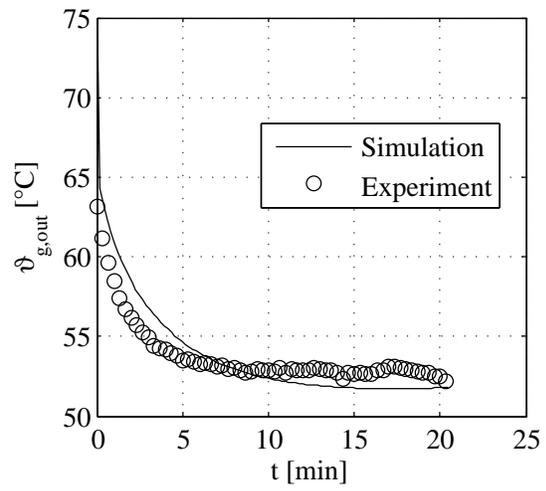
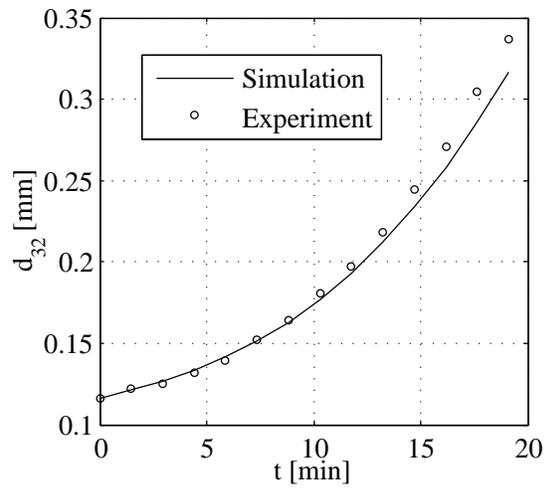
F Ergebnisse und Versuchsdaten

Versuch 080718B:

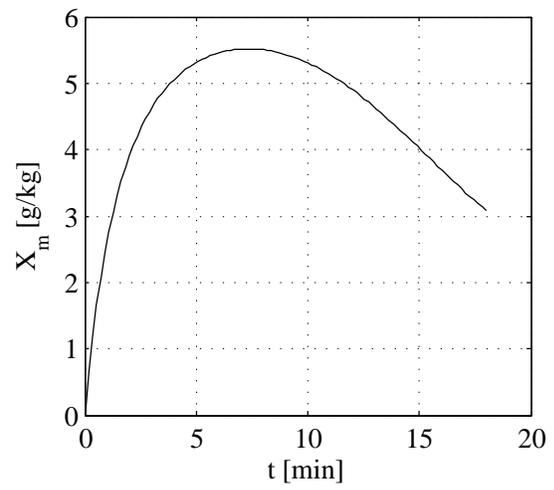
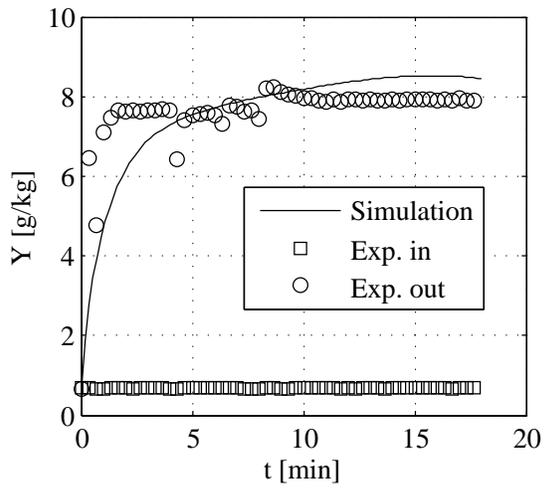
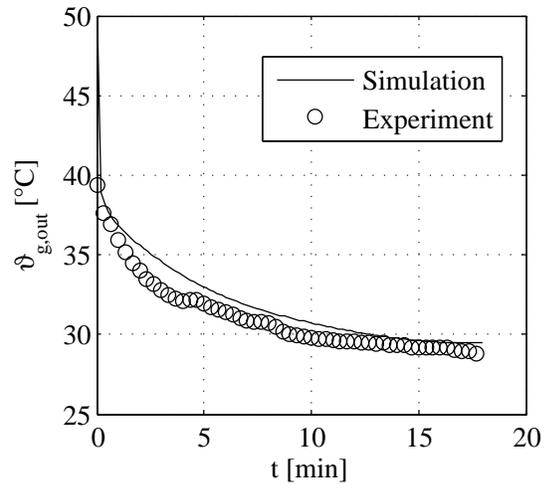
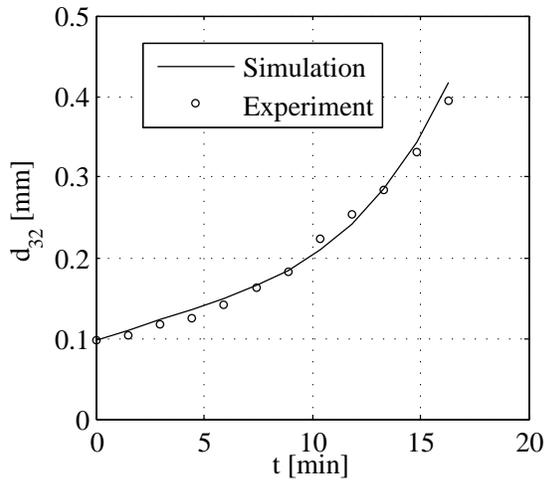


F Ergebnisse und Versuchsdaten

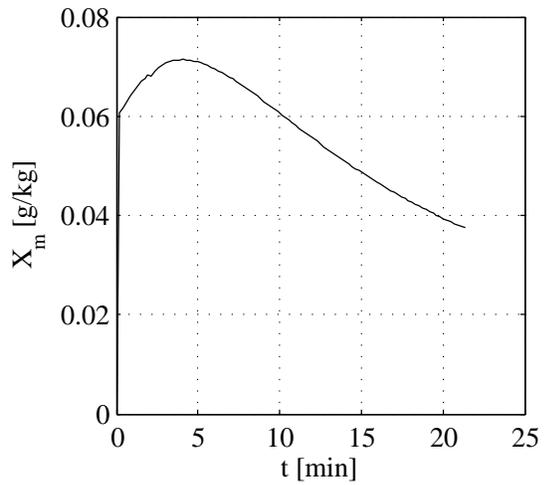
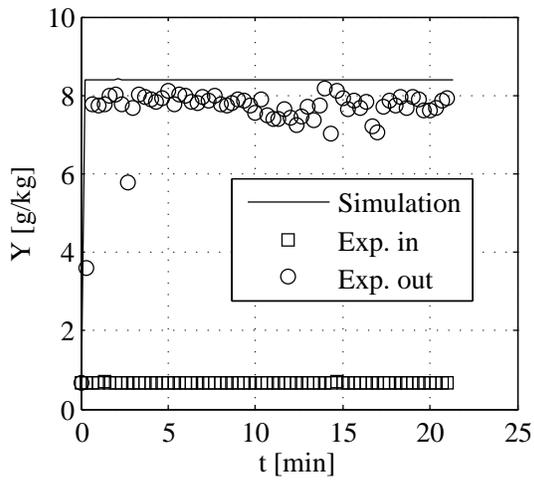
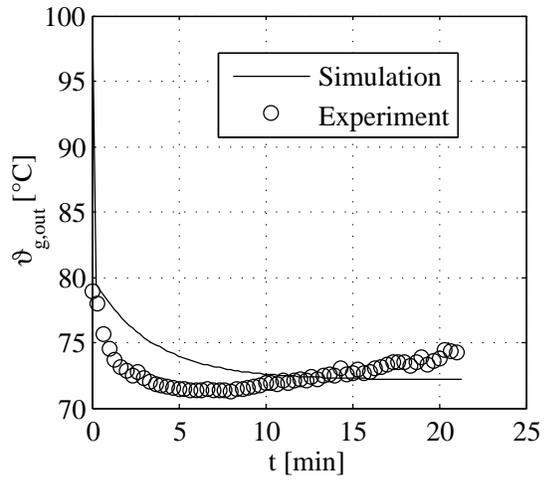
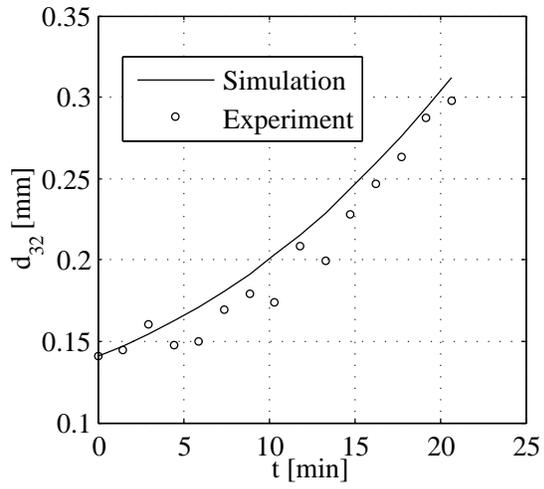
Versuch 080714B:



Versuch 081120C:

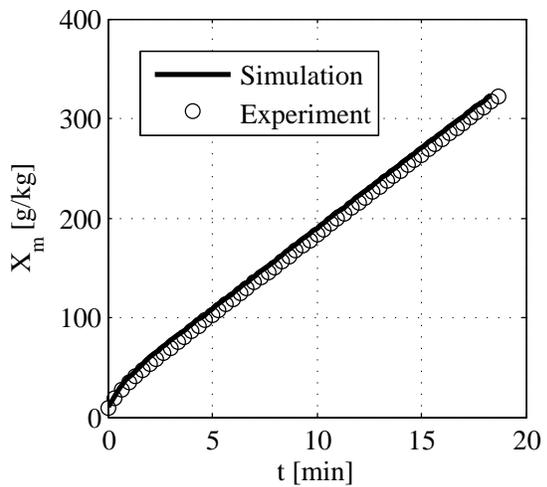
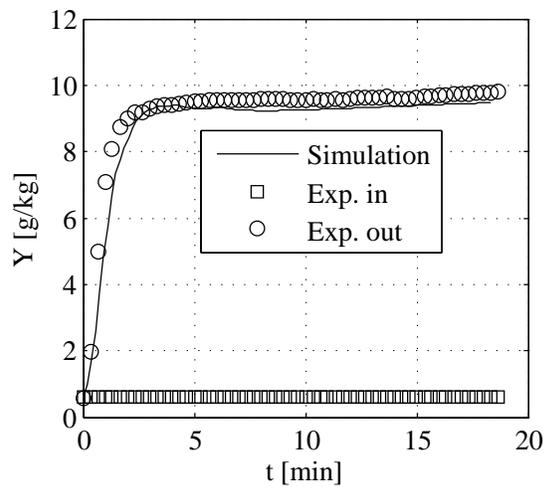
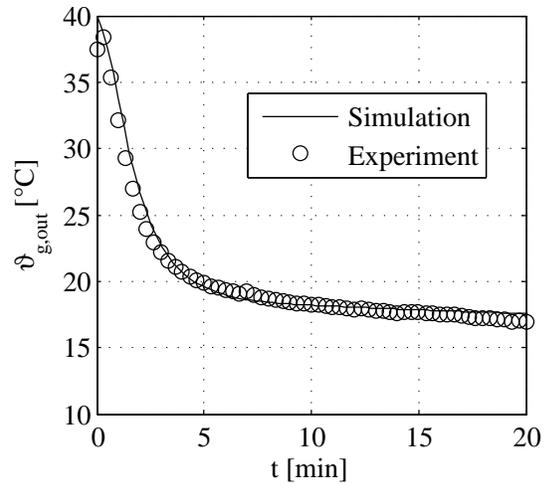
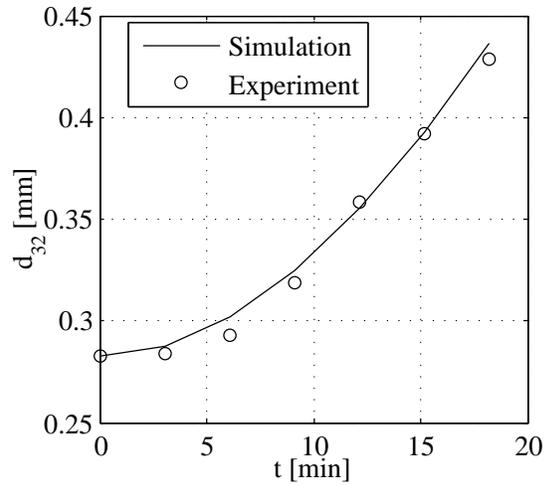


Versuch 081120E:

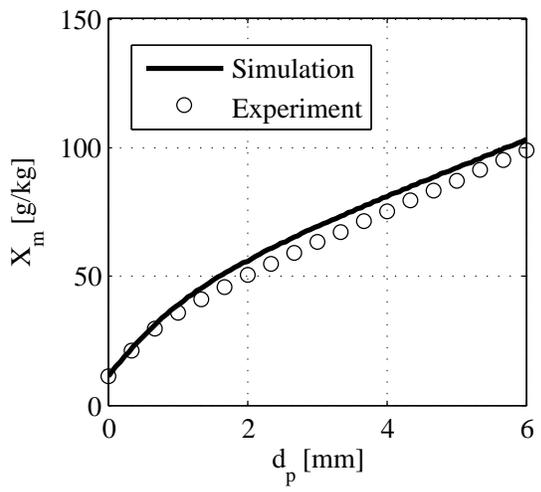
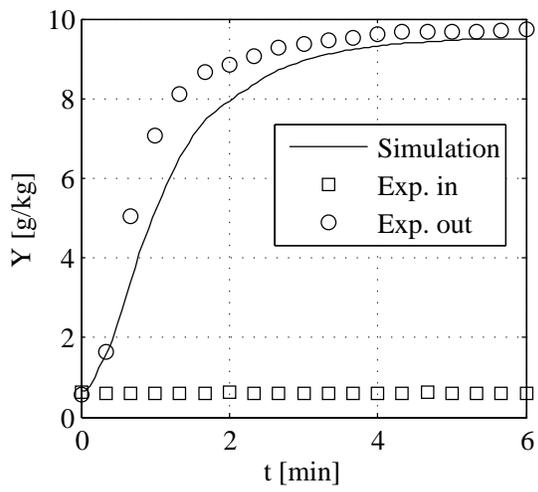
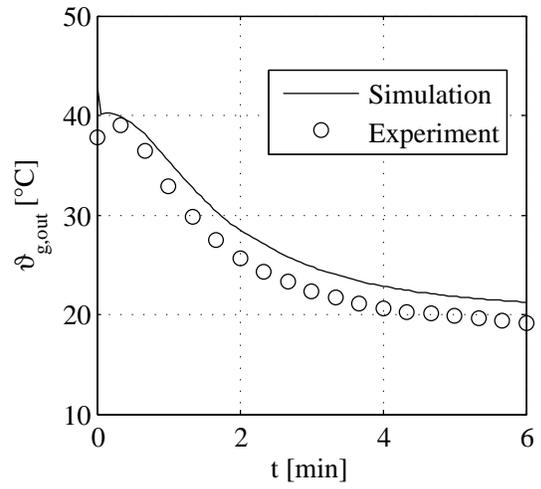
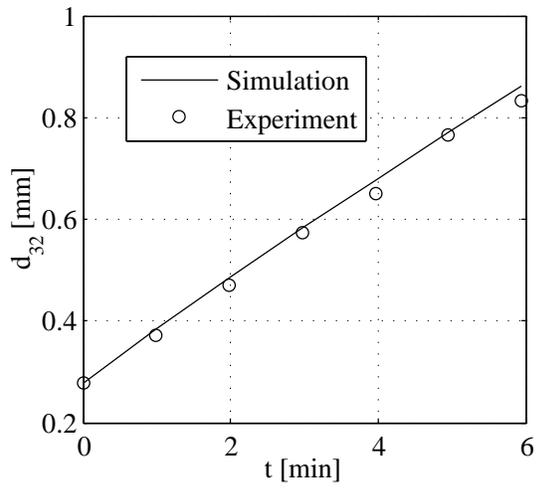


F.2.3 Versuche zur Ermittlung der Feuchteverteilung mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Versuch 071219A:



Versuch 080114A:



Literaturverzeichnis

- Adams, M. J., Thornton, C. und Lian, G. (1994): Agglomerate Coalescence, In Int. Part. Tech. Forum, Vol. 1, S. 220.
- Adetayo, A. A. und Ennis, B. J. (1997): Unifying approach to modeling granule coalescence mechanisms, *AIChE Journal*, Vol. 43 Nr. 4, S. 927–934.
- Adetayo, A. A., Litster, J. D., Pratsinis, S. E. und Ennis, B. J. (1995): Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distribution, *Powder Technology*, Vol. 82 Nr. 1, S. 37 – 49.
- Ansari, M. A. und Stepanek, F. (2008): The effect of granule microstructure on dissolution rate, *Powder Technology*, Vol. 181 Nr. 2, S. 104 – 114, Particulate Processes in the Pharmaceutical Industry.
- Antonyuk, S. (2006): *Deformations- und Bruchverhalten von kugelförmigen Granulaten bei Druck- und Stossbeanspruchung*, Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, Magdeburg.
- Baskakov, H., Berg, B., Vitt, O., Filippovsky, N., Kirakosyan, V., Goldobin, J. und Maskaev, V. (1973): Heat transfer to objects immersed in fluidized beds, *Powder Technology*, Vol. 8, S. 273–282.
- Bathen, D. und Breitbach, M. (2001): *Adsorptionstechnik*, Vol. 1, Springer-Verlag.
- Bauer, K. H., Lehmann, K., Osterwald, H. P. und Rothgang, G. (1993): *Pharmazeutische Technologie*, Georg Thieme Verlag.
- Becher, R.-D. und Schlünder, E.-U. (1997): Fluidized bed granulation: gas flow, particle motion and moisture distribution, *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 36 Nr. 4, S. 261 – 269.
- Becher, R.-D. und Schlünder, E.-U. (1998): Fluidized bed granulation—the importance of a drying zone for the particle growth mechanism, *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 37 Nr. 1, S. 1 – 6.
- Bender, E. und Steiner, D. (2008): VDI-Wärmeatlas - Dampf - Flüssigkeit Gleichgewichte, VDI-Wärmeatlas 10, VDI.
- Berry, E. X. (1967): Cloud Droplet Growth by Collection, *Journal of the Atmospheric Sciences*, Vol. 24, S. 688–701.
- Bramley, A. S., Hounslow, M. J. und Ryall, R. L. (1996): Aggregation during Precipitation from Solution: A Method for Extracting Rates from Experimental Data, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 183 Nr. 1, S. 155 – 165.

Literaturverzeichnis

- 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. und Chu, H. (1975): Correlating Equations for Laminar and Turbulent Free Convection from a Horizontal Cylinder, *Int. J. of Heat Mass Transfer*, Vol. 18, S. 1049–1053.
- Clarke, A., Blake, T. D., Carruthers, K. und Woodward, A. (2002): Spreading and Imbibition of Liquid Droplets on Porous Surfaces, *Langmuir*, Vol. 18 Nr. 8, S. 2980–2984.
- Cunäus, U., Peglow, M., Tsotsas, E. und Metzger, T. (2008): Modelling of fluidized bed drying using a population balance approach, In International Drying Symposium, Vol. A, S. 456–462.
- Deen, N., Annaland, M. V. S., der Hoef, M. V. und Kuipers, J. A. (2007): Review of discrete particle modeling of fluidized beds, *Chemical Engineering Science*, Vol. 62 Nr. 1-2, S. 28 – 44, Fluidized Bed Applications.
- Dennis, J. (1977): Nonlinear Least Squares, *State of the Art in Numerical Analysis*, S. 269–312.
- Ennis, B. J. (1996): Agglomeration and size enlargement session summary paper, *Powder Technology*, Vol. 88 Nr. 3, S. 203–225.
- Ennis, B. J., Tardos, G. und Pfeffer, R. (1991): A microlevel-based characterization of granulation phenomena, *Powder Technology*, Vol. 65 Nr. 1-3, S. 257 – 272, A Special Volume Devoted to the Second Symposium on Advances in Particulate Technology.
- Freudenberger, A. (1989): Möglichkeiten der Feuchtemessung bei verfahrenstechnischen Trocknungsprozessen, *Chem.-Ing.-Tech.*, Vol. 61 Nr. 12, S. 953–957.
- Gaete-Garretn, L., Vargas-Hernandez, Y., Chamayou, A., Dodds, J. A., Valderama-Reyes, W. und Montoya-Vitini, F. (2003): Development of an ultrasonic high-pressure roller press, *Chemical Engineering Science*, Vol. 58 Nr. 19, S. 4317 – 4322.
- Geldart, D. (1973): Types of gas fluidization, *Powder Technology*, Vol. 7, S. 285–292.
- Glaser, T., Sanders, C. F., Wang, F., Cameron, I. T., Litster, J. D., Poon, J. M.-H., Ramachandran, R., Immanuel, C. D. und III, F. J. D. (2009): Model predictive control of continuous drum granulation, *Journal of Process Control*, Vol. 19 Nr. 4, S. 615 – 622.
- Glück, B. (1986): *Zustands- und Stoffwerte - Wasser, Dampf, Luft - Verbrennungsrechnung*, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 3. Auflage.
- Golovin, A. (1963): The solution of the coagulation equation for raindrops, *Sov. Phys. Dokl.*, Vol. 8, S. 191–193.
- Groenewold, H. (2004): *Wirbelschichttrocknung mit indirekter Beheizung*, Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg.
- Groenewold, H., Hirschmann, C. und Tsotsas, J. B. E. (1999): Comparison of Convective Drying Kinetics of Active and Inactivated Al_2O_3 , *Bulletin of the Polish Academy of Sciences - Technical Sciences*, Vol. 48 Nr. 3, S. 369–382.

Literaturverzeichnis

- Groenewold, H. und Tsotsas, E. (1997): A new model for fluidized bed drying, *Drying technology*, Vol. 15 Nr. 1, S. 1687–1698.
- Groenewold, H. und Tsotsas, E. (1998): Predicting apparent Sherwood numbers for fluidized beds, *Drying '98 - Proceedings of 11th International Drying Symposium*, Vol. A, S. 192–199.
- Groenewold, H. und Tsotsas, E. (2007): Drying in fluidized beds with immersed heating elements, *Chemical Engineering Science*, Vol. 62 Nr. 1-2, S. 481 – 502, Fluidized Bed Applications.
- Gryczka, O., Heinrich, S., Deen, N., van Sint Annaland, M., Kuipers, J., Jacob, M. und Mörl, L. (2009): Characterization and CFD-modeling of the hydrodynamics of a prismatic spouted bed apparatus, *Chemical Engineering Science*, Vol. 64 Nr. 14, S. 3352 – 3375.
- Gryczka, O., Heinrich, S., Miteva, V., Deen, N., Kuipers, J., Jacob, M. und Mörl, L. (2008): Characterization of the pneumatic behavior of a novel spouted bed apparatus with two adjustable gas inlets, *Chemical Engineering Science*, Vol. 63 Nr. 3, S. 791 – 814.
- Hapgood, K., Iveson, S., Litster, J. und Liu, L. (2007): Chapter 20 Granulation rate processes, In M. H. A.D. Salman und J. Seville (Hrsg.), *Granulation*, Vol. 11 von *Handbook of Powder Technology*, S. 897 – 977. Elsevier Science B.V.
- Hassan, H. M. und Mumford, C. J. (1996): Mechanisms of Drying of Skin-Forming Materials; the Significance of Skin Formation and a Comparison Between Three Types of Material, *Drying Technology*, Vol. 14 Nr. 7, S. 1763–1777.
- Heinrich, S. (2001): Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation, VDI-Fortschrittsbericht, Reihe 3 675, VDI-Verlag, Düsseldorf, ISBN 3-18-367503-X.
- Henneberg, M. (2004): *Untersuchung des Flüssigkeitseintrages auf die Temperaturverteilung in Gas/Feststoff-Wirbelschichten*, Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, Universität Magdeburg.
- Hirohata, T., Masaki, S. und Shima, S. (2001): Experiment on metal powder compaction by differential speed rolling, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 111 Nr. 1-3, S. 113 – 117.
- Hounslow, M. (1998): The population balance as a tool for understanding particle rate processes, *Kona*, S. 179–193.
- Hounslow, M. J., Mumtaz, H. S., Collier, A. P., Barrick, J. P. und Bramley, A. S. (2001a): A micro-mechanical model for the rate of aggregation during precipitation from solution, *Chemical Engineering Science*, Vol. 56 Nr. 7, S. 2543 – 2552.
- Hounslow, M. J., Pearson, J. M. K. und Instone, T. (2001b): Tracer studies of high-shear granulation: II. Population balance modeling, *AIChE Journal*, Vol. 47 Nr. 9, S. 1984–1999.
- Hounslow, M. J., Ryall, R. L. und Marshall, V. R. (1988): A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation, *AIChE Journal*, Vol. 34 Nr. 11, S. 1821–1832.

Literaturverzeichnis

- Hulburt, H. M. und Katz, S. (1964): Some problems in particle technology : A statistical mechanical formulation, *Chemical Engineering Science*, Vol. 19 Nr. 8, S. 555 – 574.
- Ihlow, P. (2006): *Beitrag zur atmosphärischen Wirbelschichtgefriertrocknung*, Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg.
- Iveson, S. M. (2001): Granule coalescence modelling: including the effects of bond strengthening and distributed impact separation forces, *Chemical Engineering Science*, Vol. 56 Nr. 6, S. 2215 – 2220.
- Iveson, S. M. und Litster, J. D. (1998): Growth regime map for liquid-bound granules, *AIChE Journal*, Vol. 44 Nr. 7, S. 1510–1518.
- Iveson, S. M., Wauters, P. A. L., Forrest, S., Litster, J. D., Meesters, G. M. H. und Scarlett, B. (2001): Growth regime map for liquid-bound granules: further development and experimental validation, *Powder Technology*, Vol. 117 Nr. 1-2, S. 83 – 97.
- Jimenez, T., Turchiuli, C. und Dumoulin, E. (2006): Particles agglomeration in a conical fluidized bed in relation with air temperature profiles, *Chemical Engineering Science*, Vol. 61 Nr. 18, S. 5954 – 5961.
- Johanson, J. (1965): A rolling theory for granular solids, *J. Appl. Mech.*, Vol. 32, S. 842848.
- Kapur, P. C. (1972): Kinetics of granulation by non-random coalescence mechanism, *Chemical Engineering Science*, Vol. 27 Nr. 10, S. 1863 – 1869.
- Kapur, P. C. und Fuerstenau, D. W. (1969): Coalescence Model for Granulation, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 8 Nr. 1, S. 56–62.
- Kinget, R. und Kemel, R. (1985): Preparation and properties of granulates containing solid dispersions, *Acta Pharmaceutica Technologica*, Vol. 31, S. 57–62.
- Knight, P. C., Johansen, A., Kristensen, H. G., Schæfer, T. und Seville, J. P. K. (2000): An investigation of the effects on agglomeration of changing the speed of a mechanical mixer, *Powder Technology*, Vol. 110 Nr. 3, S. 204 – 209.
- Krauss, R. (1994): Kapitel: Stoffwerte von Luft, VDI-Wärmeatlas, Düsseldorf, ISBN 3-540-41201-8.
- Kullback, S. und Leibler, R. A. (1951): On information and sufficiency, *Annals of Mathematical Statistics*, Vol. 22, S. 79–86.
- Kumar, J. (2006): *Numerical approximations of population balance equations in particulate systems*, Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg.
- Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G. und Heinrich, S. (2008): An efficient numerical technique for solving population balance equation involving aggregation, breakage, growth and nucleation, *Powder Technology*, Vol. 182 Nr. 1, S. 81 – 104.
- Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S. und Mrl, L. (2006): A discretized model for tracer population balance equation: Improved accuracy and convergence, *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 30 Nr. 8, S. 1278–1292.

- Kumar, S. und Ramkrishna, D. (1996a): On the solution of population balance equations by discretization–I. A fixed pivot technique, *Chemical Engineering Science*, Vol. 51 Nr. 8, S. 1311 – 1332.
- Kumar, S. und Ramkrishna, D. (1996b): On the solution of population balance equations by discretization–II. A moving pivot technique, *Chemical Engineering Science*, Vol. 51 Nr. 8, S. 1333 – 1342.
- Lefebvre, A. H. (1989): *Atomization and Sprays*, Hemisphere Publishing Corporation.
- Link, J., Godlieb, W., Tripp, P., Deen, N., Heinrich, S., Kuipers, J., Schönherr, M. und Peglow, M. (2009): Comparison of fibre optical measurements and discrete element simulations for the study of granulation in a spout fluidized bed, *Powder Technology*, Vol. 189 Nr. 2, S. 202 – 217, Special Issue: 3rd International Workshop on Granulation: Granulation across the Length Scales, 3rd International Workshop on Granulation across the Length Scales.
- Litster, J., Smit, D. und Hounslow, M. (1995): Adjustable discretized population balance for growth and aggregation, *AIChE Journal*, Vol. 41, S. 591603.
- Liu, L. X., Litster, J. D., Iveson, S. M. und Ennis, B. J. (2000): Coalescence of deformable granules in wet granulation processes, *AIChE Journal*, Vol. 46 Nr. 3, S. 529–539.
- Lucas, K. und Luckas, M. (1994): Kapitel: Berechnung von Stoffeigenschaften, Vdi-wärmeatlas, Düsseldorf, ISBN 3-540-41201-8.
- Martin, H. (1994): Kapitel Wärmeübergang in Wirbelschichten, VDI-Wärmeatlas, VDI, Düsseldorf, ISBN 3-540-41201-8.
- Maurstad, O. (2002): *Population Balance Modeling of Agglomeration in Granulation Processes*, Dissertation, Norwegian University of Science and Technology.
- May, W. (1959): Fluidized bed reactor studies, *Chemical Engineering Programm*, Vol. 55, S. 40–56.
- Merkus, H. G. (2009): *Particle Size Measurements*, Springer Science + Business Media B. V.
- Metropolis, N. und Ulam, S. (1949): The Monte Carlo Method, *Journal of the American Statistical Association*, Vol. 44, S. 335–341.
- Mezhericher, M., Levy, A. und Borde, I. (2008): Heat and mass transfer of single droplet/wet particle drying, *Chemical Engineering Science*, Vol. 63 Nr. 1, S. 12 – 23.
- Mörl, L., Mittelstraß, M. und Sachse, J. (1977): Zum Kugelwachstum bei der Wirbelschicht-trocknung von Suspensionen und Lösungen, *Chemische Technik*, Vol. 29 Nr. 10, S. 540–541.
- Mort, P. (2007): Chapter 19 Scale-up of high-shear binder-agglomeration processes, In M. H. A.D. Salman und J. Seville (Hrsg.), *Granulation*, Vol. 11 von *Handbook of Powder Technology*, S. 853 – 896. Elsevier Science B.V.
- Moseley, J. L. und O'Brien, T. J. (1993): A model for agglomeration in a fluidized bed, *Chemical Engineering Science*, Vol. 48 Nr. 17, S. 3043 – 3050.

Literaturverzeichnis

- Müller, P., Antonyuk, S., Tomas, J. und Heinrich, S. (2008): Investigations of the Restitution Coefficient of Granules, In A. Bertram (Hrsg.), *Micro-Macro-Interactions - In Structured Media and Particle Systems*, Kapitel Part IV, S. 235–241. Springer-Verlag.
- Ouchiyama, N. und Tanaka, T. (1975): The Probability of Coalescence in Granulation Kinetics, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 14 Nr. 3, S. 286–289.
- Peglow, M. (2005): *Beitrag zur Modellbildung von eigenschaftsverteiltern dispersen Systemen am Beispiel der Wirbelschicht-Sprühagglomeration*, Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg.
- Peglow, M., Kumar, J., Warnecke, G., Heinrich, S., Tsotsas, E., Mörl, L. und Hounslow, M. J. (2006): An improved discretized tracer mass distribution of Hounslow et al., *AIChE Journal*, Vol. 52 Nr. 4, S. 1326–1332.
- Peglow, M., Metzger, T., Lee, G., H., Schiffter, H., Hampel, R., Heinrich, S. und Tsotsas, E. (2009): *Modern drying technology, Vol. 2: Experimental Techniques*, Kapitel Measurement of average moisture content and drying kinetics for single particles, droplets and dryers, S. 1–71, Wiley-VCH, Weinheim.
- Poon, J. M.-H., Immanuel, C. D., Doyle, F. J., III und Litster, J. D. (2008): A three-dimensional population balance model of granulation with a mechanistic representation of the nucleation and aggregation phenomena, *Chemical Engineering Science*, Vol. 63 Nr. 5, S. 1315 – 1329, Control of Particulate Processes.
- Poon, J. M.-H., Ramachandran, R., Sanders, C. F., Glaser, T., Immanuel, C. D., III, F. J. D., Litster, J. D., Stepanek, F., Wang, F.-Y. und Cameron, I. T. (2009): Experimental validation studies on a multi-dimensional and multi-scale population balance model of batch granulation, *Chemical Engineering Science*, Vol. 64 Nr. 4, S. 775 – 786, 3rd International Conference on Population Balance Modelling.
- Raffel, M., Willert, C. E., Wereley, S. T. und Kompenhans, J. (2007): *Particle Image Velocimetry*, Springer Verlag.
- Rajniak, P., Mancinelli, C., Chern, R., Stepanek, F., Farber, L. und Hill, B. (2007): Experimental study of wet granulation in fluidized bed: Impact of the binder properties on the granule morphology, *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 334 Nr. 1-2, S. 92 – 102.
- Rajniak, P., Stepanek, F., Dhanasekharan, K., Fan, R., Mancinelli, C. und Chern, R. (2009): A combined experimental and computational study of wet granulation in a Wurster fluid bed granulator, *Powder Technology*, Vol. 189 Nr. 2, S. 190 – 201, Special Issue: 3rd International Workshop on Granulation: Granulation across the Length Scales, 3rd International Workshop on Granulation across the Length Scales.
- Ramachandran, R., Poon, J. M.-H., Sanders, C. F., Glaser, T., Immanuel, C. D., III, F. J. D., Litster, J. D., Stepanek, F., Wang, F.-Y. und Cameron, I. T. (2008): Experimental studies on distributions of granule size, binder content and porosity in batch drum granulation: Inferences on process modelling requirements and process sensitivities, *Powder Technology*, Vol. 188 Nr. 2, S. 89 – 101.

Literaturverzeichnis

- Randolph, A. D. und Larson, M. A. (1971): *Theory of particulate processes: analysis and techniques of continuous crystallization*, Academic Press.
- Reynolds, G. K., Le, P. K. und Nilpawar, A. M. (2007): Chapter 1 High shear granulation, In M. H. A.D. Salman und J. Seville (Hrsg.), *Granulation*, Vol. 11 von *Handbook of Powder Technology*, S. 3 – 19. Elsevier Science B.V.
- Rumpf, H. (1974): Die Wissenschaft des Agglomerierens, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 1, S. 1–46.
- Saleh, K., Steinmetz, D. und Hemati, M. (2003): Experimental study and modeling of fluidized bed coating and agglomeration, *Powder Technology*, Vol. 130 Nr. 1-3, S. 116 – 123.
- Sanders, C. F., Hounslow, M. J. und III, F. J. D. (2009): Identification of models for control of wet granulation, *Powder Technology*, Vol. 188 Nr. 3, S. 255 – 263.
- Sastry, K. V. S. (1975): Similarity size distribution of agglomerates during their growth by coalescence in granulation or green pelletization, *Int. J. Min. Proc.*, Vol. 2, S. 187–203.
- Schaafsma, S. H. (2000): *Down-scaling of a fluidized bed agglomeration process*, Dissertation, Universität Groningen.
- Schaefer, T., Taagegaard, B., Thomsen, L. J. und Kristensen, H. G. (1993): Melt pelletization in a high shear mixer. IV. Effects of process variables in a laboratory scale mixer, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 1 Nr. 3, S. 125 – 131.
- Schirmer, R. (1938): Die Diffusionszahl von Wasserdampf- Luft-Gemischen und die Verdampfungsgeschwindigkeit.
- Scott, W. T. (1968): Analytic studies of cloud droplet coalescence I, *Journal of Atmospheric Sciences*, Vol. 25, S. 54–65.
- Seville, J. P. K., Silomon-Pflug, H. und Knight, P. C. (1998): Modelling of sintering in high temperature gas fluidisation, *Powder Technology*, Vol. 97 Nr. 2, S. 160 – 169.
- Shi, D. (1997): Fluidodynamik und Wärmeübergang in einer zirkulierenden Wirbelschicht, VDI-Fortschrittsbericht, Reihe 3 466, VDI-Verlag, Düsseldorf, ISBN 3-18-366503-4.
- Shibata, H. (2005): Comparison of Drying Rate Curves of Porous Solids in Superheated Steam to Those in Air, *Drying Technology*, Vol. 23 Nr. 7, S. 1419–1434.
- Shiloh, K., Sideman, S. und Resnick, W. (1973): Coalescence and break-up in dilute polydispersions, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 51 Nr. 5, S. 542–549.
- Simons, S. J. R. und Fairbrother, R. J. (2000): Direct observations of liquid binder-particle interactions: the role of wetting behaviour in agglomerate growth, *Powder Technology*, Vol. 110 Nr. 1-2, S. 44 – 58.
- Smoluchowski, M. (1917): Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (1917)*, Vol. 92, S. 129–168.

- Stepanek, F., Rajniak, P., Mancinelli, C., Chern, R. und Ramachandran, R. (2009): Distribution and accessibility of binder in wet granules, *Powder Technology*, Vol. 189 Nr. 2, S. 376 – 384, Special Issue: 3rd International Workshop on Granulation: Granulation across the Length Scales, 3rd International Workshop on Granulation across the Length Scales.
- Stockmayer, W. H. (1943): Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 11 Nr. 2, S. 45–55.
- Tan, H., Salman, A. und Hounslow, M. (2005): Kinetics of fluidised bed melt granulation V: Simultaneous modelling of aggregation and breakage, *Chemical Engineering Science*, Vol. 60 Nr. 14, S. 3847–3866.
- Tan, H., Salman, A. und Hounslow, M. (2006): Kinetics of fluidised bed melt granulation I: The effect of process variables, *Chemical Engineering Science*, Vol. 61 Nr. 5, S. 1585–1601.
- Tan, H. S., Goldschmidt, M. J. V., Boerefijn, R., Hounslow, M. J., Salman, A. D. und Kuipers, J. A. M. (2004): Building population balance model for fluidized bed melt granulation: lessons from kinetic theory of granular flow, *Powder Technology*, Vol. 142 Nr. 2-3, S. 103–109.
- Tardos, G. I., Khan, M. I. und Mort, P. R. (1997): Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders, *Powder Technology*, Vol. 94 Nr. 3, S. 245 – 258.
- Terrazas-Velarde, K., Peglow, M. und Tsotsas, E. (2009): Stochastic simulation of agglomerate formation in fluidized bed spray drying: A micro-scale approach, *Chemical Engineering Science*, Vol. 64 Nr. 11, S. 2631 – 2643.
- Thielmann, F., Naderi, M., Ansari, M. A. und Stepanek, F. (2008): The effect of primary particle surface energy on agglomeration rate in fluidised bed wet granulation, *Powder Technology*, Vol. 181 Nr. 2, S. 160 – 168, Particulate Processes in the Pharmaceutical Industry.
- Thompson, P. D. (1968): A transformation of the stochastic equation for droplet coalescence, In Proceedings International Conference Cloud Physics, S. pp. 115126.
- Thornton, C. und Ning, Z. (1998): A theoretical model for the stick/bounce behaviour of adhesive, elastic-plastic spheres, *Powder Technology*, Vol. 99 Nr. 2, S. 154 – 162.
- Tsotsas, E. (1994): From single particle to fluid bed drying kinetics, *Drying Technology: An International Journal*, Vol. 12 Nr. 6, S. 1401–1426.
- Uhlemann, H. und Mörl, L. (2000): *Wirbelschicht- Sprühgranulation*, Springer Verlag, Solingen, 1. Auflage.
- van Meel, D. A. (1958): Adiabatic convection batch drying with recirculation of air, *Chemical Engineering Science*, Vol. 9 Nr. 1, S. 36–44.
- Vogel, W. (1992): *Glas Chemie*, Nummer ISBN 3-540-55171-9, Springer-Verlag, Berlin.
- Wagner, W. und Kruse, A. (1998): *Properties of water and steam. The industrial standard IAPWS-IF97*, Springer-Verlag, Berlin, 3. Auflage.

Literaturverzeichnis

- Waldie, B. (1991): Growth mechanism and the dependence of granule size on drop size in fluidized-bed granulation, *Chemical Engineering Science*, Vol. 46 Nr. 11, S. 2781 – 2785.
- Walker, G. M. (2007): Chapter 4 Drum Granulation Processes, In M. H. A.D. Salman und J. Seville (Hrsg.), Granulation, Vol. 11 von *Handbook of Powder Technology*, S. 219 – 254. Elsevier Science B.V.
- Wang, F. und Cameron, I. (2007): A multi-form modelling approach to the dynamics and control of drum granulation processes, *Powder Technology*, Vol. 179 Nr. 1-2, S. 2 – 11, CHEMECA 2005 - Papers presented at the Particle Technology Workshop of the CHEMECA Conference in Brisbane, Australia, September 2005, Smart Solutions - Doing More with Less.
- Washburn, E. W. (1921): The Dynamics of Capillary Flow, *Physical Review*, Vol. 17, S. 273.
- Watano, S., Fukushima, T. und Miyanami, K. (1996): Heat Transfer and Granule Growth Rate in Fluidized Bed Granulation, *Chem. Pharm. Bull.*, Vol. 44 Nr. 3, S. 572–576.
- Wernecke, R. (2003): *Industrielle Feuchtemessung*, Wiley-VCH.
- Werner, S. R., Edmonds, R. L., Jones, J. R., Bronlund, J. E. und Paterson, A. H. (2008): Single droplet drying: Transition from the effective diffusion model to a modified receding interface model, *Powder Technology*, Vol. 179 Nr. 3, S. 184–189.
- Wilson, D. I. und Rough, S. L. (2007): Chapter 3 Extrusion–spheronisation, In M. H. A.D. Sal- man und J. Seville (Hrsg.), Granulation, Vol. 11 von *Handbook of Powder Technology*, S. 189 – 217. Elsevier Science B.V.
- Winkler, F. (1926): Verfahren zur Herstellung von Wasserglas, In Patentschrift: DE 437.
- Wynn, E. J. W. (1996): Improved accuracy and convergence of discretized population balance of lister et al., *AIChE Journal*, Vol. 42 Nr. 7, S. 2084–2086.
- Young, T. (1805): An Essay on the Cohesion of Fluids, Technischer Bericht, Phil. Trans. R. Soc. Lond.