

Beitrag zur Absorption in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

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

von Dipl.-Ing. Matthias Ihlow
geb. am 21.02.1974 in Magdeburg

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

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl

Prof. Dr.-Ing. habil. Evangelos Tsotsas

Dr.-Ing. Mathias Trojosky

Promotionskolloquium am 27.05.2003

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Stipendiat der Deutschen Bundesstiftung Umwelt in der Zeit von November 1999 bis Oktober 2002 am Lehrstuhl Chemischer Apparatebau des Instituts für Apparate- und Umwelttechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Für die Möglichkeit der Bearbeitung des Themas, die vielen Anregungen, fachlichen Unterstützungen und die angenehme Arbeitsatmosphäre möchte ich mich besonders bei dem Leiter des Lehrstuhls für Chemischen Apparatebau Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl bedanken.

Mein Dank gilt ebenfalls allen Mitarbeitern des Instituts. Besonders danke ich den Herren Doz. Dr.-Ing. Gerhard Krüger, Jun. Prof. Dr.-Ing. Stefan Heinrich, Dipl.-Ing. Markus Henneberg, Dipl.-Wirtsch.-Ing. Mirko Peglow, Dipl.-Ing. Jörg Drechsler und Dipl.-Ing. Heiko Will, die jederzeit durch ihre Bereitschaft zu Diskussionen zum Gelingen der Arbeit beitrugen. Allen Studenten die im Rahmen ihrer Studien- und Diplomarbeiten am Thema mitwirkten sei gedankt.

Ich danke auch den Herren Prof. Dr.-Ing. habil. Evangelos Tsotsas, Lehrstuhlleiter für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Magdeburg, und Dr.-Ing. Mathias Trojosky, ALLGAIER WERKE GmbH, für die Übernahme der Gutachten.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre Geduld und Unterstützung bedanken.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt sei für ihr Vertrauen, die vielen schönen Stunden während der Stipendiatenseminare und die finanzielle Unterstützung der Arbeit gedankt.



Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Inhaltsverzeichnis	II
Symbolverzeichnis	V
1 Die Einleitung	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Der Stand des Wissens	5
1.2.1 Die Gasreinigung	5
1.2.2 Der Einsatz der Gas/Feststoff-Wirbelschichttechnik	5
1.2.3 Die Modellierung und Experimentelles	7
1.3 Die Motivation und die Zielstellung	12
2 Die Modellbildung	16
2.1 Allgemeines	16
2.2 Die Modellierung der Bewegung der Phasen innerhalb des Reaktors	18
2.3 Die Modellierung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte	18
2.4 Die Modellierung der Stoff- und Energieströme	19
2.5 Die Modellierung des Verhaltens der Partikelpopulation	21
2.6 Die Zusammenfassung der Modellvoraussetzungen	22
3 Die Bilanzierung	25
3.1 Das Gas	25
3.1.1 Die Massenbilanz des Schwefeldioxids	25
3.1.2 Die Massenbilanz des Wasserdampfes	25
3.1.3 Die Energiebilanz des Gases	26
3.2 Die Suspension	27
3.2.1 Die Massenbilanz der Suspension	27
3.2.2 Die Massenbilanz des Elements Schwefel	29
3.2.3 Die Massenbilanz des Elements Calcium	29
3.2.4 Die Dissoziations- und Reaktionsgleichgewichte	29
3.2.5 Die Nebenbedingungen	30
3.2.6 Die Energiebilanz der Suspension	31
3.3 Die Gas/Flüssigkeit-Phasengrenze	32
3.3.1 Das Gleichgewicht des Wasserdampfes	32
3.3.2 Das Gleichgewicht des Schwefeldioxids	33
3.4 Das Wirbelschichtmaterial	33
3.4.1 Die Populationsbilanz der Partikel	33
3.4.2 Die Energiebilanz der Partikel	35
3.5 Die Apparatewand	36
3.5.1 Die Energiebilanz der Apparatewand	36
3.6 Die Lösung der Gleichungen	36

4 Die Experimentellen Arbeiten	38
4.1 Die Wirbelschichtanlage	38
4.2 Die Messung	40
4.2.1 Die Temperatur- und Druckmessung	40
4.2.2 Die Messung der Gas- und Flüssigkeitsmassenströme	42
4.2.3 Die Messung der Partikeldichte und des Durchmessers der Partikel	43
4.2.4 Die Messung der SO_2 -Konzentration [133]	44
4.2.5 Die Zusammenstellung der Messtechnik	45
4.2.6 Die Auswertung von Messungen / Messunsicherheiten	45
4.3 Die Versuchsbeschreibung	47
4.3.1 Die Versuchsvorbereitung	47
4.3.2 Die Versuchsdurchführung	48
5 Die Ergebnisse	50
5.1 Die Einleitung	50
5.2 Die Reaktivabsorptionsuntersuchungen	51
5.2.1 Die Zusammenstellung der Versuchsparameter	51
5.2.2 Die Validierung des Einflusses der Eindüsungsmenge, Versuch V-17	60
5.2.3 Die Validierung des Einflusses des Ca/S-Verhältnisses, Versu- che V-11 und V-12	66
5.2.4 Die Validierung des Einflusses der Gaseintrittstemperatur, Versuche V-1, V-2, V-3 und V-4	70
5.2.5 Die Validierung des Einflusses des Gasmassenstroms, Versu- che V-5, V-9 und V-10	73
5.2.6 Die Validierung des Einflusses des Durchmesser der Nullfüllung, Versuche: V-2, V-5, V-6 und V-3, V-7, V-8	76
5.3 Die Untersuchungen zur Kopplung von Reaktivabsorption und Gra- nulation	80
5.3.1 Die Zusammenstellung der Versuchsparameter	80
5.3.2 Die diskontinuierlichen Versuche	82
5.3.3 Die kontinuierlichen Versuche	90
5.4 Der Vergleich zwischen Messung und Simulation	96
5.5 Die vereinfachte praxisorientierte stationäre Berechnung	97
6 Die Zusammenfassung	101
A Die Stoffwerte und Modelle	104
A.1 Die Konstanten	104
A.2 Die Formulierung des chemischen Potentials	104
A.3 Das Chemische Potential einer Komponente in der Gasphase	105
A.4 Das Chemische Potential einer Komponente der flüssigen Phase	106
A.4.1 Der Standardzustand: reine Flüssigkeit	106
A.4.2 Der Standardzustand: ideal verdünnte Lösung	107
A.4.3 Der Standardzustand: hypothetisch ideal verdünnte einmolale Lösung	108
A.4.4 Der Standardzustand: reines ideales Gas	109
A.5 Das Chemische Potential einer Komponente in der festen Phase	110
A.6 Der Aktivitätskoeffizient	111
A.7 Die Gibb'sche Standardbildungsenthalpie	113
A.8 Der Diffusionskoeffizient	115
A.8.1 Die binären Diffusionskoeffizienten in Gasen	115
A.8.2 Die effektiven Diffusionskoeffizienten in Gasgemischen	115

A.9	Die Gaskomponenten	116
A.9.1	Der azentrische Faktor	116
A.9.2	Der Realgasfaktor	116
A.9.3	Die Dichte	117
A.9.4	Der Dampfdruck	117
A.9.5	Die spezifische Verdampfungsenthalpie	117
A.9.6	Die spezifische Wärmekapazität	118
A.9.7	Die dynamische Viskosität	119
A.9.8	Die kinematische Viskosität	120
A.9.9	Die Wärmeleitfähigkeit	120
A.9.10	Die Temperaturleitfähigkeit	120
A.9.11	Die Bildungswerte	120
A.10	Das Gasgemisch	121
A.11	Die Flüssigkeit	122
A.11.1	Die Dichte [91]	122
A.11.2	Die spezifische Wärmekapazität [91]	122
A.12	Der Feststoff	122
A.13	Die Suspension	122
A.14	Das Wirbelschichtmaterial	123
B	Die Kenngrößen der Wirbelschicht	124
C	Die Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten	127
C.1	Der Stoff- und Wärmeübergangskoeffizient Gas-Partikel	127
C.2	Der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient	128
C.3	Der Wärmeübergangskoeffizient Gas-Wand	130
C.4	Der Wärmeübergangskoeffizient Partikel-Wand	131
C.5	Der Wärmeübergangskoeffizient Wand-Umgebung	134

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	–	Aktivität
a	m	Mittlerer Ionendurchmesser
A	m^2	Fläche
A	–	Debye-Hückel-Konstante
A_ϕ	–	Osmotischer Koeffizient
B	–	Debye-Hueckel-Konstante
c	mg/Nm^3	Konzentration
c_P	$J/(kgK)$	Spezifische Wärmekapazität
\tilde{c}_P	$J/(molK)$	Molare Wärmekapazität
d	m	Durchmesser
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
e	C	Elementarladung [= $1,6022 \cdot 10^{-19}$]
e	–	Eulersche-Zahl [= 2,71828]
f	–	Fugazität
f_α	–	Wärmetransportverhältnis
f_p	–	Von Partikeln bedeckter Flächenanteil
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
g	J/mol	Molare Gibb'sche Energie
G	J	Freie Enthalpie (Gibb'sche Energie)
h	J/mol	Molare Enthalpie
H	J	Enthalpie
\dot{H}	W	Enthalpiestrom
H	m	Höhe
H	bar	Henry-Koeffizient
H^m	$bar \cdot kg/mol$	Henry-Koeffizient an Molalität gebunden
I	mol/kg	Ionenstärke
IPD	m	Interpartikularer Durchmesser
k	–	Stichprobenanzahl
K	–	Gleichgewichtskonstante
K_A	–	Anströmoeffizient
k_{Ab}	–	Abscheidegrad
k_{Os}	–	Oversprayanteil
k_W	–	Wachstumsanteil
l	m	Länge, Abstand
m	kg	Masse
\bar{m}	mol/kg	Molalität
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
M	kg/mol	Molare Masse
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol/s	Stoffstrom
N	–	Anzahl
\dot{N}	$1/s$	Anzahlstrom
N_A	$1/mol$	Avogadro-Zahl [= $6,0221 \cdot 10^{23}$]
p	bar	Partialdruck
P	bar	Druck

P_{oy}	–	Poynting-Faktor
P_T	–	Trefferwahrscheinlichkeit Partikel-Partikel
P_ϕ	–	Trefferwahrscheinlichkeit Partikel-Film
P_Z	–	Zerstörungswahrscheinlichkeit
q_0	$1/mm$	Eindimensionale Anzahlverteilungsdichte
q_3	$1/mm$	Eindimensionale Massenverteilungsdichte
\dot{Q}	W	Wärmestrom
r	m	Radius
\tilde{r}_o	$J/kmol$	Molare Verdampfungsenthalpie
R	$J/(molK)$	Spezifische Gaskonstante
R_A	$kg/(m^2s)$	Abriebskoeffizient
S	J	Entropie
s	J/mol	Molare Entropie
s	m	Blechdicke
$s_{\bar{x}}$		Standardabweichung
$\bar{s}_{\bar{x}}$		Standardabweichung des Mittelwertes
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
v	m^3/mol	Molares Volumen
V	m^3	Volumen
w	m/s	Geschwindigkeit
\tilde{x}	–	Molmengenanteil in der Flüssigkeit
x	–	Massenanteil in der Flüssigkeit
X	–	Umsatz
\tilde{y}	–	Molmengenanteil im Gas
y	–	Massenanteil im Gas
\tilde{Y}	–	Molbeladung
$\bar{\tilde{Y}}$	–	Mittlere Molbeladung
\tilde{z}	–	Molmengenanteil im Feststoff
z	–	Ladungszahl
z	m	Höhenabhängige Laufvariable

Griechische Buchstaben

α	$W/(m^2K)$	Wärmeübergangskoeffizient
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
γ	—	Aktivitätskoeffizient
δ	m	Modifizierte freie Weglänge der Gasmoleküle
Δ	m	Dicke
$\Delta\tilde{h}_R$	J/mol	Reaktionsenthalpie
Δp	Pa	Druckverlust
$\Delta\bar{x}_{z,u,f}$		Vertrauensbereich
$\Delta\bar{x}_{sys}$		Systematischer Fehler
ϵ	—	Dimensionsloser Faktor für die Amplitude
ϵ	—	Relatives Lückenvolumen
ϵ_o	$C^2/(Jm)$	Dielektrizität des Vakuums [= $8,8542 \cdot 10^{-12}$]
ϵ_o	—	Relative Dielektrizitätszahl
ζ	—	Konzentrationsmaß
ζ	—	Druckverlustzahl
η	$kg/(ms)$	Dynamische Viskosität
θ	—	Akkomodationskoeffizient
Θ	—	Normierte Temperatur
ϑ	$^{\circ}C$	Temperatur
κ	—	Parameter bei Debye-Hückel
λ	$W/(mK)$	Wärmeleitfähigkeit
λ^*	—	Einsatzverhältnis Ca/S
Λ	m	Freie effektive Weglänge der Gasmoleküle
μ	J/mol	Chemisches Potential
ν	m^2/s	Kinematische Viskosität
$\bar{\nu}$	m^2/s	Mittlere kinematische Viskosität
ν	—	Stöchiometrisches Einsatzverhältnis
ξ	$\sqrt{kg/kmol}$	Parameter bei Pitzer [= 14,9]
ξ	mol	Reaktionslaufzahl
Π	—	Absorptionsgrad, Umsatz
ρ	kg/m^3	Dichte
$\tilde{\rho}$	C/m^3	Ladungsdichte
σ	N/m	Oberflächenspannung
ϕ	—	Fugazitätskoeffizient
ϕ	—	Partikelbenetzungsgrad
φ	—	Relative Feststoffkonzentration
$\bar{\varphi}$	—	Öffnungsverhältnis
ω	$1/t$	Oszillationsfrequenz
Ω	—	Normierter Massenstrom

Indizes

<i>App</i>	Apparat
<i>AP</i>	Austragspunkt
<i>aq</i>	Molekular gelöst
<i>aus</i>	Am Austritt
<i>Bo</i>	Boden
<i>ch</i>	Charakteristisch
<i>DH</i>	Debye-Hückel
<i>ein</i>	Am Eintritt
<i>Einzelkugel</i>	Einzelkugel
<i>F</i>	Bildungszustand
<i>F</i>	Film
<i>Fl</i>	Flüssigkeit
<i>FK</i>	Flüssigkeitskomponenten
<i>FK</i>	Feststoffkomponenten
<i>ges</i>	Gesamt
<i>G</i>	Gas
<i>H₂O</i>	Wasser
<i>i</i>	Für Komponente
<i>i⁻</i>	Für Anionen
<i>i⁺</i>	Für Kationen
<i>iG</i>	Ideales Gas
<i>idvL</i>	Ideal verdünnte Lösung
<i>idvL*</i>	Hypothetisch ideal verdünnte Lösung
<i>j</i>	Laufindex
<i>K</i>	Komponenten
<i>l</i>	Flüssig
<i>L</i>	Luft
<i>lam</i>	Laminar
<i>LM</i>	Lösungsmittel
<i>Luecke</i>	Lücke
<i>m</i>	Molalitätsbezogen
<i>mf</i>	Minimalfluidisation
<i>0</i>	Standardzustand
<i>o</i>	Leerrohr
<i>P</i>	Partikel
<i>PG</i>	Phasengrenze
<i>Ph</i>	Phase
<i>Prod</i>	Produkt
<i>Q</i>	Quelle
<i>R</i>	Reaktion
<i>Ref</i>	Referenzzustand
<i>rein</i>	Rein

<i>rel</i>	Relativ
<i>s</i>	Feststoff
<i>S</i>	Senke
<i>Sat</i>	Sättigung
<i>Sink</i>	Sink
<i>Susp</i>	Suspension
<i>T</i>	Tropfen
<i>tr</i>	Trocken
<i>turb</i>	Turbulent
<i>U</i>	Umgebung
<i>Umh</i>	Umhüllung
<i>v</i>	Volumenbezogen
<i>vap</i>	Dampfphase
<i>W</i>	Wand
<i>WP</i>	Wirbelpunkt
<i>WS</i>	Wirbelschicht

Dimensionslose Kennzahlen

$Ar =$	$\frac{gd_P^3(\rho_P - \rho_G)}{\nu_G^2 \rho_G}$	Archimedes-Zahl
$Bi =$	$\frac{\alpha L_{ch}}{\lambda_P}$	Biot-Zahl
$Gr =$	$\frac{gh^3}{\nu_G^2} \beta \Delta T$	Grashof-Zahl
$Nu =$	$\frac{\alpha L_{ch}}{\lambda_G}$	Nusselt-Zahl
$Pr =$	$\frac{c_{P,G} \nu_G \rho_G}{\lambda_G}$	Prandtl-Zahl
$Ra =$	$Gr Pr$	Rayleigh-Zahl
$Re =$	$\frac{w L_{ch}}{\nu_G}$	Reynolds-Zahl
$Sc =$	$\frac{\nu_G}{D}$	Schmidt-Zahl
$Sh =$	$\frac{\beta L_{ch}}{D}$	Sherwood-Zahl

Kapitel 1

Die Einleitung

1.1 Allgemeines

Die weltweit wachsenden Umweltprobleme, wie Luftverschmutzung, Treibhauseffekt und Ressourcenverbrauch, werden im Wesentlichen durch den derzeitigen Energieeinsatz verursacht. Dies wird sich in Zukunft durch die ungebremste Bevölkerungsentwicklung und eine zunehmende Industrialisierung weiter verschärfen. Während der Primärenergieverbrauch Deutschlands seit 1990 stagniert (Tabelle (1.1)), wird sich der weltweite Verbrauch nach einer vorsichtigen Prognose in den nächsten Jahren noch um mehr als ein Drittel vergrößern. Für diesen Anstieg ist im Wesentlichen der enorme Nachholbedarf der Schwellen- und Entwicklungsländer bestimmend.

Tabelle 1.1: Primärenergieverbrauch der BRD nach Energieträgern 1990-1999, Stand 31.07.2000, Quelle [28] (Angaben in PJ)

Energieträger	1990	1992	1994	1996	1998^{*)}	1999^{*)}
Steinkohle	2307	2195	2139	2090	2037	1890
Braunkohle	3200	2178	1861	1688	1512	1468
Mineralöle	5237	5627	5692	5809	5777	5595
Naturgase ¹⁾	2315	2406	2591	3159	3048	3057
Wasser/Wind	59	62	64	73	79	91
Kernergie	1665	1732	1650	1764	1764	1852
Sonstige Träger	129	114	185	162	244	241
Insgesamt	14912	14314	14182	14745	14461	14194

¹⁾ Erdgas, Erdöl, Grubengas, Klärgas

^{*)} vorläufige Angaben

Bei der Verbrennung fossiler Energieträger werden neben Kohlendioxid und Wasser auch eine Vielzahl von Schadstoffen freigesetzt. Es handelt sich um Kohlenwasserstoffe (C_mH_n), Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x) sowie Schwefeldioxid (SO_2), die den Großteil der Umweltschäden verursachen. So sind z.B. über 60% des Waldes in Deutschland durch sauren Regen geschädigt, davon etwa 20% schwer [18]. Auch der seit Jahrzehnten anhaltende Zerfall historisch wertvoller Gebäude sowie die gesundheitlichen Gefährdungen sind auf Luftverunreinigung zurückzuführen.

In den nachfolgenden Tabellen (1.2), (1.3) und (1.4) sind die Luftschadstoffe CO_2 , NO_x und SO_2 nach ihrer Herkunft für den Zeitraum 1990-1999 zusammengestellt. Sie zeigen die Hauptverursacher der Luftverschmutzung und ihre Entwicklung.

Tabelle 1.2: CO_2 -Emissionen der BRD, Stand August 1999, Quelle [28], (Angaben in *Mt*)

Verursacher	1990	1992	1994	1996	1998*	1999*
Energieerz./- umwandlung	440,5	400,3	384,4	382,4	368,7	362,7
Verkehr	158,1	167,8	168,9	172,4	176,3	176,4
Industrie u. Ind.-prozesse	197,2	161,8	155,3	146,6	142,1	141,2
Haushalt, Handel Gewerbe, Dienstl.	218,8	198,5	195,5	221,7	198,7	193,3
Insgesamt	1014,6	928,4	904,1	923,1	885,8	873,6

* vorläufige Angaben

Deutschland hat sich als Industrienation verpflichtet, seine CO_2 -Emissionen bis 2005 um 25% gegenüber 1990 zu senken. Der Rückgang der Emissionen von 1014,6 *Mt* im Jahr 1990 auf 873,6 *Mt* im Jahr 1999 entspricht einer Minderung von rund 13,9%.

Die Emissionsminderungen der letzten Jahre sind primär auf die wirtschaftliche Umstrukturierung sowie den verminderten Braunkohleeinsatz in den neuen Bundesländern zurückzuführen. Ein gegenläufiger Entwicklungstrend zeichnet sich im Straßenverkehr aufgrund des zunehmenden Verkehrsaufkommens ab.

Der CO_2 -Emissionsrückgang von ca. 13,9% in den letzten 10 Jahren ist im Wesentlichen auf den Rückgang der Emissionen aus Kraft-, Fernheizwerken und Industriefeuerungen zurückzuführen. Die übrigen Emissionsquellen zeigen hingegen nur geringe Zu- oder Abnahmen.

Stickstoffoxide sind zum größten Teil ein Resultat von Verbrennungsvorgängen in Motoren und Anlagen, da es aufgrund der dort herrschenden Zustandsgrößen Druck und Temperatur zur Oxidation des in der Verbrennungsluft enthaltenden Stickstoffs kommt. Im Rahmen des UN ECE-Protokolls zur Verminderung der Emissionen von Stickstoffoxiden verpflichtete sich die Bundesrepublik Deutschland bis 1994 die Emissionen auf das Niveau von 1987 zurückzuführen.

Tabelle 1.3: NO_x -Emissionen der BRD, Stand August 1999, Quelle [28], (Angaben in *kt*)

Verursacher	1990	1992	1994	1996	1998	1999*
Industrieprozesse	31	19	14	13	13	13
Verkehr	1544	1415	1293	1168	1076	1026
Haushalte	106	96	98	112	103	101
Kleinverbraucher	67	51	42	48	38	36
Industriefeuerungen	385	279	250	234	221	219
Kraft- und Fernheizwerke	576	451	345	344	330	324
Insgesamt	2709	2311	2042	1919	1781	1719

* vorläufige Angaben

In Deutschland gelang es, die Emissionen in diesem Zeitraum um über 30% zu senken und diese Verpflichtung zu erfüllen.

Der Rückgang der NO_x -Emissionen ist zum einen durch die Einführung schadstoffarmer PKW seit Ende der 80er Jahre (bei gleichzeitig wachsender Verkehrsleistung), als auch durch die Reduzierung der Emissionen aus Kraft-, Fernheizwerken und Industriefeuerungen zustande gekommen. Im Gegensatz zu CO_2 ist hier mit 60% die Hauptemissionsquelle der Verkehr, während der industrielle Bereich mit ca. 30% eine untergeordnete Rolle spielt.

Ein weiterer Luftschadstoff ist das SO_2 . Schwefeldioxid ist ein Produkt der Oxidation bei Verbrennungsvorgängen des im Brennstoff enthaltenen Schwefels. Weiterhin tritt es bei der Erdöl- und Erdgasaufbereitung und in der chemischen Industrie auf. Deutschland hatte sich im Helsinki-Protokoll verpflichtet, die jährlichen Schwefel-emissionen bis 1993 um mindestens 30% gegenüber dem Niveau von 1980 zu reduzieren. 1993 betrug die Emissionen von Schwefeldioxid 2945 *kt* gegenüber 7514 *kt* im Jahr 1980, was einen Rückgang um 61% bedeutet. Ein weiterer Schritt zur Senkung der SO_2 -Belastung ist im Zweiten Protokoll zur Minderung der Schwefelemission beschlossen worden. Hier hat sich die Bundesrepublik Deutschland verpflichtet, ihre Emissionen bis zum Jahr 2000 auf 1300 *kt* und bis zum Jahr 2008 auf 990 *kt* zu mindern.

Tabelle 1.4: SO_2 -Emissionen der BRD, Stand August 1999, Quelle [28], (Angaben in *kt*)

Verursacher	1990	1992	1994	1996	1998	1999*
Industrieprozesse	226	84	77	77	75	77
Verkehr	112	78	82	44	35	33
Haushalte	449	223	195	148	102	100
Kleinverbraucher	462	183	80	63	37	35
Industriefeuerungen	1292	629	397	289	254	252
Kraft- und Fernheizwerke	2780	2109	1642	856	790	777
Insgesamt	5321	3306	2473	1477	1293	1274

* vorläufige Angaben

In den Jahren 1990-1999 sind die SO_2 -Emissionen um ca. 76% zurückgegangen. Beim Vergleich der Werte der Tabelle (1.4) untereinander wird deutlich, dass der größte Rückgang bei den Kraft-, Fernheizwerken und Industriefeuerungen mit rund 74,7% stattgefunden hat. Daneben ist ein deutlicher Rückgang (ca. 85%) bei den Haushalten und Kleinverbrauchern festzustellen. Dies rührt daher, dass im Zuge der Deutschen Einheit (November 1989) durch die Substitution emissionsintensiver Brennstoffe (wie z.B. Braunkohle) eine Verringerung der SO_2 -Emissionen erreicht werden konnte.

Die SO_2 -Konzentrationen 1999 liegen flächendeckend erheblich unter denen von 1990. In der gesamten Bundesrepublik werden Werte unter $25 \mu g/m^3$ gemessen. Zu diesem Rückgang der SO_2 -Belastung trug verstärkt der Bau von Abgasentschwefelungsanlagen bei. Ausschlaggebend für die zusätzlichen Maßnahmen zur Verringerung der SO_2 -Emissionen war das Inkrafttreten der Verordnung für Großfeuerungsanlagen (13. BImSchV von 1983). Neu errichtete Anlagen hatten die neuen Grenzwerte danach sofort einzuhalten. Das Nachrüsten von Altanlagen unbegrenzter Restnutzung mit Entschwefelungseinrichtungen musste bis 1. Juli 1988 abgeschlossen sein. Nach dem 1. April 1993 hatten alle Anlagen die Grenzwerte einzuhalten. Für die neuen Bundesländer trat diese Verordnung am 1. Juli 1990 in Kraft. Für die bestehenden Großfeuerungsanlagen mit unbegrenzter Restnutzung galten

die Grenzwerte ab dem 30.06.1996.

Der Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen wird durch das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) gesetzlich geregelt. Die folgenden Rechtsverordnungen sind besonders zu erwähnen.

- | | |
|-------------|---|
| 1. BImSchV | Kleinfeuerungsanlagen |
| 4. BImSchV | genehmigungsbedürftige Anlagen |
| 13. BImSchV | Großfeuerungsanlagen GFAVO |
| 17. BImSchV | Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe |
| 22. BImSchV | I-Werte für SO_2 , Pb , NO_2 , O_3 , Schwefelstaub |

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) wurde als erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum BImSchG 1974 erstmals erlassen und in der derzeit gültigen Fassung 1986 grundlegend nivelliert. Die TA-Luft enthält Vorschriften, die von den Genehmigungsbehörden zu berücksichtigen sind. Ihr Geltungsbereich erstreckt sich dabei nur auf die genehmigungsbedürftigen Anlagen der 4. BImSchV.

Die Tabelle (1.5) zeigt beispielhaft die Emissionsgrenzwerte, wie sie die Großfeuerungsverordnung GFAVO (13. BImSchV) für Feuerungsanlagen mit 50 MW Feuerungsleistung oder mehr (bei ausschließlicher Gasfeuerung 100 MW oder mehr) vorschreibt.

Tabelle 1.5: Emissionsgrenzwerte nach 13. BImSchV, (Angaben in mg/Nm^3)

	fester Brennstoff	flüssiger Brennstoff	gasförmiger Brennstoff
Staub	50	50	5
As, Pb, Cd, Cr, Co, Ni (im Staub)	0,5	2	
CO	250	175	100
NO_x	800	450	350
SO_2			
$>300 mW_{th}$	400	400	35
$100-300 mW_{th}$	2000	1700	
$50-100 mW_{th}$	2000	1700	
HCl			
$>300 mW_{th}$	100	30	
$<300 mW_{th}$	200		
HF			
$>300 mW_{th}$	15	5	
$<300 mW_{th}$	30		

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. die Substitution emissionsintensiver Energieträger gegen weniger belastende Brennstoffe, durch den Einbau von Abgasreinigungsanlagen in bestehende Altkraftwerke, der Stilllegung von nicht nachrüstbaren Kraftwerken und durch den Neubau von Großkraftwerken mit den erforderlichen Reinigungsanlagen, die Schadstoffbelastung seit den 80er Jahren in Deutschland erheblich reduziert werden konnte. Den Anstoß zur Umsetzung der schon erwähnten Maßnahmen gaben nicht zuletzt die gesetzlichen Regelungen (TA-Luft, BImSchG, VDI-Richtlinien). Die Aktualität des Themas Luftreinhaltung wird auch durch ein Investitionsförderprogramm des Bundesumweltministeriums zur Verminderung von Umweltbelastungen deutlich. Hier soll speziell der Einsatz und Bau neuer, fortschrittlicher Anlagen, Verfahren und

Produkte gefördert werden.

1.2 Der Stand des Wissens

1.2.1 Die Gasreinigung

Im Rahmen dieser Arbeit wird sich ausschließlich mit dem Schadstoff Schwefeldioxid beschäftigt.

Bei der Auswahl einer geeigneten Entschwefelungsanlage wird auf die Kriterien der Produktentsorgung bzw. -verwertung, die Investitions- und Betriebskosten, den Platzbedarf der Anlage, den eventuellen Abwasseranfall und den Stoffumsatz geachtet.

Rauchgasentschwefelungsverfahren lassen sich zunächst in primäre und sekundäre gliedern. Bei den Primärenschwefelungsverfahren erfolgt die Entschwefelung direkt während der Verbrennung im Brennraum. Diese Verfahren sind technisch leicht durchführbar, besitzen allerdings sehr viele Nachteile wie z.B. keine Verwertbarkeit des anfallenden Feststoffes, einen hohen Kalkverbrauch und geringe Entschwefelung. Diese Umstände führen dazu, dass häufig auf Sekundärverfahren zurückgegriffen wird. Bei den Sekundärenschwefelungsverfahren erfolgt die Entschwefelung erst nach der Verbrennung in einer nachgeschalteten Anlage. Eine feinere Einteilung der aus der Literatur bekannten Verfahren ist in trockene, halbtrockene und nasse Rauchgasentschwefelungsverfahren möglich. Technisch bedeutsam sind vorwiegend die halbtrockene und nasse Entschwefelung. Die Vorzüge der halbtrockenen Verfahren sind nach *Schultes* [128] der effektive Stoffumsatz bei niedrigen Temperaturen, die unproblematische Abscheidung des Reaktionsproduktes und kein Abwasseranfall. Ein Nachteil gegenüber der nassen Gaswäsche ist, dass die Reaktionsprodukte der trockenen und halbtrockenen Entschwefelung nicht oder nur mit Nachbehandlung verwertbar sind. Als sehr problematisch stellt sich generell die Behandlung von Stäuben heraus, die im großen Umfang bei den bisherigen halbtrockenen Verfahren entstanden.

Es ist noch eine letzte Unterteilung in regenerative und nichtregenerative Verfahren durchführbar. Im folgenden sind nun die bekanntesten Sekundärverfahren in den Tabellen (1.6), (1.7) und (1.8) zusammengestellt.

Zur Zeit sind nahezu 200 fossil befeuerte Kraftwerksblöcke mit einer installierten elektrischen Leistung von mehr als 53 000 MW mit Rauchgasentschwefelungsanlagen ausgestattet. In der Tabelle (1.9) sind die verschiedenen verfahrenstechnischen Varianten mit ihren Marktanteilen zusammengestellt. Demnach arbeiten 87 % der in Deutschland betriebenen Anlagen nach einem der bekannten nasschemischen Verfahren auf Calciumbasis. Hierbei handelt es sich um die Kalksteinwäsche oder einer Variante, dem Saarberg-Hölter-Verfahren. Das Sprühabsorptionsverfahren muss an dieser Stelle ebenfalls erwähnt werden, da dieses Verfahren mit ca. 8 % am Markt zu finden ist. Werden alle auf Calciumbasis arbeitenden Entschwefelungsanlagen zusammengefasst, so erhöht sich ihr Anteil sogar auf 97 %. Dieses liegt zum einen an der hohen Affinität zwischen Calcium und Schwefeldioxid und zum anderen an der nahezu unerschöpflichen Verfügbarkeit von Kalkstein.

Letztendlich entscheidend für das zum Einsatz kommende Verfahren sind jedoch immer die gesamten Investitions- und Betriebskosten und die Einhaltung sämtlicher gesetzlicher Bestimmungen.

1.2.2 Der Einsatz der Gas/Feststoff-Wirbelschichttechnik

Das Wirbelschichtverfahren findet erstmals in dem von *Winkler* [155] im Jahr 1922 entwickelten Verfahren zur Kohlevergasung Anwendung. Hierin beschreibt er, dass

eine Schüttung feinkörnigen Feststoffs durch einen aufwärts gerichteten Gasstrom in einen flüssigkeitsähnlichen Wirbelzustand versetzt werden kann.

Seit dem gibt es eine Vielzahl von Anwendungsgebieten, die die Wirbelschichttechnik erobert hat. Die verschiedenen Anwendungen erfordern unterschiedlichste konstruktive Ausführungen von Wirbelschichtapparaten. Solche apparativen Gestaltungen sind unter anderem in [8] und [143] zusammengefasst.

Grundsätzlich lassen sich die technischen Wirbelschichtanlagen in Anlagen zur Durchführung physikalischer Verfahren und in Anlagen zur Durchführung chemischer Verfahren unterteilen. Zu den physikalischen Wirbelschichtverfahren sollen die Wirbelschichttransportanlagen, die Anlagen zum Mischen, Entmischen, Granulieren und Agglomerieren, die Anlagen zum Aufheizen und Abkühlen von Schüttgütern, die Anlagen zum Beschichten von Metallteilen und Geweben mit Kunststoffen, die Wirbelschichttrockner und die Wirbelschichtadsorptionsanlagen zählen. Die Verbrennungsanlagen, die Anlagen zur Gasreinigung, die Anlagen zur Wasseraufbereitung, die Anlagen mit Feststoff als Wärmeträger, die Anlagen zur Durchführung katalytischer Reaktionen und die Anlagen zur Realisierung von Feststoff-Gas-Reaktionen gehören zu den chemischen Wirbelschichtverfahren.

Bei den Wirbelschichttransportanlagen wird die Fließfähigkeit der Wirbelschicht zum horizontalen Transport von Schüttgütern ausgenutzt. Oftmals werden hierfür Rinnen mit einem porösen oder gelochten Boden verwendet. Durch diesen Boden strömt die Luft und fluidisiert die Schicht. Von *Vollheim* [146] wird dieses Prinzip zum vertikalen Transport von Schüttgütern vorgeschlagen.

Die Anwendung von Wirbelschichten als Mischer ist wenig verbreitet. Die Vermischung kann laut [146] durch einen eingebauten Rührer noch verbessert werden. Die Nutzung der Wirbelschicht als Trennverfahren bzw. zur Entmischung von Komponenten einer Schüttung findet sehr häufig Anwendung. Die Trennung erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Dichten oder Durchmesser der Komponenten. Ein Beispiel ist das Trennen von Erzen. Dieses Verfahren wird in *Reboux* [115] als trockenes Schwimmaufbereitungsverfahren deklariert. Weitere Beispiele sind in der Landwirtschaft zum Beispiel bei der Trennung von Kartoffeln und Steinen [148] und in der Holzverarbeitenden Industrie beim Sichten von Holzspänen [66] anzutreffen.

Sehr verbreitet sind Wirbelschichtgranulatoren und -agglomeratoren. Durch dieses Verfahren lassen sich aus Lösungen, Schmelzen oder Suspensionen nahezu sphärische Partikel herstellen [143]. Hier sind eine Vielzahl unterschiedlichster Anwendungen in der chemischen Industrie und in der Pharmaindustrie bekannt. Das Spektrum der Wirbelschichtgranulation reicht von Abfällen über Futtermittel bis hin zu Pharmazeutika. Einen Überblick zu diesem Verfahren geben *Banks* und *Aulton* [7], *Turton et al.* [141] und *Uhlemann* und *Moerl* [143].

In den Wirbelschichten zur Aufheizung und Abkühlung von schüttfähigen Materialien wird der sehr gute Wärmeübergang zwischen dem Fluidisierungsgas und dem fluidisierten Feststoff genutzt, um dem Feststoff viel Energie in Form von Wärme zuzuführen. Ein Beispiel der Wärmezufuhr, also Aufheizung, ist der Schachtvorwärmer zur Vorwärmung des Rohmehls beim Brennprozess des Zements in einem Drehrohrofen [145]. Der kontinuierliche Prozess des Abkühlens von fluidisierfähigen Gütern erfolgt in Wirbelschichten sehr häufig in sogenannten Wirbelschichttrinnen. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit mehrstufige Rundapparate dafür zu verwenden [86].

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Wirbelschichttechnik im Bereich der physikalischen Wirbelschichtverfahren ist das Beschichtungsverfahren. Es lassen sich Bahnen aus Gewebe, Papier oder auch erwärmte Metallteile durch Eintauchen in die pulverartige Schicht beschichten. Eine solche kontinuierliche Anlage zum Beschichten von Gewebbahnen ist in [8] dargestellt.

Neben dem großen Anwendungsgebiet der Wirbelschicht als Granulator ist die zweite wesentliche Anwendung der Wirbelschichttrockner. Die Wirbelschichttrock-

ner erlauben eine Trocknung sämtlicher fluidisierfähiger, pulverförmiger oder körni-ger Güter. Gewöhnlich besitzen die Trockner eine motorisch angetriebene Aufgäbe-vorrichtung, eine Trockenzone und eine Kühlzone. Zur Abscheidung mitgerissenen Staubes, also des Austrags aus der Schicht, sind nachgeschaltete Filteranlagen oft-mals notwendig. Bei der Trocknung mit Luft sind ein Gebläse zur Bewegung und ein Wärmeübertrager zur Erhitzung des Gases erforderlich. Wenn es das Produkt zulässt, können als Wärmeträger und Fluidisationsgas auch direkt Verbrennungs-gase verwendet werden. Eine Möglichkeit der Trocknung in inerte Atmosphäre bietet überhitzter Wasserdampf [96], [97], [53], [52]. Hier entfällt das Gebläse für die Fluidisation, da der Wirbelschicht ein Dampferzeuger vorgeschaltet ist.

Wirbelschichten können auch als Adsorptionsanlagen verwendet werden. Ein Vorteil der Wirbelschichtadsorptionsanlagen sind die sehr guten Stoffübergangs-verhältnisse. Ebenfalls lässt sich der Adsorber mit dem Desorber sehr gut kombi-nieren. So besteht die Möglichkeit einer kontinuierlichen Prozessführung. Proble-matisch ist der starke Abrieb des Adsorbens infolge der Fluidisation. Von *Ermenc* [33] wird ein vielstufiger Adsorptionsturm zur Feuchtigkeitsentfernung aus Gasen mit Hilfe von Silicagel als Wirbelgut beschrieben.

Eines der klassischen chemischen Wirbelschichtverfahren sind die Verbrennungs-anlagen. Hier müssen stationäre und zirkulierende Wirbelschichtfeuerungen unter-schieden werden. Laut *Benesch* [11] liegen die Vorzüge der Wirbelschichtverbren-nungsanlagen in dem sehr guten Wärme- und Stoffaustausch, in der niedrigen Ver-brennungstemperatur, in den langen Verweilzeiten und im Verzicht auf REA- und DENOX-Anlagen. Entscheidend für die Vorteile der Wirbelschichtfeuerungen ist die Einhaltung des Temperaturfensters zwischen 750°C und 950°C . Die Nachteile dieser Feuerungstechnik liegen laut *Kaltschmitt* und *Hartmann* [69] in der von der installierten Leistung abhängigen Aufheizzeit und dem hohen Druckverlust im Wirbelbett. Weiterhin ist dieses Verfahren durch hohe spezifische Investitions- und Betriebskosten gekennzeichnet. Sehr problematisch ist der Materialabtrag an den Feuerraumwandungen durch das Inert- und Brennmaterial. Eine Veröffentlichung von *Reh* [116] aus dem Jahr 1968 zeigt, dass die Verbrennung in Wirbelschichten schon ein sehr altes Verfahren ist.

Ein weiteres Anwendungsbeispiel für chemische Wirbelschichtverfahren sind die Anlagen, in denen als Wärmeträger der fluidisierte Feststoff genutzt wird. In dem von *Willing* [154] beschriebenen Prozess zum Cracken von Erdölrückständen wird dieses Verfahren eingesetzt.

Wirbelschichtanlagen eignen sich ebenfalls zur Durchführung katalytischer Re-aktionen. Als vorteilhaft wird auch von *Baranek et al.* [8] die leichte Beherrsch-barkeit der Temperatur im Reaktor hervorgehoben. So kann die Reaktionswärme durch in die Schicht eingetauchte Kühler zur Dampferzeugung genutzt werden.

Eine bedeutende Anwendung chemischer Wirbelschichtverfahren ist die Durchführung von Feststoff-Gas-Reaktionen. Hier reagiert das Gas bzw. Gaskom-ponente mit dem fluidisierten Feststoff. Je nach Wärmetönung der Reaktion kann unproblematisch dem Bett Wärme zugeführt oder entzogen werden.

1.2.3 Die Modellierung und Experimentelles

Die Anwendung der flüssigkeitsbedüsten Gas/Feststoff-Wirbelschicht als Apparat zur simultanen Durchführung der Prozesse Reaktivabsorption und Granulation ist neu. Deshalb lassen sich in der Literatur auch keine Modelle zur Berechnung und Auslegung eines solchen Apparates finden. Die Literatur bietet jedoch eine Vielzahl von verschiedenen Modellen zur Beschreibung von Teilprozessen und Vorgängen. So beschäftigen sich seit vielen Jahren Autoren mit den Vorgängen bei der Absorption an Sprühtropfen.

Danckwerts [25] zeigt anhand der Schwefeldioxiabsorption in Wasser und Kohlendioxidabsorption in einer Lösung, dass durch Dissoziationsvorgänge die Absorption vergrößert wird.

Der Einfluss von Feststoffpartikeln in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht der Gas/Flüssigkeit-Phasengrenze auf die Absorption wird von *Ramachandran* und *Sharma* [112] theoretisch untersucht. Sie stellen fest, dass aufgrund der chemischen Reaktion der absorbierten Komponente mit dem in Lösung befindlichen Feststoff der Absorptionsprozess verstärkt wird.

Uchida und *Wen* [142] erarbeiten aufbauend auf diesen Überlegungen ein mathematisches Modell für die Absorption in Suspensionen. Sie unterteilen die Konzentrationsprofile des absorbierten Gases und des in Lösung gehenden Feststoffs in 6 klassische Fälle. Des Weiteren stellen sie die für die Lösung nötigen Randbedingungen zusammen.

Sada et al. [122] führen experimentelle Untersuchungen an einem Rührkessel zur Absorption von CO_2 und SO_2 in Calciumhydroxidsuspensionen durch und stellen ihre Messergebnisse den Modellen von *Ramachandran* und *Sharma* und *Uchida* und *Wen* gegenüber. Sie kommen zu dem Schluss, dass die Absorption von Gasen mit überlagerter chemischer Reaktion in der Suspension erfolgreich mit Hilfe des Modells von *Uchida* und *Wen* berechnet werden kann. Ihre Untersuchungen unterstreichen die Erkenntnis, dass eine Erhöhung der Feststoffkonzentration in der Suspension zu einer verbesserten Absorption der Gase führt.

Unter anderem beschäftigen sich die Arbeiten von *von Velsen* [147], *Blumhofer* [12], *Schultes* [130], *Raible* [118], *Brinkmann* [15] und *Schneider* [126] mit der Diskussion der von *Uchida* und *Wen* bei der Absorption eingeführten klassischen Konzentrationsprofile. Als Alternative zur Filmtheorie und zur Beschreibung der Vorgänge an der Phasengrenze führen sie die Penetrationstheorie an.

Von *Getler et al.* [41] werden erste Überlegungen zu den Vorgängen bei der Sprühabsorptionstrocknung angestellt. Sie betrachten das Stoffsystem SO_2 und $Ca(OH)_2$. Ihrer Meinung nach ist im ersten Trocknungsabschnitt des Tropfens die Absorption des Schwefeldioxids entweder durch die Feststoffauflösung oder durch den gasseitigen Stoffübergang limitiert. Das infolge der Reaktion entstandene Produkt stellt einen erheblichen Diffusionswiderstand für das zu absorbierende Schwefeldioxid dar und behindert dadurch weitere Reaktionen mit dem unverbrauchten Calciumhydroxid im Kern, der im Trocknungszustand befindlichen Struktur.

Chang und *Rochelle* [19], [20], [21], [22] beschäftigen sich mit experimentellen Untersuchungen der SO_2 -Absorption in einer mit wässriger Lösung oder Suspension gefüllten Rührzelle. Sie stellen ihre und Messungen anderer Autoren den mit Enhancemant-Faktoren aus der Film- und der Oberflächenerneuerungstheorie berechneten absorbierten Stoffströmen gegenüber. Die Ergebnisse zeigen, dass der Stoffübergang korrigiert durch den Enhancemant-Faktor aus der Oberflächenerneuerungstheorie zu sehr guten Übereinstimmungen mit den Messergebnissen führt.

Krishnamurthy und *Taylor* [77] entwickeln ein sogenanntes Nichtgleichgewichtsstufenmodell. Charakteristische Merkmale des Modells sind die Bilanzierung der Masse und Energie einer jeden Komponente in den beiden Phasen, die über die Energie- und Stoffströme in den Grenzschichten und Gleichgewichten an der Phasengrenze gekoppelt sind.

Experimentelle Arbeiten und theoretische Berechnungen zur SO_2 -Absorption an einem Sprühtrockner werden von *Karlsson* und *Klingspor* [70] vorgestellt. Ihre Untersuchungen ergeben, dass bei hohem Calciumhydroxidüberschuss die Absorption nur noch durch den gasseitigen Stoffübergang limitiert wird. Eine weitere Erkenntnis ihrer Arbeit ist, dass die Strömung in einem Sprühtrockner am besten durch das Modell des idealen Rührkessels beschrieben wird.

Newton et al. [108] beschäftigen sich mit der Modellierung der Vorgänge bei der Absorption von SO_2 in einem Sprühtropfen. Sie berücksichtigen die Teilprozesse des

Stoffübergangs des SO_2 aus der Gasphase an die Tropfenoberfläche, die Absorption, die Dissoziation des Schwefeldioxids, die Diffusion der entstandenen Spezies und die Auflösung der Calciumhydroxidpartikel im Tropfen.

Die mathematischen Modelle von *Partridge et al.* [109] und *Dantuluri et al.* [26] berücksichtigen einen flüssigkeitsseitigen Transportwiderstand für das Schwefeldioxid und das gelöste Calciumhydroxid. Sie gehen bei ihren Überlegungen aufgrund der Annäherung der Calciumpartikel während der Trocknung des Tropfens von einer Verringerung des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangs für das SO_2 aus. Ihrer Auffassung nach limitiert am Ende der Trocknung der gasseitige Stoffübergang die Absorption.

Korischem und *Werner* [75], [76] simulieren die Vorgänge der Rauchgaswäsche einer Industriemüllverbrennungsanlage. Ihr Modell berücksichtigt die Stoff- und Wärmeübertragungsvorgänge zwischen der Gas- und Flüssigkeitsphase, vernachlässigt jedoch die Feststoffe in der Suspension.

Mit den thermodynamischen Vorgängen bei der nassen Rauchgaswäsche beschäftigen sich *Luckas* und *Lucas* [92]. Weitere Arbeiten von *Luckas et al.* [93], [90], *Krissmann et al.* [79], [80], [81], [82], [83] und *Krissmann* [78] gehen sehr ausgiebig auf die Beschreibung und Berechnung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten ein. Sie untersuchen eine Vielzahl von Stoffsystemen.

Hill [59] führt experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Schwefeldioxidabscheidung aus Rauchgasen in einem Sprühtrockner durch. Er stellt heraus, dass „schonende Trocknungsbedingungen zu einem hohen, scharfe Trocknungsbedingungen hingegen zu einem geringen Absorptionsgrad führen“ [59]. Es werden eine Reihe von weiteren Einflussparametern untersucht, so z.B. der Tropfendurchmesser, das stöchiometrische Verhältnis und der Wasserdampfanteil. Das entwickelte Modell beschreibt sehr gut die Vorgänge bei der Sprühabsorptionstrocknung.

Schultes stellt in [129] ein Absorptionsmodell für Füllkörperkolumnen und damit durchgeführte Simulationen vor.

Von *Eden* [29] wird ein Nichtgleichgewichtsstufenmodell zur Beschreibung der Absorption von Elektrolyten in Gleich- und Gegenstromwäschern entwickelt. Als Neuheit werden die gleichzeitige Betrachtung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten und die in der flüssigen Phase betrachteten Feststoffe hervorgehoben.

Für die Entwicklung und Umsetzung eines geeigneten Modells sind neben der Kenntnis über die Absorption auch die Stoff- und Wärmeübergänge, die Trocknung und evtl. das Blasenverhalten in Wirbelschichten sowie das Partikelwachstum von Interesse.

Zahlreiche Wärme- und Stoffübergangsbeziehungen sind im Anhang zusammengestellt und miteinander verglichen. *Groenewold* und *Tsotsas* [49] entwickeln ein neues Modell, welches abweichend von anderen Autoren besonders im Bereich kleiner Reynolds-Zahlen die experimentellen Daten zahlreicher Autoren nachempfinden kann. Sie erwähnen, dass im Bereich größerer Reynolds-Zahlen und auch im ersten Trocknungsabschnitt, der für eine Modellierung in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten häufig entscheidend ist, das Modell von *Gnielinski* [43] zur Berechnung der Sherwood-Zahl geeignet ist.

Auf dem Sektor der Modellierung von flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten mit dem Ziel der Berechnung höhenabhängiger Luftfeuchte- und Lufttemperaturverläufe und eines mittleren Benetzungsgrades legt *Moerl* [101] mit seinen Modell den Grundstein für zukünftige Arbeiten. Ausgehend von höhenabhängigen Temperaturmessungen in flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten stellen *Trojosky* und *Moerl*

[139], [140] fest, dass das schnelle Absinken der Lufttemperatur oberhalb des Anströmbodens nicht zwingend auf die Verdampfung der auf den Partikeln befindlichen Flüssigkeit zurückzuführen ist, sondern auf den trockenen Wärmeübergang der höher temperierten Luft an die kühlen Partikel. Diese Ergebnisse veranlassen sie ein neues mathematisches Modell zur Beschreibung der Temperatur- und Feuchteverläufe in bedüsten Wirbelschichten unter Einführung eines axialen Dispersionskoeffizienten für die Feststoffvermischung einzuführen. Ihre Simulationsergebnisse validieren sie an unterschiedlichen Wirbelschichtapparaturen. *Heinrich* [51] erweitert dieses Modell um die radiale Dispersion und sind im Stande instationäre Temperatur- und Feuchteverteilungen in Wirbelschichten zu berechnen. Sowohl *Heinrich* [51] als auch *Henneberg et al.* [57] weisen sowohl experimentell als auch theoretisch besonders in großtechnischen Anlagen in Abhängigkeit von der Düsenanzahl und Position erhebliche Temperaturgradienten in der Schicht nach.

Von *Abanades* und *Grasa* [1] wird ein neues mathematisches Modell für die axiale und laterale Durchmischung in Wirbelschichten vorgestellt. Das Modell ist eine Erweiterung eines Rückvermischungsmodells, welches bisher nur eine axiale Dispersion berücksichtigt. Die Wirbelschicht wird in sogenannte parallele Mischzonen zerlegt, in denen konvektive Ströme durch Blasen hervorgerufen werden. Jede Mischzone besitzt einen zentralen Aufwärtsstrom und zwei abwärts gerichtete Ströme. Das zweidimensionale Modell wird mit Hilfe von fotografischen Aufnahmen an einer mit Kohlepartikeln und PVC-Tracer bestückten Wirbelschicht validiert.

Entsprechend der wirtschaftlichen Bedeutung des Wirbelschichtgranulationsverfahrens in der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie Nahrungsmittelindustrie sind zahlreiche wissenschaftliche Veröffentlichungen zu diesem Thema zu finden. Die verwendete Terminologie ist jedoch nicht einheitlich. Oft werden die Begriffe Granulation und Agglomeration gleichbedeutend verwendet. In dieser Arbeit steht der Begriff Granulation für das schalenförmige Wachstum von Partikeln. Unter Agglomeration wird das aneinander lagern mehrerer Partikel zu einer brombeerartigen Struktur verstanden.

Moerl et al. [103] geht bei seinem Wachstumsmodell davon aus, dass der in die Schicht mit der Suspension eingebrachte Feststoff sich auf den Partikeln in Abhängigkeit der Größe ihrer Oberfläche anlagern wird. Das heißt kleine Partikel bekommen weniger Feststoff als große Partikel, so dass die Wachstumsgeschwindigkeit, also die Durchmesseränderung über der Zeit, großer und kleiner Partikel identisch ist. Durch die Annahme einer konstanten Schichtoberfläche über der Zeit, ergibt sich ein lineares Durchmesserwachstum.

Smith und *Nienow* [134] verwenden das gleiche Modell zur Beschreibung des Wachstumsprozesses und validieren dies anhand eigener experimenteller Daten. Die Übereinstimmung des Modells mit den Messergebnissen ist zufriedenstellend.

Die Mechanismen bei der Agglomeration können als eine Funktion der dimensionslosen Stokes-Zahl $St_V = \frac{8\rho_P r_P w_P}{9\eta_{Susp}}$ für den Binder aufgefasst werden (*Ennis et al.* [30], [31]). Die Definition einer kritischen Stokes-Zahl, welche eine Funktion des Stoßkoeffizienten, der Oberflächenrauigkeit der Partikel und der Flüssigkeitsfilmdicke ist, wird als Maß für die Neigung zur Bildung von Agglomeraten verwendet. Zusammenfassend sind die im folgenden angeführten Abhängigkeiten feststellbar.

- Mit zunehmenden Partikeldurchmesser nimmt die Neigung zur Bildung von Agglomeraten ab.
- Je geringer die Partikelkollisionsgeschwindigkeit ist, um so stärker neigen die Partikel zur Agglomeration.

- Die Zunahme der Partikeldichte führt zur Verminderung der Agglomeratbildung.
- Große Flüssigkeitsbelastungen der Partikel ziehen verstärkte Agglomeratbildungen nach sich.
- Eine Vergrößerung der Viskosität der Flüssigkeit auf den Partikeln erhöht die Neigung zur Bildung von Agglomeraten.

Auch *Link* [88] bezieht sich in seiner Arbeit auf das oberflächenproportionale Partikelwachstum. Seine praktischen Untersuchungen beschäftigen sich ausgiebig mit der Benetzbarkeit und den daraus folgenden Produkteigenschaften von Granulaten. Die Untersuchungen finden an einem frei schwebenden Einzelpartikel statt. Im Wesentlichen kann der Abscheidegrad und somit auch das Wachstum der Partikel als Funktion des Haftanteils und des Auftreffgrades verstanden werden. Mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit der Tropfen steigt der Auftreffgrad an. Der Haftanteil hingegen sinkt ab einer bestimmten Geschwindigkeit. So besitzt das Produkt aus beiden Größen, der Abscheidegrad, ein Maximum. Weiterhin wurde eine Verbesserung der Benetzbarkeit bei höheren Partikelfeuchten infolge geringerer Gaseintrittstemperaturen festgestellt. Die höheren Partikelfeuchten führen zu einem verbesserten kapillaren Flüssigkeitstransport und so zur Benetzbarkeit. Durch eine Erhöhung des Feststoffanteils der Suspension vergrößert sich die Viskosität der Suspension und somit der Haftanteil. Der vergrößerte Haftanteil lässt die Wachstumsgeschwindigkeit progressiv ansteigen.

Becher [10] stellt bei seinen Untersuchungen fest, dass es in Wirbelschichten dann zur Agglomeratbildung kommen kann, wenn neben den erforderlichen Partikel/Partikel-Stößen eine hinreichend große Partikelfeuchte zur Flüssigkeitsbrückenbildung vorhanden ist. *Becher* stellt zudem fest, dass ab einem kritischen Flüssigkeitsmassenstrom die Agglomeratbildung in der Wirbelschicht stark ansteigt. Das von *Moerl et al.* [103] erarbeitete und in dieser Arbeit validierte Benetzungsgradmodell zeigt ein analoges Verhalten. Auch die Verschiebung der Agglomeratbildung zu steigenden Flüssigkeitsdurchsätzen bei höheren Gaseintrittstemperaturen und Gasdurchsätzen lässt sich mit Hilfe dieses Modells bestätigen.

Ein weiterer Wachstumsansatz wird von *Turton et al.* [141] vorgeschlagen. Ihrer Vorstellung nach werden zwei Fälle unterschieden. Entweder jedes Partikel verweilt einen gleichen, sehr langen Zeitraum in dem Sprühnebel der Düse oder es kann je nach Größe der Partikel eine Zirkulationszeit berechnet werden. Danach zirkulieren größere Partikel öfter und erhalten deshalb auch eine dickere Granulatschicht als kleinere Partikel. Trotz der unterschiedlichen Vorgehensweise von *Turton et al.* ist eine Analogie zum oberflächenproportionalen Wachstum zu erkennen.

Die experimentellen Untersuchungen von *Yu et al.* [157] zeigen, dass das Granulatwachstum zunimmt, wenn sich der Durchsatz an Suspension erhöht und die Betttemperatur oder der Gasdurchsatz verringert wird. Eine Zunahme des Durchsatzes an Verdüsungsluft führt zu kleineren Tropfen und so zu einem verringerten Wachstum. Ihre Ergebnisse bestätigen die Arbeiten von anderen Autoren.

Zank et al. [158] beschäftigen sich mit der Untersuchung von Wachstumsprozessen in kontinuierlich betriebenen Wirbelschichtgranulatoren. Ausgehend von ihrer Anlagenkonfiguration definieren sie eine Zirkulationszeit der Partikel im Wirbelschichtgranulator. Innerhalb einer Zirkulation verändert sich der Durchmesser um eine Differenz Δd . Es wird innerhalb des untersuchten Durchmesserbereichs ein größenabhängiges Partikelwachstum festgestellt.

Einige Forschergruppen wie z.B. *Goldschmidt et al.* [44], *Morton et al.* [105] und *Tan et al.* [137] versuchen mit Hilfe der diskreten Elementmethode im Bereich der Wirbelschichtsprühgranulation die Simulation zu verbessern. Die Forschergruppe

unter *van Wachem et al.* [144] überprüfen ihre zweidimensionale Simulation anhand von experimentellen Daten an einer durchsichtigen Wirbelschicht.

Eine sehr ausgiebige Literaturzusammenstellung über weitere experimentelle sowie theoretische Arbeiten zum Wissenschaftsgebiet der flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten hat *Heinrich* [51] zusammengestellt. Er beschäftigt sich umfassend mit der Modellierung von Wärme- und Stoffübergängen sowie der Partikelpopulationen in Wirbelschichten.

1.3 Die Motivation und die Zielstellung

In zahlreichen Veröffentlichungen wird auf die intensiven Stoff- und Wärmeübergangsverhältnisse in Gas/Feststoff-Wirbelschichten verwiesen. Diese Eigenschaft der Wirbelschicht ist einer der Gründe, weshalb dieses Verfahren, wie im Abschnitt 1.2.2 gezeigt wird, ein so breites Einsatzgebiet in der Verfahrenstechnik abdeckt. Die Wirbelschicht-Sprühgranulationstrocknung ist darunter eines der technisch sehr häufig auftretenden Anwendungen, da hier die „Prozesse Trocknung, Formgebung und Homogenisierung sowie Klassierung“ [51] in einem thermischen Behandlungsverfahren vereint werden. Aus der Überlegung heraus, dass es in solchen flüssigkeitsbedüsten Gas/Feststoff-Wirbelschichten infolge einer Flüssigkeitseinbringung zur Ausbildung mit Flüssigkeit benetzter Flächen auf dem wirbelnden Material kommt, entstand der Gedanke, diese Flächen zur Reaktivabsorption zu entfernender Komponenten bei der chemischen Gaswäsche zu nutzen. Somit könnte die chemische Gaswäsche mit den schon bekannten Vorteilen der Wirbelschicht-Sprühgranulation gekoppelt werden. Es wäre damit möglich, die Prozesse der Absorption, der chemischen Reaktion, der Trocknung und der Granulation in nur einer apparativen Stufe zu realisieren. Dieses neuartige Verfahren gliedert sich so unter die sekundären halbtrockenen thermischen Trennverfahren. Die Arbeit soll einen Beitrag zur Weiterentwicklung neuartiger Gasreinigungsverfahren leisten.

Tabelle 1.6: Trockene Abgasentschwefelungsverfahren

Verfahren	Einsatzstoffe	regenerativ	Anbieter Beispiele	Quelle
Trockenadditivverfahren	$CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ oder $NaHCO_3$	nein	Babcock, Deutsche Solvay, EVT, Lurgi, Steinmüller, Thyssen	[6]
Direktentschwefelungsverfahren	$CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ oder Dolomit	nein	Babcock, EVT, Steinmüller	[6], [136]
Zirkulierende Wirbelschicht	CaO , $Ca(OH)_2$	nein	Ahlström, Babcock, EVT, Lurgi, Thyssen, VKW, Waagner-Biro	[46], [85], [110], [117], [125], [152]
Trockenentschwefelung	$Ca(OH)_2$	nein	Kraftwerk Bielefeld	[111]
NEUTREC-Verfahren	Na_2CO_3	nein	Solvay	[35]
BF/Uhde-Verfahren	Aktivkohle	ja	Uhde	[56], [73], [84], [127]
Sulfocarbon-Verfahren	Aktivkohle	ja		[56], [24], [128]
Sulfacid-Verfahren	Aktivkohle	ja	Lurgi	[56], [14], [94], [123], [95]
Sulfreen-Verfahren	Aktiviertes Aluminiumoxid	ja	Lurgi	[94], [87]

Tabelle 1.7: Halbtrockene Abgasentschwefelungsverfahren

Verfahren	Einsatzstoffe	regenerativ	Anbieter Beispiele	Quelle
Sprühabsorptionsverfahren	$Ca(OH)_2$	nein	EVT, Fläkt, GEA Ni-ro, Lentjes-Leisegang, Lurgi, NOELL Würzburg	[46], [56], [3], [27], [74]
Zirkulierender Trockenwäscher (CDS)	$Ca(OH)_2$	nein	Lurgi	[47], [107]
Hochgeschwindigkeitswäscher	ThioClear (alkalisch, auf <i>Mg</i> -basis)	nein	Dravo Lime Co.	[58]

Das fettgedruckte Verfahren ist technisch bedeutsam

Tabelle 1.8: Nasse Abgasentschwefelungsverfahren

Verfahren	Einsatzstoffe	regenerativ	Anbieter Beispiele	Quelle
Kalk/Kalksteinwäsche	$Ca(OH)_2$, $CaCO_3$	nein	ABB Fläkt, Gottfried Bischoff, Babcock, EVT, NOELL-KRC, Saarberg-Hölter, Steinmüller, Thyssen	[16], [34]
Walther-Verfahren	Ammoniakwasser	nein	Walther & Cie AG	[128]
Jet Bubbling Reaktor	$CaCO_3$	Nein	Chiyoda Chemical	[63]
Wellmann-Lord Verfahren	Na_2SO_3 , $NaOH$	ja	Zimmer AG, Davy McKee, Hugo Petersen, Fläkt	[6], [55]
Phosphat-Verfahren	H_2S , Phosphorsäure, $NaOH$	ja	Stauffer Chemical	[63]
Solinox-Verfahren	Tetraethylenglykol-dimethyleter	ja	Linde AG	[128]
Degussa-Plinke	H_2O_2	nein	Degussa-Plinke AG	[6], [128]
Entschwefelung mit MgO	MgO	ja		[6]
Ispra-Mark-13A-Prozess	HBr , H_2SO_4	ja	FZ Ispra	[6]
Elektrochemische SO_2 -Entfernung	H_2SO_4	ja	Karl-Winnacker-Institut	[119]

Das fettgedruckte Verfahren ist technisch bedeutsam

Tabelle 1.9: Aufteilung der Abgasentschwefelungsverfahren in Deutschland

Verfahren	installierte elektrische Leistung	
	in MW	in %
Wirbelschicht	500	0,94
<i>Ca</i> -Trocken-Verfahren	200	0,38
<i>Ca</i> -Halbtrocken-Verfahren	4400	8,26
<i>Ca</i> -Nass-Verfahren :	46535	87,40
-Steinkohle	25780	
-Braunkohle	18950	
-Gas und Öl	1805	
<i>Na</i> -Nass-Verfahren	1000	1,88
<i>Na-Ca</i> -Nass-Verfahren (2stufig)	270	0,51
Aktivkohle-Verfahren (simultane NO_x -Abscheidung)	240	0,45
Sonstige	100	0,19
Summe	53245	100,00

Quelle: [131]

Kapitel 2

Die Modellbildung

2.1 Allgemeines

Ausgehend von der Skizze zur Anlagenkonfiguration Abbildung (2.2) wird der Granulator und gleichzeitige Reaktivabsorber so modelliert, dass letztendlich eine Berechnung des Umsatzes der aus dem Gasgemisch zu entfernenden Komponente und des Granulatwachstums des Feststoffs erfolgen kann. Der zu modellierende Teil der gesamten Apparatur wird durch den Bilanzraum festgelegt, welcher sich vom Anströmboden bis zur Höhe der Wirbelschicht einschließlich der Apparatewand erstreckt.

Dieser Teil wird als flüssigkeitsbedünte Wirbelschicht bezeichnet. Bei einer flüssigkeitsbedünten Gas/Feststoff-Wirbelschicht fluidisiert ein Gas oder Gasgemisch das als Nullfüllung bezeichnete Material oberhalb eines Anströmbodens. Die Bedüsung der in Bewegung befindlichen Partikel kann aus allen vorstellbaren Richtungen mit Hilfe von einer oder mehrerer Einstoff- oder Mehrstoffdüsen erfolgen. Die Eindüsung wird eine mit Flüssigkeit benetzte Fläche auf dem Wirbelmaterial bzw. der Nullfüllung zur Folge haben, sofern die Bedüsung so erfolgt, dass sich Tropfen auf dem Schichtmaterial abscheiden. Siehe dazu Abbildung

(2.1). Diese mit Flüssigkeit (Lösung oder Suspension) benetzte Fläche wird als Stoffaustauschfläche für Absorptionsprozesse genutzt. Als Absorption wird der Vorgang des Lösens gasförmiger Komponenten in einer Flüssigkeit bezeichnet. Prinzipiell wird die physikalische von der chemischen Absorption unterschieden. Unter physikalischer Absorption versteht man die Lösung einer Gaskomponente in einer reinen Flüssigkeit. Bei der chemischen Absorption oder Reaktivabsorption wird die gelöste Gaskomponente mit dem in der Flüssigkeit enthaltenen

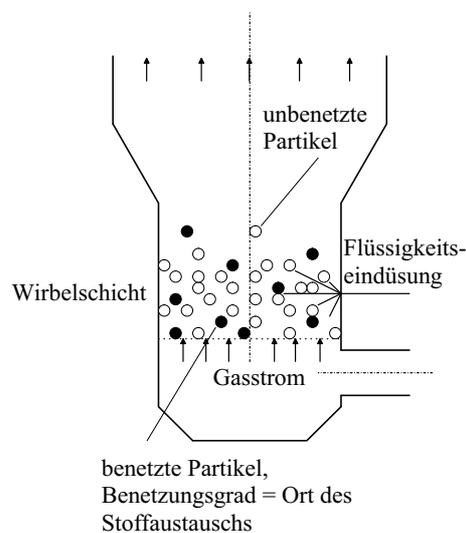


Abbildung 2.1: Skizze einer flüssigkeitsbedünten Wirbelschicht

Reaktanden chemisch umgesetzt.

Die physikalische Absorption in der Gas/Feststoff-Wirbelschicht ist aufgrund der ständigen Trocknung der Flüssigkeit auf den Partikeln kein sinnvoller, technischer Prozess. Weiterhin ist laut *Sundmacher* [135] die Löslichkeit der meisten Gase in reinen Flüssigkeiten begrenzt, so dass häufig bei technischen Absorptionsprozessen die chemische Gaswäsche eingesetzt wird. „Dabei wird das gelöste Gas mittels einer chemischen Reaktion schritthaltend aus dem Absorptionsgleichgewicht entfernt“ [135]. Das bietet die Möglichkeit, höhere Abscheideraten bzw. Umsätze zu erzielen.

Die Untersuchungen zur Absorption in flüssigkeitsbedühten Gas/Feststoff-Wirbelschichten im Rahmen dieser Arbeit beschränken sich auf das Stoffsystem Schwefeldioxid, Luft und Calciumhydroxidsuspension. Hierbei stellt das Calciumhydroxid den in der Flüssigkeit nötigen Reaktanden zur Verschiebung des Gleichgewichts dar.

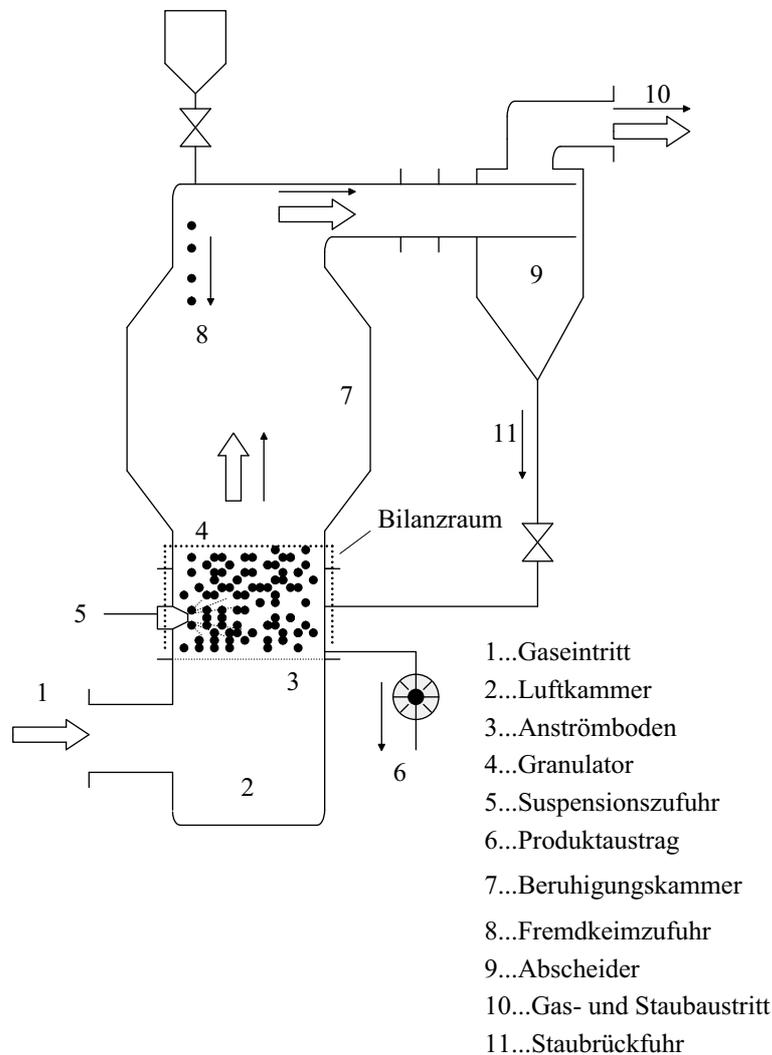


Abbildung 2.2: Skizze des zu modellierenden Granulationsreaktors

2.2 Die Modellierung der Bewegung der Phasen innerhalb des Reaktors

Wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, hat man es bei der flüssigkeitsbedüsten Gas/Feststoff-Wirbelschicht mit drei Phasen zu tun. Erstens, die Gasphase, die die Partikel fluidisieren muss. Zweitens, das Wirbelschichtmaterial, welches vom Gas fluidisiert wird und die Fläche zur Bedüsung darstellt. Drittens, die Flüssigkeit, die auf die Partikel aufgebracht bzw. abgeschieden wird. Die Bewegung des Gases oder Gasgemisches soll aufgrund der gleichmäßigen Verteilung durch den Anströmboden als ideale Pfropfenströmung verstanden werden. Da es in Wirbelschichten zu einer starken Durchmischung infolge der Fluidisierung der Partikel durch das Gas kommt, wird die Partikelbewegung und somit auch die Bewegung der auf ihnen befindlichen Flüssigkeit mit dem Modell des idealen Rührkessels beschrieben. Siehe dazu die folgende Abbildung (2.3).

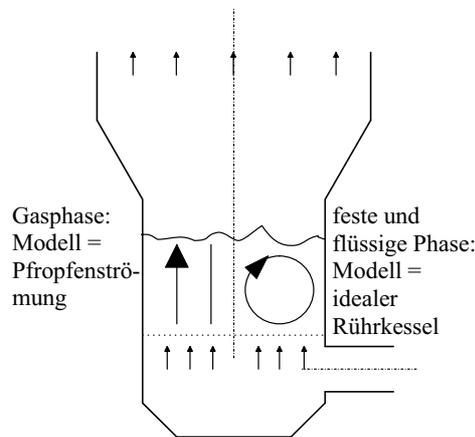


Abbildung 2.3: Modellierung der Phasenbewegung

2.3 Die Modellierung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte

Das im Anschluss erläuterte Phasengleichgewicht des SO_2 und die folgenden Dissoziations- bzw. Reaktionsgleichgewichte werden dem Modell zugrunde gelegt. Das gasförmige Schwefeldioxid steht im Gleichgewicht mit dem in der Suspension molekular gelösten Schwefeldioxid.



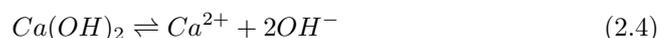
Das molekular gelöste Schwefeldioxid reagiert mit dem Wasser zu einem Hydrogensulfit- und einem Wasserstoffion.



Das Hydrogensulfit zerfällt nun wiederum in ein Wasserstoff- und ein Sulfition.



Des Weiteren wird das Calciumhydroxid entsprechend dem Gleichgewicht in seine Ionen dissoziieren.



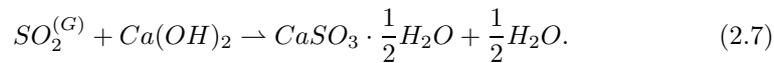
Das Calciumion reagiert mit dem Sulfition und einem halben Wassermolekül zu Calciumsulfid-Hemihydrat.



Die Hydroxidionen bilden mit den Wasserstoffionen Wasser.



Laut *Hill* [59] zeigen Analysen von Reaktionsprodukten bei der Sprühabsorptionstrocknung, „dass die Reaktion des Calciumhydroxides mit dem Schwefeldioxid zum überwiegenden Teil zu Calciumsulfid-Hemihydrat abläuft.“ Die Bruttoreaktionsgleichung kann wie folgt formuliert werden:



2.4 Die Modellierung der Stoff- und Energieströme

Zur Ermittlung des Umsatzes an Schwefeldioxid und zur Berechnung der Luftaustrittsfeuchte und Luftaustrittstemperatur sind zahlreiche stoffliche und energetische Größen bei der Modellierung zu berücksichtigen. Um diese Stoff- und Energieströme zu modellieren und später zu bilanzieren, ist zuvor die Festlegung geeigneter Bilanzräume erforderlich. Dabei wird die Wirbelschicht, wie in Abbildung (2.4), in

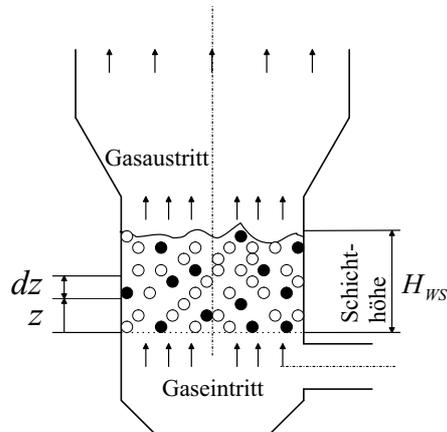


Abbildung 2.4: Bilanzraum (differentielles Volumenelement dV)

differentielle Höhenelemente geschnitten.

Wird ein solches differentielles Volumenelement dV herausgezogen und näher betrachtet, so können alle Stoffströme, die in die Bilanzierung Eingang finden, daran dargestellt werden. Die folgende Abbildung (2.5) veranschaulicht die später bilanzierten Stoffströme. Im Folgenden werden die Komponenten des betrachteten Stoff-

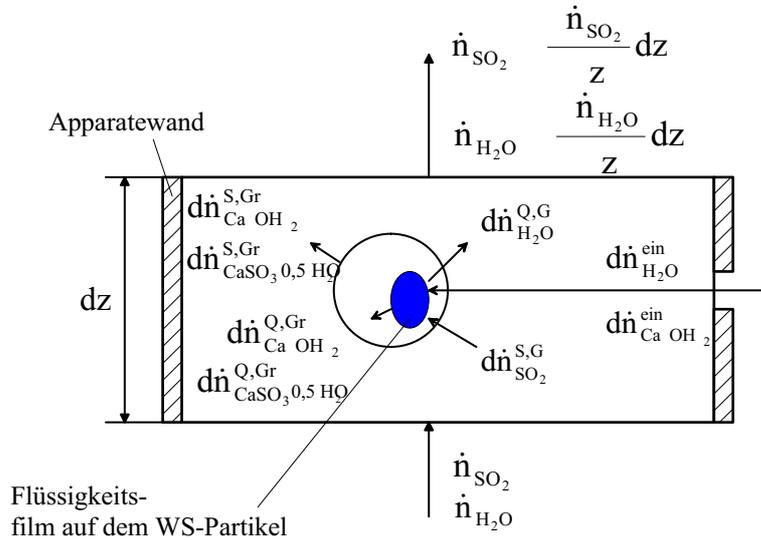


Abbildung 2.5: Bilanzierung der Stoffströme

systems in der unmittelbaren Nähe der Phasengrenze und die bei der Bilanzierung berücksichtigten Energieströme eines Volumenelements dargestellt (siehe Abbildung (2.6) und Abbildung (2.7)).

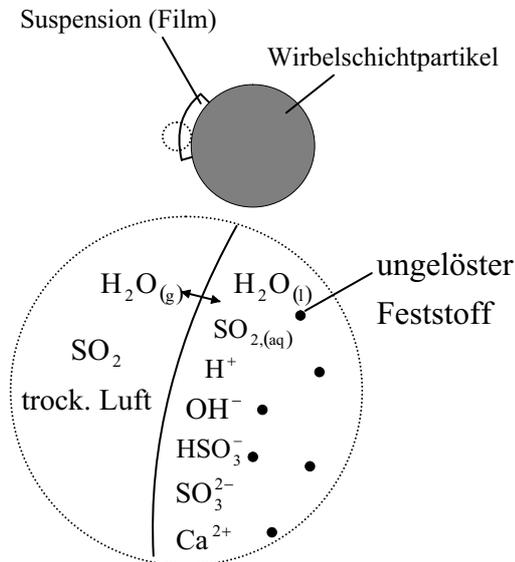


Abbildung 2.6: Stoffe in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze Gas - Flüssigkeitsfilm

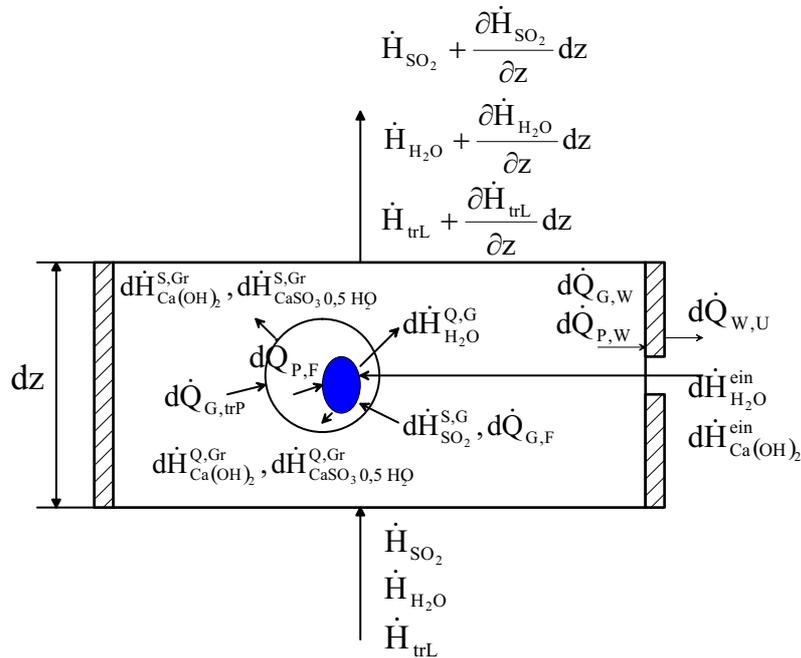


Abbildung 2.7: Bilanzierung der Energieströme

2.5 Die Modellierung des Verhaltens der Partikelpopulation

Das in Wirbelschichten fluidisierte Partikelsystem ist in den meisten Fällen ein eigenschaftsverteilt System. Bei der Betrachtung einer solchen Partikelpopulation im Granulator soll in der vorliegenden Arbeit ausschließlich eine Eigenschaftskordinate, der Partikeldurchmesser, betrachtet werden. Diese Eigenschaft der Population unterliegt Veränderungen durch die in Abbildung (2.8) dargestellten und im Folgenden näher erläuterten Vorgänge.

Ein Wachstum der Partikel erfolgt, solange Feststoff der aufgetragenen Suspension auf den Partikeln angelagert wird. Infolge von Partikel-Partikel- bzw. Partikel-Wand-Berührungen kommt es zum Abrieb und somit zur Verkleinerung der Eigenschaft Durchmesser. Die Partikelpopulation des Granulators wird ebenso durch das Entfernen von Partikeln aus dieser Population (Produktaustrag) bzw. dem Hinzufügen fremder Populationen, z.B. Fremd- und Eigenkeimen, beeinflusst.

Bei einer idealen Feststoffeinbringung würde sich zu 100% die Suspension auf den Partikeln abscheiden und der Feststoff nach der Trocknung anlagern. In der Realität kann es jedoch zu sogenannten Staubfehlaustrag (Overspray) kommen. Dieser wird in dem Modell durch einen Faktor k_{OS} berücksichtigt, welcher der Quotient aus dem Massenstrom des Staubfehlaustrags und dem eingedüsten Feststoffmassenstrom ist. Die Güte des Abscheiders, z.B. des Zyklons, wird durch einen Faktor k_{Ab} , dem Abscheidegrad, beurteilt. Er ist das Verhältnis aus rückgeführten Massenstrom zum in den Abscheider eintretenden Feststoffmassenstrom. Ein letzter für die Beschreibung der Granulationsvorgänge benötigter Faktor k_W , ist der Quotient aus dem Massenstrom der vom Abscheider kommend direkt zum Wachstum beiträgt und dem gesamten vom Abscheider rückgeführten Staub. Der nicht direkt zur Granulation (Wachstum) beitragende Teil wird als disperse Phase in die Schicht eingebracht und als Eigenkeimmateriale bezeichnet.

Die Bilanzierung der Anzahl der Partikel über die differentielle Länge der Eigen-

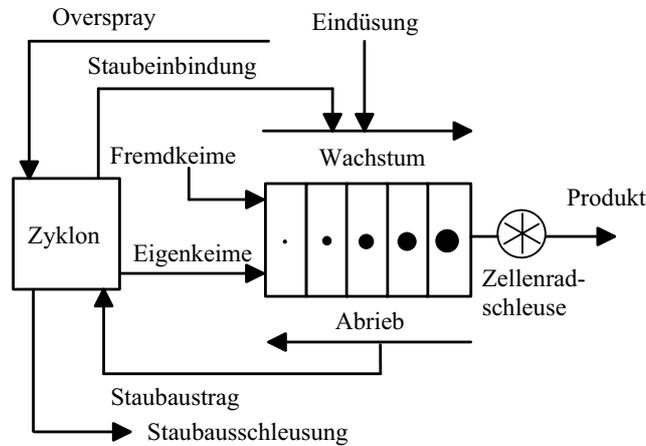


Abbildung 2.8: Modellierung der Partikelpopulation

schaftskoordeinate Durchmesser unter Vernachlässigung von Bruch und Agglomeration erfolgt auf der Basis der Abbildung (2.9). Anhand der Abbildung wird deutlich, dass eine Änderung innerhalb des differentiellen Elements nur durch Wachstum bzw. Abrieb und den Quellen- bzw. Senkentermen hervorgerufen wird.

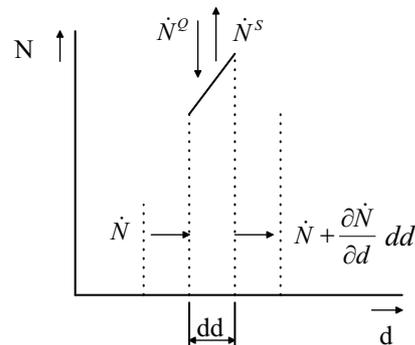


Abbildung 2.9: Bilanzierung der Partikelpopulation

2.6 Die Zusammenfassung der Modellvoraussetzungen

Dem entwickelten Modell liegen die im Folgenden angeführten wichtigen Voraussetzungen zugrunde.

- Die Bewegung des Gasgemisches folgt der idealen Propfenströmung von unten nach oben durch den Apparat.
- Der Fluidisierungszustand der Wirbelschicht ist homogen (keine Blasen), d.h. das relative Lückenvolumen ist ortsunabhängig. Die Partikelbewegung wird mit dem Modell des idealen Rührkessels beschrieben.
- Die Flüssigkeits- bzw. Suspensionsbelastung des fluidisierten Materials ist ortsunabhängig.

- Die Grundlage zur Beschreibung der Transportströme stellt die Filmtheorie dar. Sämtliche Widerstände befinden sich im gasseitigen Grenzfilm. Ein flüssigkeitsseitiger Stofftransport, der sich durch ein Stoffübergangskoeffizienten nach Abschnitt C.2 beschreiben lässt, wird nicht berücksichtigt.
- Die Phasen- und Dissoziationsgleichgewichte stellen sich momentan ein.

Weitere nicht zu vernachlässigende Voraussetzungen werden im Folgenden genannt.

- Oftmals sind Wirbelschichtreaktoren rotationssymmetrisch, und die Flüssigkeitseindüsung erfolgt an mehreren Stellen (Gleichverteilung der eingedüsten Flüssigkeit). Deshalb wird eine eindimensionale Betrachtungsweise verwendet.
- Das Wirbelschichtmaterial ist ideal sphärisch.
- Die Flüssigkeit oder Suspension auf einem Partikel bildet einen zusammenhängenden Film der Dicke Δ_{Film} , der das Partikel nicht zwingend komplett benetzt.
- Das Wirbelschichtmaterial ist porenfrei. So sind Diffusionsvorgänge in den Poren nicht zu berücksichtigen.
- Das Gasgemisch soll aus der inerten Komponente trockene Luft und den Bestandteilen SO_2 und Wasserdampf bestehen.
- In der Gasphase soll es zu keinen Reaktionen kommen. Die Reaktionen bzw. Dissoziationsvorgänge finden nur an bzw. in der Flüssigkeit statt.
- Die Phasengrenzfläche Gas - Flüssigkeit soll selber keinen Widerstand für die Transportvorgänge hervorrufen.
- Die Biot-Zahl der Feststoffpartikel ist so klein, dass die instationäre Wärmeleitung im Partikel vernachlässigt wird.
- Die Wärmeleitung im Partikel, im Flüssigkeitsfilm und in der Apparatewand wird nicht berücksichtigt.
- Das unverbrauchte feste Edukt der Suspension und das Reaktionsprodukt soll sich nach der Trocknung auf dem Wirbelschichtmaterial anlagern und kann durch Reibung vom Schichtmaterial entfernt werden. Der Staub infolge des Abriebs wird mit dem Gasstrom aus der Wirbelschicht ausge tragen.
- Das Material der Nullfüllung (zum Zeitpunkt $t = 0$ s im Apparat vorliegendes Material) und der mit der Suspension eingedüster Feststoff besitzen gleiche Dichten.
- Agglomerations- und Bruchvorgänge werden nicht berücksichtigt.
- Der Granulationsvorgang folgt dem oberflächenproportionalen Wachstum.
- Auch der Abriebsvorgang wird mit einem oberflächenproportionalen Abriebskoeffizienten beschrieben.
- Es erfolgt kein Partikelaustrag infolge von hydrodynamischen Prozessen.
- Die Verweilzeit des rückgeführten Staubes außerhalb des Granulators ist vernachlässigbar klein.

Um die Grenzen zu definieren, sind im Anschluss die implementierten Modelle zusammengefasst. Erforderliche stoffliche Daten für Berechnungen mit Hilfe des Modells befinden sich im Anhang A. Im Anhang B werden empirische Gleichungen zur Berechnung des Wirbelpunktes und des Existenzbereiches einer Wirbelschicht unterschiedlicher Autoren genannt. Verschiedene für das Modell erforderliche Gleichungen zur Ermittlung der Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten werden im Anhang C erörtert und untereinander verglichen. Die im Anhang A angeführten und erläuterten thermodynamischen Realeffekte dienen der Verdeutlichung der Herkunft der Gleichungen in den Abschnitten 3.2.4, 3.3.1, 3.3.2 und ermöglichen so, eine schnellere Erweiterung des Modells für andere Stoffe bzw. Stoffsysteme.

- Zur Berechnung der Reynolds-Zahl am Wirbelpunkt wird auf die Gleichung nach *Goroschko et al.* [45] (Kapitel B) zurückgegriffen.
- Die Ermittlung des sich in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit einstellenden relativen Lückenvolumens erfolgt nach *Goroschko et al.* [45] (Kapitel B).
- Der Wärme- bzw. Stoffübergangskoeffizient Gas-Partikel wird nach *Martin* [99] (Abschnitt C.1) berechnet.
- Der Wärmeübergangskoeffizient Gas-Wand und Partikel-Wand berechnet sich nach *Shi* [132] (Abschnitte C.3, C.4).
- Zur Berechnung der Wärmeverluste von der Apparatewand an die Umgebung wird mit den Gleichungen nach *Kast* und *Klan* [71] gearbeitet (Abschnitt C.5).
- Der Dampfdruck des Wasserdampfes im Modell wird nach *Baehr* [115] ermittelt (Abschnitt A.8).
- Die Berechnung der erforderlichen Aktivitätskoeffizienten für die Phasen- und Reaktionsgleichgewichte ist im Abschnitt A.6 zusammengestellt.
- Die Beschreibung des Wachstums der Granulate erfolgt mit dem Ansatz von *Moerl* [101].
- Für die Beschreibung des Abriebs der Granulate fanden die Arbeiten von *Rangelova* [114] Eingang.

Kapitel 3

Die Bilanzierung

3.1 Das Gas

3.1.1 Die Massenbilanz des Schwefeldioxids

Die zeitliche Änderung der Molmenge innerhalb des differentiellen Bilanzraumes (Abbildung (2.5)) wird durch den in das Volumenelement eintretenden und den aus dem Element austretenden sowie den innerhalb des Elementes übergehenden Molenstrom beeinflusst

$$\frac{\partial n_{SO_2}^G}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{n}_{SO_2}^G}{\partial z} dz - d\dot{n}_{SO_2}^{S,G}. \quad (3.1)$$

Im Folgenden wird die Größe der Molbeladung eingeführt. Der Bezug ist die Molmenge der inerten Komponente trockene Luft

$$n_{SO_2}^G = n_{trL}^G \tilde{Y}_{SO_2}. \quad (3.2)$$

Wird die Beziehung (3.2) in die Differentialgleichung (3.1) eingesetzt, so ergibt sich die folgende Gleichung (3.3)

$$\frac{\partial \tilde{Y}_{SO_2}}{\partial t} = -\frac{\dot{n}_{trL}^G}{dn_{trL}^G} \frac{\partial \tilde{Y}_{SO_2}}{\partial z} dz - \frac{1}{dn_{trL}^G} d\dot{n}_{SO_2}^{S,G}. \quad (3.3)$$

Mit der Kenntnis eines geeigneten Triebkraftansatzes für den Stoffübergang in der Gasphase lässt sich die Gleichung (3.3) präzisieren

$$\frac{\partial \tilde{Y}_{SO_2}}{\partial t} = -\frac{\dot{n}_{trL}^G}{dn_{trL}^G} \frac{\partial \tilde{Y}_{SO_2}}{\partial z} dz - \beta_{SO_2}^G \frac{A_{P,ges} \phi_{trL}}{dn_{trL}^G M_{trL}} \left(\tilde{Y}_{SO_2} - \tilde{Y}_{SO_2}^{PG} \right) \frac{dz}{H_{WS}}. \quad (3.4)$$

Zur Berechnung des über der Höhe gemittelten Stoffstroms an Schwefeldioxid zwischen der Gasphase und dem Film wird die mittlere Beladung an SO_2 benötigt. Sie berechnet sich nach der folgenden Gleichung (3.5)

$$\bar{\tilde{Y}}_{SO_2} = \frac{1}{H_{WS}} \int_0^{H_{WS}} \tilde{Y}_{SO_2} dz. \quad (3.5)$$

3.1.2 Die Massenbilanz des Wasserdampfes

Die Bilanzierung der Masse an Wasserdampf erfolgt analog der an Schwefeldioxid und führt zu der folgenden partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial \tilde{Y}_{H_2O}}{\partial t} = -\frac{\dot{n}_{trL}^G}{dn_{trL}^G} \frac{\partial \tilde{Y}_{H_2O}}{\partial z} dz + \beta_{H_2O}^G \frac{A_{P,ges} \phi_{trL}}{dn_{trL}^G M_{trL}} \left(\tilde{Y}_{H_2O}^{PG} - \tilde{Y}_{H_2O} \right) \frac{dz}{H_{WS}}. \quad (3.6)$$

Um den mittleren verdunsteten Dampfmassenstrom über der Wirbelschichthöhe berechnen zu können, wird die nachstehende Beziehung (3.7) eingeführt

$$\bar{Y}_{H_2O} = \frac{1}{H_{WS}} \int_0^{H_{WS}} \tilde{Y}_{H_2O} dz. \quad (3.7)$$

3.1.3 Die Energiebilanz des Gases

Die Energie des Gases wird durch folgende Wärme- und Enthalpieströme beeinflusst:

- Enthalpiestrom des Gases,
- Enthalpiestrom des absorbierten Schwefeldioxids,
- Enthalpiestrom des verdampften Wassers,
- Wärmestrom vom Gas an den trockenen Teil der Partikel,
- Wärmestrom vom Gas an den Flüssigkeitsfilm und
- Wärmestrom vom Gas an die Apparatewand

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_G}{\partial t} = & -\frac{\partial \dot{H}_G}{\partial z} dz - d\dot{Q}_{G,trP} - d\dot{H}_{SO_2}^{S,G} - d\dot{Q}_{G,F} + \\ & + d\dot{H}_{H_2O}^{Q,G} - d\dot{Q}_{G,W}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Enthalpie des Gasgemisches setzt sich aus den Termen für die Enthalpie der trockenen Luft, des Wasserdampfes und des Schwefeldioxids zusammen. Dementsprechend ergeben sich für die zeitliche Änderung der Enthalpie des Gases die Gleichungen (3.9) und (3.10)

$$\frac{\partial H_G}{\partial t} = dn_{trL} \frac{\partial \left(\tilde{c}_{P,trL} \vartheta_G + \tilde{Y}_{H_2O} \left(\tilde{c}_{P,H_2O}^{vap} \vartheta_G + \tilde{r}_0 \right) + \tilde{Y}_{SO_2} \tilde{c}_{P,SO_2} \vartheta_G \right)}{\partial t} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_G}{\partial t} = & dn_{trL} \tilde{c}_{P,trL} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial t} + dn_{trL} \tilde{c}_{P,H_2O}^{vap} \left(\tilde{Y}_{H_2O} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial t} + \vartheta_G \frac{\partial \tilde{Y}_{H_2O}}{\partial t} \right) + \\ & + dn_{trL} \tilde{r}_0 \frac{\partial \tilde{Y}_{H_2O}}{\partial t} + dn_{trL} \tilde{c}_{P,SO_2} \left(\tilde{Y}_{SO_2} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial t} + \vartheta_G \frac{\partial \tilde{Y}_{SO_2}}{\partial t} \right). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Analog zu der vorherigen Gleichung (3.10) kann die örtliche Enthalpieänderung formuliert werden. Das Zusammenführen der Gleichungen und das Einsetzen der Triebkraftansätze für die Wärmeströme liefert die Gleichung (3.11)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial t} = & \frac{1}{\left(\tilde{c}_{P,trL} + \tilde{Y}_{H_2O} \tilde{c}_{P,H_2O}^{vap} + \tilde{Y}_{SO_2} \tilde{c}_{P,SO_2} \right) dn_{trL}} \times \\ & \times \left[- \left(\tilde{c}_{P,H_2O}^{vap} \vartheta_G + \tilde{r}_0 \right) dn_{trL} \frac{\partial \tilde{Y}_{H_2O}}{\partial t} - dn_{trL} \tilde{c}_{P,SO_2} \vartheta_G \frac{\partial \tilde{Y}_{SO_2}}{\partial t} - \right. \\ & \left. - \left(\tilde{c}_{P,trL} + \tilde{Y}_{H_2O} \tilde{c}_{P,H_2O}^{vap} + \tilde{Y}_{SO_2} \tilde{c}_{P,SO_2} \right) \dot{n}_{trL} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial z} dz - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \left(\tilde{c}_{P,H_2O}^{vap} \vartheta_G + \tilde{r}_0 \right) \dot{n}_{trL} \frac{\partial \tilde{Y}_{H_2O}}{\partial z} dz - \dot{n}_{trL} \tilde{c}_{P,SO_2} \vartheta_G \frac{\partial \tilde{Y}_{SO_2}}{\partial z} dz - \\
& - \alpha_{G,P} A_{P,ges} (1 - \phi) (\vartheta_G - \vartheta_P) \frac{dz}{H_{WS}} - \\
& - \alpha_{G,P} A_{P,ges} \phi (\vartheta_G - \vartheta_F) \frac{dz}{H_{WS}} - \\
& - d\dot{n}_{SO_2}^{S,G} \tilde{c}_{P,SO_2} \vartheta_G + d\dot{n}_{H_2O}^{Q,G} \left(\tilde{c}_{P,H_2O}^{vap} \vartheta_G + \tilde{r}_0 \right) - \\
& - \alpha_{G,W} A_{W,ges} (\vartheta_G - \vartheta_W) \frac{dz}{H_{WS}} \Big]. \tag{3.11}
\end{aligned}$$

Die übergelassenen Stoffströme lassen sich mit Hilfe der Massenbilanzen (3.4) und (3.6) ausdrücken. Einige Umformungen haben letztendlich die Differentialgleichung für die zeitliche und örtliche Änderung der Gastemperatur zur Folge

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \vartheta_G}{\partial t} &= - \frac{\dot{n}_{trL}}{dn_{trL}} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial z} dz - \\
& - \alpha_{G,P} \frac{A_{P,ges} dz}{dn_{trL} \left(\tilde{c}_{P,trL} + \tilde{c}_{P,H_2O}^{vap} \tilde{Y}_{H_2O} + \tilde{c}_{P,SO_2} \tilde{Y}_{SO_2} \right) H_{WS}} \times \\
& \times \left[(1 - \phi) (\vartheta_G - \vartheta_P) + \phi (\vartheta_G - \vartheta_F) \right] - \\
& - \alpha_{G,W} \frac{A_{W,ges} dz}{dn_{trL} \left(\tilde{c}_{P,trL} + \tilde{c}_{P,H_2O}^{vap} \tilde{Y}_{H_2O} + \tilde{c}_{P,SO_2} \tilde{Y}_{SO_2} \right) H_{WS}} \times \\
& \times (\vartheta_G - \vartheta_W). \tag{3.12}
\end{aligned}$$

Die über die Höhe gemittelte Gastemperatur wird durch die Beziehung (3.13) beschrieben

$$\bar{\vartheta}_G = \frac{1}{H_{WS}} \int_0^{H_{WS}} \vartheta_G dz. \tag{3.13}$$

3.2 Die Suspension

3.2.1 Die Massenbilanz der Suspension

Diese Bilanz dient der Berechnung der sich einstellenden Stoffaustauschfläche. Die Suspensionsmenge hängt von der in die Schicht eintretenden Flüssigkeit und der Verdunstung dieser Flüssigkeit von den Partikeln ab. Des Weiteren wird die Masse an Suspension auf den Wirbelschichtpartikeln von der mit der Suspension eintretenden Feststoffmasse und der die Suspension durch Anlagerung am Wirbelschichtmaterial verlassenden Masse an Feststoff abhängen. Unter stationären Bedingungen wird die zugeführte Flüssigkeitsmenge der verdunsteten und die mit der Eindüsung zugeführte Feststoffmasse der an den Wirbelschichtpartikeln angelagerten entsprechen müssen. Vereinfachend wird angenommen, dass die Suspension nur aus Wasser, ungelöstem Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) und entstandenem Produkt ($CaSO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$) besteht. Die Massenbilanzierung hat die folgende Form

$$\begin{aligned}
\frac{dn_{Susp}}{dt} &= \left(\dot{n}_{H_2O}^{ein} + \dot{n}_{Ca(OH)_2}^{ein} \right) (1 - k_{OS}) - \left(\dot{n}_{Ca(OH)_2}^{Q,Gr} + \dot{n}_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O}^{Q,Gr} \right) - \\
& - \dot{n}_{H_2O}^{Q,G} + \dot{n}_{SO_2}^{S,G}. \tag{3.14}
\end{aligned}$$

Ein Problem stellt die Beschreibung des sich auf den Partikeln anlagernden Feststoffs ($\dot{n}_{Ca(OH)_2}^{Q,Gr}$ und $\dot{n}_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O}^{Q,Gr}$) dar. Hier wird angenommen, dass die Masse

des angelagerten Feststoffs zum eingedüsten Feststoff im gleichen Verhältnis steht wie die verdampfte zur eingedüsten Wassermasse. Der angelagerte Feststoff, der den Film verlässt und vorerst an dem Wirbelschichtmaterial haftet, besteht wie die Suspension auch aus dem unverbrauchten $Ca(OH)_2$ und dem Produkt $CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Die Gleichgewichtsbetrachtung der ablaufenden reaktiven Vorgänge im Film liefert das Verhältnis Ausgangsmaterial zu Produkt. Wird nun ebenfalls vereinfachend vorausgesetzt, dass dieses Verhältnis im Film dem des angelagerten Feststoffstroms entspricht, so kann dieser seiner Zusammensetzung nach näher charakterisiert werden und erfährt eine Kopplung mit der Gleichgewichtsbetrachtung

$$\begin{aligned} \frac{dn_{Susp}}{dt} &= (\dot{n}_{H_2O}^{ein} + \dot{n}_{Ca(OH)_2}^{ein})(1 - k_{OS}) - \\ &\quad - \frac{\dot{n}_{Ca(OH)_2}^{ein} M_{Ca(OH)_2} \dot{n}_{H_2O}^{Q,G}}{\dot{n}_{H_2O}^{ein} \left(\bar{z}_{Ca(OH)_2} M_{Ca(OH)_2} + \bar{z}_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O} M_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O} \right)} - \\ &\quad - \dot{n}_{H_2O}^{Q,G} + \dot{n}_{SO_2}^{S,G} \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{Susp}}{dt} &= \dot{n}_{H_2O}^{ein}(1 - k_{OS}) + \dot{n}_{Ca(OH)_2}^{ein} \left[1 - k_{OS} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{M_{Ca(OH)_2} \beta_{H_2O}^G A_{ges} \frac{\rho_{trL}}{M_{trL}} \left(\tilde{Y}_{H_2O}^{PG} - \bar{Y}_{H_2O} \right)}{\dot{n}_{H_2O}^{ein} \left(\bar{z}_{Ca(OH)_2} M_{Ca(OH)_2} + \bar{z}_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O} M_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O} \right)} \right] - \\ &\quad - \beta_{H_2O}^G A_{ges} \frac{\rho_{trL}}{M_{trL}} \left(\tilde{Y}_{H_2O}^{PG} - \bar{Y}_{H_2O} \right) + \\ &\quad + \beta_{SO_2}^G A_{ges} \frac{\rho_{trL}}{M_{trL}} \left(\bar{Y}_{SO_2} - \tilde{Y}_{SO_2}^{PG} \right). \end{aligned} \quad (3.16)$$

Anschließend wird die Molmenge an Suspension durch die Dichte, die Molare Masse, die Stoffaustauschfläche und die Filmdicke ausgedrückt

$$n_{Susp} = \frac{\rho_{Susp}}{M_{Susp}} V_{Film} = \frac{\rho_{Susp}}{M_{Susp}} A_{ges} \Delta_{Film}. \quad (3.17)$$

Mit Hilfe der Annahme, dass die Dichte und die Molare Masse der Suspension innerhalb der Wirbelschicht keiner zeitlichen Veränderung unterliegen, besteht die Möglichkeit der Berechnung der Stoffaustauschfläche mit Hilfe der Differentialgleichung (3.18)

$$\begin{aligned} \frac{dA_{ges}}{dt} &= \frac{M_{Susp}}{\rho_{Susp} \Delta_{Film}} \left\{ \dot{n}_{H_2O}^{ein}(1 - k_{OS}) + \dot{n}_{Ca(OH)_2}^{ein} \left[1 - k_{OS} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{M_{Ca(OH)_2} \beta_{H_2O}^G A_{ges} \frac{\rho_{trL}}{M_{trL}} \left(\tilde{Y}_{H_2O}^{PG} - \bar{Y}_{H_2O} \right)}{\dot{n}_{H_2O}^{ein} \left(\bar{z}_{Ca(OH)_2} M_{Ca(OH)_2} + \bar{z}_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O} M_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O} \right)} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \beta_{H_2O}^G A_{ges} \frac{\rho_{trL}}{M_{trL}} \left(\tilde{Y}_{H_2O}^{PG} - \bar{Y}_{H_2O} \right) \right. \\ &\quad \left. + \beta_{SO_2}^G A_{ges} \frac{\rho_{trL}}{M_{trL}} \left(\bar{Y}_{SO_2} - \tilde{Y}_{SO_2}^{PG} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Wird die Stoffaustauschfläche (A_{ges}) durch den Benetzungsgrad und der Partikeloberfläche beschrieben, so ergibt sich die Beziehung (3.19). Bei der Formulierung der

Stoffaustauschfläche mit Hilfe des Benetzungsgrades muss darauf geachtet werden, dass die zeitliche Änderung der Partikeloberfläche infolge von Wachstum und Abrieb mit berücksichtigt wird

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dt} = & \frac{M_{Susp}}{\rho_{Susp}\Delta_{Film}A_{P,ges}} \left\{ \dot{n}_{H_2O}^{ein}(1 - k_{OS}) + \dot{n}_{Ca(OH)_2}^{ein} \left[1 - k_{OS} - \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{M_{Ca(OH)_2}\beta_{H_2O}^G A_{P,ges}\phi \frac{\rho_{trL}}{M_{trL}} \left(\tilde{Y}_{H_2O}^{PG} - \bar{Y}_{H_2O} \right)}{\dot{n}_{H_2O}^{ein} \left(\bar{z}_{Ca(OH)_2} M_{Ca(OH)_2} + \bar{z}_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O} M_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O} \right)} \right] - \right. \\ & \left. - \beta_{H_2O}^G A_{P,ges}\phi \frac{\rho_{trL}}{M_{trL}} \left(\tilde{Y}_{H_2O}^{PG} - \bar{Y}_{H_2O} \right) \right. \\ & \left. + \beta_{SO_2}^G A_{P,ges}\phi \frac{\rho_{trL}}{M_{trL}} \left(\bar{Y}_{SO_2} - \tilde{Y}_{SO_2}^{PG} \right) \right\} - \frac{\phi}{A_{P,ges}} \frac{dA_{P,ges}}{dt}. \quad (3.19) \end{aligned}$$

3.2.2 Die Massenbilanz des Elements Schwefel

Die zeitlich differentielle Änderung des Elements Schwefel in dem Film auf einem Wirbelschichtpartikel resultiert aus den ein- und austretenden Stoffströmen, an denen das Element Schwefel gebunden ist. Diese Massenbilanz wird nur einmal benötigt, da die Wirbelschichtpartikel und somit auch die Flüssigkeitsfilme auf den Partikeln als ideal durchmischt betrachtet werden. Die Voraussetzung der unendlichen Durchmischung führt dazu, dass bei der stofflichen und energetischen Bilanzierung des Filmes die mittleren Zustandsgrößen des Gases in den jeweiligen Triebkraftansätzen Eingang finden. Die Massenbilanz des Elements Schwefel S wird durch die Gleichung (3.20) beschrieben

$$\frac{dn_S}{dt} = \left[\beta_{SO_2}^G \pi d_{32}^2 \phi \frac{\rho_{trL}}{M_{trL}} \left(\bar{Y}_{SO_2} - \tilde{Y}_{SO_2}^{PG} \right) \right] - \dot{n}_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O}^{Q,Gr}. \quad (3.20)$$

3.2.3 Die Massenbilanz des Elements Calcium

Die zeitliche Änderung der Molmenge des Elements Calcium ist in diesem Modell nur auf die sich zeitlich ändernde Molmenge auf dem Wirbelschichtmaterial zurückzuführen. Bei einer konstanten Flüssigkeitsfilmdicke reduziert sich dieses Problem auf die zeitliche Änderung der benetzten Fläche. Die aus diesen Annahmen resultierende Differentialgleichung ist die Beziehung (3.21)

$$\frac{dn_{Ca}}{dt} = \frac{\dot{n}_{Ca(OH)_2}^{ein}}{\dot{n}_{H_2O}^{ein} + \dot{n}_{Ca(OH)_2}^{ein}} \frac{\rho_{Susp}\Delta_{Film}}{M_{Susp}} \left(\phi \frac{dA_{P,ges}}{dt} + A_{P,ges} \frac{d\phi}{dt} \right). \quad (3.21)$$

3.2.4 Die Dissoziations- und Reaktionsgleichgewichte

In dem Flüssigkeitsfilm stellen sich laut Modellierung fünf Dissoziationsgleichgewichte ein. Die Beschreibung dieser Gleichgewichte erfolgt mit Hilfe der Gleichgewichtsbeziehungen.

Als Erstes werden die Gleichgewichtsbeziehungen für die Dissoziationen nach Gleichung (2.2) und Gleichung (2.3) eingeführt

$$K_{RG2}(T) = \frac{\bar{m}_{H^+} \bar{m}_{HSO_3^-}}{\bar{m}_{SO_2,(aq)} \frac{FK}{\sum_{i=1} \bar{m}_i}} \frac{\gamma_{HSO_3^-}^{idvL,*} \gamma_{H^+}^{idvL,*}}{\gamma_{SO_2,(aq)}^{idvL,*} \gamma_{H_2O}^l} =$$

$$= \exp \left(\frac{\mu_{rein,H_2O}^l + \mu_{SO_2,(aq)}^{idvL,*} - \mu_{H^+}^{idvL,*} - \mu_{HSO_3^-}^{idvL,*}}{RT} \right) \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} K_{RG3}(T) &= \frac{\bar{m}_{H^+} \bar{m}_{SO_3^{2-}} \gamma_{SO_3^{2-}}^{idvL,*} \gamma_{H^+}^{idvL,*}}{\bar{m}_{HSO_3^-} \gamma_{HSO_3^-}} = \\ &= \exp \left(\frac{\mu_{HSO_3^-}^{idvL,*} - \mu_{H^+}^{idvL,*} - \mu_{SO_3^{2-}}^{idvL,*}}{RT} \right). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Im Anschluss folgen die beiden weiteren Gleichgewichte für die Reaktionen (2.4) und (2.5)

$$\begin{aligned} K_{RG4}(T) &= \frac{\bar{m}_{Ca^{2+}} (\bar{m}_{OH^-})^2 \gamma_{Ca^{2+}}^{idvL,*} (\gamma_{OH^-}^{idvL,*})^2}{\bar{m}_{Ca(OH)_2} \gamma_{Ca(OH)_2}^s} \frac{1}{\bar{m}_{Ca^{2+}}^{idvL,*} (\bar{m}_{OH^-}^{idvL,*})^2} = \\ &= \exp \left(\frac{\mu_{rein,Ca(OH)_2}^s - \mu_{Ca^{2+}}^{idvL,*} - 2\mu_{OH^-}^{idvL,*}}{RT} \right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} K_{RG5}(T) &= \frac{\bar{m}_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O}}{\bar{m}_{Ca^{2+}} \bar{m}_{SO_3^{2-}} \left(\frac{\bar{m}_{H_2O,l}}{\sum_{i=1}^{FlK} \bar{m}_i} \right)^{0,5}} \times \\ &\times \frac{\gamma_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O}^s}{\gamma_{Ca^{2+}}^{idvL,*} \gamma_{SO_3^{2-}}^{idvL,*} (\gamma_{H_2O}^l)^{0,5}} \frac{\bar{m}_{Ca^{2+}}^{idvL,*} \bar{m}_{SO_3^{2-}}^{idvL,*}}{1} = \\ &= \exp \left(\frac{\mu_{Ca^{2+}}^{idvL,*} + \mu_{SO_3^{2-}}^{idvL,*} + 0,5\mu_{rein,H_2O}^l - \mu_{rein,CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O}^s}{RT} \right). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Als letztes Gleichgewicht wird die Bildung des Wassers durch die Bildung der H^+ - und OH^- -Ionen berücksichtigt

$$K_{RG6}(T) = \bar{m}_{OH^-} \bar{m}_{H^+}. \quad (3.26)$$

3.2.5 Die Nebenbedingungen

Zur Ermittlung der unbekanntenen Größen im Flüssigkeitsfilm werden drei weitere Nebenbedingungen benötigt. So ist es erforderlich, dass die Molmassen des Schwefels und des Calciums resultierend aus den Massenbilanzen dieser Elemente in die in dem Film vorhandenen Stoffe aufgeteilt werden. Für das Element Schwefel heißt das konkret, dass ein Schwefelatom im Hydrogensulfition, ein Atom im Sulfition und ein Schwefelatom im molekular gelösten Schwefeldioxid vorkommt und weiterhin ein Schwefelatom im Calciumsulfid-Hemihydrat gebunden ist.

Die beiden folgenden Gleichungen (3.27) und (3.28) beschreiben diese Aufteilung der Molemenen der Elemente S und Ca im Film

$$n_S = 1 \left(n_{HSO_3^-} \right) + 1 \left(n_{SO_2,(aq)} \right) + 1 \left(n_{SO_3^{2-}} \right) + 1 \left(n_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O} \right) \quad (3.27)$$

$$n_{Ca} = 1 \left(n_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O} \right) + 1 \left(n_{Ca(OH)_2} \right) + 1 \left(n_{Ca^{2+}} \right). \quad (3.28)$$

Neben den schon angeführten Gleichungen ist noch die folgende Nebenbedingung (3.29) der Elektroneutralität zu erfüllen

$$0 = 1 \left(n_{H^+} \right) + 2 \left(n_{Ca^{2+}} \right) - 1 \left(n_{HSO_3^-} \right) - 1 \left(n_{OH^-} \right) - 2 \left(n_{SO_3^{2-}} \right). \quad (3.29)$$

3.2.6 Die Energiebilanz der Suspension

Die Temperatur der Suspension hängt von einer Reihe an Wärme- und Enthalpieströmen ab. So beeinflussen die absorbierte Masse an Schwefeldioxid, die verdunstete Wassermasse, die eingedüστε Masse der Suspension sowie die vom Film am Partikel angelagerten Massen an Produkt und unverbrauchten Ausgangsmaterial die Enthalpie des Films. Die Wärmeströme vom Gas und vom Partikel an den Film sind nicht zu vernachlässigen. Es können die infolge der chemischen Reaktionen auftretenden Veränderungen der molekularen Struktur der beteiligten Komponenten zusätzlich zu energetischen Effekten im Flüssigkeitsfilm führen. Diese Enthalpieänderungen werden als Reaktionsenthalpien bezeichnet und im Modell berücksichtigt. Die Energiebilanz lautet

$$\begin{aligned} \frac{dH_{Susp}}{dt} &= \dot{Q}_{P,F} + \bar{Q}_{G,F} + \bar{H}_{SO_2}^{S,G} - \bar{H}_{H_2O}^{Q,G} + \dot{H}_{H_2O}^{in}(1 - k_{OS}) + \\ &\quad + \dot{H}_{Ca(OH)_2}^{in}(1 - k_{OS}) - \dot{H}_{Ca(OH)_2}^{Q,Gr} - \dot{H}_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O}^{Q,Gr} - \\ &\quad - \dot{n}_{SO_2}^{S,G} \Delta \tilde{h}_R. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Die Enthalpie der Suspension lässt sich durch die Masse, die spezifische Wärmekapazität und die Temperatur der Suspension ausdrücken

$$\begin{aligned} \frac{d(A_{P,ges} \phi \Delta_{Film} \rho_{Susp} c_{P,Susp} \vartheta_F)}{dt} &= \dot{Q}_{P,F} + \bar{Q}_{G,F} + \bar{H}_{SO_2}^{S,G} - \bar{H}_{H_2O}^{Q,G} + \\ &\quad + \dot{H}_{H_2O}^{in}(1 - k_{OS}) + \dot{H}_{Ca(OH)_2}^{in}(1 - k_{OS}) - \\ &\quad - \dot{H}_{Ca(OH)_2}^{Q,Gr} - \dot{H}_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O}^{Q,Gr} - \\ &\quad - \dot{n}_{SO_2}^{S,G} \Delta \tilde{h}_R. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Mit der Vernachlässigung der zeitlichen Änderung der Dichte und spezifischen Wärmekapazität der Suspension sowie der Filmdicke hat die Differentialgleichung für die zeitliche Änderung der Suspensionstemperatur die nachstehende Form

$$\begin{aligned} \frac{d\vartheta_F}{dt} &= \alpha_{G,P} \frac{f_\alpha}{\Delta_{Film} \rho_{Susp} c_{P,Susp}} (\vartheta_P - \vartheta_F) + \\ &\quad + \alpha_{G,P} \frac{1}{\Delta_{Film} \rho_{Susp} c_{P,Susp}} (\bar{\vartheta}_G - \vartheta_F) + \\ &\quad + \beta_{SO_2}^G \frac{\rho_{trL}}{M_{trL} \Delta_{Film} \rho_{Susp} c_{P,Susp}} \left(\bar{Y}_{SO_2} - \tilde{Y}_{SO_2}^{PG} \right) \left(\tilde{c}_{P,SO_2} \bar{\vartheta}_G - \Delta \tilde{h}_R \right) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\beta_{H_2O}^G \frac{\rho_{trL}}{M_{trL} \Delta_{Film} \rho_{Susp} c_{P,Susp}} \left(\tilde{Y}_{H_2O}^{PG} - \bar{Y}_{H_2O} \right) \left(\tilde{c}_{P,H_2O}^{vap} \bar{\vartheta}_G + \tilde{r}_0 \right) + \\
& + \frac{\dot{n}_{H_2O}^{ein} (1 - k_{OS}) \tilde{c}_{P,H_2O} \vartheta_{Susp}^{ein}}{A_{P,ges} \phi \Delta_{Film} \rho_{Susp} c_{P,Susp}} + \frac{\dot{n}_{Ca(OH)_2}^{ein} (1 - k_{OS}) \tilde{c}_{P,Ca(OH)_2} \vartheta_{Susp}^{ein}}{A_{P,ges} \phi \Delta_{Film} \rho_{Susp} c_{P,Susp}} - \\
& - \frac{\dot{n}_{Ca(OH)_2}^{Q,Gr} \tilde{c}_{P,Ca(OH)_2} \vartheta_F}{A_{P,ges} \phi \Delta_{Film} \rho_{Susp} c_{P,Susp}} - \frac{\dot{n}_{CaSO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O}^{Q,Gr} \tilde{c}_{P,CaSO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O} \vartheta_F}{A_{P,ges} \phi \Delta_{Film} \rho_{Susp} c_{P,Susp}} - \\
& - \frac{\vartheta_F}{A_{P,ges}} \frac{dA_{P,ges}}{dt} - \frac{\vartheta_F}{\phi} \frac{d\phi}{dt}. \tag{3.32}
\end{aligned}$$

3.3 Die Gas/Flüssigkeit-Phasengrenze

Nachdem die Massenbilanzen für die Komponenten Schwefeldioxid und Wasserdampf in der Gasphase vorliegen, stellt sich die Frage, welche Größen zur Lösung der Differentialgleichungen noch unbekannt sind. In beiden Gleichungen fehlen Kenntnisse zu den gaseitigen Phasengleichgewichtszuständen ($\tilde{Y}_{SO_2}^{PG}$, $\tilde{Y}_{H_2O}^{PG}$). Im Folgenden soll auf die Ermittlung dieser Größen näher eingegangen werden. Die Berücksichtigung der thermodynamischen Realeffekte mit Hilfe der dargestellten Koeffizienten muss in Abhängigkeit der Konzentrationen entschieden werden.

3.3.1 Das Gleichgewicht des Wasserdampfes

Die Berechnung von Phasengleichgewichten erfolgt über das Gleichsetzen der chemischen Potentiale gas- und flüssigkeitsseitig (Gleichungen (A.7) und (A.45)). Somit ergibt sich für die unterkritische Komponente Wasser die folgende Beziehung

$$\phi_{H_2O}^G \tilde{y}_{H_2O}^{PG} P = \tilde{x}_{H_2O}^{PG} \gamma_{H_2O}^l \phi_{rein,H_2O}^{Sat} p_{rein,H_2O}^{Sat} e^{\frac{1}{RT} \int_{p_{rein,H_2O}^{Sat}}^P \tilde{v}_{rein,H_2O}^l dP}. \tag{3.33}$$

Wird von einer Vernachlässigung der Volumenabhängigkeit der Flüssigkeit in dem Druckbereich Sättigungsdruck-Systemdruck ausgegangen, so kann das Integral gelöst werden und der Exponent nimmt folgende Form an

$$\phi_{H_2O}^G \tilde{y}_{H_2O}^{PG} P = \tilde{x}_{H_2O}^{PG} \gamma_{H_2O}^l \phi_{rein,H_2O}^{Sat} p_{rein,H_2O}^{Sat} e^{\frac{\tilde{v}_{rein,H_2O} (P - p_{rein,H_2O}^{Sat})}{RT}}. \tag{3.34}$$

Den Exponentialterm bezeichnet man als Poynting-Faktor Poy_{H_2O} (Gmehling [42]). Er soll die Änderung der Fugazität durch Expansion bzw. Kompression der als Standardzustand gewählten reinen Flüssigkeit von deren Sättigungsdampfdruck auf den Systemdruck P berücksichtigen. Eine Vernachlässigung der Poynting-Korrektur und der Umstand, dass die Gasphase als ideal betrachtet wird, führen zu der Gleichung (3.35)

$$p_{H_2O}^{PG} = \tilde{y}_{H_2O}^{PG} P = \tilde{x}_{H_2O}^{PG} \gamma_{H_2O}^l p_{rein,H_2O}^{Sat}. \tag{3.35}$$

Drückt man den Molenbruch oder Molanteil durch die Molmenge aus, so ergibt sich Gleichung (3.36)

$$p_{H_2O}^{PG} = \tilde{y}_{H_2O}^{PG} P = \frac{n_{H_2O,l}^{PG}}{\sum_{i=1}^{FK} n_i^{PG}} \gamma_{H_2O}^l p_{rein,H_2O}^{Sat}. \tag{3.36}$$

Da in dem Ansatz für den Stoffübergang des Wasserdampfes mit Molbeladungen gearbeitet wird, muss der aus dem Gleichgewicht (3.36) folgende Molanteil mit der Gleichung (3.37) in eine Beladung umgerechnet werden

$$\tilde{Y}_{H_2O}^{PG} = \frac{1 + \tilde{Y}_{SO_2}^{PG}}{\frac{\tilde{y}_{H_2O}^{PG}}{1} - 1}. \quad (3.37)$$

3.3.2 Das Gleichgewicht des Schwefeldioxids

Das Gleichsetzen der chemischen Potentiale der Gas- und Flüssigkeitsphase (Gleichungen (A.7) und (A.51)) der überkritischen Komponente SO_2 führt zu der Möglichkeit der Berechnung des Phasengleichgewichts

$$\phi_{SO_2}^G \tilde{y}_{SO_2}^{PG} P = \bar{m}_{SO_2}^{PG} \gamma_{SO_2}^{idvL,*} H_{SO_2}^m. \quad (3.38)$$

Wird auch hier die Annahme getroffen, dass die Gasphase sich ideal verhält, so vereinfacht sich die Beziehung (3.38) weiter

$$p_{SO_2}^{PG} = \tilde{y}_{SO_2}^{PG} P = \bar{m}_{SO_2}^{PG} \gamma_{SO_2}^{idvL,*} H_{SO_2}^m. \quad (3.39)$$

Die noch unbekannte Größe stellt hier die Henry-Konstante dar. Sie lässt sich jedoch mit Hilfe der Kenntnis zweier Beziehungen (A.51), (A.35) und der Bedingung, dass natürlich die unterschiedlichen Berechnungsmethoden für das chemische Potential der Komponenten flüssiger Gemische den selben Wert für das Potential ergeben müssen, berechnen

$$H_{SO_2}^m(T, P) = \frac{P^0}{\bar{m}_{SO_2}^{idvL,*}} \exp\left(\frac{\mu_{SO_2}^{idvL,*}(T, P^0, \bar{m}_{SO_2}^{idvL}) - \mu_{rein,SO_2}^{iG}(T, P^0)}{RT}\right). \quad (3.40)$$

Es wird auch hier die Poynting-Korrektur vernachlässigt. Letztendlich ergibt sich für das Gleichgewicht des SO_2 an der Gas/Flüssigkeit-Phasengrenze die nachstehende Beziehung (3.41)

$$\begin{aligned} \tilde{y}_{SO_2}^{PG} P &= \frac{\frac{n_{SO_2,(aq)}^{PG}}{n_{H_2O,l}^{PG} M_{H_2O}}}{\bar{m}_{SO_2}^{idvL,*}} \gamma_{SO_2}^{idvL,*} P^0 \times \\ &\times \exp\left(\frac{\mu_{SO_2}^{idvL,*}(T, P^0, \bar{m}_{SO_2}^{idvL}) - \mu_{rein,SO_2}^{iG}(T, P^0)}{RT}\right). \end{aligned} \quad (3.41)$$

Da ebenfalls in dem Ansatz für den Stoffübergang des Schwefeldioxids mit Molbeladungen gearbeitet wird, muss der aus dem Gleichgewicht (3.41) folgende Molanteil in eine Beladung umgerechnet werden

$$\tilde{Y}_{SO_2}^{PG} = \frac{1 + \tilde{Y}_{H_2O}^{PG}}{\frac{\tilde{y}_{SO_2}^{PG}}{1} - 1}. \quad (3.42)$$

3.4 Das Wirbelschichtmaterial

3.4.1 Die Populationsbilanz der Partikel

Infolge von Wachstums- und Abriebsprozessen sowie durch die Zu- und Abfuhr von Partikelströmen aus dem Granulator verändert sich während der instationären

Startphase bei kontinuierlichen oder über die gesamte Granulationszeit bei diskontinuierlichen Granulationsprozessen die Eigenschaft Partikeldurchmesser. Die Kenntnis über die zeitliche Änderung der Anzahl- bzw. Massenverteilung über den Durchmesser der Partikel ist nicht nur für die Berechnung der Produkteigenschaften, sondern auch für die Hydrodynamik, die Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten und die kapazitiven Eigenschaften der Schicht von Interesse. Eine Population kann hinsichtlich unterschiedlichster Eigenschaften bilanziert werden. Laut den Voraussetzungen (siehe Abschnitt 2.5) wird in diesem Modell ausschließlich die Eigenschaft des Partikeldurchmessers verfolgt. Die Bilanzierung der Population erfolgt auf der Grundlage der Abbildung (2.8)

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{N}}{\partial d_P} dd_P + d\dot{N}^Q - d\dot{N}^S. \quad (3.43)$$

Laut Definition ist die Wachstumsgeschwindigkeit w der Quotient aus der Änderung des Partikeldurchmessers mit der Zeit und ein Anzahlstrom \dot{N} die zeitliche Änderung der Partikelanzahl. Durch diese Definitionen lassen sich die differentiellen Änderungen des Anzahlstromes in den Gleichungen (3.44) und (3.45)

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial \frac{dN}{dt}}{\partial d_P} dd_P + d\dot{N}^Q - d\dot{N}^S \quad (3.44)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial \frac{dN}{dt} w}{\partial d_P} dd_P + d\dot{N}^Q - d\dot{N}^S \quad (3.45)$$

ersetzen. Wird die Partikelanzahl innerhalb der differentiellen Länge dd_P durch die gesamte Anzahl der Partikel und die Anzahldichte ausgedrückt, so ergibt sich die Populationsbilanz zu

$$\frac{\partial (N_{ges} q_0)}{\partial t} = -\frac{\partial (N_{ges} q_0 w)}{\partial d_P} + \dot{N}_{ges}^Q q_0^Q - \dot{N}_{ges}^S q_0^S. \quad (3.46)$$

Der entscheidene Schritt bei einer Bilanzierung ist die Kenntnis einer geeigneten Kinetik. In der Populationsbilanz steckt das Wissen in dem Ansatz zur Beschreibung des Wachstums der Partikel. Die Güte eines Ansatzes bzw. einer Kinetik lässt sich durch die experimentelle Validierung beurteilen. In der Literatur existieren unterschiedlichste Modellvorstellungen und Wachstumsansätze [103], [134], [141], [158]. Die Beschreibung der Wachstumsgeschwindigkeit nach *Moerl* erfolgt mit dem Modell des oberflächenproportionalen Wachstums [103]. Wird der Abriebsvorgang als ein negatives Wachstum aufgefasst, so kann die Wachstums- mit der Abriebskinetik zusammengefasst werden. Eine oberflächenproportionale Abriebskinetik stammt von *Rangelova* [114]. Beide Modelle sind in der Gleichung (3.47) zur Beschreibung der zeitlichen Massenänderung eines Partikels kombiniert

$$\frac{dm_P}{dt} = \frac{A_P}{A_{P,ges}} \dot{m}^{Q,Gr} - R_A A_P. \quad (3.47)$$

Der Massenstrom $\dot{m}^{Q,Gr}$ ist die Summe:

- 1. des sich aus dem Flüssigkeitsfilm anlagernden Reaktionsproduktes und unverbrauchten Ausgangsmaterials,
- 2. des Staubfehlaustrags, welcher vom Abscheider in den Granulator zurückgeführt wird, als Staub zum Wachstum beiträgt, indem es direkt auf den Partikeln angelagert wird und

- 3. des Abriebsmassenstroms, der vom Abscheider zurück in den Granulator gefördert wird und ebenfalls zum Wachstum beiträgt.

Laut der Vereinfachung aus dem Abschnitt 3.2.1 und der Modellierung der rückgeführten Ströme (siehe Abschnitt 2.5) folgt dieser Massenstrom zu

$$\dot{m}^{Q,Gr} = \frac{\dot{m}_{Ca(OH)_2}^{Q,G}}{\dot{m}_{H_2O}^{Q,G}} + \dot{m}_{Ca(OH)_2}^{Q,G} k_{OS} k_{Ab} k_W + R_A A_{P,ges} k_{Ab} k_W. \quad (3.48)$$

Ersetzt man die Masse eines Partikels durch die Dichte und den Durchmesser, so ergibt sich für die Wachstumsgeschwindigkeit folgender Ansatz

$$w = \frac{dd_P}{dt} = 2 \left(\frac{\dot{m}^{Q,Gr}}{\rho_P A_{P,ges}} - \frac{R_A}{\rho_P} \right). \quad (3.49)$$

Das Resultat der Populationsbilanz sind die in zahlreichen anderen Bilanzen entschiedenen Größen Schichtoberfläche $A_{P,ges}$

$$A_{P,ges} = \pi \int_{d=0}^{d=\infty} d^2 N dd = \pi N_{ges} \int_{d=0}^{d=\infty} d^2 q_0 dd \quad (3.50)$$

und Schichtmasse $m_{P,ges}$

$$m_{P,ges} = \frac{\pi}{6} \rho_P \int_{d=0}^{d=\infty} d^3 N dd = \frac{\pi}{6} \rho_P N_{ges} \int_{d=0}^{d=\infty} d^3 q_0 dd. \quad (3.51)$$

Zur Berechnung der Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten wird der Sauterdurchmesser d_{32} verwendet, der ebenfalls ein Ergebnis dieser Bilanzierung der Partikel ist

$$d_{32} = \frac{6m_{P,ges}}{\rho_P A_{P,ges}}. \quad (3.52)$$

3.4.2 Die Energiebilanz der Partikel

Die Partikeltemperatur hängt von den Wärmeströmen durch das Gas an den unbenetzten Teil des Partikels, des Partikels an den Flüssigkeitsfilm und des Partikels an die Apparatewand ab. Weiterhin beeinflussen die Enthalpieströme der angelagerten und abgeriebenen Feststoffe sowie die der zu- und abgeführten Feststoffströme (Keime und Produkt) die Temperatur des Bettmaterials. Die energetische Bilanz hat unter den getroffenen Voraussetzungen die folgende Form

$$\begin{aligned} \frac{dH_P}{dt} &= \bar{Q}_{G,P} + \dot{H}^{Q,Gr} - \dot{Q}_{P,F} - \dot{Q}_{P,W} - \dot{H}^{S,Gr} + \\ &\quad + \dot{H}_{Abscheider} + \dot{H}_{Keime} - \dot{H}_{Produkt}. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Mit $H_P = m_P c_{P,P} \vartheta_P$ und den Ansätzen für die Wärmeströme folgt

$$\begin{aligned} \frac{d\vartheta_P}{dt} &= \alpha_{G,P} \frac{A_{P,ges}(1-\phi)}{m_{P,ges} c_{P,P}} (\bar{\vartheta}_G - \vartheta_P) + \frac{\dot{m}^{Q,Gr}}{m_{P,ges}} \vartheta_F - \\ &\quad - \alpha_{G,P} \frac{A_{P,ges} f \alpha \phi}{m_{P,ges} c_{P,P}} (\vartheta_P - \vartheta_F) - \alpha_{P,W} \frac{A_{W,ges}}{m_{P,ges} c_{P,P}} (\vartheta_P - \vartheta_W) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{R_{AA_{P,ges}}}{m_{P,ges}}\vartheta_P + \frac{(\dot{m}^{Q,Gr} + R_{AA_P})k_{OS}(1 - k_W)}{m_{P,ges}}\vartheta_{Ab} + \\
& + \frac{\dot{m}_{Keime}}{m_{P,ges}}\vartheta_{Keime} - [\dot{m}_{Ca(OH)_2}^{ein} + \dot{m}_{Keime} - \\
& - (k_{OS}\dot{m}_{Ca(OH)_2}^{ein} + R_{AA_{P,ges}})(1 - k_{Ab})]\frac{1}{m_{P,ges}}\vartheta_P. \tag{3.54}
\end{aligned}$$

3.5 Die Apparetwand

3.5.1 Die Energiebilanz der Apparetwand

Die Enthalpie der Wand lässt sich durch die Masse der Wand, die spezifische Wärmekapazität und die Temperatur ausdrücken

$$\frac{dH_W}{dt} = \frac{d(m_W c_{P,W} \vartheta_W)}{dt} = \bar{Q}_{G,W} + \dot{Q}_{P,W} - \dot{Q}_{W,U}. \tag{3.55}$$

Mit den erforderlichen Ansätzen für die Triebkräfte zur Beschreibung der Wärmeströme lautet die Bilanz

$$\begin{aligned}
\frac{d\vartheta_W}{dt} = \frac{A_{W,ges}}{m_W c_{P,W}} & [\alpha_{G,W}(\bar{\vartheta}_G - \vartheta_W) + \alpha_{P,W}(\vartheta_P - \vartheta_W) - \\
& - \alpha_{W,U}(\vartheta_W - \vartheta_U)]. \tag{3.56}
\end{aligned}$$

3.6 Die Lösung der Gleichungen

Das Modell und die daraus folgende Bilanzierung führt zu den schon beschriebenen differential und algebraischen Gleichungen (DAE-System). Die Bilanzierung verdeutlicht, dass das entstandene Gleichungssystem sich sowohl aus gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung, so z.B.:

- die Partikelenergiebilanz,
- die Suspensionsmassenbilanz oder
- die Flüssigkeitsenergiebilanz,

als auch aus partiellen Differentialgleichungen, wie z.B.:

- die Massenbilanz des Schwefeldioxids,
- die Gasenergiebilanz oder
- die Populationsbilanz,

zusammensetzt. Diese Gleichungen sind zudem miteinander gekoppelt und lassen sich aufgrund der Komplexität nicht mehr in geschlossener Form analytisch lösen. Deshalb wird ein numerisches Verfahren bemüht, um eine Näherungslösung zu ermitteln.

Die unabhängige Variable der gewöhnlichen Differentialgleichungen ist die Zeit t . In den partiellen Differentialgleichungen treten als weitere Variablen die Ortskoordinate z (Höhenkoordinate der Wirbelschicht) und die Durchmesserkoordinate d der Partikelpopulation auf. Eine Idee zur Lösung partieller Differentialgleichungen besteht in der Diskretisierung des kontinuierlichen Lösungsgebietes mit Hilfe von Stützstellen. Für die vorliegenden Gleichungen heißt dies, dass die Höhenkoordinate z und die Durchmesserkoordinate d diskretisiert werden müssen. Dazu kommt das häufig verwendete Differenzenverfahren zum Einsatz, wobei der Differentialquotient

basierend auf einer Taylor-Reihenentwicklung durch einen zentralen Differenzenquotienten ersetzt wird. Der Wert einer Funktion $f(z)$ an einer Stelle $z + \Delta z$ ergibt sich durch die Entwicklung der Taylorreihe an der Stelle z

$$f|_{z+\Delta z} = f|_z + \frac{\partial f}{\partial z}|_z \Delta z + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}|_z \frac{\Delta z^2}{2!} + \frac{\partial^3 f}{\partial z^3}|_z \frac{\Delta z^3}{3!} \dots \quad (3.57)$$

Durch Umformung ergibt sich der vordere Differenzenquotient

$$\frac{f|_{z+\Delta z} - f|_z}{\Delta z} = \frac{\partial f}{\partial z}|_z + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}|_z \frac{\Delta z}{2!} + \frac{\partial^3 f}{\partial z^3}|_z \frac{\Delta z^2}{3!} \dots \quad (3.58)$$

In analoger Weise wird der Funktionswert an der Stelle $z - \Delta z$ durch

$$f|_{z-\Delta z} = f|_z - \frac{\partial f}{\partial z}|_z \Delta z + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}|_z \frac{\Delta z^2}{2!} - \frac{\partial^3 f}{\partial z^3}|_z \frac{\Delta z^3}{3!} \dots \quad (3.59)$$

beschrieben, womit für den hinteren Differenzenquotienten

$$\frac{f|_z - f|_{z-\Delta z}}{\Delta z} = \frac{\partial f}{\partial z}|_z - \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}|_z \frac{\Delta z}{2!} + \frac{\partial^3 f}{\partial z^3}|_z \frac{\Delta z^2}{3!} \dots \quad (3.60)$$

gilt. Durch die Addition der Gleichungen (3.58) und (3.60), der Bedingung äquidistanter Stützstellen und unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung erhält man für den Differentialquotienten 1. Ordnung den zentralen Differenzenquotienten

$$\frac{\partial f}{\partial z} = \frac{f|_{z+\Delta z} - f|_{z-\Delta z}}{2\Delta z}. \quad (3.61)$$

Aus einer dynamischen partiellen Differentialgleichung werden genau soviel über die Differenzenquotienten gekoppelte gewöhnliche Differentialgleichungen wie es nun Stützstellen des ehemals kontinuierlichen Lösungsgebietes (Höhenkoordinate oder Durchmesserkoordinate) gibt. Die Randbedingungen, so z.B. für die Gasenergiebilanz die Gaseintritts- und Gasaustrittstemperatur der Wirbelschicht, werden über leicht modifizierte Gleichungen (im Differenzenquotienten) schon im gesamten Differentialgleichungssystem implementiert. So wird ein Anfangs- und Randwertproblem in ein Anfangswertproblem überführt. Da die partiellen Differentialgleichungen wie oben beschrieben in gewöhnliche umgewandelt werden, liegen nur noch gekoppelte gewöhnliche Differentialgleichungen 1. Ordnung und algebraische Gleichungen vor. Die allgemeine Form des differential algebraischen Gleichungssystem (DAE-System) lautet

$$M\dot{x} = f(t, x). \quad (3.62)$$

M ist hier eine singuläre Matrix. Nulleinträge auf der Hauptdiagonalen dieser Matrix identifizieren algebraische Gleichungen und alle Einträge, die den Wert 1 besitzen, stellen Differentialgleichungen dar. Der Vektor x beschreibt die Zustände des Systems. Da sich solche Systeme komfortabel in *MATLAB* Version 5.3 programmieren und durch die schon vorhandenen numerischen Werkzeuge lösen lassen, wurde diese Sprache für das hier anstehende Gleichungssystem verwendet. Die Wahl des numerischen Werkzeugs in *MATLAB* fiel auf den Löser *ode15s*, weil er als einziger solche DAE-Systeme numerisch behandeln kann. In ihm wird ein Runge-Kutta-Verfahren mit einem BDF-Verfahren (Backward Difference Formula) gekoppelt. Dieser Löser gehört zu den impliziten numerischen Verfahren, die speziell bei stark differierenden Eigenwerten des Gleichungssystems zum Einsatz kommen. Sie zeichnen sich durch Robustheit und verglichen mit den expliziten Verfahren durch größere Schrittweiten aus.

Kapitel 4

Die Experimentellen Arbeiten

4.1 Die Wirbelschichtanlage

Die Versuche wurden an einer halbtechnischen Wirbelschichtanlage DN 400 durchgeführt. Die Anlage und die Wirbelkammer sind in der Abbildung (4.2) dargestellt. Das gesamte Schema der Versuchsanlage ist der Abbildung (4.1) zu entnehmen. Die Anlage DN 400 besitzt als Kernstück einen zylindrischen Glasschuss (Wirbel-

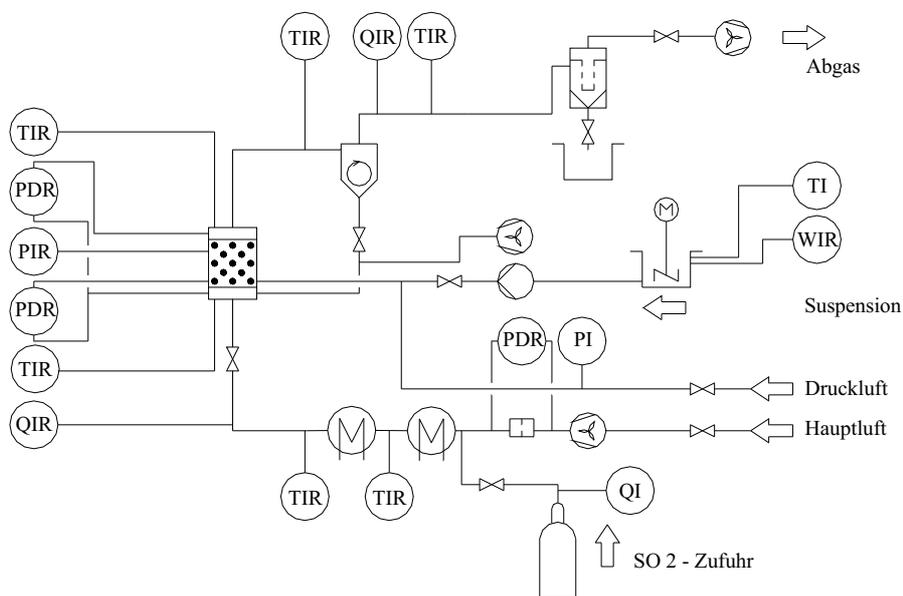


Abbildung 4.1: Versuchsanlage DN 400

kammer), deren Innendurchmesser 400 mm beträgt. Mittels Druckgebläse wird der Hauptluftmassenstrom aus der Umgebung angesaugt und durch zwei 60 kW Elektroheizer erwärmt, wobei der untere über drei Leistungsstufen verfügt, während der andere frei regelbar ist und der genauen Temperatureinstellung dient. Die Nullfüllung wird aus einem Vorlagebehälter über eine Klappe der Wirbelkammer zugeführt.

Über zwei Klappen gelangt die Hauptluft in die Luftkammer, wird dort umgelenkt und passiert den Anströmboden. Der Boden von Wirbelschichtanlagen hat einen wesentlichen Einfluss auf die Stabilität und die Durchmischung der Schicht. Dem Anströmboden obliegt es ferner, das Fluidisationsmedium der Wirbelschicht im gewünschten Strömungsprofil zuzuführen. In den meisten Fällen ist über den gesamten Querschnitt eine Gleichverteilung des fluiden Mediums erwünscht. Es gibt aber auch Fälle, in denen durch gezielte Variierung des Öffnungsverhältnisses des Anströmbodens eine entsprechende Änderung des Profils erreicht wird. Anlagenbetreiber müssen einen Kompromiss zwischen höheren laufenden Kosten infolge eines hohen Bodendruckverlustes und eines somit guten, gleichmäßigen Profils der Gasströmung und einer schlechteren Verteilung und Fluidisation infolge des Bodens aber geringeren laufenden Kosten finden. Durch die Erweiterung nach der Wirbelkammer mit einem Konus auf die Querschnittsfläche der Beruhigungskammer DN 800 wird die Strömungsgeschwindigkeit des Luftstroms verringert, wodurch der Großteil der mitgeführten Feststoffpartikel in die Wirbelschicht zurückfällt. Leichte Partikel werden über einen Querzug tangential in den Zyklon transportiert. Die im Zyklon abgeschiedenen Feststoffpartikel könnten mittels eines Gebläses wieder in die Wirbelschicht zurückgeführt werden. Nach dem Zyklon erfolgt eine weitere Reinigung der Abluft von den Feinstpartikeln in einem Gewebefilter.



Abbildung 4.2: Versuchsanlage DN 400

Neben dem Druckgebläse besitzt die Versuchsanlage einen saugenden Radialventilator. So kann ein Drucknullpunkt innerhalb der Anlage eingestellt werden, wobei ein geringer Unterdruck vorteilhaft ist, da dies weniger Staubaustrag bedeutet. Der drückende Ventilator ist ein Radialgebläse des Typs GRF 200/615 des VEB Pumpen- und Gebläsewerks Leipzig. Sein Nennvolumenstrom beträgt $4000 \text{ m}^3/\text{h}$. Bei dem Sauggebläse handelt es sich um den Typ LRHM 200/2 des VEB Lufttechnik Gotha. Der Nennvolumenstrom dieses Gebläses beträgt $4400 \text{ m}^3/\text{h}$.

Die Bedüsung der Wirbelschicht erfolgt seitlich mit einer Zweistoffdüse. Je nach Bauart der Düse können unterschiedliche Verdüsungsbilder erzeugt werden. In Wirbelschichtgranulatoren kommen häufig Vollkegeldüsen zum Einsatz. Bei der Verdüsung ist darauf zu achten, dass die eingebrachte Flüssigkeit die Wandung der Wirbelkammer nicht berührt. Bei Zweistoffdüsen ist es notwendig, zur Verdüsung der Suspension oder Lösung ein Zerstäubungsmedium zuzuführen. Die

Druckluft tritt aus der Düse über einen konzentrischen Ringspalt aus, welcher die Düsenöffnung umschließt. So wird die zugeführte Flüssigkeit mit der austretenden Zerstäubungsdruckluft mitgerissen. Untersuchungen von *Henneberg et al.* [57] an einer großtechnischen Wirbelschichtanlage zeigen, dass der vom Hersteller für einen Durchsatz und das gewünschte Tropfenspektrum angegebene Düsenvordruck zum Freiblasen in der Schicht führen können. Die Lösung oder Suspension scheidet sich in diesem Fall nicht auf den Partikeln ab, sondern die Flüssigkeit wird direkt von der Fluidisierungsluft mitgerissen und getrocknet. Der dabei entstehende Feststoff wird ohne an der Granulation beteiligt zu sein aus der Schicht ausgetragen und häufig als Staubfehlaustrag oder Overspray bezeichnet.

Die an der Wirbelschichtanlage DN 400 verwendete Zweistoffdüse entspricht der Schlick-Düse 943 Form 3. Sie ist auf einen kreisförmigen Vollstrahl von $20^\circ - 40^\circ$ bei einer Bohrung im Flüssigkeitseinsatz von 2,3 mm Durchmesser ausgelegt. Eine regelbare Schlauchpumpe dient zur Förderung der Flüssigkeit aus einem wägbaren Vorratsbehälter.

Die Anlage kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Die technischen Daten der Wirbelschichtanlage DN 400 sind in der folgenden Tabelle (4.1) zusammengefasst. Zur Charakterisierung des Prozesses werden die Tem-

Tabelle 4.1: Technische Daten der Wirbelschichtanlage DN 400

Parameter	Größe
Durchmesser der Wirbelkammer	400 mm
Max. Luftmassenstrom	3000 $\frac{kg}{h}$
Max. Temperatur	400 $^\circ C$

peratur des Gases, Drücke und Druckdifferenzen in der Anlage, die Gas- und die Flüssigkeitsmassenströme sowie die Konzentration der zu absorbierenden Komponente SO_2 über der Schicht gemessen.

4.2 Die Messung

4.2.1 Die Temperatur- und Druckmessung

Die Temperatur des Gases wird an unterschiedlichen Stellen vor, in und nach der Wirbelkammer mit NiCr/Ni-Thermoelementen des Typs „MH70“ der Firma „Temperaturmeßtechnik Garaberg GmbH“ gemessen. Die Messung mit Hilfe von Thermoelementen basiert auf dem sogenannten „thermoelektrischen Effekt“. Die Druck- bzw. Differenzdruckmessungen werden über Messschläuche an piezoelektrische Druckaufnehmer weitergeleitet. Die Messung basiert auf der Erzeugung elektrischer Ladungen auf der Oberfläche eines Kristalls, wenn dieses durch eine infolge des Druckes auftretende Kraft belastet wird. Druckmesswerte können zudem mit wassergefüllten U-Rohren überprüft werden.

Aus der Druckverlustmessung über das Schichtmaterial ist es möglich, auf die Masse der Schicht zu schließen

$$m_{WS} = \frac{\Delta p_{WS} A_{App}}{g}. \quad (4.1)$$

Wie schon im Abschnitt 4.1 erwähnt, ist die Wahl eines geeigneten Bodens und Bodendruckverlustes entscheidend für eine ordnungsgemäße Betriebsweise von Wirbelschichtanlagen. Die Druckverlustzahl ζ_{Bo} des gewählten und eingebauten Anströmbodens beträgt 110,7. Ausgangspunkt für die Berechnung eines Lochbodens ist die Ermittlung des Druckverlustes. Untersuchungen über den Druckverlust durchströmter Siebbleche sind aus der Literatur bekannt. Als Beispiel soll hier die häufig verwendete Beziehung nach *Hunt* [62]

$$\Delta p_{Bo} = K_A \frac{\rho_G}{2} \left(\frac{w}{\bar{\varphi}_{Bo}} \right)^2 [0,4(1,25 - \bar{\varphi}_{Bo}) + (1 - \bar{\varphi}_{Bo})^2] \quad (4.2)$$

vorgelegt werden [60]. Dabei ist K_A ein Anströmkoefizient, dessen funktionale Abhängigkeit $K_A = f\left(\frac{s_{Bo}}{d_{Bo}}\right)$ von *Mc Allister* [100] bestimmt wurde. Dieser funktionale Verlauf kann mit Hilfe der folgenden Beziehung (4.3) beschrieben werden

$$K_A = 1,6959 - 0,763579 \left(\frac{s_{Bo}}{d_{Bo}} \right) + 0,213827 \left(\frac{s_{Bo}}{d_{Bo}} \right)^2 - 0,0165174 \left(\frac{s_{Bo}}{d_{Bo}} \right)^3. \quad (4.3)$$

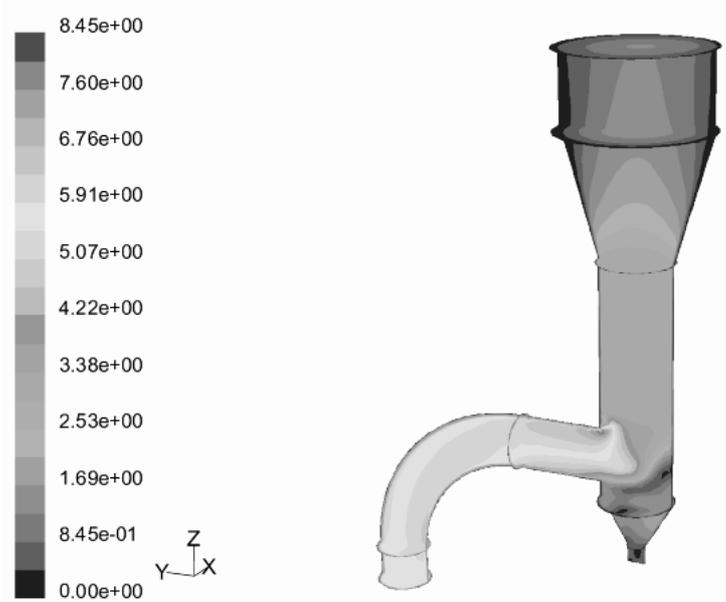


Abbildung 4.3: Geschwindigkeitsfeld der Wirbelschichtanlage DN 400 bei hohem Bodendruckverlust $\zeta = 110,7$ ($\Delta p = 715,4 Pa$), Simulationsparameter: $\dot{m}_{Luft} = 0,5 \frac{kg}{s}$, $\rho = 1,225 \frac{kg}{m^3}$, $\eta = 1,7894 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$, $P = 101325 Pa$

Der Gültigkeitsbereich der Beziehung beträgt $\frac{s_{Bo}}{d_{Bo}} \leq 6$, mit der Blechdicke s_{Bo} und dem Lochdurchmesser d_{Bo} . Die Gasgeschwindigkeit w ist auf den gesamten Querschnitt bezogen und entspricht somit der Leerrohrgeschwindigkeit. Der Wert $\bar{\varphi}_{Bo}$ beschreibt das Öffnungsverhältnis. Da der verwendete Boden eine Dreiecksteilung besitzt, ergibt sich für das Öffnungsverhältnis mit der folgenden Beziehung (4.4)

$$\bar{\varphi}_{Bo} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d_{Bo}}{l_{Bo}} \right)^2 \quad (4.4)$$

ein Wert von 12%. Die Blechdicke s_{Bo} des Kupferbodens und die Lochdurchmesser d_{Bo} betragen jeweils 2 mm. Für turbulente Strömungen ist die Druckverlustzahl

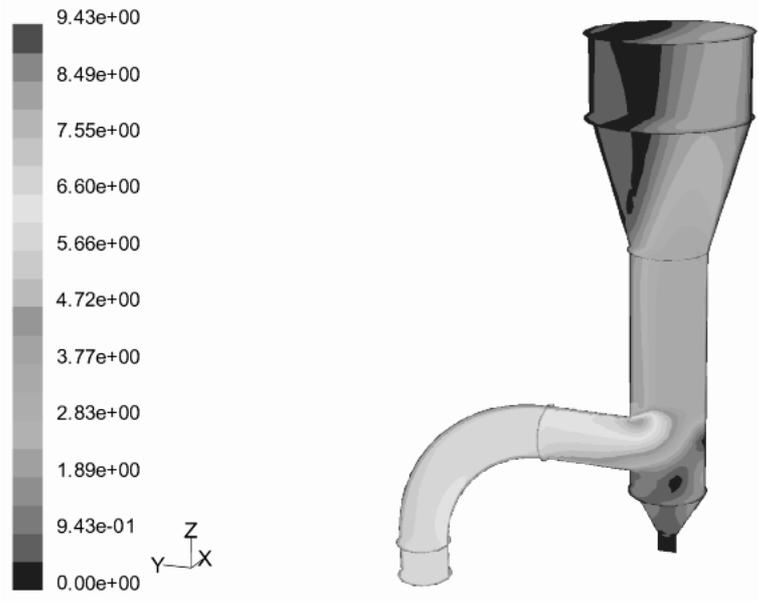


Abbildung 4.4: Geschwindigkeitsfeld der Wirbelschichtanlage DN 400 bei niedrigem Bodendruckverlust $\zeta = 11,07$ ($\Delta p = 71,54 \text{ Pa}$), Simulationsparameter: $\dot{m}_{Luft} = 0,5 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$, $\rho = 1,225 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, $\eta = 1,7894 \cdot 10^{-5} \text{ Pas}$, $P = 101325 \text{ Pa}$

konstant und resultiert aus dem berechneten Druckverlust und der Gasgeschwindigkeit

$$\zeta_{Bo} = \frac{2\Delta p_{Bo}}{\rho_G w^2}. \quad (4.5)$$

Den Einfluss unterschiedlicher Bodendruckverluste auf das sich einstellende Strömungsprofil zeigen die strömungstechnischen Simulationen mit der Software *FLUENT* in den Abbildungen (4.3) und (4.4). Für die Simulationen wurde als Turbulenzmodell das „k- ϵ -Modell“ verwendet.

Anhand dieser Graphiken wird deutlich, wie entscheidend der Bodendruckverlust auf das sich einstellende Geschwindigkeitsfeld der Luft ist und wie dadurch das Bewegungsverhalten der Partikel mit beeinflusst werden wird. Mit ausreichendem Schichtdruckverlust kann ein zu kleiner Bodendruckverlust für eine gewünschte gleichmäßige Fluidisation kompensiert werden.

4.2.2 Die Messung der Gas- und Flüssigkeitsmassenströme

Der Gasdurchsatz wird mit einer Messblende bestimmt. Die Blende wurde nach DIN 1952 ausgelegt und hat die charakteristischen Abmaße $D_{Rohr}^{innen} = 300\text{mm}$ und $d_{Blende} = 150\text{mm}$. Vor jeder Blende werden die Temperatur und der Druck und über die Blende der Differenzdruck aufgenommen. Die ermittelten Signale werden von der Messwerterfassungssoftware mit Hilfe einer Korrelation in einen Luftmassenstrom umgerechnet. Zur Überprüfung der intern hinterlegten Korrelationsgleichung wurde die Blendenkennlinie erneut bestimmt. Dazu sind in der Rohrleitung vor der Blende in einer beruhigten Strömung die Geschwindigkeitsprofile bis zum halben Rohrlängendurchmesser mehrfach für unterschiedliche Durchsätze mit Hilfe eines Anemometers bestimmt worden.

Die Abbildung (4.5) zeigt diese Profile. Die Integration dieser Profile liefert die jeweilige mittlere Geschwindigkeit, die mit Hilfe der gemessenen Temperatur und

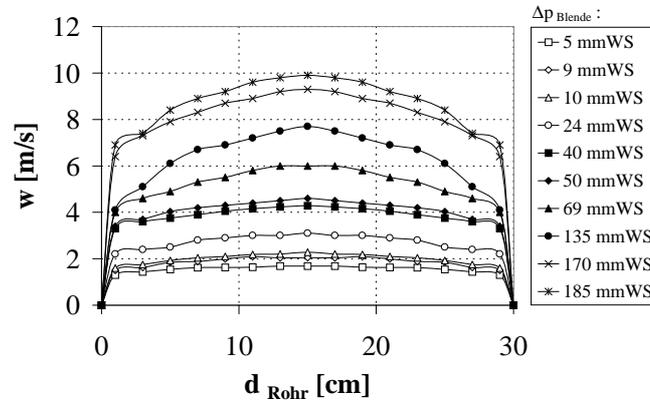


Abbildung 4.5: Gemessene Geschwindigkeitsprofile bei $P = 103500 Pa$ und $\vartheta = 21^\circ C$

dem Absolutdruck in der Leitung in einen Massenstrom umgerechnet werden kann. Da es sich um eine Normblende handelt, sollte die der Messwerterfassung intern hinterlegte Regression, die eigenen Geschwindigkeitsmessungen und die DIN 1952 nahezu den gleichen Luftmassenstrom liefern (siehe dazu Abbildung (4.6)).

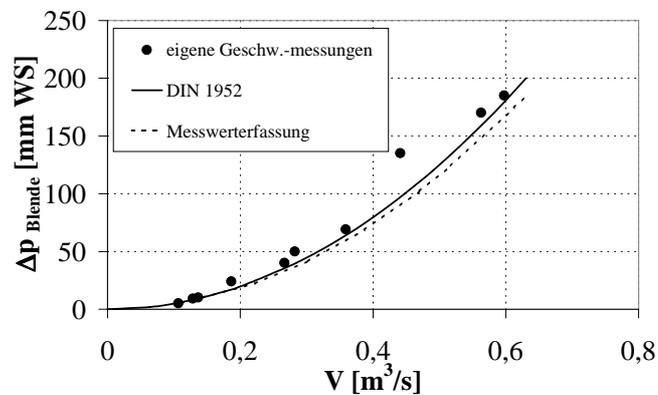


Abbildung 4.6: Vergleich der Massenströme, Messung, DIN 1952 und der internen Regressionsgleichung der Messwerterfassung bei $P = 103500 Pa$ und $\vartheta = 21^\circ C$

Der Massenstrom der Flüssigkeit wird während eines Versuchs durch den zeitlichen Gewichtsverlust des Vorratsbehälters kontinuierlich festgehalten.

4.2.3 Die Messung der Partikeldichte und des Durchmessers der Partikel

Die Messung der Partikeldichte erfolgt mit Hilfe eines Pyknometer. Entscheidend bei der Durchführung dieser Methode ist, dass die Feststoffpartikel in der Flüssigkeit

unlöslich sind. Weiterhin sind Lufteinschlüsse zwischen den Partikeln zu vermeiden.

Die Bestimmung der Durchmesser der Partikel wird mit einem EKGM-Korngrößenanalysator durchgeführt. Die Messung basiert auf einer kontaktlosen Methode unter Anwendung eines fotoelektronischen Sensors. Die Auswerteelektronik analysiert die Form und Größe des empfangenen Messsignals. Aus der Amplitude des Signals wird der Partikeldurchmesser berechnet. Als Ergebnis erhält man Verteilungsdichten und charakteristische Durchmesser.

4.2.4 Die Messung der SO_2 -Konzentration [133]

Die Messung der Schwefeldioxidkonzentration erfolgt mit einem Rauchgasanalysator ULTRAMAT P 22 der Firma Siemens. Der Messbereich des Gerätes liegt zwischen 0 und $6000 \text{ mg}/\text{Nm}^3$. Die SO_2 -Messstellen befinden sich unterhalb des Wirbelschichtbodens und am Zyklonausgang. Als Messgassonde wird ein Prandltrohr verwendet, um die Staubbelastung für die Rauchgasaufbereitung so gering wie möglich zu halten. Zwischen der Sonde am Zyklonausgang und der Aufbereitung muss eine Strecke von ca. 30 cm mit einem geeigneten Schlauch überbrückt werden. Für die Messung unterhalb des Wirbelschichtbodens wird ein Metallrohr verwendet. Zwischen dieser Messstelle und der Abgasaufbereitung liegen ca. 4 m, die ebenfalls mit einem geeigneten Schlauch überbrückt werden. Das zu messende Gas wird mit einer Saugpumpe durch die Abgasaufbereitung und den Rauchgasanalysator gefördert. Um die Bildung von schwefeliger Säure zu verhindern, wird das Abgas mittels eines Peletierkühlers auf 5°C abgekühlt und das kondensierte Wasser mit der Kondensatpumpe abgeführt. Zwischen dem Rauchgasanalysator und der Abgasaufbereitung muß eine Strecke von 30 m durch einen Schlauch überbrückt werden.

Der Rauchgasanalysator arbeitet nach dem Prinzip der nichtdispersiven Infrarotabsorption. Dabei wird ausgenutzt, dass bestimmte Gase wie auch Schwefeldioxid im Infrarotbereich bestimmte Wellenlängen absorbieren und dabei typische Absorptionsbande entstehen. Querempfindlichkeiten des Messgerätes können aus Überlappung der Absorptionsbande verschiedener Gase resultieren.

Die Abbildung (4.7) verdeutlicht den Aufbau des Messkanals.

Die von einer Strahlerwendel ausgehende Infrarotstrahlung wird durch ein rotierendes Blendenrad moduliert. Nach Durchgang der Strahlung durch die Messküvette wird in der Empfängerammer ihre Intensität gemessen. Das Füllgas in der Kammer entspricht dem zu messenden Gas und absorbiert somit nur die Strahlung, die typisch für dieses Gas ist. Es setzt dann die Strahlungsleistung in Temperaturimpulse um. Dadurch wird im Mikroströmungsfühler eine modulierte Volumenströmung erzeugt, die dieser in ein elektrisches Ausgangssignal umwandelt. Beim Nullpunktgleich ergibt sich „ein relativ hohes Meßsignal am Detektor“, wenn sich Nullgas (Luft) in der Meßküvette befindet, also keine Absorption vorliegt. Die dieser Strahlungsleistung entsprechende Signalspannung U_o wird gemessen, digital abgespeichert und dient für die folgenden Messungen als Referenzspannung. Wird dann Messgas in die Messküvette eingebracht, verringert die Absorption in der Messküvette die in der Empfängerammer eintreffende Strah-

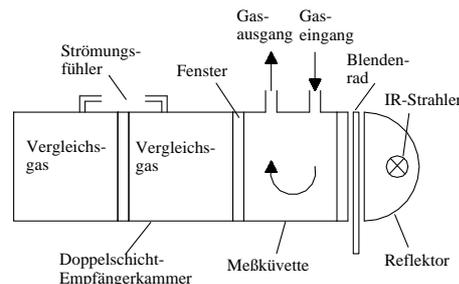


Abbildung 4.7: Schema des Analysenteils des SO_2 -Messgerätes ULTRAMAT [133]

lungenergie. Eine entsprechend geringere Spannung wird dann als Ausgangssignal gemessen. Die Messwerte werden mittels eines Rechners erfasst und zur weiteren Verwendung gespeichert.

4.2.5 Die Zusammenstellung der Messtechnik

Die folgende Tabelle (4.2) fasst die verwendete Messtechnik zusammen.

Tabelle 4.2: Verwendete Messtechnik

lfd.-Nr.	Messgröße	Messgerät	Messbereich
1	Temperatur	NiCr/Ni-Thermoelemente	0-600 °C
2	Druck	Piezoresistive Drucksensoren	Diff.-Druck: 0-70 mbar Abs.-Druck: 0-1,2 bar
3	Gas-massenstrom	Messblende DIN 1952	
4	Masse	Waage Rhewa 942	0-30 kg
5	Zeit	Stopuhr	
6	Partikel-durchmesser	EKGM Elektron. Korngrößenmessung Meßtechnik Schwartz GmbH	40-10000 μm
7	Partikel-dichte	Pyknometer	0,5-5 mm
8	SO ₂ -Konzentration	Rauchgas-analysator Ultramat P22	0 – 6000 $\frac{mg}{Nm^3}$

4.2.6 Die Auswertung von Messungen / Messunsicherheiten

Bei der Messung einer physikalischen Größe treten immer um den zu ermittelnden wahren Wert der Messgröße voneinander differierende Messwerte auf. Das Ziel der Auswertung von Messungen ist laut *Walcher* [150], die Suche des „bestmöglichen Schätzwertes für den wahren Wert der Meßgröße, sowie ein Maß für die Unsicherheit des Schätzwertes zu ermitteln.“ Deshalb sollten Messergebnisse aus der Angabe des Schätzwertes und seiner Unsicherheit bestehen.

Eine Messunsicherheit bzw. Abweichung ergibt sich aus der Summe der systematischen und der zufälligen Messabweichung. Systematische Abweichungen können z.B. durch die Unvollkommenheiten der Messgeräte bzw. der Mess- und Auswertungsverfahren und Umwelteinflüsse hervorgerufen werden. Die Streuung der Werte bei wiederholter Messung und bei völliger Ausschaltung der systematischen Abweichungen wird die statistische Messabweichung genannt.

Die direkte Messung

Bei der direkten Messung einer physikalischen Größe können praktisch nur eine endliche Anzahl k Messwerte aufgenommen werden. Es gilt aus den k -Stichprobenwerten den besten Schätzwert der Messgröße x und das Maß für die

Unsicherheit anzugeben. Der beste Schätzwert ist das arithmetische Mittel aus den Stichprobenwerten x_i

$$\bar{x} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k x_i. \quad (4.6)$$

Die Streuung der Messwerte um den Mittelwert \bar{x} beschreibt die Standardabweichung $s_{\bar{x}}$. Sie berechnet sich mit Hilfe der Gleichung (4.7)

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2}. \quad (4.7)$$

Die Standardabweichung des Mittelwertes $s_{\bar{x}}$ wiederum gibt an, wie „sicher“ der Mittelwert \bar{x} ist. Sie bietet die Möglichkeit der Berechnung des Vertrauensbereichs \bar{x}_{zuf} , was der zufälligen, statistischen Messunsicherheit gleich kommt

$$\bar{x}_{zuf} = \frac{s_{\bar{x}}}{\sqrt{k}}. \quad (4.8)$$

Zur Ermittlung des Vertrauensbereichs $\Delta\bar{x}_{zuf}$ wird ein Faktor τ , der durch das Vertrauensniveau und die Anzahl der Stichproben bestimmt wird, benötigt. Dieser Faktor kann laut [150] mit Hilfe der folgenden Tabelle (4.3) quantifiziert werden.

$$\Delta\bar{x}_{zuf} = \tau s_{\bar{x}} \quad (4.9)$$

Die Messunsicherheit kann nun durch die zufällige Komponente (Vertrauensbereich)

Tabelle 4.3: Faktor τ in Abhängigkeit vom Vertrauensniveau $(1 - \alpha)$ und der Stichprobenanzahl k

$(1 - \alpha)$	68,27%	95%	99,73%
k	τ	τ	τ
3	1,32	4,3	19,2
5	1,15	2,8	6,6
10	1,06	2,3	4,1
20	1,03	2,1	3,4
30	1,02	2,05	3,3
100	1,00	2,0	3,1
∞	1,00	1,96	3

und systematische Komponente zusammengesetzt werden

$$\Delta\bar{x} = \Delta\bar{x}_{zuf} + \Delta\bar{x}_{sys}. \quad (4.10)$$

Zur Angabe eines vollständigen Messergebnisses x wird der Mittelwert und die Messunsicherheit benötigt

$$x = \bar{x} \pm \Delta\bar{x}. \quad (4.11)$$

Die im folgenden aufgelisteten Größen sollen als direkt gemessene Größen verstanden werden:

- Gasttemperatur,
- Partikeldurchmesser,

- Druck und
- SO_2 -Konzentration.

Für die Gastemperatur, die SO_2 -Konzentration und die Durchsätze werden Messunsicherheiten in den Tabellen (5.1)-(5.17) als Zahlenwerte und in den Diagrammen als Balken dargestellt. Die angegebenen Messunsicherheiten sind in jedem Fall nur die zufällige Unsicherheiten.

Die indirekte Messung

Neben den direkt gemessenen lassen sich viele physikalische Größen nur indirekt messen. Die zu berechnende Messgröße x ist dann eine Funktion der Messgrößen x_1, x_2, \dots, x_N . Jede dieser Größen wird k -mal gemessen und es wird für jede dieser Größen die Messunsicherheit nach Abschnitt 4.2.6 bestimmt. Der Mittelwert berechnet sich aus den Mittelwerten der N -Messgrößen. Die Unsicherheit der zu berechnenden Größe folgt aus dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$x = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (4.12)$$

$$\Delta \bar{x} = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right| \Delta \bar{x}_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right| \Delta \bar{x}_2 + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_N} \right| \Delta \bar{x}_N. \quad (4.13)$$

4.3 Die Versuchsbeschreibung

4.3.1 Die Versuchsvorbereitung

Vor einem Versuch muss die Gasmestechnik zunächst in Betrieb genommen und kalibriert werden. Nur so ist eine korrekte Schwefeldioxidmessung garantiert. Ein wesentlicher Punkt für die korrekte Konzentrationsmessung ist die Dichtheit der gesamten Anlage. Hierzu ist es notwendig vor jedem Versuch alle Stutzen und Einlässe auf ihren Zustand zu überprüfen. Im Anschluss daran wird das Messwerterfassungssystem gestartet und die Gebläse sowie das Abluftfiltersystem eingeschaltet. Bei der Inbetriebnahme der Gebläse ist darauf zu achten, dass die Klappen geschlossen sind. Der Gasmassenstrom kann mittels zwei Klappen vor und nach der Blendensmessstrecke grob reguliert werden. Eine genaue Einstellung des Gasmassenstroms ist mit Hilfe von Klappen nicht möglich. Diese Art von Armaturen sind für Drosselvorgänge ungeeignet, da ihre Durchflusscharakteristik (stark abnehmende Empfindlichkeit) dies nicht zulässt [72]. Über ein Schleusensystem oberhalb der Beruhigungszone kann nun die Befüllung der Anlage mit dem Schichtmaterial erfolgen. Nachdem der Gasdurchsatz gewährleistet ist, werden die Elektroheizer in Betrieb gesetzt. Über eine Regelung am Heizer wird die gewünschte Gastemperatur eingestellt. Aufgrund des eingebrachten Schichtmaterials ändert sich der Druckverlust der Gesamtanlage und der gewünschte Gasdurchsatz muss nachgeregelt werden. In einem nächsten Schritt erfolgt die Schwefeldioxideinspeisung mit Hilfe zweier Nadelventile. Ist eine konstante Schwefeldioxidkonzentration zu verzeichnen kann mit der Aufzeichnung der Messwerte und der Versuchsdurchführung begonnen werden.

Suspensionsvorbereitung

Die Versuche werden mit einer selbsthergestellten Suspension aus Weiskalkhydrat ($DIN1060-CL90, DINEN12518$) und Wasser durchgeführt. Es wird zunächst die benötigte Menge Calciumhydroxid aus der SO_2 -Eingangskonzentration und dem

eingestellten Volumenstrom unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Verhältnisses Ca/S berechnet. Die berechnete Menge Kalk wird mit der gewünschten Wassermenge vermischt und durch ein Sieb gestrichen, um die Suspension zu homogenisieren, da es sonst zu einem Verstopfen der Düse kommen kann. Die Suspension sollte durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten werden, um ein Absetzen des Feststoffs zu verhindern. Bei den Versuchen, die nicht nur die Abscheidung des Schwefeldioxides sondern auch ein gleichzeitiges Wachstum der Partikel in der Schicht zum Ziel hatten, wurde der Suspension ein Bindemittel zugemischt. Der Binder trägt zu einer verbesserten Granulation bei. Als Bindemittel wurde handelsübliche Carboxymethylcellulose (CMC) verwendet.

4.3.2 Die Versuchsdurchführung

Die Versuche zur Absorption ohne Granulation von Feststoff

Nach den notwendigen Versuchsvorbereitungen kann die eigentliche Messung starten. Ein Versuch besteht immer aus einer Reihe von Versuchseinstellungen. Dabei werden alle Parameter bis auf den Suspensionsmassenstrom konstant gehalten. Die Änderung des Suspensionsmassenstroms während eines Versuchs hat die Messung mehrerer Punkte für die Schwefeldioxidkonzentration zum Ziel.

Bei den Versuchen zur Ermittlung ausschließlich stationärer Werte für die SO_2 -Abscheidung wird die Nullfüllung zunächst mit Wasser bedüst. Das dient zum einen dazu, an der Schlauchpumpe den gewünschten Massenstrom einzustellen und zum anderen die heißen Partikel auf die dem Wassermassenstrom entsprechende stationäre Temperatur abzukühlen. Weiterhin kann das bei den Anfahrvorgängen verbrauchte Calciumhydroxid gespart werden. Die Einstellung der Schlauchpumpe erfolgt mit Hilfe einer Waage und einer Stoppuhr. Hat sich der stationäre Wert der Temperatur über der Wirbelschicht eingestellt, so wird mit dem Eindüsen der vorbereiteten Suspension durch schnelles Wechseln des Vorlagebehälters begonnen.

Eine solche Suspensionseindüsung muss so lange störfrei gewährleistet werden, bis sich die SO_2 -Konzentration auf einen konstanten Wert eingestellt hat. Ist dieser Zustand erreicht, kann die Messung für diesen Suspensionsmassenstrom und den sonst konstanten Parametern beendet werden. Die Eindüsung wird gestopt und die Schicht trocken gefahren. Das fortführende Fluidisieren bei unterbrochener Suspensionzufuhr lässt die Temperatur oberhalb der Wirbelschicht auf Eintrittstemperatur und die Schwefeldioxidkonzentration auf ihren Eintrittswert ansteigen. Ein bei den Modellversuchen für die Absorption gewünschter Nebeneffekt ist, dass gegebenenfalls aufgranuliertes Reaktionsprodukt bzw. nicht umgesetztes Calciumhydroxid abgerieben und ausgetragen wird.

Nach einer gewissen Zeit kann dann ein neuer Messpunkt für eine veränderte Suspensionseindüsung aufgenommen werden.

Die Versuche zur Reaktivabsorption mit überlagerter Granulation von Feststoff

Während dieser Versuche wird im Gegensatz zu den reinen Reaktivabsorptionsversuchen hinsichtlich der Eindüsung ein möglichst stationäres Regime verfolgt. Aus diesem Grund werden mehrere Vorratsbehälter mit gleicher Suspensionszusammensetzung im Voraus angesetzt, um während des Versuchs nur die Behälter schnell wechseln zu müssen. Die Suspension hat bei diesen Versuchen einen erheblich höheren Feststoffgehalt, als laut Rechnung für die Schwefeldioxidentfernung erforderlich wäre. So kann in vertretbaren Versuchszeiten von mehreren Stunden der Granulationseffekt (Partikelwachstum) bei gleichzeitiger Reaktivabsorption der zu entfernenden Komponente nachgewiesen werden.

Nach dem Befüllen der Anlage mit der Schichtvorlage, wird mit der Eindüsung solange gewartet, bis sich konstante Temperaturen nach Erwärmen der Schicht eingestellt haben. Die Schwefeldioxidkonzentration muss vor Beginn der Eindüsung ebenfalls den gewünschten konstanten Wert erreichen. Der Start der Bedüsung der Schicht erfolgt von Beginn an mit Suspension. So lässt sich die Dauer des instationären Anfahrprozesses quantifizieren.

Wird der Schicht während des gesamten Versuchs kein Material entnommen (diskontinuierliche Fahrweise), so muss ausschließlich durch regelmäßige Reinigung der Düse für eine konstante Eindüsung gesorgt werden. Bei hohen Feststoffgehalten kommt es sonst bei der verwendeten Düse zu Verstopfungen, die ein konstantes Arbeiten nicht zulassen.

Bei den sogenannten kontinuierlichen unklassierenden Granulationsversuchen muss der Schicht „kontinuierlich“ soviel Material (Granulate) entnommen werden, dass die Schichtmasse konstant bleibt. Eine kontinuierliche unklassierende Entnahme ist an der halbtechnischen Wirbelschichtversuchsanlage DN 400 aufgrund der fehlenden Austrageeinrichtungen nicht möglich. So wird zyklisch alle 15 *min* mit einem Industriestaubsauger Granulat entfernt. Die Menge des zu entnehmenden Materials richtet sich bei Vernachlässigung des über den Zyklon ausgetragenen Feinstaubes nur nach dem eingedüsten Feststoff und der Menge an kontinuierlich zugegebenen Keimen. Eine weitere Möglichkeit der Überprüfung der Schichtmassenkonstanz stellt die Verfolgung des Schichtdruckverlustes dar. Ändert dieser sich mit der Zeit nicht, so muss die fluidisierte Masse konstant sein.

Bei den experimentellen Untersuchungen kommt es trotz des Versuchs der Schichtmassenkonstanz zu Schwankungen. Sie sind auf die Schwankungen der Eindüsung und somit auf die nicht korrekt berechenbare abzuziehende Masse zurückzuführen.

Während der gesamten Versuchsdauer werden Proben des Schichtmaterials entnommen, um sie im Anschluss hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung analysieren zu können.

Kapitel 5

Die Ergebnisse

5.1 Die Einleitung

Die Kinetik des Stoffübergangs bei der Absorption wird in vielen Veröffentlichungen und auch Grundlagenbüchern behandelt. Als Grundlage der Beschreibung dient häufig die Filmtheorie. Die Absorption kann nach dieser Vorstellung durch eine Reihe unterschiedlichster Faktoren limitiert werden. Das sind

- die Stoffaustauschfläche,
- der Stofftransport der zu absorbierenden Komponente in der Gasphase,
- der Stofftransport dieser Komponente in der flüssigen Phase,
- die Reaktion zwischen dieser Komponente mit einem in der Flüssigkeit befindlichen Reaktanden,
- der Stofftransport und
- die Konzentration dieses Reaktanden in der Flüssigkeit.

Das Stoffsystem und die Funktionsweise des Absorbers sind ausschlaggebend dafür, welche der geschwindigkeitshemmenden Widerstände für die Beschreibung der Absorption berücksichtigt werden müssen. Da bisher die flüssigkeitsbedünte Wirbelschicht als Absorber noch nicht zum Einsatz kam, existiert auch noch kein validiertes Modell. Es ist bisher unklar, welche Widerstände die Absorption in diesem Apparat limitieren werden. Der Vorstellung des Benetzungsgrades nach, existiert eine auf den wirbelnden Partikeln befindliche Fläche in Form eines Films, die als Stoffaustauschfläche dienen kann. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen (z.B. [64], [30], [31]) über die Agglomeration in Wirbelschichten berichten über eine verstärkte Agglomerationsneigung der Partikel bei erhöhter Eindüsung und bestätigen damit indirekt diese Theorie. Da neben der Viskosität der verdüsten Flüssigkeit, der Größe, der Dichte und der Kollisionsgeschwindigkeit der Partikel die in dem Granulator befindliche Flüssigkeit der entscheidene Faktor für die Agglomeratbildung ist, muss die Wirbelschicht ein Flüssigkeitsspeichervermögen besitzen, dass unter anderem mit der Eindüsungsmenge variiert. Dieses Speichervermögen bildet die Grundlage für die Realisierung der Absorption in der Wirbelschichtapparatur. Das Modell muss somit in jedem Fall die Limitierung infolge der Stoffaustauschfläche erfassen.

Um die Einflüsse des Gasdurchsatzes bzw. der Geschwindigkeit und des mittleren Schichtdurchmessers beschreiben zu können, wird der gasseitige Transportwiderstand der zu absorbierende Komponente aus dem Kern der Gasströmung an die Stoffaustauschfläche berücksichtigt.

Für die Absorption könnte das Verhältnis der Molmengen aus zugeführtem Feststoff (Edukt in der flüssigen Phase) und der zu absorbierenden Gaskomponente noch entscheidend sein, so das auch dies eine mit dem Modell zu erfassene Größe ist.

Die Wahl zwischen den unterschiedlich komplexen in der Literatur diskutierten Modellvorstellungen zur Beschreibung des Stoffübergangs und der Umsetzung einer zu absorbierenden Komponente fiel auf die einfachste Kinetik einer auf der Oberfläche stattfindenden Momentanreaktion. Dies entspricht ausschließlich einer Limitierung infolge der Oberfläche, des gaseitigen Stoffübergangs und des Einsatzverhältniss der Edukte.

Die Qualität dieses Modells und der darin enthaltenen Kinetik wird durch die Reproduzierbarkeit der durchgeführten experimentellen Ergebnisse festgelegt. Die experimentellen Untersuchungen sollten dabei, wenn möglich so umfassend sein, dass die wesentlichen technischen Parameter des zu modellierenden Prozesses variiert wurden. Als wesentliche Einflussfaktoren und Stellgrößen werden bei der Wirbelschichtsprühgranulation die Eindüsungsmenge, die Eintrittstemperatur, der Fluidisierungsmassenstrom, der mittlere Durchmesser des Schichtmaterials sowie die Betriebsweise angesehen. Der experimentelle Nachweis gleichzeitiger Reaktivabsorption und Granulation in Wirbelschichten stellt ein wesentliches Ergebnis der Arbeit dar.

Bei den reinen Reaktivabsorptionsuntersuchungen in Wirbelschichten war eine Granulation von Feststoff auf der Nullfüllung nicht erwünscht. Um im Gegensatz zu den Granulationsversuchen ein Durchmesserwachstum zu verhindern, wurde, wie schon erwähnt, während dieser Versuche auf den Einsatz von Bindemitteln verzichtet. Da als Nullfüllung abriebsfeste Materialien (Glaskugeln) zum Einsatz kamen, gelang es so, den Partikeldurchmesser konstant zu halten.

5.2 Die Reaktivabsorptionsuntersuchungen

5.2.1 Die Zusammenstellung der Versuchsparameter

Im Folgenden sind sämtliche Versuche in tabellarischer Form (Tabellen (5.1)-(5.13)) zusammengefasst, die sich mit den Einflüssen klassischer Wirbelschichtparameter auf den Umsatz der zu absorbierenden Komponente Schwefeldioxid beschäftigen.

Tabelle 5.1: Versuchsparameter des Versuchs V-1

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,00257 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	30 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	100,116 \pm 0,018 $^{\circ}C$		
ϑ_U	19 $^{\circ}C$		
φ_U	75%		
\dot{m}_G	0,296 \pm 0,0008 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	966,89 \pm 4,22 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	15,7 \pm 0,63 $^{\circ}C$		
Variation			
lf. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate	1,57	0,00692 \pm 2,7 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{23,45kgH_2O}$
	1,57	0,00568 \pm 1,5 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{19,05kgH_2O}$
	1,57	0,00442 \pm 1,2 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{14,49kgH_2O}$
	1,57	0,00319 \pm 1,1 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{10,05kgH_2O}$

Tabelle 5.2: Versuchsparameter des Versuchs V-2

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,00257 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	30 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	130,963 \pm 0,0158 $^{\circ}C$		
ϑ_U	23 $^{\circ}C$		
φ_U	68%		
\dot{m}_G	0,297 \pm 0,000834 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	969,59 \pm 4,0 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	13,5 \pm 0,45 $^{\circ}C$		
Variation			
lf. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate	1,56	0,00414 \pm 2,45 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{13,45kgH_2O}$
	1,56	0,00701 \pm 1,11 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{23,75kgH_2O}$
	1,56	0,00824 \pm 1,86 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{28,25kgH_2O}$
	1,56	0,00563 \pm 1,12 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{18,85kgH_2O}$

Tabelle 5.3: Versuchsparameter des Versuchs V-3

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,00257 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	30 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	161,611 \pm 0,0195 $^{\circ}C$		
ϑ_U	22 $^{\circ}C$		
φ_U	65%		
\dot{m}_G	0,295 \pm 0,001065 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	972,217 \pm 10,9 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	10,3 \pm 0,2 $^{\circ}C$		
Variation			
lfd. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate	1,57	0,01243 \pm 1,75 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kg_{Ca(OH)_2}}{43,35kg_{H_2O}}$
	1,57	0,00976 \pm 1,11 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kg_{Ca(OH)_2}}{33,65kg_{H_2O}}$
	1,57	0,007023 \pm 6,67 $\cdot 10^{-5} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kg_{Ca(OH)_2}}{23,85kg_{H_2O}}$
	1,57	0,00282 \pm 9,43 $\cdot 10^{-5} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kg_{Ca(OH)_2}}{8,65kg_{H_2O}}$

Tabelle 5.4: Versuchsparameter des Versuchs V-4

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,00257 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	30 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	192,672 \pm 0,0179 $^{\circ}C$		
ϑ_U	18 $^{\circ}C$		
φ_U	75%		
\dot{m}_G	0,297 \pm 0,001 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	958,34 \pm 10,41 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	14,1 \pm 0,5 $^{\circ}C$		
Variation			
lfd. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate	1,58	0,00697 \pm 7,78 $\cdot 10^{-5} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kg_{Ca(OH)_2}}{23,65kg_{H_2O}}$
	1,58	0,00968 \pm 9,37 $\cdot 10^{-5} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kg_{Ca(OH)_2}}{33,35kg_{H_2O}}$
	1,58	0,01247 \pm 1,43 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kg_{Ca(OH)_2}}{43,45kg_{H_2O}}$

Tabelle 5.5: Versuchsparameter des Versuchs V-5

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,0015 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	30 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	130,78 \pm 0,045 °C		
ϑ_U	21 °C		
φ_U	71%		
\dot{m}_G	0,289 \pm 0,00113 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	920 \pm 6,47 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	11,4 \pm 0,5 °C		
Variation			
lf. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate	1,69	0,00293 \pm 1,26 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{9,1kgH_2O}$
	1,69	0,00469 \pm 7,78 $\cdot 10^{-5}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{15,45kgH_2O}$
	1,69	0,0059 \pm 1,26 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{19,79kgH_2O}$
	1,69	0,00739 \pm 7,78 $\cdot 10^{-5}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{25,15kgH_2O}$

Tabelle 5.6: Versuchsparameter des Versuchs V-6

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,00329 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	30 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	130,619 \pm 0,016 °C		
ϑ_U	17 °C		
φ_U	80%		
\dot{m}_G	0,3 \pm 0,0007 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	956,25 \pm 9,312 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	10,2 \pm 0,1 °C		
Variation			
lf. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate	1,57	0,00436 \pm 4,9 $\cdot 10^{-5}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{14,19kgH_2O}$
	1,57	0,00606 \pm 7,78 $\cdot 10^{-5}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{20,29kgH_2O}$
	1,57	0,00746 \pm 1,12 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{25,39kgH_2O}$
	1,57	0,00331 \pm 9,81 $\cdot 10^{-5}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{10,49kgH_2O}$

Tabelle 5.7: Versuchsparameter des Versuchs V-7

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,0015 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	30 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	161,579 \pm 0,05°C		
ϑ_U	25°C		
φ_U	61%		
\dot{m}_G	0,284 \pm 0,0012 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	940,05 \pm 8,01 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	11,7 \pm 0,2°C		
Variation			
lf. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate	1,69	0,00463 \pm 9,9 $\cdot 10^{-5}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{15,19kgH_2O}$
	1,69	0,00768 \pm 7,17 $\cdot 10^{-5}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{26,19kgH_2O}$
	1,69	0,01 \pm 1,55 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{34,79kgH_2O}$
	1,69	0,0115 \pm 9,84 $\cdot 10^{-5}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{40,15kgH_2O}$

Tabelle 5.8: Versuchsparameter des Versuchs V-8

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,00329 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	30 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	161,609 \pm 0,238°C		
ϑ_U	22°C		
φ_U	64%		
\dot{m}_G	0,305 \pm 0,00079 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	961,2 \pm 5,11 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	9.8 \pm 0,3°C		
Variation			
lf. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate	1,53	0,00439 \pm 7,78 $\cdot 10^{-5}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{14,35kgH_2O}$
	1,53	0,00718 \pm 7,17 $\cdot 10^{-5}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{24,45kgH_2O}$
	1,53	0,00968 \pm 7,17 $\cdot 10^{-5}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{33,45kgH_2O}$
	1,53	0,0111 \pm 2,58 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{38,55kgH_2O}$

Tabelle 5.9: Versuchsparameter des Versuchs V-9

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,0015 m		
ρ_{Glas}	$2470 \frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	30 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	$130,57 \pm 0,0626^\circ C$		
ϑ_U	$17^\circ C$		
φ_U	76%		
\dot{m}_G	$0,1528 \pm 0,000396 \frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	$1665,25 \pm 4,25 \frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	$10,2 \pm 0,3^\circ C$		
Variation			
lf. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate	1,46	$0,00176 \pm 1,4 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,2kgCa(OH)_2}{5,2kgH_2O}$
	1,46	$0,00308 \pm 1,04 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,2kgCa(OH)_2}{9,9kgH_2O}$
	1,46	$0,00424 \pm 1,75 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,2kgCa(OH)_2}{14,05kgH_2O}$
	1,46	$0,00517 \pm 8,52 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,2kgCa(OH)_2}{17,4kgH_2O}$

Tabelle 5.10: Versuchsparameter des Versuchs V-10

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,0015 m		
ρ_{Glas}	$2470 \frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	30 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	$129,35 \pm 0,0174^\circ C$		
ϑ_U	$19^\circ C$		
φ_U	68%		
\dot{m}_G	$0,3923 \pm 0,000532 \frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	$778,77 \pm 5,71 \frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	$10,7 \pm 0,3^\circ C$		
Variation			
lf. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate	1,44	$0,00576 \pm 2,36 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,42kgCa(OH)_2}{19,3kgH_2O}$
	1,44	$0,00161 \pm 7,78 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,42kgCa(OH)_2}{4,4kgH_2O}$
	1,44	$0,00436 \pm 1,3 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,42kgCa(OH)_2}{14,3kgH_2O}$
	1,44	$0,00298 \pm 1,11 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,42kgCa(OH)_2}{9,3kgH_2O}$

Tabelle 5.11: Versuchsparameter des Versuchs V-11

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,00257 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	23,2 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	97,559 \pm 0,012 °C		
ϑ_U	20 °C		
φ_U	55%		
\dot{m}_G	0,5351 \pm 0,00055 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	330,92 \pm 2,51 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	9,83 \pm 0,48 °C		
Variation			
lfd. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate I	3,08	0,00906 \pm 9,8 $\cdot 10^{-5} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,484kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$
	4,48	0,00903 \pm 3,5 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,726kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$
	5,6	0,00868 \pm 4,2 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,968kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$
	8,82	0,0096 \pm 5,9 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$
Eindüsungsrate II	1,01	0,00297 \pm 9,3 $\cdot 10^{-5} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,484kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$
	1,42	0,00287 \pm 4,5 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,726kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$
	1,78	0,00277 \pm 1,9 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,968kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$
	2,54	0,00277 \pm 1,1 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$
Eindüsungsrate III	4,58	0,0135 \pm 5,9 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,484kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$
	6,86	0,0138 \pm 2,9 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,726kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$
	8,9	0,0138 \pm 2,9 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,968kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$
	13,4	0,0146 \pm 8,5 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{1,45kgCa(OH)_2}{8,5kgH_2O}$

Tabelle 5.12: Versuchsparameter des Versuchs V-12

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,00257 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	23,0 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	98,83 \pm 0,017°C		
ϑ_U	22°C		
φ_U	57%		
\dot{m}_G	0,479 \pm 0,00055 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	348,9 \pm 2,58 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	10,8 \pm 0,57°C		
Variation			
lfd. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate I	1,83	0,00644 \pm 2,3 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,484kgCa(OH)_2}{10,92kgH_2O}$
	1,38	0,00647 \pm 1,4 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,365kgCa(OH)_2}{11,034kgH_2O}$
	0,943	0,0066 \pm 4,2 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,2425kgCa(OH)_2}{11,157kgH_2O}$
Eindüsungsrate II	1,9	0,0032 \pm 2,3 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,48kgCa(OH)_2}{4,92kgH_2O}$
	0,89	0,00297 \pm 1,7 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,2425kgCa(OH)_2}{5,158kgH_2O}$
	0,767	0,0017 \pm 2,3 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,365kgCa(OH)_2}{5,035kgH_2O}$
Eindüsungsrate III	1,74	0,0092 \pm 2,6 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,48kgCa(OH)_2}{16,52kgH_2O}$
	0,901	0,00946 \pm 2,5 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,2425kgCa(OH)_2}{16,75kgH_2O}$
	1,45	0,0101 \pm 3,8 $\cdot 10^{-4}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,365kgCa(OH)_2}{16,635kgH_2O}$
Eindüsungsrate IV	1,57	0,012 \pm 1,3 $\cdot 10^{-3}$ $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,365kgCa(OH)_2}{18,535kgH_2O}$

Tabelle 5.13: Versuchsparameter des Versuchs V-17

Schichtmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,00257 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	20,0 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	102,06 \pm 0,027°C		
ϑ_U	21°C		
φ_U	72%		
\dot{m}_G	0,37 \pm 0,00035 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	492,7 \pm 5,1 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	13,5 \pm 0,79°C		
Variation			
lf. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate I	1,19	0,0049 \pm 7,2 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,704kgCa(OH)_2}{16,89kgH_2O}$
Eindüsungsrate II	1,35	0,0037 \pm 0 $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,79kgCa(OH)_2}{12,41kgH_2O}$
Eindüsungsrate III	1,21	0,0014 \pm 1,3 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,71kgCa(OH)_2}{4,39kgH_2O}$
Eindüsungsrate IV	1,22	0,0024 \pm 1,6 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,715kgCa(OH)_2}{7,885kgH_2O}$
Eindüsungsrate V	1,29	0,004 \pm 0 $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,76kgCa(OH)_2}{13,64kgH_2O}$
Eindüsungsrate VI	1,29	0,006 \pm 2,9 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,76kgCa(OH)_2}{20,845kgH_2O}$
Eindüsungsrate VII	1,21	0,0081 \pm 5,8 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,712kgCa(OH)_2}{28,57kgH_2O}$
Eindüsungsrate VIII	1,27	0,0095 \pm 0 $\frac{kg}{s}$	$\frac{0,745kgCa(OH)_2}{33,46kgH_2O}$
Eindüsungsrate IX	1,31	0,0075 \pm 1,8 $\cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{0,77kgCa(OH)_2}{26,13kgH_2O}$

5.2.2 Die Validierung des Einflusses der Eindüsungsmenge, Versuch V-17

In der Tabelle (5.13) sind die Parameter des Versuchs mit variabler Eindüsungsmenge dargestellt. Die Abbildung (5.2) zeigt, dass eine Erhöhung der Flüssigkeitszufuhr zu einer Absenkung der Gastemperatur oberhalb der Wirbelschicht führt. Neben diesem Effekt ist eine verbesserte Schwefeldioxidabscheidung festzustellen (siehe Abbildung (5.4)). Das Maß für die Abscheidung ist die Differenz der Gaskonzentrationen zwischen Ein- und Austritt der Wirbelschicht. Als dimensionslose Größe wurde von Hill [59] der sogenannte Absorptionsgrad wie folgt definiert

$$\Pi = \frac{c_{SO_2}^{ein} - c_{SO_2}^{aus}}{c_{SO_2}^{ein}}. \quad (5.1)$$

Dieser Absorptionsgrad entspricht dem in der Reaktionstechnik üblichen Umsatz. Für durchströmte Systeme berechnet sich dieser mit der nachstehenden Gleichung (5.2)

$$X_i = \frac{\dot{n}_i^{ein} - \dot{n}_i^{aus}}{\dot{n}_i^{ein}}. \quad (5.2)$$

Ist der Volumenstrom konstant, so können die Molenströme durch Konzentrationsangaben ersetzt werden. In den Diagrammen treten zwei weitere normierte Größen auf, der normierte Flüssigkeitsmassenstrom Ω

$$\Omega = \frac{\dot{m}_{H_2O}^{ein}}{\dot{m}_{H_2O}^{Sat}} \quad (5.3)$$

und die normierte Austrittstemperatur Θ_{aus}

$$\Theta_{aus} = \frac{\vartheta_G^{aus} - \vartheta_G^{Sat}}{\vartheta_G^{ein} - \vartheta_G^{Sat}}. \quad (5.4)$$

Sie beziehen sich auf die zum Eintrittszustand des Gases gehörenden isenthalpen Sättigungswerten.

Eine beliebige Erhöhung der Suspensionszufuhr, um eine verbesserte Abscheidung der zu entfernenden Gas-Komponente zu realisieren, ist nicht möglich. Die maximale Flüssigkeits- bzw. Lösungsmiteleinbringung in eine Wirbelschicht wird durch die Aufnahmefähigkeit des Fluidisierungsgases limitiert. Das Maximum der Aufnahmekapazität ist beim Sättigungszustand des Gases erreicht. Wird die Sättigung überschritten, so tritt jener Havariezustand ein, dass die Schicht sich unbegrenzt mit Flüssigkeit

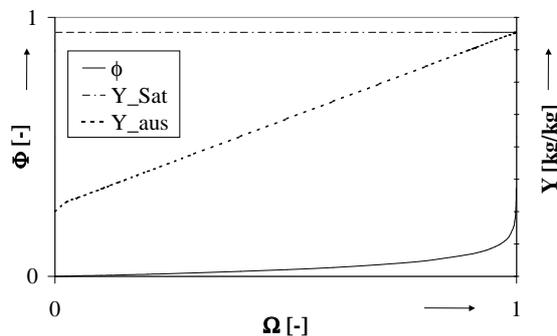


Abbildung 5.1: Zusammenhang zwischen benetzter Fläche und Eindüsungsmenge ($\Omega = \frac{\dot{m}_{H_2O}^{ein}}{\dot{m}_{H_2O}^{Sat}}$, $\Phi = \frac{A_{ges}}{A_{P, ges}}$)

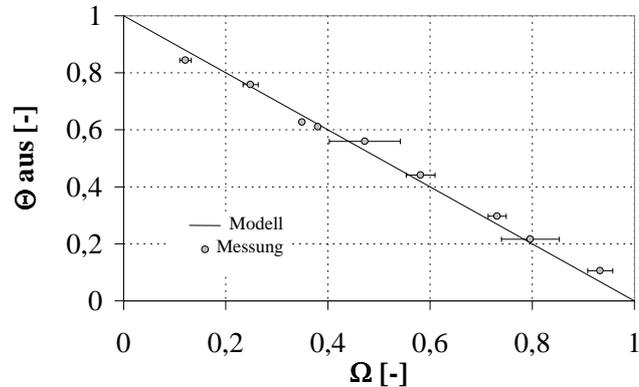


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Austrittstemperatur von der Eindüsung ($\Omega = \frac{\dot{m}_{H_2O}^{ein}}{\dot{m}_{H_2O}^{sat}}$, $\Theta_{aus} = \frac{\vartheta_G^{aus} - \vartheta_G^{sat}}{\vartheta_G^{ein} - \vartheta_G^{sat}}$), Versuch: V-17

anreichert. Die Abbildung (5.1) veranschaulicht die Abhängigkeit der sich einstellenden benetzten Fläche und der absoluten Feuchte vom eingedüsten Flüssigkeitsmassenstrom. Deutlich wird, dass eine kleine Abweichung des Flüssigkeitsmassenstroms bei niedrigen Eindüsungsmengen eine geringfügige Änderung der benetzten bzw. der Stoffaustauschfläche zur Folge hat. Im Bereich hoher Flüssigkeitsbelastungen aufgrund der Nähe zum Sättigungspunkt kann eine solche Änderung fatale Folgen haben. Ein minimaler Anstieg des Flüssigkeitsmassenstroms kann dann dazu führen, dass das Gas seinen Sättigungszustand überschreitet. Stabile Fahrweisen flüssigkeitsbedüster Wirbelschichten fordern in jedem Fall die komplette Aufnahme des eingebrachten Lösungsmittels vom Gas.

Die physikalische Erläuterung der Vorgänge bei einer Veränderung der Eindüsungsmenge erfolgt mit Hilfe der Massenbilanz der Flüssigkeit innerhalb der Schicht. Dabei wird die Suspension vereinfachend als reine Flüssigkeit betrachtet. Die Partikelbewegung folgt dem Modell des idealen Rührkessels und die Flüssigkeit auf den Partikeln soll einen dünnen Film konstanter Dicke bilden. Mit diesen Voraussetzungen und unter stationären Bedingungen folgt für den Benetzungsgrad mit Hilfe der Feuchtebilanz um den gesamten Apparat

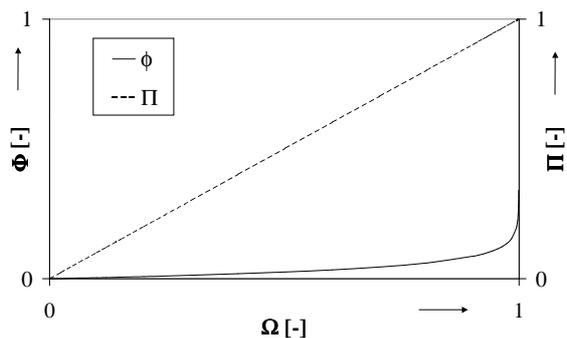


Abbildung 5.3: Zusammenhang zwischen Eindüsung, benetzter Fläche und Umsatz

$$\phi = -\frac{\dot{n}_{trL} M_{trL}}{\beta_{H_2O}^G A_{P,ges} \rho_{trL}} \ln \left(\frac{\frac{\dot{n}_{H_2O}^{ein}}{\dot{n}_{trL}} + \tilde{Y}_{H_2O}^{ein} - \tilde{Y}_{H_2O}^{PG}}{\tilde{Y}_{H_2O}^{ein} - \tilde{Y}_{H_2O}^{PG}}} \right). \quad (5.5)$$

Die Gleichung macht deutlich, warum aus einer erhöhten Flüssigkeitseindüsung eine

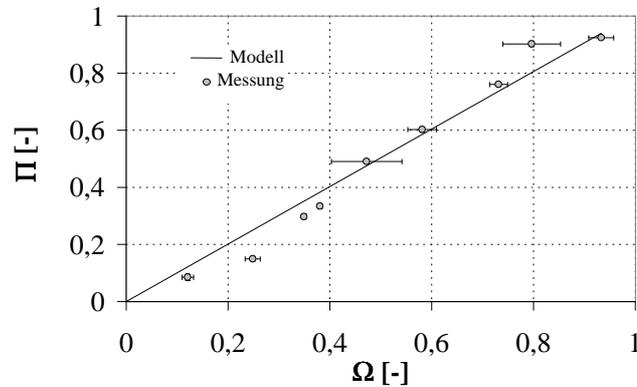


Abbildung 5.4: Abhängigkeit des Umsatzes von der Eindüsung ($\Omega = \frac{\dot{m}_{H_2O}^{ein}}{\dot{m}_{H_2O}^{sat}}$, $\Pi = \frac{c_{SO_2}^{ein} - c_{SO_2}^{aus}}{c_{SO_2}^{ein}}$), Versuch: V-17

größere Stoffaustauschfläche bzw. größerer Benetzungsgrad resultiert. Vergrößert sich diese Fläche, so wird die Gastemperatur oberhalb der Schicht aufgrund der zunehmenden Verdunstungsleistung abnehmen (siehe dazu Abbildung (5.2)). Der in der Schicht stattfindende Absorptionsvorgang wird wie alle Stoffübergangsvorgänge unter anderem durch die Fläche beeinflusst. Eine steigende Stoffaustauschfläche sollte, sofern keine anderen Faktoren den Prozess stark limitieren, zu reduzierten Austrittskonzentration an Schwefeldioxid führen (siehe Abbildung (5.4)).

Damit steigt der Absorptionsgrad bzw. der Umsatz an. Der Zusammenhang zwischen dem steigenden Umsatz und der Stoffaustauschfläche lässt sich mit Hilfe des einfachen Modells der ausschließlich gaseitig limitierten Absorption verdeutlichen. Die stationäre Lösung der Massenbilanz der zu absorbierenden Komponente liefert die Integration der Gleichung (3.4) über die Höhenkoordinate und beschreibt den Verlauf der Schwefeldioxidbelastung als Funktion des Benetzungsgrades. Der Quotient $\frac{\beta_{SO_2}^G A_{P,ges} \phi_{trL}}{\dot{n}_{trL} M_{trL}}$ kann als das Verhältnis der Geschwindigkeit des gaseitigen Stoffübergangs zur Geschwindigkeit der Gaskonvektion und somit als eine NTU -Zahl aufgefasst werden. Eine Vergrößerung der Eindüsung führt schließlich zu einer Erhöhung der Stoffübertragungseinheiten, was den zunehmenden Umsatz erklärt (siehe Abbildungen (5.3) und (5.5)).

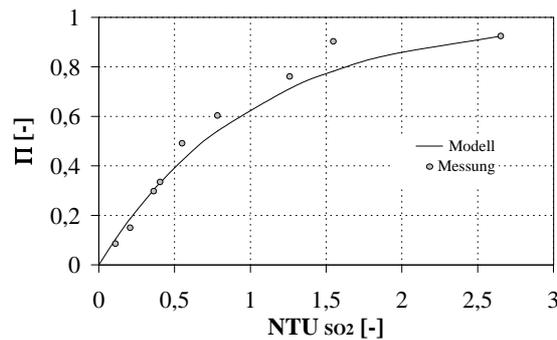


Abbildung 5.5: Zusammenhang zwischen NTU und Umsatz ($NTU_{SO_2} = \frac{\beta_{SO_2}^G A_{P,ges} \phi_{trL}}{\dot{n}_{trL} M_{trL}}$, $\Pi = \frac{c_{SO_2}^{ein} - c_{SO_2}^{aus}}{c_{SO_2}^{ein}}$)

Das entwickelte Modell ist in der Lage, das festgestellte Verhalten eines erhöhten Umsatzes infolge des vergrößerten Eindüsungsmassenstroms zu beschreiben. Der Einfluss der Menge eingedüster Flüssigkeit kann für die Absorption auf die Größe der sich ausbildenden Stoffaustauschfläche reduziert werden. Die Bilanzierung im Abschnitt 3.2.1 verdeutlicht, dass die Stoffaustauschfläche eine der unbekanntenen Größen darstellt und im Gegensatz zu anderen Absorbern durch eine geeignete Modellierung errechnet werden muss. Ein Problem ist, dass mit Hilfe der Differentialgleichung (3.14) nur die Flüssigkeitsmenge innerhalb der Schicht berechnet werden kann, jedoch die Form des Filmes auf den Partikeln unbekannt bleibt. Die Entwicklung eines physikalisch begründeten Modells zur Beschreibung der Form des Flüssigkeitsfilmes benetzter Wirbelschichtpartikel erscheint aufgrund der Vielzahl der Einflüsse, wie z.B. Tropfengröße der Verdüsung, Oberflächenspannung, Fluidisierungsverhalten u.s.w., unwahrscheinlich. *Link* [88] hat Untersuchungen der Granulationsvorgänge an einem frei schwebenden Einzelpartikel durchgeführt und damit versucht Aussagen über die Prozesse in realen Wirbelschichten zu treffen. Die für Absorptionsvorgänge interessante Form des Filmes, um damit die Oberfläche (Stoffaustauschfläche) beschreiben zu können, bleibt für technische Wirbelschichten unbetrachtet. *Heinrich* und *Moerl* [54] arbeiten mit einem Flüssigkeitsfilmmodell, das von den Voraussetzungen einer konstanten Filmdicke und der eines zusammenhängenden Films auf dem Partikel ausgeht. Erst mit diesen Vereinfachungen kann die Massenbilanz des Flüssigkeitsfilms zur Berechnung der Stoffaustauschfläche verwendet werden. Die Flüssigkeitsfilmdicke stellt in der Modellvorstellung eine unbekanntene Größe dar. *Becher* [10] hat in seiner Arbeit die Annahme getroffen, dass die Filmdicke gleich dem Tropfendurchmesser der Sprühtropfen der Eindüsung ist. Bei der Modellvorstellung von *Heinrich* und *Moerl* [54] würde die Filmdicke sich ausschließlich auf die Dauer bis zur Einstellung einer stationären Stoffaustauschfläche auswirken, jedoch nicht auf den stationären Wert.

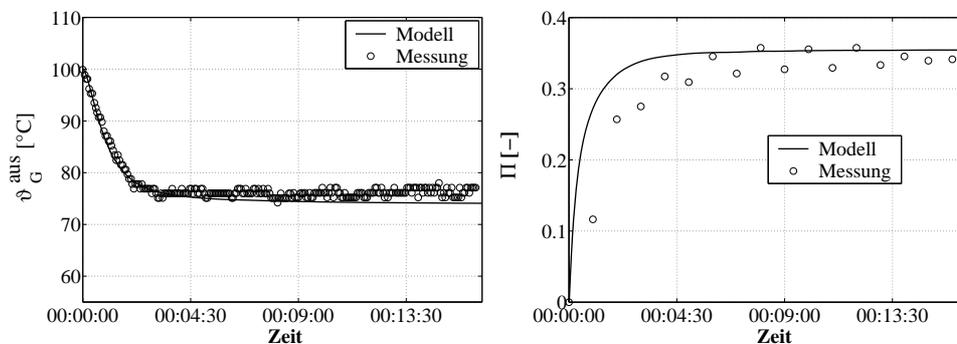


Abbildung 5.6: Instationäre Verläufe der Temperatur und des Umsatzes, Versuch: V-17, $\dot{m}_{Susp} = 14,4 \frac{kg}{h}$ / $f_{\alpha} = 0,1$ / $\Delta_{Film} = 0.0001m$

Die stationäre Lösung der Bilanzgleichung hängt bei der Annahme einer gesicherten Berechnung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten nur noch von der Sättigungsbeladung bzw. dem Sättigungspartialdruck an der Gas/Flüssigkeit-Phasengrenze ab. Für diese Größe wird die Temperatur an der Phasengrenze benötigt, die laut der Modellvoraussetzung einer einheitlichen Flüssigkeitsfilmtemperatur dieser entspricht. Diese Temperatur ist das Resultat der Flüssigkeitsenergiebilanz. Wird jedoch von der Annahme einer sich einstellenden einheitlichen Partikeltemperatur und einer davon differierenden, sich ebenfalls einstellenden einheitlichen Filmtemperatur ausgegangen, so liegt an der Kontaktfläche Partikel-Film ein Temperatursprung vor. Bekanntlich ist dies physikalisch nicht möglich. Um dennoch mit dieser Modellvorstellung arbeiten zu können, wird die in Realität vorhandene

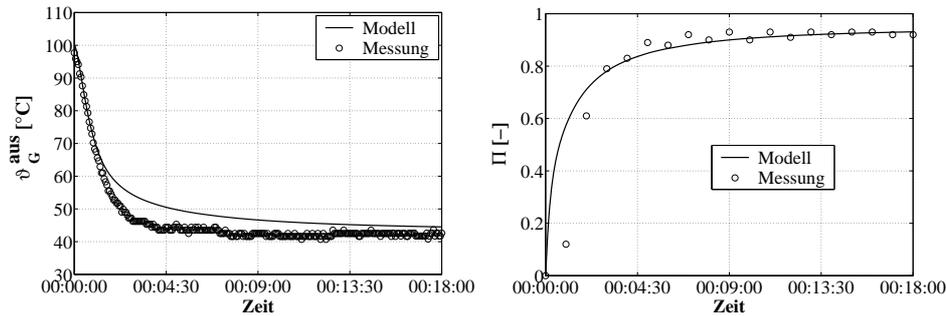


Abbildung 5.7: Instationäre Verläufe der Temperatur und des Umsatzes, Versuch: V-17, $\dot{m}_{Susp} = 34, 2 \frac{kg}{h}$ / $f_{\alpha} = 0, 1$ / $\Delta_{Film} = 0.0001m$

Wärmeleitung zwischen dem Partikel und dem Film mit Hilfe des Wärmeübergangskoeffizienten Gas-Partikel, der mit einem Faktor f_{α} multipliziert wird, angenähert. Hinter dieser Vorgehensweise verbirgt sich die Vorstellung, dass der Wärmestrom Film-Partikel ein Teil des Wärmestroms zwischen Gas und Film sein muss. Dieser Faktor wird angenommen und stellt eine nicht geklärte Unsicherheit bei der Berechnung der Stoffaustauschfläche in Wirbelschichten dar. Bisherige Untersuchungen konzentrierten sich auf reine Granulations-, Coating- und Agglomerationsprozesse und somit auf die Eindüsung von Suspensionen oder Lösungen, die ausschließlich getrocknet wurden. Von allen bilanzierten Größen wurden generell nur die Gas-temperatur und die Feuchte des Gases unter und über dem Wirbelbett gemessen. Die Übereinstimmung experimentell ermittelter Werte für die Gasaustrittstemperatur und die Austrittsfeuchte lassen nicht die Schlussfolgerung richtiger interner Bilanzierung des Flüssigkeitsfilmes zu.

Die rechnerische Größe der sich einstellenden Fläche des Filmes ist im gewissen Maß von der richtigen Berechnung der Flüssigkeitsfilmtemperatur und somit von der Größe des mit dem Faktor f_{α} beschriebenen Wärmeübergang Partikel-Film abhängig. Die Prozesse können anschaulich mit Hilfe des Mollier-Diagramms erläutert werden. Eine Vergrößerung des f_{α} -Wertes, was einem verstärkten Wärmeübergang zwischen dem höher temperierten Partikel und dem kälteren Film gleich kommt,

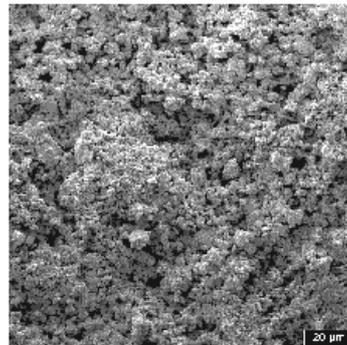


Abbildung 5.8: Rasterelektronische Aufnahme der Oberfläche eines beschichteten Glasinertteilchens

führt zu einer höheren Flüssigkeitsfilmtemperatur. Eine geringfügige Erhöhung dieser Temperatur geht aufgrund der geringen Steigung der Sättigungslinie mit einer nicht unerheblich größeren Sättigungsbeladung des Gases in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze einher. Diese Vergrößerung der Sättigungsbeladung hat eine vergrößerte Triebkraft für die Flüssigkeitsverdampfung zur Folge. Je mehr Flüssigkeit verdampft wird, um so kleiner wird die sich einstellende Stoffaustauschfläche sein. Da die Effekte zur Ausbildung der Triebkraft und der Stoffaustauschfläche gegenläufig sind, bleibt der darüber beschriebene verdampfte Flüssigkeitsmassenstrom nahezu konstant. So wird eine nicht korrekte Bilanzierung der Flüssigkeitsenthalpie

und somit der Masse an Flüssigkeit in der Schicht keine messbare Auswirkung auf die Temperatur und die Feuchte haben. Ein Beurteilung der Güte der berechneten Stoffaustauschfläche kann nur über die Auswertung des Umsatzes einer vom Wasserdampf abweichenden Gaskomponente erfolgen. Dabei sollte die Kinetik zur Beschreibung dieses Stoffumsatzes ausschließlich durch die Fläche und den gasseitigen Stoffübergang limitiert werden. Die Schwefeldioxidabsorption in der flüssigkeitsbedünten Wirbelschicht bietet erstmalig die Möglichkeit einer Abschätzung und Kontrolle der Größe der benetzten Fläche (siehe Abbildungen (5.6), (5.7)). Die Überprüfung des Modells anhand der Versuchsdaten zeigt auch, dass es für ein bestimmtes Schichtmaterial, z.B. Glaskugeln eines bestimmten Partikeldurchmessers, einen f_α Wert gibt, mit dem sich alle Versuche zufriedenstellend beschreiben lassen. Weshalb die Versuche mit kleinen Werten für f_α gut reproduzierbar sind, kann mit Hilfe eines hohen Kontaktwiderstandes begründet werden. Die Abbildung (5.8) zeigt eine mit Calciumhydroxidsuspension beschichtete Glaskugeloberfläche, die sich durch ihre starke Porosität auszeichnet und mit ihren Hohlräumen einen schlechten Wärmeübergang zur Folge hat.

5.2.3 Die Validierung des Einflusses des Ca/S-Verhältnisses, Versuche V-11 und V-12

Die Untersuchungen zum Calcium-zu-Schwefel-Verhältnis stellen zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens einen wichtigen Aspekt dar. Es galt den Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses für unterschiedliche Eindüsungsmassenströme herauszustellen. So wurden an der Pumpe, die die Suspension aus dem Vorlagebehälter über eine Verdüsungseinrichtung in die Wirbelschicht fördert, gewünschte Flüssigkeitsmassenströme eingestellt. Für einen solchen Massenstrom und bei sonst konstanten Parametern wie Gasdurchsatz, SO_2 -Eintrittskonzentration,

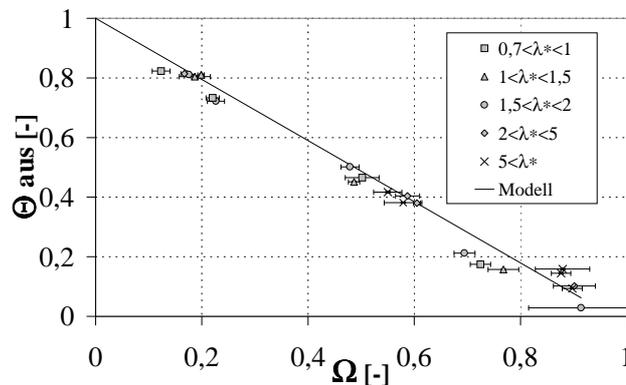


Abbildung 5.9: Abhängigkeit der Austrittstemperatur von der Eindüsung ($\Omega = \frac{\dot{m}_{H_2O}^{ein}}{\dot{m}_{H_2O}^{sat}}$, $\Theta_{aus} = \frac{\vartheta_G^{aus} - \vartheta_G^{sat}}{\vartheta_G^{ein} - \vartheta_G^{sat}}$), Versuche: V-11, V-12

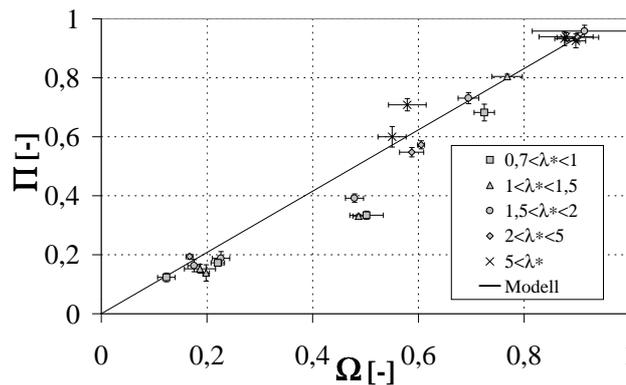


Abbildung 5.10: Abhängigkeit des Umsatzes von der Eindüsungsmenge und dem Ca/S-Verhältnis ($\Omega = \frac{\dot{m}_{H_2O}^{ein}}{\dot{m}_{H_2O}^{sat}}$, $\Pi = \frac{c_{SO_2}^{ein} - c_{SO_2}^{aus}}{c_{SO_2}^{ein}}$), Versuche: V-11, V-12

Gaseintrittstemperatur u.s.w. ist ausschließlich das Calciumhydroxid-zu-Wasser-Verhältnis der Suspension zur Einstellung eines gewünschten stöchiometrischen

Verhältnisses verändert wurden. Die Tabellen (5.11) und (5.12) zeigen die eingestellten Versuchsbedingungen. Anhand der Auswertung wird der Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses bei der Wirbelschichtabsorption deutlich.

Die Ergebnisse zeigen, dass für Flüssigkeitsmassenströme, welche nicht in die unmittelbare Nähe des Sättigungszustandes der Luft führen, das stöchiometrische Verhältnis eine untergeordnete Rolle spielt. Hier kommt viel mehr eine Limitierung der Absorption durch die in der Wirbelschicht eingestellte Stoffaustauschfläche zum tragen. Es sind bei einer Eindüsungsmenge durch überstöchiometrische Fahrweisen keine markanten Verbesserungen der Abscheidung der Komponente SO_2 feststellbar (siehe Abbildungen (5.9) und (5.10)). Die Begründung wird in der ständigen Zerstörung und der Dispersion infolge der Partikel-Partikel-Stöße und dem damit verbundenen Freilegen von unreaktierten Ausgangsmaterial gesehen.

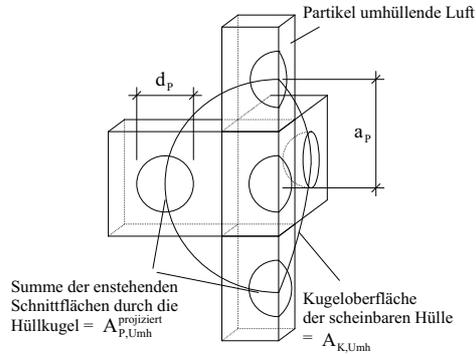


Abbildung 5.11: Skizze zur Modellvorstellung

Um eine Abschätzung der Trefferwahrscheinlichkeit des benetzten Teils eines Partikels durch benachbarte Partikel in der Wirbelschicht vornehmen zu können, wird ein einfaches Modell in Anlehnung an [104] entwickelt. Der Vorstellung nach ist die Wirbelschicht in einem homogenen Zustand, und jedem Partikel wird ein bestimmter Teil des relativen Lückenvolumens zugeordnet. Diese das Partikel umhüllende Luft soll als Würfel das Partikel umschließen (siehe Abbildung (5.11)). Die gesamte Schicht besteht also aus über- und nebeneinander gestapelten Würfeln in deren Zentrum sich jeweils ein Partikel befindet. Die umhüllende Luftmenge und so der Abstand zwischen den Partikeln wird größer, wenn z.B. bei gleichem Fluidisierungsmassenstrom die Archimedes-Zahl abnimmt. Die Schicht wird ebenfalls bei größerem Fluidisierungsdurchsatz und konstanter Archimedes-Zahl expandieren und so den Abstand zwischen den benachbarten Partikeln anwachsen lassen. Es wird die Annahme getroffen, dass bei einem einmaligen Zurücklegen des Abstandes a_p zwischen den benachbarten Partikeln die Wahrscheinlichkeit des Treffens P_T eines anderen Partikel gleich dem Flächenverhältnis der gesamten von den umgebenen Partikeln projizierten Fläche $A_{P,Umh}^{projiziert}$ zur Kugeloberfläche $A_{K,Umh}$ mit dem Radius a_p ist.

Es gibt zwangsläufig zwei Ereignisse:

- Ereignis A: Kugel trifft, $p(A) = \frac{A_{P,Umh}^{projiziert}}{A_{K,Umh}}$ und
- Ereignis B: Kugel trifft nicht, $p(B) = 1 - p(A)$.

Für n Bewegungen mit dem Abstand a_p und k als Realisierung des Berührens des betrachteten mit den benachbarten Partikeln gilt laut [36] die folgende Wahrscheinlichkeit

$$P_T(x = k) = \frac{n!}{k!(n-k)!} p(A)^k (1 - p(A))^{n-k}. \quad (5.6)$$

Die Wahrscheinlichkeit mindestens eines Treffers lässt sich mit Hilfe der Wahrscheinlichkeit keines Treffers nach Gleichung (5.7) berechnen

$$P_T(x \geq 1) = 1 - P_T(x < 1). \quad (5.7)$$

Mit Hilfe der Beziehungen (5.6) und (5.7) ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit mindestens eines Treffers

$$P_T(x \geq 1) = 1 - (1 - p(A))^n = 1 - \left(1 - \frac{A_{P,Umh}^{projiziert}}{A_{K,Umh}}\right)^n. \quad (5.8)$$

Die Größe n stellt die Anzahl der Versuche, in diesem Fall die Anzahl der vom betrachteten Partikel zurückgelegten Abstände a_P dar. Mit Hilfe der Kenntnis der Zeitdauer die ein Partikel für die Strecke a_P benötigt, lässt sich die Trefferwahrscheinlichkeit über der Zeit darstellen

$$P_T(x \geq 1) = 1 - \left(1 - \frac{A_{P,Umh}^{projiziert}}{A_{K,Umh}}\right)^{\frac{\Delta t}{t_a}}. \quad (5.9)$$

Von *Uhlemann* und *Moerl* [143] wird erläutert, wie eine mittlere Partikelgeschwindigkeit innerhalb der Schicht abgeschätzt werden kann. Mit dem Partikelabstand a_P und der mittleren Geschwindigkeit der Partikel kann die benötigte Zeit t_a für diese Strecke überschläglich berechnet werden. Um eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit der Zerstörung der auf einem Partikel befindlichen benetzten Fläche treffen zu können, ist die Definition einer zweiten Trefferwahrscheinlichkeit erforderlich. Sie soll vom Verhältnis der benetzten zur gesamten Oberfläche eines Partikels abhängig sein. Analog der obigen Herleitung ergibt sich diese Wahrscheinlichkeit, welche mit P_φ bezeichnet wird.

Die Wahrscheinlichkeit, das ein Partikel mit seiner benetzten Fläche ein anderes Partikel seiner direkten Umgebung trifft, ist das Produkt aus beiden abgeleiteten Wahrscheinlichkeiten

$$P_Z(x \geq 1) = P_T \cdot P_\varphi. \quad (5.10)$$

Im Folgenden ist in der Abbildung (5.12) beispielhaft die Zerstörungswahrschein-

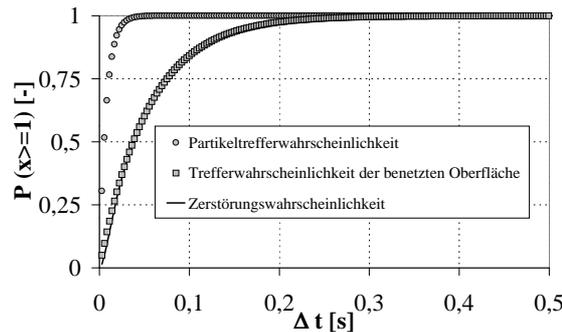


Abbildung 5.12: Abhängigkeit der Zerstörungswahrscheinlichkeit von der Zeit, Simulationsparameter: $Ar = 1,7 \cdot 10^6$, $Re_P = 663$, $d_{App} = 0,4m$, $\phi = 5\%$, $\bar{w}_P = 1 \frac{m}{s}$

lichkeit P_Z der benetzten Fläche eines Partikels über der Zeit dargestellt. Die angenommenen Parameter sind den Versuchen angelehnt. Es wird deutlich, dass innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde die benetzte Fläche zerissen wird. *Link* [88] hat mit Hilfe einer stofflichen und energetischen Bilanzierung an einem Einzelpartikel die Verweilzeit der Flüssigkeit auf einem Partikel simuliert. Er stellt fest, dass die

komplette Flüssigkeit im Bereich von einer Sekunde vom Partikel verdampft. Die Lebensdauer des Films ist also größer als die Zeit bis zum Eintreten der Zerstörung des Films.

Das Bersten und Zerreißen der Flüssigkeit auf den Partikeln und die dadurch erzeugten Mischungsvorgänge führen dazu, dass eine Limitierung der Absorption durch den flüssigkeitsseitigen Stoffübergang in Wirbelschichten nicht zum tragen kommt.

5.2.4 Die Validierung des Einflusses der Gaseintrittstemperatur, Versuche V-1, V-2, V-3 und V-4

In diesem Abschnitt werden die Einflüsse einer veränderten Gaseintrittstemperatur auf die Absorption näher untersucht. Die Parameter der dazu durchgeführten Messreihen sind in den Tabellen (5.1), (5.2), (5.3) und (5.4) zusammengefasst.

Die Abbildungen (5.13) und (5.14) stellen die gemessenen und berechneten stationären Endwerte der Gasaustrittstemperaturen sowie der Umsätze über dem der Schicht zugeführten Suspensionsmassenstrom für die Versuche V-1, V-2, V-3 und V-4 dar. Generell zeigen die Kurven für eine konstante Gas-

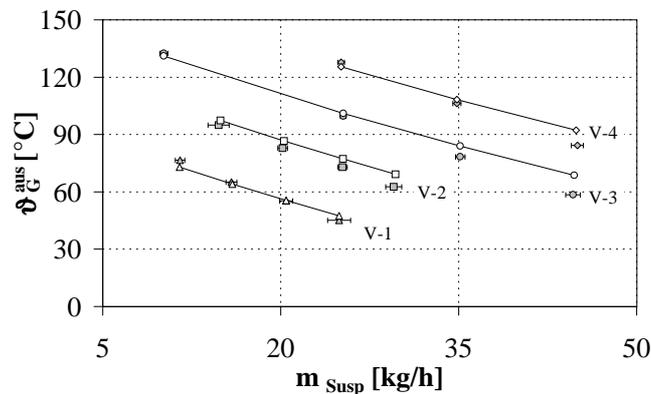


Abbildung 5.13: Abhängigkeit der Austrittstemperatur von der Eindüsung, Messwerte...Zeichen /Modell...Linie, Versuche: V-1, V-2, V-3, V-4

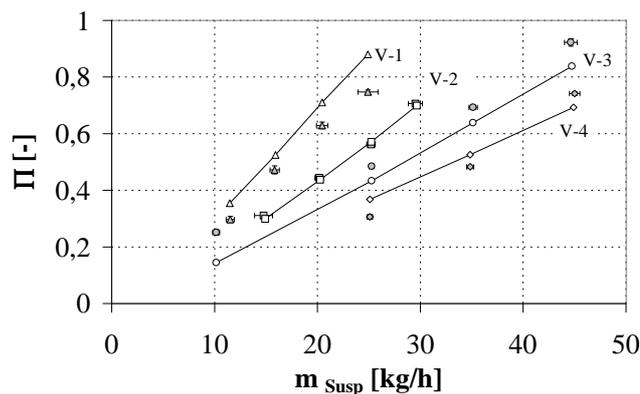


Abbildung 5.14: Abhängigkeit des Umsatzes von der Eindüsung, Messwerte...Zeichen /Modell...Linie, Versuche: V-1, V-2, V-3, V-4

eintrittstemperatur die Tendenz, wie sie schon der Abschnitt 5.2.1 darstellt. Höhere Eindüsungsmengen führen zu geringeren Austrittskonzentrationen bzw.

größeren Umsätzen. Es wird auch deutlich, dass bei konstanter Suspensionsbelastung eine höhere Gaseintrittstemperatur zu einem geringeren Umsatz führt.

Eine Erhöhung der Gaseintrittstemperatur stellt für den Verdunstungsvorgang eine vergrößerte Triebkraft dar. Je mehr Wärme an den Flüssigkeitsfilm übertragen wird, desto höher wird die sich einstellende Temperatur der Flüssigkeit sein. Die damit verbundene hohe Kontakttemperatur an der Phasengrenze Gas/Flüssigkeit führt gaseitig in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze zu einer erhöhten Sättigungsbeladung. Diese höhere Sättigungsbeladung erzeugt die schon erwähnte hohe Triebkraft für den Verdunstungsvorgang.

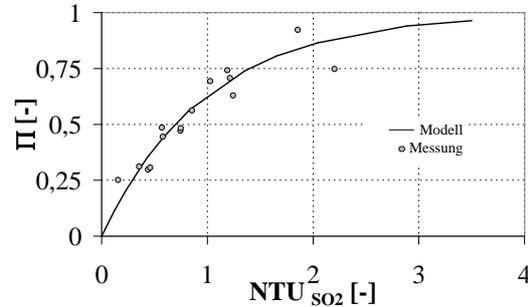


Abbildung 5.15: Umsatz in Abhängigkeit von der

NTU-Zahl ($NTU_{SO_2} = \frac{\beta_{SO_2}^G A_{P,ges} \phi \rho_{trL}}{\dot{n}_{trL} M_{trL}}$, $\Pi = \frac{c_{SO_2}^{ein} - c_{SO_2}^{aus}}{c_{SO_2}^{ein}}$), Versuche: V-1, V-2, V-3, V-4

Die Abbildung (5.16) veranschaulicht beispielhaft für die Versuche V-1 und V-3 den Zusammenhang zwischen der mit der erhöhten Eindüsung größer werdenden NTU-Zahl und dem damit verbundenen erhöhten Umsatz. An dieser Abbildung wird deutlich, dass ein gleicher Umsatz bei einer erhöhten Gaseintrittstemperatur nur über einen verstärkten Suspensionsmassenstrom realisierbar ist. Wie der Vergleich zwischen den experimentellen und theoretischen Ergebnissen zeigt, ist das Modell tendenziell in der Lage die ermittelten Umsätze und Gasaustrittstemperaturen für unterschiedliche Eintrittstemperaturen zu beschreiben. Da hier mit dem einfachsten Modell einer Momentanreaktion mit kompletter Umsetzung allen an den Film herangeführten Schwefeldioxids gerechnet wurde und die gemessenen und berechneten Werte zufriedenstellend übereinstimmen, scheint sich der Temperatureinfluss im Wesentlichen auf die Triebkraft für die Trocknung zu beschränken. Obwohl die Temperatur des Flüssigkeitsfilmes auf dem Schichtmaterial sich infolge

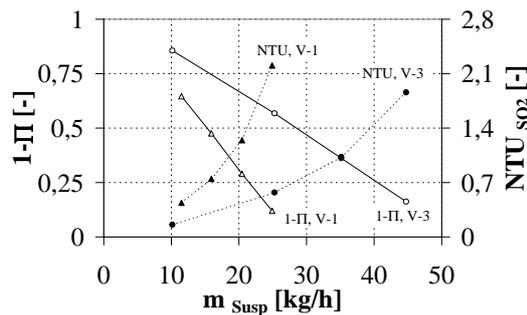


Abbildung 5.16: Zusammenhang Umsatz, NTU und Eindüsungsmenge ($NTU_{SO_2} =$

$\frac{\beta_{SO_2}^G A_{P,ges} \phi \rho_{trL}}{\dot{n}_{trL} M_{trL}}$, $\Pi = \frac{c_{SO_2}^{ein} - c_{SO_2}^{aus}}{c_{SO_2}^{ein}}$), Versuche V-1, V-3

der erhöhten Eintrittstemperatur von $100^\circ C$ auf ca. $190^\circ C$ um 10K ändert, scheinen Effekte wie eine veränderte Löslichkeit des Schwefeldioxids (siehe Abbildung (5.17)) oder Calciumhydroxids auf den Umsatz in der flüssigkeitsbedüsten Wirbelschicht nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Das hier für die Nachrechnung der experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte von *Krissmann* [78] zugrunde gelegte

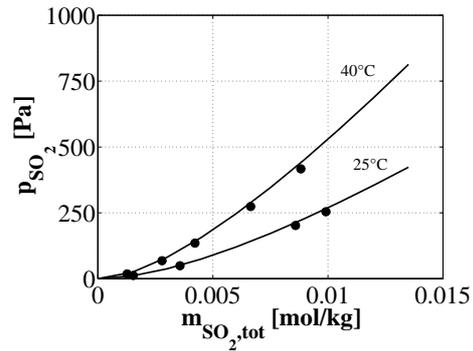


Abbildung 5.17: Phasen- und Reaktionsgleichgewicht SO_2 und H_2O , Messwerte \bullet = [78]

thermodynamische Modell beschränkt sich auf das Phasengleichgewicht (2.1) und das Reaktionsgleichgewicht (2.2). Die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen H^+ und HSO_3^- erfolgt nach der von *Pitzer* erweiterten Berechnungsgleichung (A.63) der Debye-Hückel-Theorie. Der Aktivitätskoeffizient des molekular gelösten Schwefeldioxids wird 1 gesetzt. Die Wasseraktivität berechnet sich nach Gleichung (A.67).

Letztendlich lässt sich auch hier das Zusammenwirken von Temperatur und Umsatz auf den Einfluss der Temperatur auf die Anzahl der Stoffübertragungseinheiten beschränken.

5.2.5 Die Validierung des Einflusses des Gasmassenstroms, Versuche V-5, V-9 und V-10

Als ein weiterer Parameter wurde der Gasdurchsatz verändert. In den Tabellen (5.5), (5.9) und (5.10) sind die Bedingungen dieser Versuche zusammengestellt. Diese Untersuchungen arbeiten den Einfluss der Reynolds-Zahl auf den Umsatz der aus dem Gasgemisch zu entfernenden Komponente SO_2 heraus.

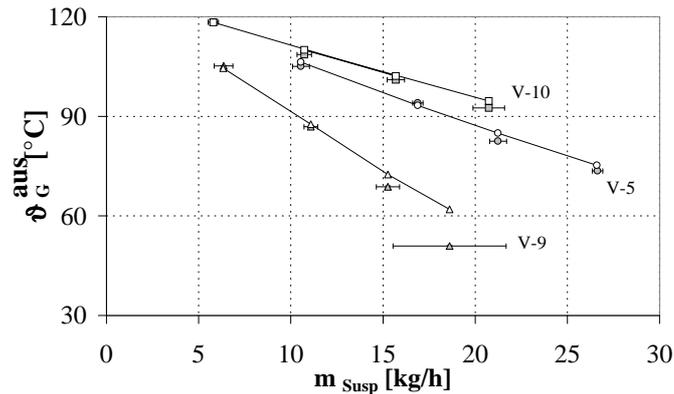


Abbildung 5.18: Abhängigkeit der Austrittstemp. von der Eindüsungsmenge und dem Gasdurchsatz, Messwerte...Zeichen /Modell...Linie, Versuche: V-5, V-9 und V10

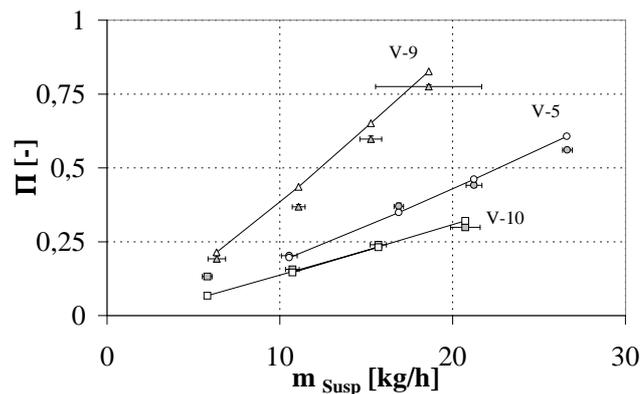


Abbildung 5.19: Abhängigkeit des Umsatzes von der Eindüsungsmenge und dem Gasdurchsatz, Messwerte...Zeichen /Modell...Linie, Versuche: V-5, V-9 und V10

Die Messungen in den Abbildungen (5.18) und (5.19) zeigen, dass höhere Gasdurchsätze bei gleicher Flüssigkeitsbelastung zu geringeren Umsätzen und höheren Austrittstemperaturen führen. Hier überlagern sich die Vorgänge zur Ausbildung der Stoffübertragungsfläche mit denen des Stoffübergangs der zu ab-

sorbierenden Komponente. Eine Durchsatzhöhung an Fluidisierungsgas führt nicht zu einer merklichen Veränderung der Sherwood-Zahl und somit auch nicht zu einer Verbesserung des Wärme- bzw. Stoffübergangs. Der funktionale Verlauf der Sherwood-Zahl in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl wurde zur Untermauerung der Aussage beispielhaft für die Parameter des Versuchs V-9 unter Variation des Durchsatzes berechnet (siehe Abbildung (5.20)).

Dieser mit einem Maximum versehene charakteristische Verlauf wird in [99] auf die in Wirbelschichten vorhandene Kopplung des erhöhten Gasdurchsatzes mit dem damit verbundenen Expansionsverhalten begründet. Die oftmals für die Wirbelschicht verwendete Argumentation eines verbesserten Stoff- und Wärmeübergangs gegenüber Festbettreaktoren kann also nicht auf größere Übergangskoeffizienten zurückgeführt werden. Der Grund für eine häufig schnellere Trocknung gegenüber dem Festbett liegt an dem mit dem erhöhten Gasdurchsatz eingebrachten höheren Energieeintrag.

Dieser mit dem erhöhten Durchsatz zugeführte höhere Enthalpiestrom der Fluidisierungsluft hat mit seiner größeren Kapazität eine verstärkte Trocknung, daraus resultierend eine geringere Flüssigkeitsmasse und somit Stoffaustauschfläche zur Folge. Eine kleinere Austauschfläche verringert zwangsweise bei sonst konstanten Bedingungen den Umsatz an Schwefeldioxid. Zur Beschreibung des Einflusses des Gasmassenstroms auf die sich in der Schicht einstellende Stoffaustauschfläche ist es notwendig, dass die Triebkraft für den Verdunstungsvorgang mit heran gezogen wird. Die Wassermassenbilanz des Gases (Gleichung (5.11))

$$\tilde{Y}_{H_2O}^{aus} = \tilde{Y}_{H_2O}^{ein} + \frac{\dot{n}_{H_2O}^{ein}}{\dot{n}_{trL}} \quad (5.11)$$

liefert für den stationären Fall die Beladung des Gases an Wasser am Austritt der Wirbelschicht. Ein Anstieg des Gasmassenstroms bei gleicher Flüssigkeitsbelastung der Wirbelschicht führt zwangsweise zu einer geringeren Austrittsbeladung. Wird laut Voraussetzung hinsichtlich der Partikelbewegung von einer ideal durchmischten Schicht ausgegangen, so lässt sich der Triebkraftansatz für den Verdunstungsvorgang mit der Beziehung (5.12) beschreiben

$$\dot{n}_{H_2O}^{Q,G} = \beta_{H_2O}^G A_{P,ges} \varphi \frac{\rho_{trL}}{M_{trL}} \left(\tilde{Y}_{H_2O}^{PG} - \tilde{Y}_{H_2O} \right). \quad (5.12)$$

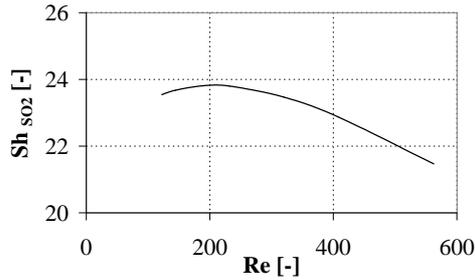


Abbildung 5.20: Abhängigkeit der Sherwood-Zahl von der Reynolds-Zahl, Berechnung basiert auf den Parametern des Versuchs V-9

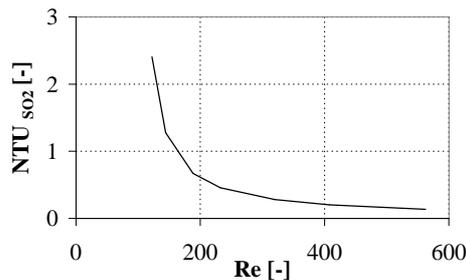


Abbildung 5.21: Abhängigkeit des Benetzungsgrades von der Reynolds-Zahl, Berechnung basiert auf den Parametern des Versuchs V-9

Die sinkende Austrittsbeladung hat eine sinkende mittlere Beladung über der Schichthöhe und dadurch eine steigende Triebkraft für die Verdunstung zur Folge. So wird verständlich, dass eine infolge eines größeren Gasdurchsatzes steigende Triebkraft zu einer kleineren Stoffaustauschfläche führen muss.

Auch der Einfluss des Gasdurchsatzes auf den Umsatz an Schwefeldioxid lässt sich der vorliegenden Modellvorstellung nach auf die Anzahl der Stoffübertragungseinheiten reduzieren. Die vereinfachten theoretischen Betrachtungen zeigen zudem, dass der Gradient der Funktion $NTU_{SO_2} = f(Re)$ (Abbildung (5.21)) bei geringen Durchsätzen größer ist als bei höheren. Die Messergebnisse zeigen eine analoge Tendenz.

5.2.6 Die Validierung des Einflusses des Durchmesser der Nullfüllung, Versuche: V-2, V-5, V-6 und V-3, V-7, V-8

Im Rahmen dieser experimentellen Arbeiten wird der Einfluss des Durchmessers des Schichtmaterials auf die Absorption näher untersucht.

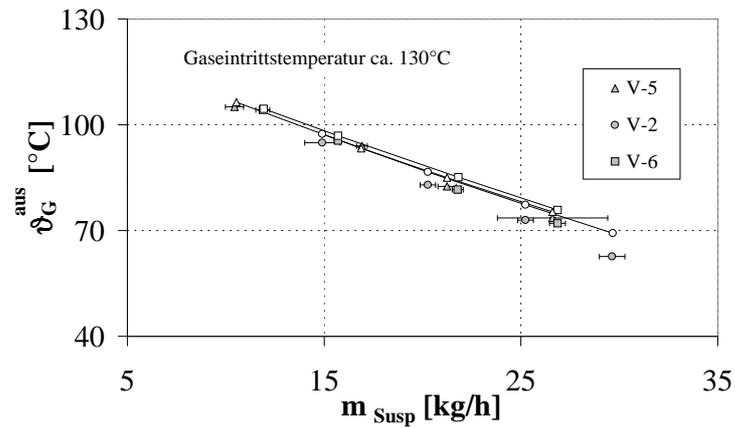


Abbildung 5.22: Abhängigkeit der Austrittstemp. von der Eindüsungsmenge und dem Partikeldurchm., Messwerte...Zeichen/ Modell...Linie, Versuche: V-2, V-5, V-6

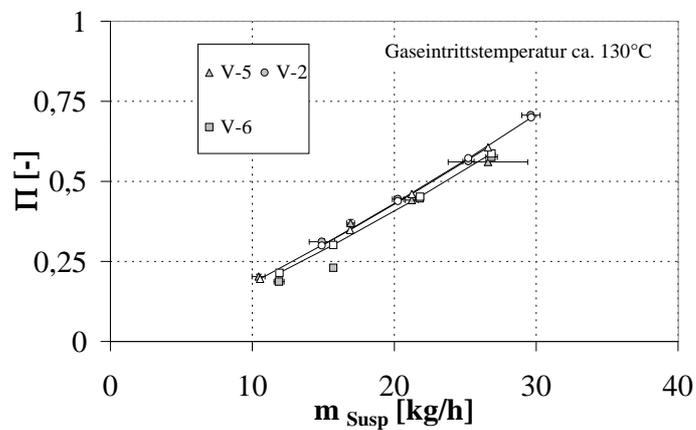


Abbildung 5.23: Abhängigkeit des Umsatzes von der Eindüsungsmenge und dem Partikeldurchm., Messwerte...Zeichen/ Modell...Linie, Versuche: V-2, V-5, V-6

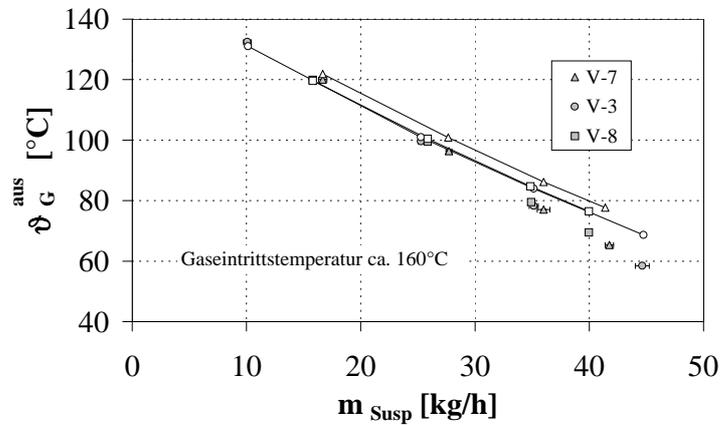


Abbildung 5.24: Abhängigkeit der Austrittstemp. von der Eindüsungsmenge und dem Partikeldurchm., Messwerte...Zeichen/ Modell...Linie, Versuche: V-7, V-3, V-8

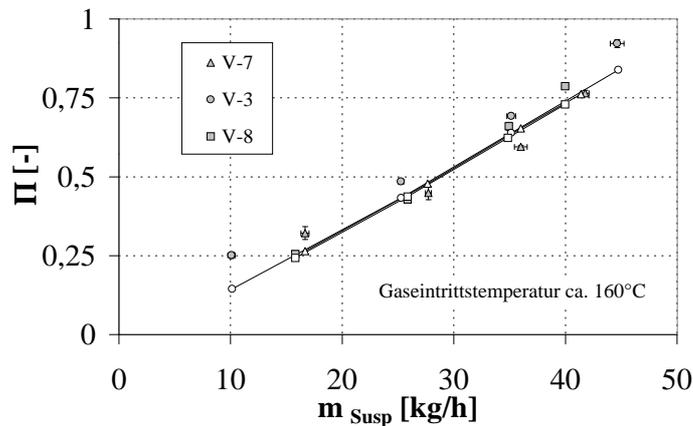


Abbildung 5.25: Abhängigkeit des Umsatzes von der Eindüsungsmenge und dem Partikeldurchm., Messwerte...Zeichen/ Modell...Linie, Versuche: V-7, V-3, V-8

Dafür wurden zwei Messreihen mit den Gaseintrittstemperaturen von ca. 130°C und ca. 160°C ausgewertet. Die zugehörigen Versuchsparameter für 130°C sind in den Tabellen (5.5), (5.2) und (5.6) zusammengefasst. Die Werte für die Eintrittstemperatur von 160°C sind in den Tabellen (5.7), (5.3) und (5.8) dargestellt. Im untersuchten Durchmesserbereich sind keine nennenswerten Unterschiede in den erreichten Umsätzen und Austrittstemperaturen feststellbar (siehe Abbildungen (5.23), (5.22) und (5.25), (5.24)). Ein Anstieg des Durchmessers der Schichtpartikel führt bei gleichem Fluidisierungsmassenstrom zu einer größeren Reynolds-Zahl für die Partikelumströmung

$$Re_P = \frac{w_G d_P}{\nu_G}. \quad (5.13)$$

Die steigende Reynolds-Zahl geht in eine empirische Sherwood-Beziehung z.B. Gleichung (C.6) zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten Gas-Partikel ein. Ein Anstieg der Reynolds- und Archimedes-Zahl und die dadurch größer werdende Sherwood-Zahl bewirken nun nicht, wie vermutet werden könnte, einen ebenfalls ansteigenden gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten. Das Gegenteil ist der Fall. Mit einer steigenden Sherwood-Zahl

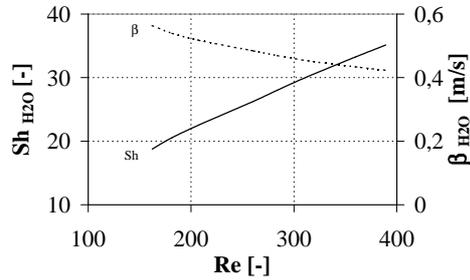


Abbildung 5.26: Zusammenhang zwischen Sherwood und Reynolds

sinkt aufgrund der Durchmesservergrößerung der Stoffübergangskoeffizient. Dieser Zusammenhang kann sehr anschaulich und beispielhaft an der Kriterialgleichung nach Rowe [121] verdeutlicht werden.

$$Sh_{G,P} = 2 + 0,72 \left(\frac{w_G d_P}{\nu_G} \right)^{1/2} Sc^{1/3} \quad (5.14)$$

$$\beta^G = \frac{Sh_{G,P} D}{d_P} = \frac{2D}{d_P} + 0,72 \left(\frac{w_G}{\nu_G d_P} \right)^{1/2} D Sc^{1/3} \quad (5.15)$$

Da sowohl der gaseitige Transport des Schwefeldioxids an das Partikel, als auch der Vorgang des Abtransports des Wasserdampfes vom Partikel ein konvektiver Stoffübergang ist, lassen sich die beiden für die Kinetiken erforderlichen Stoffübergangskoeffizienten mit Hilfe der gleichen Sherwood-Kriterialgleichung beschreiben. Zwangsläufig müssen die dargestellten Verläufe für die Sherwood-Zahl und den Stoffübergangskoeffizienten qualitativ gleich sein. Die Graphen der Funktionen der Sherwood-Zahl und des Stoffübergangskoeffizienten zeigt die Abbildung (5.26).

Die Vergrößerung des Partikeldurchmessers z.B. beim Granulatwachstum führt durch eine Verringerung des Stoffübergangskoeffizienten und somit der Verschlechterung der Trocknung zu einer größeren sich in der Schicht ausbildenden Stoffaustauschfläche. Dem gegenüber steht der Absorptionsvorgang. Eine Minderung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten stellt hier eine erhöhte Limitierung dar. Eine Veränderung des Partikeldurchmessers durch Wachstum oder Abrieb

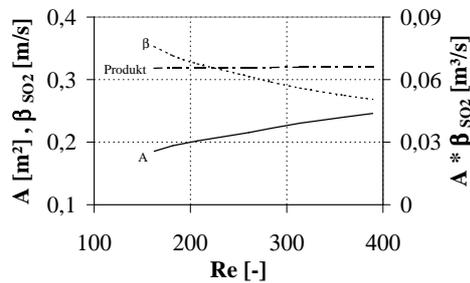


Abbildung 5.27: Zusammenhang zwischen Sherwood und Reynolds

hat für den Absorptionsvorgang zwei gegenläufige Effekte zur Folge. Eine Vergrößerung der Stoffaustauschfläche infolge des Partikelwachstums geht mit einer

Verringerung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten einher. Die Frage ist, ob sich diese Effekte positiv oder negativ auf den Umsatz der zu absorbierenden Komponente Schwefeldioxid auswirken.

Die Abbildung (5.27) ist bei der Beantwortung dieser Frage behilflich. Zur quantitativen Beurteilung eines konvektiven Stoffübergangs ist neben der Triebkraft das Produkt aus den beiden Größen Stoffaustauschfläche und Stoffübergangskoeffizient entscheidend. Ein nahezu konstantes Produkt aus Stoffübergangskoeffizient und Stoffaustauschfläche unter der Voraussetzung eines konstanten Fluidisierungs-
 mas-
 senstroms hat eine konstante
 Anzahl an Übertragungseinheiten (NTU-Zahl) als Resultat. Ist die Größe von NTU konstant, kann sich der Umsatz auch nicht verändern (siehe Abbildung (5.28)). Die theoretischen Überlegungen bestätigen die experimentell festgestellte Tendenz, dass der Umsatz an Schwefeldioxid keine Abhängigkeit vom Durchmesser der Partikel in dem untersuchten Bereich zeigt.

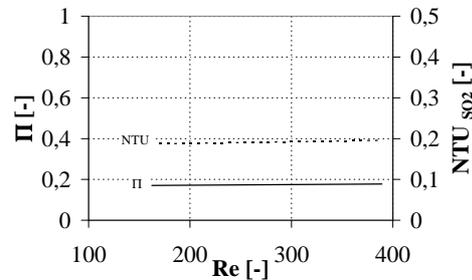


Abbildung 5.28: Zusammenhang zwischen Sherwood und Reynolds

5.3 Die Untersuchungen zur Kopplung von Reaktivabsorption und Granulation

Die hier diskutierten experimentellen Untersuchungen dienen der Beweisführung, dass in flüssigkeitsbedürftigen Wirbelschichtanlagen Absorptionsvorgänge mit reaktiver Umsetzung der absorbierten Komponente bei gleichzeitiger Granulation des Produktes und des unverbrauchten Ausgangsmaterials möglich sind.

5.3.1 Die Zusammenstellung der Versuchsparameter

Im Folgenden sind die vier Versuche in tabellarischer Form zusammengefasst, die in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Tabelle 5.14: Versuchsparameter des Versuchs V-13

Nullfüllungsmaterial			
Stoff	Glaskugeln		
d_{32}	0,002682 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	20 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	100,29 \pm 0,018 °C		
ϑ_U	19 °C		
φ_U	73%		
\dot{m}_G	0,5613 \pm 0,00038 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	353,98 \pm 6,77 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	10,1 \pm 0,4 °C		
x_{Binder}	1,5 Massen-%		
Variation			
lf. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate I	4,32	0,00666 \pm 9,05 \cdot 10 ⁻⁴ $\frac{kg}{s}$	$\frac{12kg_{Ca(OH)_2}}{92kg_{H_2O}}$
Eindüsungsrate II	8,09	0,01246 \pm 4,38 \cdot 10 ⁻⁴ $\frac{kg}{s}$	$\frac{12kg_{Ca(OH)_2}}{92kg_{H_2O}}$
Eindüsungsrate III	6,66	0,01025 \pm 1,78 \cdot 10 ⁻³ $\frac{kg}{s}$	$\frac{12kg_{Ca(OH)_2}}{92kg_{H_2O}}$

Tabelle 5.15: Versuchsparameter des Versuchs V-14

Nullfüllungsmaterial			
Stoff	umhüllte Glaskugeln		
d_{32}	0,002916 m		
ρ_{Glas}	$2470 \frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	20 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	$100,813 \pm 0,033^\circ C$		
ϑ_U	$20^\circ C$		
φ_U	75%		
\dot{m}_G	$0,549 \pm 0,0008 \frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	$384,35 \pm 4,66 \frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	$18,6 \pm 0,37^\circ C$		
x_{Binder}	1,5 Massen-%		
Variation			
lfd. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate I	12,88	$0,015 \pm 7,0 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{16kgCa(OH)_2}{84kgH_2O}$

Tabelle 5.16: Versuchsparameter des Versuchs V-15

Nullfüllungsmaterial			
Stoff	umhüllte Glaskugeln		
d_{32}	0,003756 m		
ρ_{Glas}	$2470 \frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	20 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	$101,167 \pm 0,036^\circ C$		
ϑ_U	$22^\circ C$		
φ_U	68%		
\dot{m}_G	$0,639 \pm 0,0006 \frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	$316,37 \pm 8,6 \frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	$16,3 \pm 0,48^\circ C$		
x_{Binder}	1,5 Massen-%		
Variation			
lfd. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate I	21,25	$0,0167 \pm 7,1 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$	$\frac{24kgCa(OH)_2}{80kgH_2O}$

Tabelle 5.17: Versuchsparameter des Versuchs V-16

Nullfüllungsmaterial			
Stoff	umhüllte Glaskugeln		
d_{32}	0,003297 m		
ρ_{Glas}	2470 $\frac{kg}{m^3}$		
m_{WS}	20 kg		
Parameter			
ϑ_G^{ein}	101,476 ± 0,021°C		
ϑ_U	21°C		
φ_U	74%		
\dot{m}_G	0,436 ± 0,0003 $\frac{kg}{s}$		
$c_{SO_2}^{ein}$	381,03 ± 9,58 $\frac{mg}{Nm^3}$		
ϑ_F^{ein}	13,3 ± 0,48°C		
x_{Binder}	1,5 Massen-%		
\dot{m}_{Keime}	4 $\frac{kg}{h}$		
$d_{32,Keime}$	0,001655m		
Variation			
lfd. Nr.	Ca/S-Verhältnis	\dot{m}_{Susp}	Zusammensetzung
Eindüsungsrate I	21,09	0,0136 ± 2 · 10 ⁻⁴ $\frac{kg}{s}$	$\frac{42kg_{Ca(OH)_2}}{140kg_{H_2O}}$

5.3.2 Die diskontinuierlichen Versuche

Wirbelschichtgranulationsanlagen können diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Bei dem diskontinuierlichen Betrieb erfolgt die Granulation chargenweise. Dem Apparat wird in den meisten Fällen eine gewisse Schichtmasse vorgelegt, auf die dann die Lösung, Schmelze oder Suspension verdüst wird. Eine kontinuierliche Entnahme durch technische Austragsvorrichtungen entfällt. Der auftretende Schichtmassenverlust wird durch die mit dem Fluidisierungsgas mitgerissenen Feststoffpartikel hervorgerufen. Dieser Staub kann durch Bruch bzw. Abrieb in der Schicht entstehen. Ein weiterer Feststoffanteil, der die Schicht verlassen könnte, ist sogenannter Overspray. Für die Menge an Overspray ist in erster Linie die gewählte Düsenposition verantwortlich.

Durch apparative Gestaltungen, wie ein innenliegender Staubfilter, welcher zyklisch abgeklopft wird, oder durch einen nachgeschalteten Zyklon, an dem eine pneumatische Staubrückenförderung für das Grobgut angeschlossen ist, lässt sich der Staubaustrag dem Granulationsprozess wieder zuführen. Dieser rückgeführte Staub kann zu einem Teil als Keimmaterial für neue Granulate dienen, zu einem anderen Teil ähnlich wie in einer zirkulierenden Wirbelschicht pneumatisch und unbeteiligt an Wachstumsprozessen durch die Anlage gefördert und zu einem dritten Teil als Feststoff auf schon in der Schicht vorhandene Granulate angelagert und eingebunden werden. In welchem Verhältnis diese drei Teile zueinander stehen, hängt von zahlreichen apparativen und betriebsbedingten Faktoren ab. Ein Grund für eine Staubrückenführung sind häufig die Kosten für den zu granulierenden Feststoff. Bei dieser Betriebsweise von Wirbelschichtanlagen ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Partikelgrößenverteilung in der Schicht aufgrund des rückgeführten Staubes sehr breit werden kann. Eine flache und somit breite Verteilung tritt dann auf, wenn der rückgeführte Staub als Keime für die Granulation in der Schicht fungiert. Ist hingegen nach dem Granulationsprozess eine der Vorlage nahezu identische Verteilung in einem größeren Durchmesserbereich erwünscht, so sollte entweder auf eine

Staubrückführung verzichtet oder durch konstruktive Maßnahmen bzw. apparative Gestaltung der Staub auf den bereits vorhandenen Granulaten eingebunden werden. Wird beispielsweise der rückgeführte Staub in der Nähe der Düse eingebracht, so wird er mit hoher Wahrscheinlichkeit durch das Tropfenspray der Düse auf den Partikeln abgeschieden und granuliert. Generell wird sich die Partikelgrößenverteilung bei einem diskontinuierlichen Granulationsvorgang nur dann zu größeren Durchmessern verschieben, wenn die zur Granulation beitragende eingebrachte Feststoffmasse größer ist, als jene, die in Folge von Abrieb, Bruch oder Overspray durch die Pneumatik ausgetragen wird.

Die Validierung des Versuchs ohne Staubrückförderung und ohne Fremdkeimzugabe, Versuch V-13

Der diskontinuierliche Granulationsversuch V-13 ohne Keimzugabe (keine Staubrückförderung und keine Fremdkeime), dessen Parameter der Tabelle (5.14) zu entnehmen sind, gibt mit Hilfe der gemessenen Partikelgrößenverteilung (siehe Abbildung (5.29)) Aufschluss darüber, ob das Granulatwachstum als größenabhängig oder unabhängig modelliert werden kann.

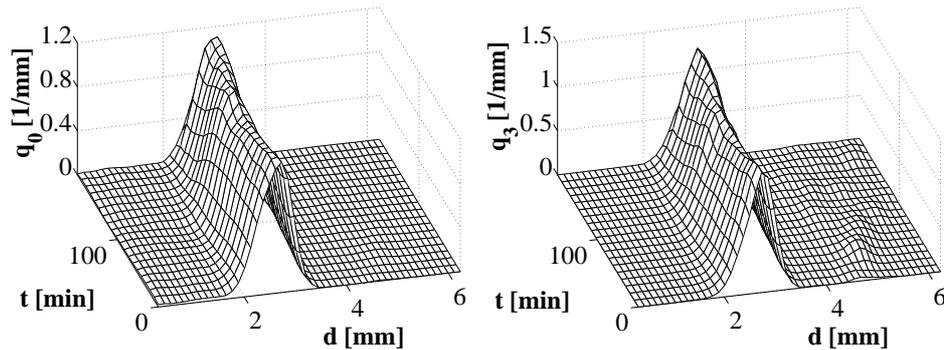


Abbildung 5.29: Verlauf der gemessenen Verteilungsdichte der Anzahl- und der Massenverteilung, Versuch V-13

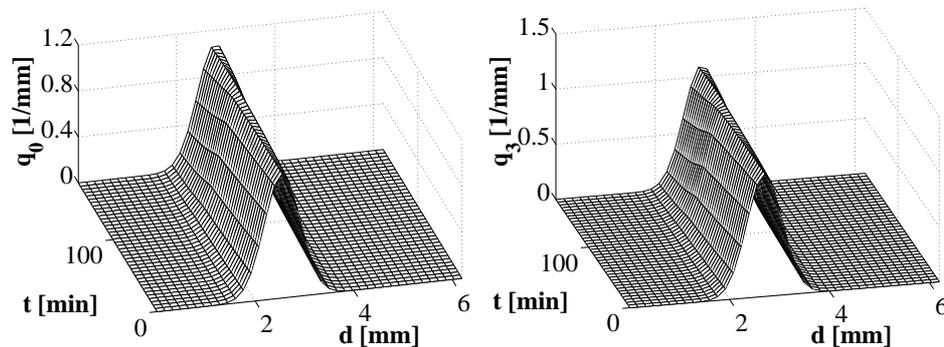


Abbildung 5.30: Verlauf der berechneten Verteilungsdichte der Anzahl- und der Massenverteilung, Versuch V-13

Da die Breite und der Maximalwert der sich einstellenden Endverteilung nahezu identisch der Startverteilung ist, kann in diesem Durchmesserbereich und der vorhandenen Versuchsanlage von einem größenunabhängigen Partikelwachstum ausgegangen werden. Die ermittelten experimentellen Ergebnisse der Partikelgrößenverteilungen des Versuchs V-13 bestätigen das auch von *Heinrich* [51] festgestellte oberflächenproportionale Partikelwachstum. Damit wird das praktikable Modell von *Moerl* [103], das genau dieses oberflächenproportionale Wachstum der Partikel in Wirbelschichten zugrunde legt, untermauert und rechtfertigt in diesem Durchmesserbereich dessen Anwendung. Der Vergleich zwischen der Messung (Abbildung (5.29)) und der Simulation (Abbildung (5.30)), dem das Wachstumsmodell von *Moerl* zugrunde liegt, zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung.

Zur qualitativen Beurteilung ist eine Gesamtmassenbilanz eines Granulationsversuchs unverzichtbar. Wie der Tabelle (5.18) entnommen werden kann, ist ein Massenverlust von 1,2% an Feststoff während des Versuch V-13 zu verzeichnen.

Diese Masse kann zu einem Teil als Staub in der Anlage verblieben sein. Der andere Teil wird über den Zyklon als Feinstaub die Anlage verlassen haben. Die Quantifizierung der Herkunft des Staubes stellte ein erhebliches Problem dar und lässt ohne geeignete Messtechnik nur Spekulationen zu.

Tabelle 5.18: Feststoffmassenbilanz, Versuch V-13

Eingebrachter Feststoff	
Nullfüllungsmasse:	20 kg
Eindüsungsrate I, Länge: 1,85 h	5,116 kg
Eindüsungsrate II, Länge: 0,5 h	2,588 kg
Eindüsungsrate I, Länge: 0,633 h	2,699 kg
Summe:	30,4 kg
Entnommener Feststoff	
Schichtmasse (Versuchsende)+Proben:	25,56 kg
Zyklon (Versuchsende):	4,48 kg
Summe:	30,04 kg

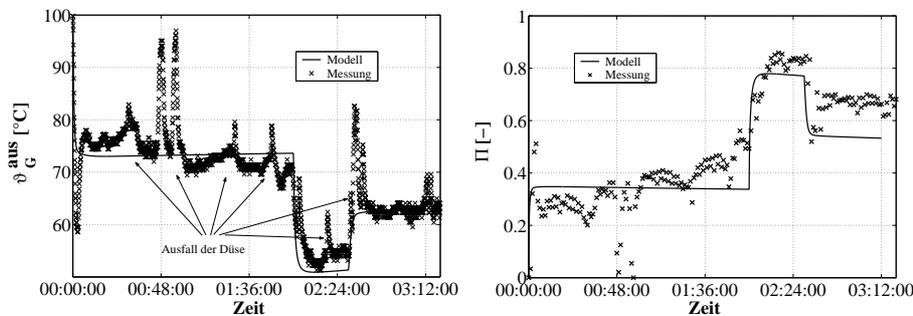


Abbildung 5.31: Verlauf der Austrittstemperatur und des Umsatzes, Versuch V-13

Eine der Hauptfragestellungen der Arbeit lautete, ob das Wirbelschichtverfahren ein geeignetes halbtrockenes Absorptionsverfahren darstellt, mit dem die Staubproduktion infolge von Trocknung unverbrauchten Ausgangsmaterials und entstanden Reaktionsprodukts durch Granulation erheblich reduziert werden kann. Der Versuch V-13 (siehe Abbildungen (5.31), und (5.32)) beweist mit den Messungen zur Schwefeldioxidkonzentration und zum Partikeldurchmesserwachstum erstmalig, dass sich die thermischen Stoffwandlungsprozesse Absorption und Trocknung mit dem mechanischen Formgebungsprozess Granulation in einer apparativen Stufe realisieren lässt. Die Abbildung (5.33) stellt zur besseren Veranschaulichung die Nullfüllung und das Produkt anhand einer Fotoaufnahme dar.

Die unterschiedlichen Eindüsungsraten sollen an dieser Stelle die Möglichkeit der Steuerung des Umsatzes untermauern. Dieser Versuch zeigt, dass bei Lösung

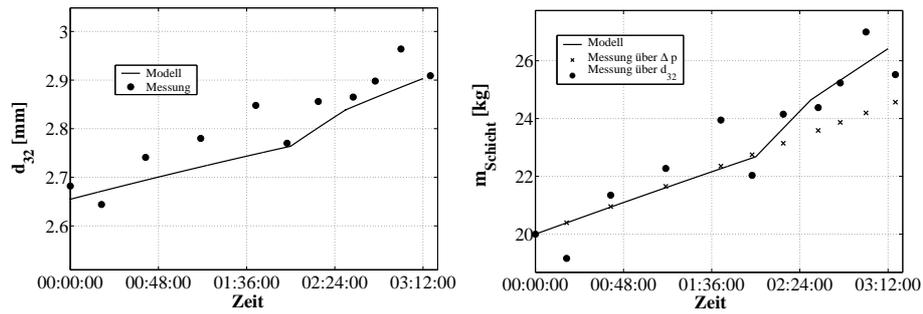


Abbildung 5.32: Verlauf des Sauterdurchmessers und der Schichtmasse, Grundlage der Simulation: $R_A = 0,075 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{h}}$, $k_{OS} = 0\%$, $k_W = 100\%$, $k_{Ab} = 0\%$, Versuch V-13

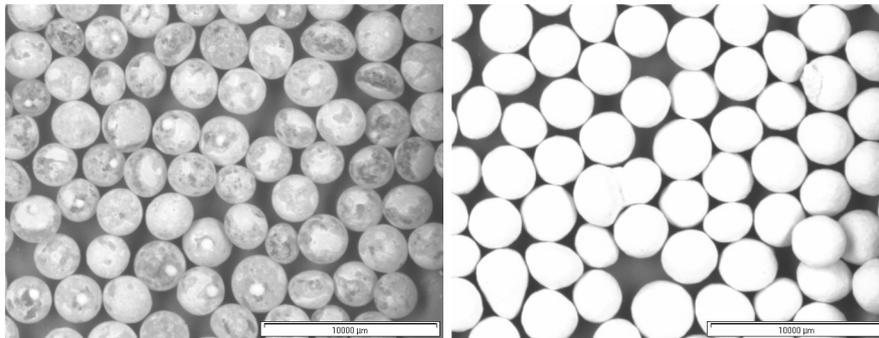


Abbildung 5.33: links: Nullfüllung / rechts: Produkt, Versuch V-13

der Eindüsungsprobleme dieses Verfahren stabil und mit hohen Umsätzen zu laufen im Stande ist. Die Ursachen für das zeitweilige Verstopfen der Düse liegen in dem hohen Feststoffgehalt der Suspension und des groben suspendierten Calciumhydroxid begründet. Bei späteren Versuchen konnten die Verstopfungsprobleme durch zyklisches Reinigen der Düse beseitigt werden.

Die Validierung des Versuchs mit Staubrückförderung und ohne Fremdkeimzugabe, Versuch V-14

Der Versuch V-14, dessen Parameter in der Tabelle (5.15) zusammengefasst sind, stellt einen weiteren diskontinuierlichen Granulationsversuch dar, der sich zum Versuch V-13 durch die kontinuierliche pneumatische Staubrückförderung aus dem Zyklon unterscheidet. Mit Hilfe dieses Versuchs wird die erläuterte Fragestellung nach der Einbindung des rückgeführten Staubes beantwortet.

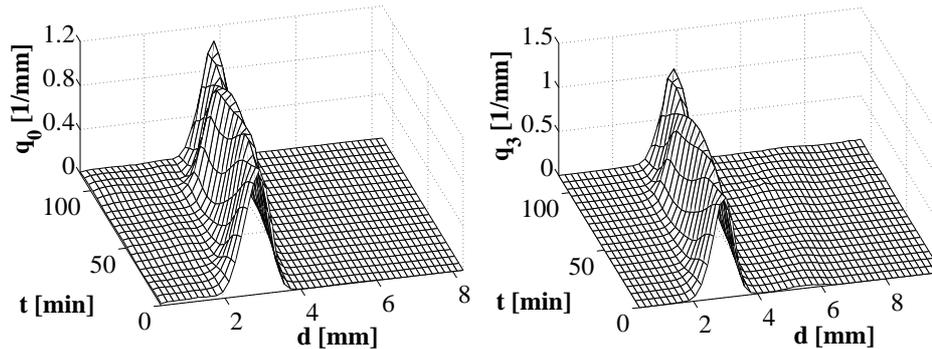


Abbildung 5.34: Verlauf der gemessenen Verteilungsdichte der Anzahl- und der Massenverteilung, Versuch V-14

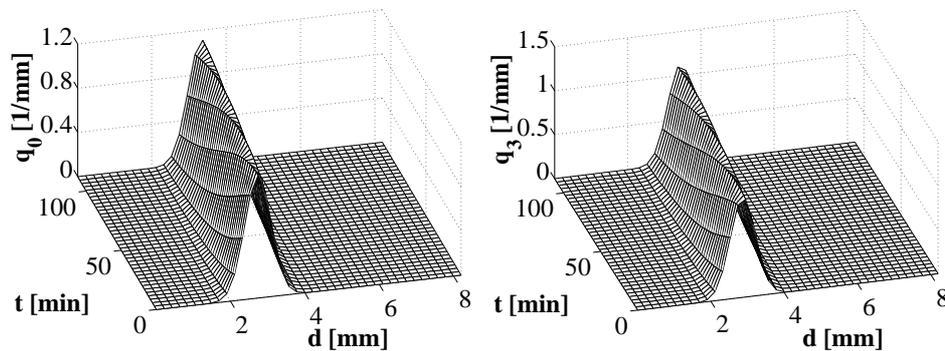


Abbildung 5.35: Verlauf der berechneten Verteilungsdichte der Anzahl- und der Massenverteilung, Versuch V-14

Wie anhand der Verteilungsdichten der Anzahl- und Massenverteilung in der Abbildung (5.34) zu erkennen ist, kann auch hier keine deutliche Veränderung der Form beider Verteilungen über die Versuchsdauer festgestellt werden. Daraus wird die Schlussfolgerung gezogen, dass die infolge der pneumatischen Staubrückförderung in den Granulator eingebrachten Partikel nicht zur Keimbildung beitragen. Sie werden sowohl auf dem Schichtmaterial aufgebracht und führen so zum Wachstum dieser Partikel als auch einer zirkulierenden pneumatischen Förderung durch die Anlage unterliegen. Die apparative Gestaltung durch die Nähe der Staubrückführung und der Düse zueinander wird als Grund für das festgestellte Verhalten postuliert.

Mit zunehmender Versuchs- bzw. Betriebsdauer eines diskontinuierlich betriebenen Wirbelschichtgranulators wird bei gleichbleibenden Abriebs- und Overspraymassenstrom die Schichtmasse linear ansteigen (siehe Abbildung (5.37)), sofern die Feststoffeindüsung konstant bleibt. Die Änderungen der Partikelgrößenverteilungen und somit auch die Änderung

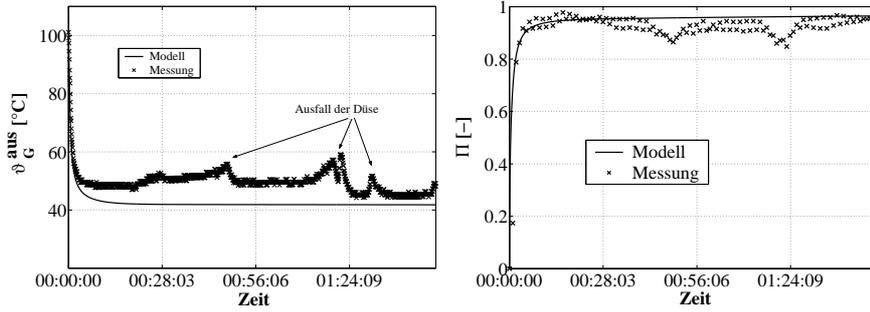


Abbildung 5.36: Verlauf der Austrittstemperatur und des Umsatzes, Versuch V-14

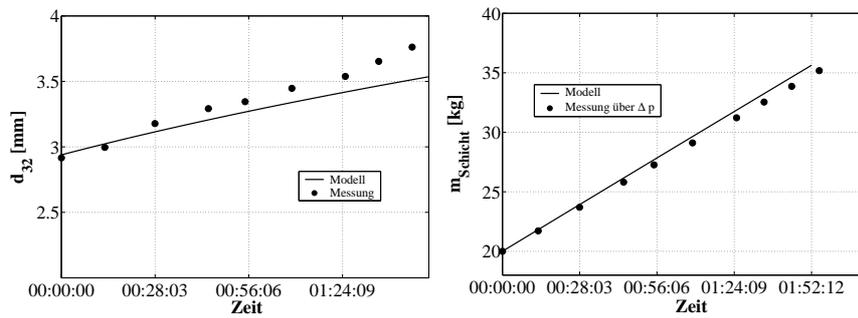


Abbildung 5.37: Verlauf Sauterdurchmessers und der Schichtmasse, Grundlage der Simulation: $R_A = 0,075 \frac{kg}{m^2h}$, $k_{OS} = 0\%$, $k_W = 100\%$, $k_{Ab} = 80\%$, Versuch V-14

des Sauterdurchmessers über der Zeit verhält sich hingegen degressiv. Eine analytische Betrachtung mit Hilfe des oberflächenproportionalen Wachstumsansatzes bestätigt diese Erkenntnis. Die Gleichung (5.16) stellt die Wachstumsgeschwindigkeit des Sauterdurchmessers dar

$$\frac{dd_{32}}{dt} = \frac{2\dot{m}_{Fest}}{\rho_{Fest}A_{ges}} = \frac{2\dot{m}_{Fest}}{\rho_{Fest}\pi N d_{32}^2}. \quad (5.16)$$

Die Integration dieser Differentialgleichung

$$\int_{d_{32}^0}^{d_{32}^t} d_{32}^2 dd_{32} = \frac{2\dot{m}_{Fest}}{\rho_{Fest}\pi N} \int_{t=0}^t t dt \quad (5.17)$$

liefert

$$(d_{32}^t)^3 = (d_{32}^0)^3 + \frac{6\dot{m}_{Fest}}{\rho_{Fest}\pi N} t. \quad (5.18)$$

Die Funktion $d_{32} = f(t)$ besitzt keinen Grenzwert. Somit strebt der Granulationsprozess im Gegensatz zu häufigen Vermutungen keinem endlichen Wert entgegen. Der Vergleich der Messung des Sauterdurchmessers des Versuchs V-14 über der Zeit mit dem aus der Integration folgenden funktionalen Verlauf (Abbildung (5.38)) zeigt eine befriedigende Übereinstimmung und bestätigt ein weiteres Mal das verwendete

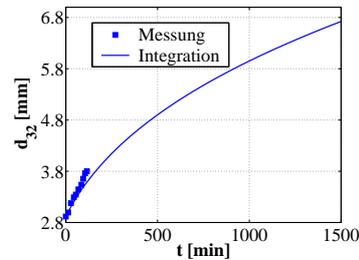


Abbildung 5.38: Verlauf des Sauterdurchmessers - Messung und Integration, Versuch V-14

Wachstumsmodell. Die drei letzten Messpunkte des Sauterdurchmessers heben sich von den vorherigen Messpunkten geringfügig ab. Das dort zu verzeichnende schnellere Wachstum der Partikel kann beim Vergleich mit der Abbildung (5.36) auf die in diesem Zeitraum erhöhte Eindüsungsmenge zurückgeführt werden. Der Versuch V-14 zeigt, dass über lange Zeiträume das gewünschte Ziel eines hohen Umsatzes der zu entfernenden Gaskomponente bei gleichzeitiger Formgebung des Reaktionsproduktes in Wirbelschichtgranulatoren realisierbar ist. Die Gesamtmassenbilanz in der Tabelle (5.19) verdeutlicht, dass eine Rückführung des Staubes und die damit verbundene Einbindung in die Schicht sich vorteilhaft für eine Minimierung der Gesamtstaubmenge auswirkt.

Tabelle 5.19: Feststoffmassenbilanz, Versuch V-14

Eingebrachter Feststoff	
Nullfüllungsmasse:	20 <i>kg</i>
Eindüsungsrate I, Länge: 1,87 <i>h</i>	16,16 <i>kg</i>
Summe:	36,16 <i>kg</i>
Entnommener Feststoff	
Schichtmasse (Versuchsende)+Proben:	34,04 <i>kg</i>
Zyklon (Versuchsende):	0,88 <i>kg</i>
Summe:	34,92 <i>kg</i>

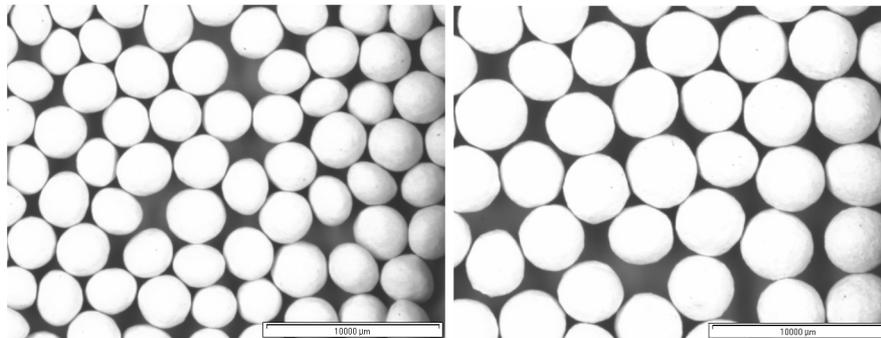


Abbildung 5.39: links: Nullfüllung / rechts: Produkt, Versuch V-14

Die letzte Abbildung (5.39) dieses Abschnittes zeigt eine fotografische Darstellung der Nullfüllung und des Produktes des Versuchs V-14.

5.3.3 Die kontinuierlichen Versuche

Im Vergleich zu den diskontinuierlichen Granulationsprozessen gewinnen die kontinuierlich betriebenen Wirbelschichtgranulatoren aufgrund der Kosten eine immer stärkere Bedeutung. Da auch Kraftwerken nachgeschaltete Entschwefelungsverfahren ausschließlich kontinuierlich betrieben werden, wird sich im Anschluss auf den kontinuierlichen Prozess konzentriert.

Der kontinuierliche Betrieb von Wirbelschichtgranulatoren unterscheidet sich vom diskontinuierlichen im Wesentlichen durch eine an dem Granulator befindliche Abzugsvorrichtung. Diese kann klassierend oder unklassierend arbeiten. Die bekanntesten an einem Wirbelschichtgranulator befindlichen Klassiervorrichtungen sind das Sichterrohr und der Zick-Zack-Sichter. Bei so arbeitenden Verfahren wird oft von intern klassierenden Verfahren gesprochen, die das Ziel verfolgen, ein möglichst enges Partikelspektrum der Wirbelschicht zu entnehmen. Eine andere Philosophie des Betriebs kontinuierlicher Wirbelschichten ist die unklassierende Entnahme von Schichtmaterial. Hier existieren eine Reihe von apparativen Möglichkeiten, wie z.B. Zellenradschleusen, Schneckenförderer oder Überlaufwehre, mit denen nur ein sehr breites Partikelspektrum entnommen wird. Das so abgezogene Gut kann je nach Anforderung an das Partikelspektrum bereits das Produkt des Verfahrens darstellen oder aber einer externen Klassierung zugeführt werden, um das Spektrum zu verengen.

Die im Anschluss erläuterten Versuche ordnen sich unter die unklassierende Fahrweise, da das abzuziehende Schichtmaterial mit Hilfe eines Industriestaubsaugers entfernt wurde.

Die Validierung des Versuchs mit Staubrückförderung und ohne Fremdkeimzugabe, Versuch V-15

Bei der kontinuierlichen Fahrweise wird die Wirbelschichtanlage häufig so betrieben, dass die Schichtmasse konstant gehalten wird. Die Konstanz der Schichtmasse erfolgt über eine gezielte Entnahme, die über eine Messung des Schichtdruckverlustes gesteuert wird.

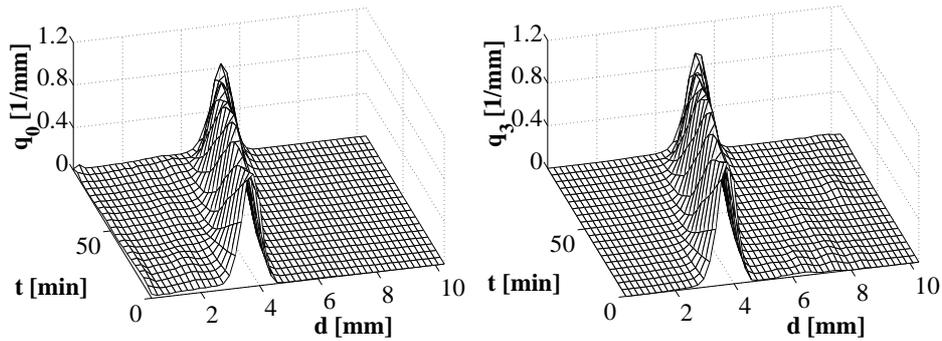


Abbildung 5.40: Verlauf der gemessenen Verteilungsdichte der Anzahl- und der Massenverteilung, Versuch V-15

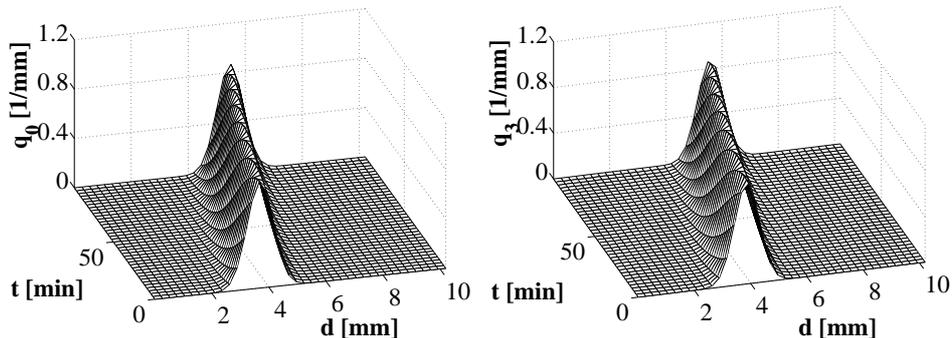


Abbildung 5.41: Verlauf der berechneten Verteilungsdichte der Anzahl- und der Massenverteilung, Versuch V-15

Mit Hilfe des Versuchs V-15, dessen Versuchsparameter der Tabelle (5.16) zu entnehmen sind, wird verdeutlicht, wie entscheidend das Vorhandensein von Keimen in Form von Fremd- oder aber Eigenkeimen für den stabilen kontinuierlichen Betrieb von Wirbelschichtgranulatoren ist. Werden die Erkenntnisse über das Verhalten der Wirbelschichtanlage DN 400 hinsichtlich der Einbindung des pneumatisch rückgeführten Staubes berücksichtigt, so wird sich ohne Fremdkeimzugabe kein stabiler kontinuierlicher Betrieb realisieren lassen. Infolge der Einbindung des Staubes fehlen für die dauerhafte stabile Fahrweise des

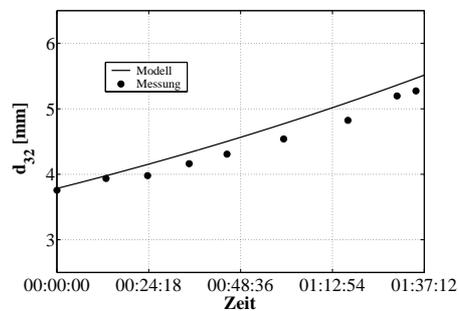


Abbildung 5.42: Verlauf des Sauterdurchmessers, Versuch V-15

Granulators die Keime. Ohne Keime nimmt durch die ständige Entnahme von Material die Anzahl der Partikel in der Schicht ab. Da der über die Verdüsung ein-

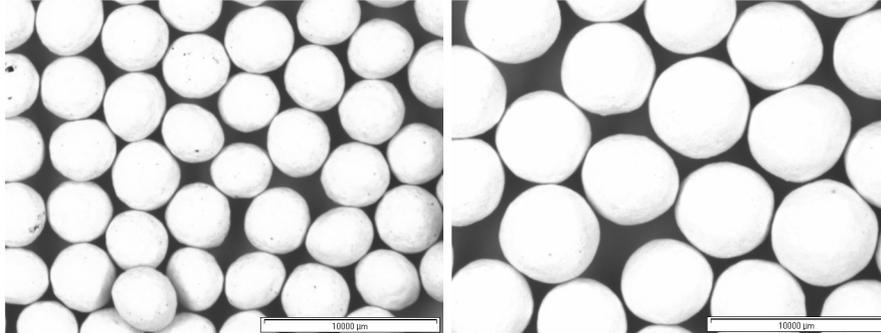


Abbildung 5.43: links: Nullfüllung / rechts: Produkt, Versuch V-15

gebrachte Feststoff konstant bleibt, bekommen mit laufender Prozesszeit die in der Schicht vorhandenen Partikel einen immer größeren Anteil von diesem Feststoff, was zu einem zunehmend stärkeren Partikelwachstum führen wird.

Das verstärkte Wachstum der in der Schicht verbliebenen Partikel wird an dem progressiven Verlauf des Sauterdurchmessers über der Zeit in der Abbildung (5.42) sowie anhand der Verteilungsdichten der Anzahl- und Massenverteilung in Abbildung (5.40) deutlich. Die Fotografien der Nullfüllung und des Produktes (5.43) zeigen bildhaft die erhebliche Durchmesserzunahme für die kurze Versuchsdauer.

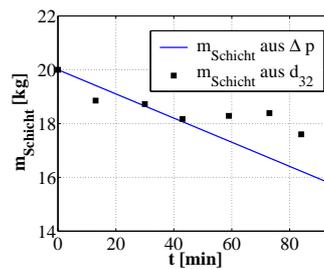


Abbildung 5.44: Verlauf der Schichtmasse, Versuch V-15

Bei längeren Versuchs- bzw. Betriebszeiten kann es bei konstantem Fluidisierungsmassenstrom zum Erliegen der Schicht und so Havarie kommen. Im Diagramm (5.44) sind die Berechnung der Schichtmasse aus dem Druckverlust und die Berechnung der Schichtmasse aus dem Sauterdurchmesser gegenübergestellt. Beide Verläufe zeigen die gleiche Tendenz. Die stetige aber ungewollte Abnahme der

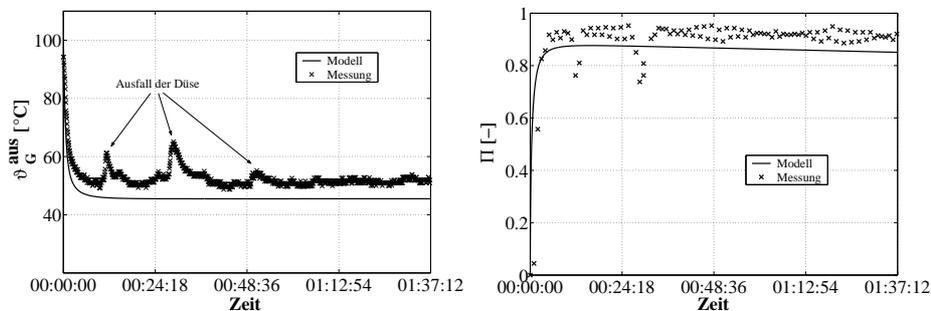


Abbildung 5.45: Verlauf der Austrittstemperatur und der SO_2 -Konzentration, Versuch V-15

Schicht begründet sich mit der zu hohen Schichtmassenentnahme bzw. dem entstan-

denen und zirkulierenden Staub während des Versuchs. Die Gesamtmassenbilanz ist in der Tabelle (5.20) zusammengestellt. Anhand der Abbildung (5.45) wird deutlich, dass eine Veränderung des Durchmessers infolge der Granulation und die sich damit ändernden Stoff- und Wärmeübergänge vom Gas an das Partikel den Umsatz nicht wesentlich beeinflussen. Wie alle Versuche zeigen, ist das entscheidende Kriterium die in der Schicht gespeicherte Suspension. Nur durch die von ihr zur Verfügung gestellte Stoffaustauschfläche kann die Absorption der zu entfernenden Gaskomponente erfolgen. Der Ausfall der Düse, z.B. durch eine Verstopfung, bringt das System aus dem Gleichgewicht und die in dem Granulator gespeicherte Flüssigkeit fängt augenblicklich an zu trocknen. Diese Trocknung hat eine Verringerung der für die Absorption so wichtigen Stoffaustauschfläche zur Folge und verringert den Umsatz. So ist das Ansteigen der Konzentration und den damit verbundenen verringerten Umsatz an Schwefeldioxid beim Ausfall der Düse zu erklären.

Tabelle 5.20: Feststoffmassenbilanz, Versuch V-15

Eingebrachter Feststoff	
Nullfüllungsmasse:	20 <i>kg</i>
Eindüsungsrate I, Länge: 1,58 <i>h</i>	21,95 <i>kg</i>
Summe:	41,95 <i>kg</i>
Entnommener Feststoff	
Schichtmasse (Versuchsende)+Proben:	15,6 <i>kg</i>
Zyklon (Versuchsende):	4,1 <i>kg</i>
Schichtentnahme 1 (13 min):	3 <i>kg</i>
Schichtentnahme 2 (30 min):	3,1 <i>kg</i>
Schichtentnahme 3 (43 min):	3,2 <i>kg</i>
Schichtentnahme 4 (59 min):	3,53 <i>kg</i>
Schichtentnahme 5 (73 min):	3,4 <i>kg</i>
Schichtentnahme 6 (84 min):	3,67 <i>kg</i>
Summe:	39,6 <i>kg</i>

Die Validierung des Versuchs mit Staubrückförderung und mit Fremdkeimzugabe, Versuch V-16

Nachdem der Versuch V-15 gezeigt hat, dass sich ein kontinuierlicher Granulationsprozess nur durch das Vorhandensein von Keimen realisieren lässt, wurden während des Versuches V-16 Fremdkeime in Form von Glaskugeln (Abbildung (5.46)) kontinuierlich dem Granulator zugeführt. Von der Größe des Keimmassestroms hängt entscheidend die Dauer bis zum Erreichen des stationären Betriebszustandes aber auch die erzielte stationäre Verteilung ab.

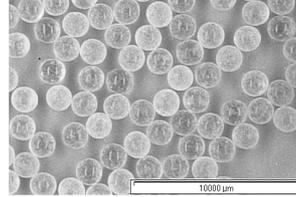


Abbildung 5.46: Keimmaterial, Versuch V-16

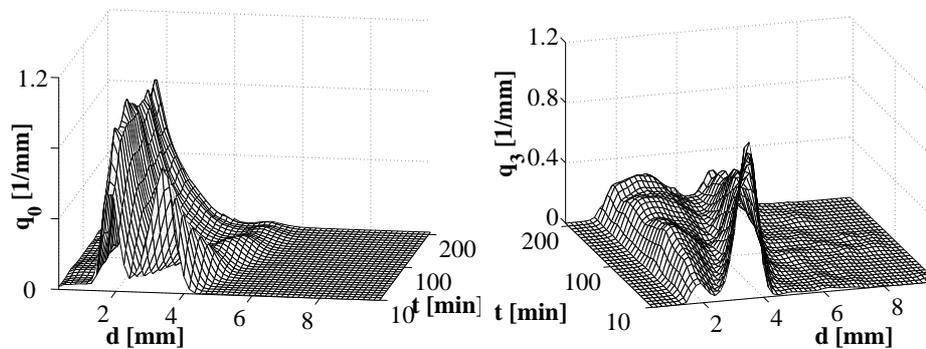


Abbildung 5.47: Verlauf der gemessenen Verteilungsdichte der Anzahl- und der Massenverteilung, Versuch V-16

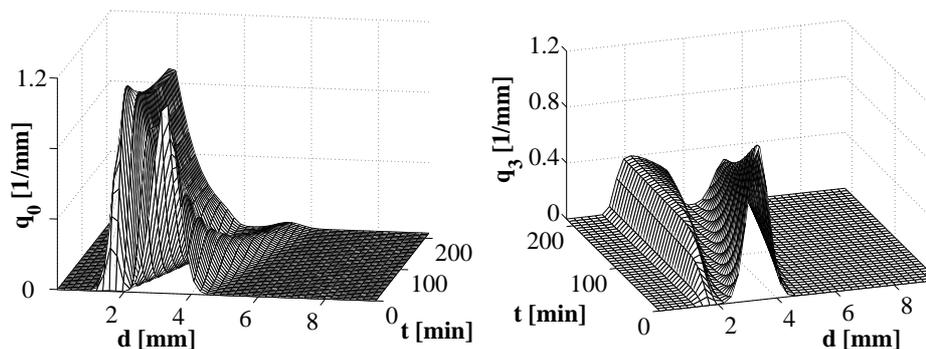


Abbildung 5.48: Verlauf der berechneten Verteilungsdichte der Anzahl- und der Massenverteilung, Versuch V-16

Der Betreiber von solchen kontinuierlichen Wirbelschichtgranulatoren muss einen Kompromiss eingehen zwischen:

- dem schnellen Erreichen des stationären Betriebspunktes, aber einer Produktverteilung nah und ähnlich der Keimverteilung und
- einer gewachsenen sehr breiten Produktverteilung und dem damit verbundenen langen Anfahrvorgang.

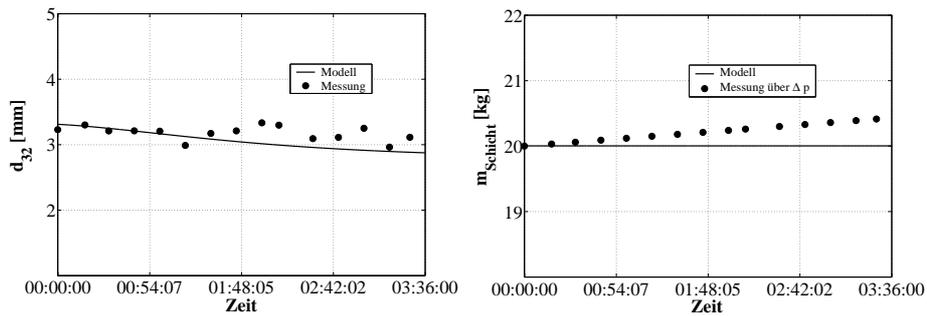


Abbildung 5.49: Verlauf des Sauterdurchmessers und der Schichtmasse, Versuch V-16

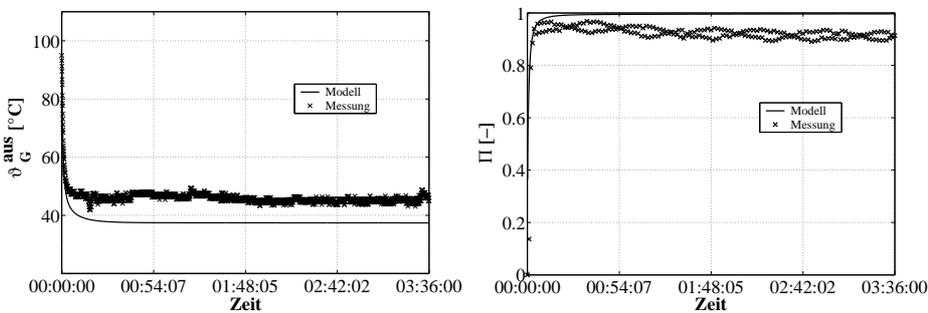


Abbildung 5.50: Verlauf der Austrittstemperatur und der SO_2 -Konzentration, Versuch V-16

Der Tabelle (5.17) mit den Parametern dieses Versuchs ist zu entnehmen, dass ein für die Schichtmasse von 20kg hoher Keimmassenstrom mit $4\frac{\text{kg}}{\text{h}}$ zur Verkürzung des Anfahrvorgangs gewählt wurde. Die so zu erwartende enge und dem Keimmassenstrom ähnliche Verteilung bestätigt der Versuch mit der Abbildung (5.47). Die Messungen in den Abbildungen (5.49), (5.50) der Partikelgrößenverteilung und der Schwefeldioxidkonzentration verdeutlichen, dass dieses Verfahren kontinuierlich und mit einem hohen Umsatz betrieben werden kann.

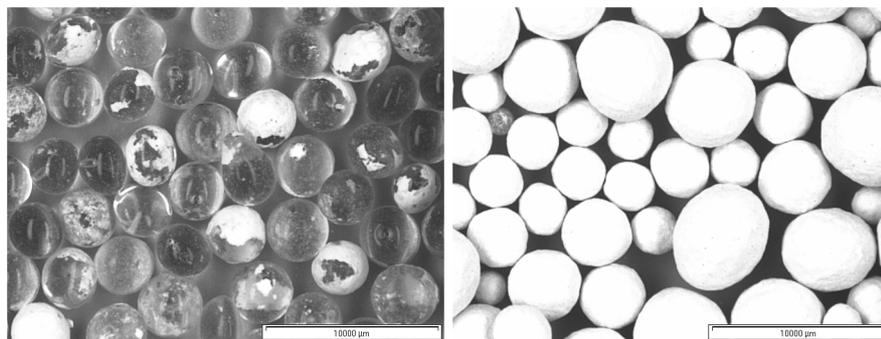


Abbildung 5.51: links: Nullfüllung / rechts: Produkt, Versuch V-16

Die Abbildung (5.51) stellt das Nullfüllungsmaterial und das Produkt des Versuches V-16 dar. Auf dem rechten Foto, welches die Produktprobe zeigt, sind analog der gemessenen und berechneten Verteilungsdichten Partikel mit verschiedenen Durchmessern zu sehen. Es wird hier deutlich, dass das Nullfüllungsmaterial noch

nicht komplett aus der Schicht ausgetragen wurde.

5.4 Der Vergleich zwischen Messung und Simulation

Im Folgenden werden für alle Reaktivabsorptionsversuche die gemessenen und berechneten Gasaustrittstemperaturen und Umsätze gegenübergestellt. Die Abbildungen (5.52) und (5.53) zeigen, das mit Hilfe des entwickelten Modells sowohl die Gasaustrittstemperaturen als auch die Umsätze tendenziell nachempfunden werden können.

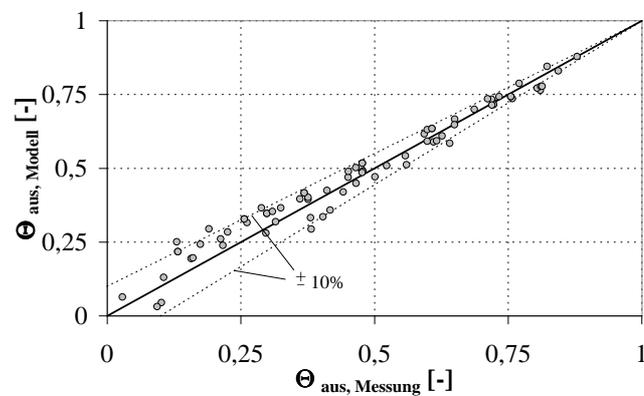


Abbildung 5.52: Vergleich der gemessenen und berechneten Gasaustrittstemperaturen ($\Theta_{aus} = \frac{\vartheta_G^{aus} - \vartheta_G^{Sat}}{\vartheta_G^{ein} - \vartheta_G^{Sat}}$)

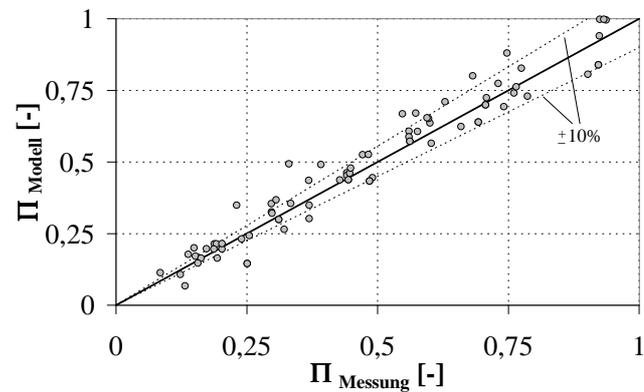


Abbildung 5.53: Vergleich der gemessenen und berechneten Schwefeldioxidumsätze ($\Pi = \frac{c_{SO_2}^{ein} - c_{SO_2}^{aus}}{c_{SO_2}^{ein}}$)

Mit Hilfe der Abbildung (5.54) wird deutlich, dass sich schon mit der geringen Anzahl von drei Stoffübertragungseinheiten in einer flüssigkeitsbedüsten Wirbelschicht Umsätze bis zu 90 % realisieren lassen. Sie zeigt auch, dass die Annahme die Gasbewegung in einer Wirbelschicht als idealen Pfropfen zu modellieren der Realität näher kommt, als die Modellvorstellung des idealen Rührkessels für die Gasbewegung.

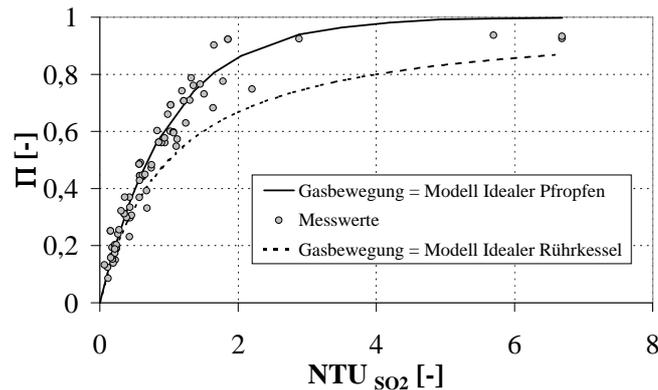


Abbildung 5.54: Darstellung des gemessenen und berechneten Umsatzes in Abhängigkeit von der Anzahl der Stoffübertragungseinheiten ($NTU_{SO_2} = \frac{\beta_{SO_2}^G A_{P,ges} \phi \rho_{trL}}{\dot{n}_{trL} M_{trL}}$, $\Pi = \frac{c_{SO_2}^{in} - c_{SO_2}^{aus}}{c_{SO_2}^{in}}$)

5.5 Die vereinfachte praxisorientierte stationäre Berechnung

Die zunehmende Leistungsfähigkeit der Rechentechnik und die damit verbundenen Möglichkeiten der Lösung von komplizierten Differentialgleichungen oder Gleichungssystemen führt zu immer komplexer werdenden Modellen, so dass einem Ingenieur in der Praxis oftmals die neuesten Erkenntnisse unzugänglich bleiben. Wünschenswert sind hier einfache Modelle, die zu Gleichungen führen, mit denen eine erste Abschätzung der zu berechnenden Größen möglich ist. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt unter zusätzlichen Voraussetzungen Gleichungen zur Berechnung der stationären Werte für die Austrittsfeuchte, die Austrittstemperatur und die Austrittsbeladung der zu absorbierenden Komponente sowie des Sauterdurchmessers des Produktes zusammengestellt. Sämtliche in die Wirbelschicht eintretenden Ströme sowie die Schichtmasse werden in diesem Fall als gegeben angenommen. Natürlich lassen sich die Gleichungen auch so umstellen, dass z.B. erforderliche Eintrittsgrößen berechnet werden können. Die den Gleichungen zugrunde gelegte Verfahrensvariante ist der kontinuierliche Betrieb des Wirbelschichtreaktors mit unklassierender Produktentnahme und kontinuierlicher Fremdkeimzugabe. Neben den schon angeführten Voraussetzungen werden die Folgenden verändert bzw. ergänzend hinzugefügt.

- Die Wärmeverluste über die Apparatewand werden vernachlässigt.
- Es erfolgt keine Staubrückführung.

- Staubfehlaustrag, Abrieb, Agglomeration und Bruch treten nicht auf.
- Die Reaktion des Schwefeldioxids mit dem Film ist eine Momentanreaktion, die an der benetzten Oberfläche stattfindet.
- Eine Umsatzlimitierung des Schwefeldioxids wird nur durch den gaseitigen Stoffübergang und die Stoffübertragungsfläche hervorgerufen.
- Bei der Bilanzierung des Wassers wird das mit den Keimen eingebrachte und dem Produkt ausgetragene Wasser nicht berücksichtigt.
- Das Produkt wird mit Gasaustrittstemperatur der Schicht entnommen.

Bei einem gegebenen Gasmassenstrom und einer gegebenen Schwefeldioxidkonzentration lässt sich unter Festlegung des Calcium-zu-Schwefel-Verhältnisses die Menge an mit der Suspension zuzuführenden Calciumhydroxid ermitteln

$$\dot{m}_{Ca(OH)_2} = \lambda^* \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{SO_2}} c_{SO_2} \dot{m}_G \frac{R_{allg} T^0}{P^0 M_L}. \quad (5.19)$$

Da sicherlich ein möglichst kompletter Umsatz an Schwefeldioxid das Ziel ist, sollte das Einsatzverhältnis λ^* mindestens den Wert 1 haben. Mit der Kenntnis des zugeführten Suspensionsmassenstroms und seinem Feststoffanteil ist es möglich, die Durchmesserzunahme der Keime bis zum Austrag zu bestimmen. Diese Zunahme des Sauterdurchmessers hängt neben dem zugeführten Feststoffmassenstrom über die Eindüsung entscheidend von der mittleren Verweilzeit der Partikel in der Wirbelschicht ab. Diese kann als Quotient der Partikelanzahl der Schicht zum Partikelanzahlstrom der Keime verstanden werden (Gleichung (5.20))

$$t_V = \frac{N}{\dot{N}_{Keime}}. \quad (5.20)$$

Der Keimanzahlstrom lässt sich aus dem Keimmassenstrom, dem Keimdurchmesser und der Partikeldichte bestimmen. Durch die Integration der Gleichung (5.16)

$$\int_{d_{Keime}}^{d_{32}} dd_{32} = \frac{2\dot{m}_{Fest}}{\rho_{Fest} \pi N} \int_{t=0}^{t_V} t dt \quad (5.21)$$

über der berechneten Verweilzeit unter der Voraussetzung einer konstanten Schichtoberfläche (stationäre Bedingung) ergibt sich der sich einstellende Sauterdurchmesser der Schicht

$$d_{32} = d_{Keime} + \frac{2\dot{m}_{Fest}}{\rho_{Fest} \pi d_{32}^2 N} t_V. \quad (5.22)$$

Mit der Wasserbilanz und der kompletten Wirbelschicht als Bilanzraum folgt die Austrittsfeuchtebeladung

$$Y_{H_2O}^{aus} = Y_{H_2O}^{ein} + \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{trL}}. \quad (5.23)$$

Für die Ermittlung der Schwefeldioxidaustrittsbeladung der trockenen Luft ist die Kenntnis der Stoffübertragungsfläche innerhalb der Schicht notwendig. Durch die nun bekannten Größen d_{32} und $Y_{H_2O}^{aus}$ kann mit der Gleichung (5.24) der mittlere Benetzungsgrad der Wirbelschicht abgeschätzt werden

$$\phi = - \frac{\dot{m}_{trL}}{\beta_{H_2O}^G \pi d_{32}^2 N \rho_{trL}} \ln \left(\frac{Y_{H_2O}^{aus} - Y_{H_2O}^{Sat}}{Y_{H_2O}^{ein} - Y_{H_2O}^{Sat}} \right). \quad (5.24)$$

Die Berechnung des in der Gleichung (5.24) enthaltenen Stoffübertragungskoeffizienten $\beta_{H_2O}^G$ kann dem Anhang entnommen werden. Die Beladung $Y_{H_2O}^{Sat}$ ist der zum Eintrittszustand des Gases gehörende isenthalpe Sättigungswert. Die Schwefeldioxydaustrittsbeladung kann mit Hilfe der Gleichung (5.25) berechnet werden

$$Y_{SO_2}^{aus} = Y_{SO_2}^{ein} \exp\left(-\frac{\beta_{SO_2}^G \pi d_{32}^2 N \phi \rho_{trL}}{\dot{m}_{trL}}\right). \quad (5.25)$$

Die Energiebilanz für den Wirbelschichtapparat liefert nach Umstellung die Gasaustrittstemperatur

$$\begin{aligned} \vartheta_G^{aus} = & \frac{1}{\dot{m}_{trL} \left(c_{P,trL} + Y_{H_2O}^{aus} c_{P,H_2O}^{vap} + Y_{SO_2}^{aus} c_{P,SO_2} \right) + \dot{m}_{Prod} c_{P,Fest}} \times \\ & \times \{ \dot{m}_{trL} [c_{P,trL} \vartheta_G^{ein} + Y_{H_2O}^{ein} (c_{P,H_2O}^{vap} \vartheta_G^{ein} + r_0) + Y_{SO_2}^{ein} c_{P,SO_2} \vartheta_{Gein}] + \\ & + \dot{m}_{Susp} c_{P,Sups} \vartheta_{Susp}^{ein} + \dot{m}_{Keime} c_{P,Fest} \vartheta_{Keime}^{ein} - \dot{m}_{trL} Y_{H_2O}^{aus} r_0 \}. \quad (5.26) \end{aligned}$$

Tabelle 5.21: Feststoffmassenbilanz, Versuch V-16

Eingebrachter Feststoff	
Nullfüllungsmasse:	20 <i>kg</i>
Eindüsungsrate I, Länge: 3,7 <i>h</i>	41,8 <i>kg</i>
Keime:	14 <i>kg</i>
Summe:	75,8 <i>kg</i>
Entnommener Feststoff	
Schichtmasse (Versuchsende)+Proben:	25,1 <i>kg</i>
Zyklon (Versuchsende):	4 <i>kg</i>
Schichtentnahme 1 (19 min):	3,5 <i>kg</i>
Schichtentnahme 2 (33 min):	3,5 <i>kg</i>
Schichtentnahme 3 (50 min):	3,5 <i>kg</i>
Schichtentnahme 4 (65 min):	3,5 <i>kg</i>
Schichtentnahme 5 (79 min):	3,5 <i>kg</i>
Schichtentnahme 6 (94 min):	3,53 <i>kg</i>
Schichtentnahme 7 (110 min):	3,27 <i>kg</i>
Schichtentnahme 8 (125 min):	2,75 <i>kg</i>
Schichtentnahme 9 (139 min):	3 <i>kg</i>
Schichtentnahme 10 (154 min):	1,87 <i>kg</i>
Schichtentnahme 11 (170 min):	3 <i>kg</i>
Schichtentnahme 12 (185 min):	2,85 <i>kg</i>
Schichtentnahme 13 (199 min):	3 <i>kg</i>
Schichtentnahme 14 (215 min):	2,64 <i>kg</i>
Summe:	72,51 <i>kg</i>

Kapitel 6

Die Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit der Realisierung von Absorptionsvorgängen mit einer reaktiven Umsetzung der absorbierten Gaskomponente in flüssigkeitsbedürftigen Wirbelschichten untersucht. Das Ziel dieses neuen Verfahrens ist die Erzeugung eines rieselfähigen Produktes und eines gleichzeitigen hohen Umsatzes der absorbierten Gaskomponente. Die Bearbeitung dieses Themas hat als Schwerpunkte:

- die experimentellen Untersuchungen zur Reaktivabsorption und überlagerten Granulation sowie
- die Entwicklung eines einfachen Modells zur Beschreibung der experimentell gewonnenen Erkenntnisse zur Vorausberechnung des Umsatzes, der Gasaustrittstemperatur und der zu erwartenden Partikelgrößenverteilung.

Als Modellgas für die experimentellen Arbeiten wird ein Gemisch aus feuchter Luft und Schwefeldioxid gewählt, da ein großer Sektor der Gaswäsche die Entfernung von Schwefeldioxid aus Abgasen darstellt. Als Edukt für die in die Schicht zu verdüsende Suspension kommt Weißkalkhydrat zum Einsatz. Die experimentellen Arbeiten teilen sich in zwei Bereiche. Im ersten Teil werden wesentliche Betriebsparameter von Wirbelschichtgranulationsmaschinen variiert. Dazu zählen der Eindüsungsmassenstrom, der Feststoffgehalt der Suspension und damit das Einsatzverhältnis Calcium zu Schwefel, die Gaseintrittstemperatur, der Gasdurchsatz sowie der mittlere Durchmesser des vorgelegten Schichtmaterials. Der zweite Teil beweist experimentell die Realisierbarkeit eines gewünschten hohen Umsatzes bei gleichzeitiger Granulation des erzeugten Reaktionsproduktes und des unverbrauchten Ausgangsmaterials infolge der Trocknung der auf den Partikeln befindlichen Suspension und anschließender Anlagerung auf diesen Partikeln. In diesem Teil wird sich sowohl mit der diskontinuierlichen als auch mit der kontinuierlichen Fahrweise solcher Granulationsapparaturen beschäftigt.

Im ersten Teil zeigt die Variation der Eindüsungsmenge der Suspension einen erheblichen Einfluss auf den erzielten Umsatz an Schwefeldioxid. Dies wird auf die sich ausbildenden und verändernden Stoffübertragungsflächen innerhalb der Wirbelschicht, hervorgerufen durch die variierte Eindüsung, zurückgeführt. Hohe Massenströme eingedüster Suspension führen zu größeren Stoffübertragungsflächen und somit bei vorhandenem Calciumhydroxid zu verbesserten Umsätzen an Schwefeldioxid. Die Erhöhung der Suspensionszufuhr ist durch die Aufnahmefähigkeit an Lösungsmittel (Wasser) und somit durch die Sättigung der Gases limitiert. Eine vom Stoffsystem Partikel - Suspension hervorgerufene Grenze stellt die Neigung zur Bildung von Agglomeraten dar. Dieser kann durch eine örtlich gleichmäßige

Eindüsung, größere bzw. schwerere Partikel sowie durch eine erhöhte Anzahl entgegen gewirkt werden.

Die Untersuchungen zum Einsatzverhältnis Calcium zu Schwefel zeigen, dass das Minimum an zugeführtem Calciumhydroxid durch den gewünschten Umsatz bestimmt wird. Dies scheint wirbelschichtspezifisch zu sein, denn Untersuchungen an Sprühabsorptionstrocknern zeigen eindeutige Abhängigkeiten vom Einsatzverhältnis. Dort nimmt der Umsatz stark mit zunehmenden Edukt in der verdüsten Suspension zu. Die Begründung wird dort in dem dadurch verringerten flüssigkeitsseitigen Stofftransport gesehen. Liegt genügend Calciumhydroxid im Sprühtropfen vor, so sind die Diffusionswege für das gelöste Schwefeldioxid kurz. In flüssigkeitsbedüsten Wirbelschichten unterliegen die Tropfen oder Filme auf den Partikeln einer ständigen mechanischen Beanspruchung. Sie werden im Gegensatz zum Sprühabsorptionstrockner keine stabile Form während ihres Lebenszyklus besitzen. Die Beanspruchungen infolge der Partikel-Partikel-Stöße wird zur ständigen Zerstörung und zum Aufbrechen der Filmoberfläche führen. So kommt unverbrauchtes Calciumhydroxid an die Filmoberfläche und steht der Reaktion zur Verfügung. Eine stark überstöchiometrische Fahrweise ist somit nicht erforderlich.

Die Ergebnisse der Untersuchungen einer veränderten Gaseintrittstemperatur zeigen, dass der Einfluss auf den Schwefeldioxidumsatz auf die Triebkraft für den Trocknungsvorgang und so auf das Flüssigkeitsspeichervermögen der Wirbelschicht für die jeweilige Eintrittstemperatur reduziert werden kann. Wird ausschließlich die Eintrittstemperatur des Gases erhöht, so führt dieses aufgrund einer stärkeren Verdunstung zu einer geringeren Flüssigkeitsmasse und so zu einer kleineren Stoffübertragungsfläche innerhalb der Wirbelschicht. Der Umsatz an Schwefeldioxid reduziert sich somit. Die verringerte Löslichkeit des Schwefeldioxids bei höheren Filmtemperaturen durch die höheren Gaseintrittstemperaturen fallen in dem untersuchten Temperaturbereich nicht ins Gewicht. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist ein Gasstrom mit geringer Eintrittstemperatur, der allerdings noch die Kapazität zur kompletten Lösungsmittelverdampfung mitbringen muss, zu bevorzugen, da so geringere Mengen an Flüssigkeit für gleiche Umsätze gegenüber höheren Temperaturen erforderlich sind. Diese geringen Massenströme reduzieren nicht nur den Verbrauch an Wasser, sondern auch die zur Verdüsung der Suspension kostenintensive Druckluft und die erforderliche Pumpenleistung.

Ein für Wirbelschichten unverzichtbarer Betriebsparameter ist der Gasdurchsatz, welcher zur Fluidisation des Bett- bzw. Schichtmaterials nötig ist. Die Größe hängt ausschließlich von den Schichtparametern Durchmesser und Dichte der Partikel, den Stoffwerten Dichte und Viskosität des Gases und dem gewünschten Fluidisationsverhalten ab. Die Fluidisation der Schicht wird vom Anlagenbetreiber so eingestellt, dass er ein möglichst homogenes Wirbelbett erzielt. Auch hier sind bestimmte Limitierungen, wie z.B. zu verdampfende Lösungsmittelmenge, Agglomeratbildung und pneumatische Austrag einzuhalten. Deutlich wird, dass die Einstellung und somit Größe dieses Parameters starken subjektiven, stoff- und anlagenspezifischen Schwankungen unterliegt. Aus diesem Grund wird auch sein Einfluss auf den Umsatz näher untersucht. Die Ergebnisse zeigen einen geringeren Schwefeldioxidumsatz bei höheren Gasdurchsätzen. Diese Erkenntnis wird auf den mit größerem Gasdurchsatz höheren Energieeintrag und der damit verbundenen verstärkten Trocknung der in der Schicht gespeicherten Flüssigkeit und damit kleineren Stoffübertragungsfläche zurückgeführt.

Die Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu größeren Partikeldurchmessern ist häufig die Zielgröße der Granulation. Aus diesem Grund wird in den experimentellen Arbeiten auf diesen Parameter eingegangen. Hier zeigt sich, dass der mittlere Durchmesser im untersuchten Bereich keinen wesentlichen Einfluss auf den Umsatz an Schwefeldioxid besitzt. Eine zu erwartende Vergrößerung der Reynoldszahl mit größerem Partikeldurchmesser und des so verbesserten Stoffübergangs für

das Schwefeldioxid wird durch den auch verbesserten Stoffübergang für die Verdunstung der gespeicherten Flüssigkeitsmenge und der damit einher gehenden kleineren Stoffübertragungsfläche kompensiert.

Zusammenfassend zeigt der erste Teil der experimentellen Arbeit, dass die flüssigkeitsbedünte Wirbelschicht als ein Reaktivabsorber fungieren kann. Die Durchführung einer physikalischen Gaswäsche in einer solchen Wirbelschicht stellt aufgrund der ständigen Trocknung der Flüssigkeit auf dem Schichtmaterial und der somit der Absorption anschließenden Exsorption kein sinnvolles Verfahren dar.

Im zweiten Teil der experimentellen Arbeit wird deutlich, dass diese neue Anwendung der flüssigkeitsbedünten Wirbelschicht mit der schon bekannten als Granulationsapparatur hervorragend gekoppelt und so die als nachteilig empfundene Staubproduktion der Sprühabsorber (Zerstäubungstrockner) reduziert werden kann. Der so entstandene und gebundene Feststoff ist kein Staub, sondern ein riesel- und lagerfähiges Produkt. Die Ergebnisse zeigen des Weiteren, dass sich das Verfahren diskontinuierlich und kontinuierlich mit hohen Umsätzen betreiben lässt. In Abhängigkeit von der Bauweise des Apparates kann der infolge von Abrieb entstandene Staub in den Prozess durch eine Staubrückführung wieder eingebunden werden und evtl. als für die kontinuierliche Fahrweise erforderliches Keimmaterial dienen. Der für ein störungsfreien Betrieb hinderliche Faktor war die Verdüsung der Suspension. Durch eine Verfeinerung des in der Suspension befindlichen Feststoffs ließen sich häufige Verstopfungen reduzieren. Ein zyklisches Reinigen der Düse führte zu einer weiteren Optimierung des Betriebes.

Neben der praktischen Arbeit besteht, wie schon erwähnt, eine der Hauptaufgaben darin, die gewonnenen experimentellen Ergebnisse durch ein geeignetes und möglichst einfaches Modell reproduzieren zu können. Dazu werden zahlreiche Teilmodelle, die die Kinetiken bestimmter Mikroprozesse beschreiben, zusammengetragen und so vereinigt, dass sich mit diesem Modell die experimentell festgestellten Tendenzen an der Wirbelschichtanlage des Institutstechnikums widerspiegeln und abschätzen lassen. Dabei werden eine Reihe von Vereinfachungen getroffen, wie z.B. der Verzicht auf ein Blasenmodell, die Vernachlässigung von Bruch und Agglomerationsvorgängen u.s.w., so dass ein erstes Modell als Basis zukünftiger Arbeit entsteht.

Die folgenden Thesen werden formuliert.

- Im Rahmen dieser Arbeit werden gezielte experimentelle Untersuchungen zur Reaktivabsorption in flüssigkeitsbedünten Gas/Feststoff-Wirbelschichten am Beispiel des Stoffsystems Calciumhydroxid und Schwefeldioxid durchgeführt.
- Mit Hilfe der experimentellen Arbeiten gelingt der Nachweis zur Realisierbarkeit der Reaktivabsorption in flüssigkeitsbedünten Wirbelschichten.
- Der Einfluss wesentlicher Betriebsparameter von Wirbelschichtgranulationsapparaturen auf den Umsatz an Schwefeldioxid ist durch die Variation dieser Größen der Arbeit zu entnehmen.
- Es gelingt zudem die Makroprozesse Granulation und Reaktivabsorption in einer apparativen Stufe zu realisieren und damit das aus der Reaktivabsorption entstandene Produkt und unverbrauchtes Ausgangsmaterial in ein rieselfähiges und frei fließendes Produkt zu überführen.
- Die theoretische Arbeit führt zu einem Modell, mit dem es Anlagenbauern und -betreibern möglich ist, zu erwartende Umsätze, Temperaturen und Partikelgrößenverteilungen abzuschätzen.

Anhang A

Die Stoffwerte und Modelle

A.1 Die Konstanten

Die folgenden Konstanten

- Allgemeine Gaskonstante $R_{allg} = 8314 \frac{J}{kmolK}$,
- Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{26} \frac{1}{mol}$,
- Boltzmann-Konstante $k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$,
- Gravitationskonstante $g = 9,81 \frac{m}{s^2}$,
- Plank'sche Wirkungsquantum $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} Js$ und
- Normdruck $p^0 = 1,01325bar$

werden für die Stoffwertberechnung benötigt.

A.2 Die Formulierung des chemischen Potentials

Die Grundlage bei der Betrachtung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten stellt das chemische Potential dar.

Laut *Naesser* [106] erfolgt eine Veränderung der Stoffmengen der Bestandteile eines Systems durch einen Stofftransport oder eine Stoffumwandlung nur dann, wenn ein Gradient eines Potentials, bezeichnet als chemisches Potential, vorhanden ist.

Das chemische Potential einer Komponente i in einem Gemisch berechnet sich nach *Wolf* [156] durch den Ausdruck

$$\mu_i^{Ph}(T, P, \{x_i^{Ph}\}) = \mu_i^{Ph,Ref} + RT \ln \frac{f_i^{Ph}(T, P, \{x_i^{Ph}\})}{f_i^{Ph,Ref}}. \quad (A.1)$$

Wie der Gleichung zu entnehmen ist, können die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten in einem realen Gemisch durch geeignete Standardzustände (Referenzzustände) bei der Temperatur (T) und dem Druck (P) des Systems und durch die zugehörigen Realkorrekturen beschrieben werden. Dabei soll der Referenzzustand möglichst nahe dem realen Zustand gewählt werden. Der zweite Term der rechten Seite der Formel stellt die Realkorrektur dar. Dabei ist sein Zähler die Fugazität der Komponente i in der betrachteten Phase, und der Nenner ist die Fugazität im Referenzzustand. Es ist darauf zu achten, dass der Standardzustand der

Fugazität ($f_i^{Ph,Ref}$) und der des chemischen Potentials ($\mu_i^{Ph,Ref}$) gleich sind. Dabei kann die Fugazität entweder durch den Fugazitätskoeffizienten oder durch die Aktivität bzw. den Aktivitätskoeffizienten beschrieben werden

$$f_i^G = \phi_i^G \tilde{y}_i^G P \quad (\text{A.2})$$

$$f_i^l = a_i f_i^{Ref} = \tilde{x}_i^l \gamma_i^l f_i^{Ref}. \quad (\text{A.3})$$

Die beiden Gleichungen können für alle Aggregatzustände verwendet werden. In der Literatur wird aber oft für die Gasphase die Abhängigkeit von dem Fugazitätskoeffizienten und für den flüssigen Zustand die Beziehung mit dem Aktivitätskoeffizienten genutzt.

In der thermodynamischen Modellierung werden generell fünf Standardzustände verwendet. Für Komponenten in Gasgemischen wird als Standardzustand **der reine ideale Gaszustand** definiert. **Die reine Flüssigkeit** ist als Referenzzustand für Lösungsmittel zu verwenden. Beim Vorhandensein gelöster Komponenten und/oder Ionen in der Flüssigkeit eignen sich als Standardzustände **die ideal verdünnte Lösung** oder **die hypothetisch ideale einmolalige Lösung** besser als die reine Flüssigkeit. Bei der Berechnung chemischer Potentiale von Feststoffen wird der Referenzzustand des **reinen Feststoffes** genutzt.

A.3 Das Chemisches Potential einer Komponente in der Gasphase

Wie oben schon beschrieben ist für Gase der Referenzzustand das ideale Gas. Wird die Fugazität der Komponente i in der Gleichung (A.1) durch die Beziehung (A.2) ersetzt und für die Fugazität im idealen Gaszustand der Systemdruck eingeführt, ergibt sich

$$\mu_i^G(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P) + RT \ln \left(\frac{\phi_i^G \tilde{y}_i^G P}{P} \right), \quad (\text{A.4})$$

$$\mu_i^G(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P) + RT \ln \tilde{y}_i^G + RT \ln \phi_i^G. \quad (\text{A.5})$$

Laut *Gmehling* [42] lässt sich die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials im idealen Gaszustand durch die folgende Gleichung beschreiben

$$\mu_{rein,i}^{iG}(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P^0) + RT \ln \frac{P}{P^0}. \quad (\text{A.6})$$

Somit folgt für das chemische Potential einer Gaskomponente

$$\mu_i^G(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P^0) + RT \ln \tilde{y}_i^G + RT \ln \phi_i^G + RT \ln \frac{P}{P^0}. \quad (\text{A.7})$$

Das chemische Potential einer Komponente im idealen Gaszustand folgt aus der Gleichung (A.5), indem nach *Krissman* [78] der Fugazitätskoeffizient, der die Abweichung des realen Gases vom idealen beschreibt, „1“ gesetzt wird. Dabei ist laut Raoult'schen Gesetz

$$p_i = \tilde{y}_i P. \quad (\text{A.8})$$

Damit ergibt sich für das chemische Potential einer Komponente eines idealen Gases

$$\mu_i^G(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P) + RT \ln \frac{p_i}{P}. \quad (\text{A.9})$$

A.4 Das Chemische Potential einer Komponente der flüssigen Phase

Für die Komponenten i einer flüssigen Phase können in Abhängigkeit von dem verwendeten Konzentrationsmaß und von der Normierung unterschiedliche Referenzzustände zugrunde gelegt werden.

A.4.1 Der Standardzustand: reine Flüssigkeit

Für unterkritische Komponenten (d.h. Komponenten, die sich als Reinstoffe bei der Systemtemperatur im flüssigen Aggregatzustand befinden) wird häufig der Standardzustand der reinen Flüssigkeit genutzt

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^l(T, P) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{Ref}}. \quad (\text{A.10})$$

Der erste Summand der rechten Seite ist das chemische Potential der reinen Flüssigkeit der Komponente i . Die charakteristische Größe des zweiten Terms ist die Fugazität. Da die Größen $\mu_{rein,i}$ und f_i^{Ref} nur von der Temperatur und dem Druck abhängig sind, weisen sie in allen Phasen die gleichen Werte auf. Um den idealen vom Exzessanteil, der die Abweichung vom Idealzustand beschreibt, zu teilen, wird eine Erweiterung der Gleichung (A.10) mit $\frac{\tilde{x}_i}{x_i}$ eingeführt

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^l(T, P) + RT \ln \frac{\tilde{x}_i f_i}{\tilde{x}_i f_i^{Ref}} \quad (\text{A.11})$$

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^l(T, P) + RT \ln \tilde{x}_i + RT \ln \frac{f_i}{\tilde{x}_i f_i^{Ref}}. \quad (\text{A.12})$$

Definitionsgemäß ist die Aktivität (a_i) das Verhältnis der Fugazität im realen Zustand zur Fugazität im Referenzzustand

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{Ref}}. \quad (\text{A.13})$$

Wird die Aktivität ihrerseits auf ein beliebiges Konzentrationsmaß bezogen, ergibt sich der Aktivitätskoeffizient

$$\gamma_i = \frac{a_i}{\zeta_i}. \quad (\text{A.14})$$

Für die Beschreibung des chemischen Potentials folgt daher

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^l(T, P) + RT \ln \tilde{x}_i + RT \ln \frac{a_i}{\tilde{x}_i}, \quad (\text{A.15})$$

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^l(T, P) + RT \ln \tilde{x}_i + RT \ln \gamma_i. \quad (\text{A.16})$$

Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials der reinen Komponente lässt sich durch die folgende Gleichung erfassen

$$\mu_{rein,i}^l(T, P) = \mu_{rein,i}^l(T, P^0) + \int_{P^0}^P v_{rein,i}^l dp. \quad (\text{A.17})$$

Die Größe $v_{rein,i}^l$ ist das molare Volumen der reinen flüssigen Komponente. Wird das so beschriebene Referenzpotential in der Gleichung (A.16) ersetzt, ergibt sich

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^l(T, P^0) + RT \ln \tilde{x}_i + RT \ln \gamma_i + \int_{P^0}^P v_{rein,i}^l dp. \quad (\text{A.18})$$

Falls die flüssige Phase nur aus einem Stoff (der Molmengenanteil $\tilde{x}_i = 1$) besteht, muss der Exzessanteil den Wert 0 annehmen, um die Beziehung

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^l(T, P) \quad (\text{A.19})$$

zu erfüllen. Dabei entfällt zwangsweise der Einfluss anderer Komponenten. Der Exzessanteil wird nur 0, wenn der Aktivitätskoeffizient $a_i = 1$ wird.

A.4.2 Der Standardzustand: ideal verdünnte Lösung

Der Referenzzustand der idealen Verdünnung findet vorwiegend Anwendung bei Komponenten, die als Reinstoffe bei der Systemtemperatur nicht flüssig vorliegen (überkritische Komponenten), also bei Ionen oder bei gelösten Feststoffen

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_i^{idvL}(T, P) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{Ref}}. \quad (\text{A.20})$$

Für diesen Fall ist die Standardfugazität die Henry-Konstante. Die Fugazität im realen Zustand berechnet sich dann wie folgt:

$$f_i = \tilde{x}_i^l \gamma_i^{idvL} H_i. \quad (\text{A.21})$$

Damit ergibt sich für das chemische Potential einer überkritischen Komponente flüssiger Gemische

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_i^{idvL}(T, P) + RT \ln \frac{\tilde{x}_i^l \gamma_i^{idvL} H_i}{H_i}, \quad (\text{A.22})$$

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_i^{idvL}(T, P) + RT \ln \tilde{x}_i^l + RT \ln \gamma_i^{idvL}. \quad (\text{A.23})$$

Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials im Referenzzustand wird analog der Gleichung (A.17) berechnet

$$\mu_i^{idvL}(T, P) = \mu_i^{idvL}(T, P^0) + \int_{P^0}^P v_i^\infty dp. \quad (\text{A.24})$$

Hier ist v_i^∞ das molare Volumen der Komponente i im Lösungsmittel bei unendlicher Verdünnung. Somit ergibt sich für das chemische Potential im realen Zustand

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_i^{idvL}(T, P^0) + RT \ln \tilde{x}_i^l + RT \ln \gamma_i^{idvL} + \int_{P^0}^P v_i^\infty dp. \quad (\text{A.25})$$

Bei der unendlichen Verdünnung strebt der Molanteil der Komponente \tilde{x}_i^l den Wert 0 und der Molanteil des Lösungsmittels den Wert 1 an. Für diesen Fall muss der Aktivitätskoeffizient gegen 1 gehen und der Exzessanteil 0 werden, da eine Annäherung an den Referenzzustand erfolgt. Die oben beschriebenen Bedingungen entsprechen genau dem Henry'schen Gesetz

$$f_i^l = \tilde{x}_i^l H_i. \quad (\text{A.26})$$

A.4.3 Der Standardzustand: hypothetisch ideal verdünnte einmolale Lösung

Dieser Referenzzustand ist eine sinnvolle Näherung für gelöste Komponenten und Ionen. Dabei wird bei wässrigen Lösungen sehr oft mit dem Konzentrationsmaß Molalität gearbeitet. Die Molalität einer Komponente i ist als der Quotient der Molmenge i der Komponente und der Masse an Lösungsmittel definiert. Die Umrechnung des Molanteils der Komponente in die Molalität wird im Folgenden gezeigt. Unter der Bedingung

$$n_i \ll n_{LM} \quad (\text{A.27})$$

kann die anschließende Vereinfachung getroffen werden

$$\bar{m}_i = \frac{n_i}{m_{LM}} = \frac{n_i}{n_{LM} M_{LM}} \quad (\text{A.28})$$

$$\bar{m}_i = \frac{n_i}{n_{LM} M_{LM}} \cong \frac{n_i}{(n_i + n_{LM}) M_{LM}} = \frac{\tilde{x}_i^l}{M_{LM}}. \quad (\text{A.29})$$

Ebenfalls muss die Henry-Konstante als Referenzzustand, die bisher in bar angegeben ist, in bar kg/kmol umgerechnet werden

$$H_i^m = H_i M_{LM}. \quad (\text{A.30})$$

Durch das Einsetzen der Beziehungen (A.28) und (A.29) in der Gleichung für die Fugazität des realen Zustands (A.21) ergibt sich

$$f_i = \bar{m}_i M_{LM} \gamma_i^{idvL*} \frac{H_i^m}{M_{LM}}. \quad (\text{A.31})$$

Bei der Verwendung des Konzentrationsmaßes Molalität wird ein neuer Standardzustand die hypothetisch ideal verdünnte einmolale Lösung (Index $idvL^*$) definiert. Die hypothetische Verdünnung beträgt 1 mol/kg_{LM} . Dadurch folgt für das chemische Potential

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_i^{idvL*} \left(T, P, \bar{m}_i^{idvL*} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{LM}} \right) + RT \ln \left(\frac{\bar{m}_i \gamma_i^{idvL*} H_i^m}{\bar{m}_i^{idvL*} H_i^m} \right), \quad (\text{A.32})$$

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_i^{idvL*}(T, P) + RT \ln \left(\frac{\bar{m}_i}{\bar{m}_i^{idvL*}} \right) + RT \ln \gamma_i^{idvL*}. \quad (\text{A.33})$$

Analog der Gleichungen (A.17) und (A.24) kann auch in diesem Fall die Druckabhängigkeit des Referenzpotentials ermittelt werden

$$\mu_i^{idvL*}(T, P) = \mu_i^{idvL*}(T, P^0) + \int_{P^0}^P v_i^\infty dp. \quad (\text{A.34})$$

Damit ergibt sich für das chemische Potential molekular gelöster Komponenten im realen Zustand

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_i^{idvL*}(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{\bar{m}_i}{\bar{m}_i^{idvL*}} \right) + RT \ln \gamma_i^{idvL*} + \int_{P^0}^P v_i^\infty dp. \quad (\text{A.35})$$

Für die Anionen und die Kationen gelten analoge Beziehungen

$$\mu_{i-}^l(T, P) = \mu_{i-}^{idvL*}(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{\bar{m}_{i-}}{\bar{m}_{i-}^{idvL*}} \right) + RT \ln \gamma_{i-}^{idvL*} + \int_{P^0}^P v_{i-}^\infty dp, \quad (\text{A.36})$$

$$\mu_{i^+}^l(T, P) = \mu_{i^+}^{idvL*}(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{\bar{m}_{i^+}}{\bar{m}_{i^+}^{idvL*}} \right) + RT \ln \gamma_{i^+}^{idvL*} + \int_{P^0}^P v_{i^+}^\infty dp. \quad (\text{A.37})$$

Für das chemische Potential des Ions im Referenzzustand der idealen verdünnten einmolalen Lösung liegen tabellierte Werte vor.

Die Referenzzustände **unendliche Verdünnung** und **hypothetisch ideal verdünnte einmolale Lösung** unterscheiden sich durch ihr Konzentrationsmaß. Die chemischen Potentiale beider Standardzustände lassen sich laut *Krissmann* [78] einfach ineinander überführen

$$\mu_i^{idvL}(T, P) = \mu_i^{idvL*}(T, P) - RT \ln \left(\frac{1000}{M_{LM} m^{idvL}} \right). \quad (\text{A.38})$$

Dementsprechend rechnen sich die Aktivitätskoeffizienten wie folgt um

$$\ln \gamma_i^{idvL} = \ln \gamma_i^{idvL*} + \ln \tilde{x}_{LM}. \quad (\text{A.39})$$

A.4.4 Der Standardzustand: reines ideales Gas

Für Komponenten in der flüssigen Phase ist es möglich als Referenzzustand auch das ideale Gas zu wählen. Es ist wichtig darauf zu achten, dass der Referenzzustand der Fugazität ebenfalls das ideale Gas ist.

Der Standardzustand könnte z.B. der Systemdruck sein

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P) + RT \ln \left(\frac{f_i^l}{P} \right). \quad (\text{A.40})$$

Mit

$$f_i^l = \tilde{x}_i^l \gamma_i^l f_i^{Ref} = \tilde{x}_i^l \gamma_i^l f_{rein,i}^{Ref} \quad (\text{A.41})$$

ergibt sich für das chemische Potential

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P) + RT \ln \left(\frac{\tilde{x}_i^l \gamma_i^l f_{rein,i}^{Ref}}{P} \right). \quad (\text{A.42})$$

Die in der Gleichung (A.42) auftretende Standardfugazität (Fugazität der reinen Flüssigkeit $f_{rein,i}^{Ref}$) kann zum einen aus der Fugazität für den reinen Stoff beim Sättigungsdampfdruck berechnet werden

$$\ln f_{rein,i}^{Ref}(P) = \ln f_{rein,i}^{Ref}(p_{rein,i}^{Sat}) + \int_{p_{rein,i}^{Sat}}^P \frac{\tilde{v}_{rein,i}^l}{RT} dP. \quad (\text{A.43})$$

Der zweite Summand berücksichtigt die Expansion bzw. Kompression der Flüssigkeit beim Übergang vom Sättigungsdampfdruck auf den gewählten Systemdruck. Im ersten Term der rechten Seite der Gleichung kann folgende Beziehung für die Standardfugazität eingesetzt werden

$$f_{rein,i}^{Ref}(p_{rein,i}^{Sat}) = \phi_{rein,i}^{Sat} p_{rein,i}^{Sat}. \quad (\text{A.44})$$

Nach Einsetzen und Umformen der letzten Gleichungen ergibt sich für das chemische Potential

$$\begin{aligned} \mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P) + RT \ln \left(\frac{\phi_{rein,i}^{Sat} p_{rein,i}^{Sat}}{P} \right) + \\ + \int_{p_{rein,i}^{Sat}}^P \tilde{v}_{rein,i}^l dP. \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials im Referenzzustand, die sich durch die Gleichung (A.6) berechnet, kann in die Gleichung (A.45) eingesetzt werden

$$\begin{aligned} \mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P^0) + RT \ln(\tilde{x}_i^l \gamma_i^l) + RT \ln\left(\frac{\phi_{rein,i}^{Sat} p_{rein,i}^{Sat}}{P^0}\right) + \\ + \int_{P_{rein,i}^{Sat}}^P \tilde{v}_{rein,i}^l dP. \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

Statt der Fugazität der reinen Flüssigkeit lässt sich bei der Beschreibung der realen Fugazität als Referenzzustand die Henry-Konstante einführen

$$f_i^l = \tilde{x}_i^l \gamma_i^l f_i^{Ref} = \tilde{x}_i^l \gamma_i^{idvL} H_i. \quad (\text{A.47})$$

So ergibt sich für das chemische Potential einer Komponente der flüssigen Phase

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P) + RT \ln(\tilde{x}_i^l \gamma_i^{idvL}) + RT \ln\left(\frac{H_i(T, P)}{P}\right). \quad (\text{A.48})$$

Führt man hier die Druckabhängigkeit des Referenzpotentials in Form der Gleichung (A.6) ein, ergibt das

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P^0) + RT \ln(\tilde{x}_i^l \gamma_i^{idvL}) + RT \ln\left(\frac{H_i(T, P)}{P^0}\right). \quad (\text{A.49})$$

Falls nicht mit Molanteilen sondern mit Molalitäten (Mol i/kg Lösungsmittel) gearbeitet wird, kann die Henry-Konstante durch die Gleichung (A.30) umgerechnet werden. Mit Hilfe der Gleichung (A.29) folgt für das chemische Potential

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P) + RT \ln\left(\frac{\bar{m}_i}{\bar{m}_i^{idvL*}} \gamma_i^{idvL*}\right) + RT \ln\left(\frac{H_i^m(T, P)}{P}\right), \quad (\text{A.50})$$

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{rein,i}^{iG}(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{\bar{m}_i}{\bar{m}_i^{idvL*}} \gamma_i^{idvL*}\right) + RT \ln\left(\frac{H_i^m(T, P)}{P^0}\right). \quad (\text{A.51})$$

A.5 Das Chemische Potential einer Komponente in der festen Phase

Das chemische Potential einer Komponente der festen Phase lässt sich ebenfalls mit der Grundgleichung (A.1) erfassen. Der Referenzzustand ist in diesem Fall der reine Feststoff

$$\mu_i^s(T, P) = \mu_{rein,i}^s(T, P) + RT \ln\left(\frac{\tilde{z}_i f_i}{\tilde{z}_i f_i^{Ref}}\right), \quad (\text{A.52})$$

$$\mu_i^s(T, P) = \mu_{rein,i}^s(T, P) + RT \ln \tilde{z}_i + RT \ln\left(\frac{f_i}{\tilde{z}_i f_i^{Ref}}\right). \quad (\text{A.53})$$

Mit den Beziehungen für die Aktivität (a_i) (Gleichung A.13) und den Aktivitätskoeffizienten (γ_i^s) (Gleichung A.14) ergibt sich

$$\mu_i^s(T, P) = \mu_{rein,i}^s(T, P) + RT \ln \tilde{z}_i + RT \ln \left(\frac{a_i}{\tilde{z}_i} \right), \quad (\text{A.54})$$

$$\mu_i^s(T, P) = \mu_{rein,i}^s(T, P) + RT \ln \tilde{z}_i + RT \ln \gamma_i^s. \quad (\text{A.55})$$

Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials der reinen Komponente lässt sich durch die folgende Gleichung beschreiben

$$\mu_{rein,i}^s(T, P) = \mu_{rein,i}^s(T, P^0) + \int_{P^0}^P v_{rein,i}^s dp. \quad (\text{A.56})$$

Die Größe $v_{rein,i}^s$ ist das molare Volumen der reinen festen Komponente. Daraus ergibt sich für das chemische Potential einer Komponente in der festen Phase

$$\mu_i^s(T, P) = \mu_{rein,i}^s(T, P^0) + RT \ln \tilde{z}_i + RT \ln \gamma_i^s + \int_{P^0}^P v_{rein,i}^s dp. \quad (\text{A.57})$$

A.6 Der Aktivitätskoeffizient

Zur Beschreibung realer fluider Mischphasen ist ein molekulartheoretisch begründetes Modell notwendig, das die intermolekularen Kräfte (Coulomb-, Multipol-, Induktions-, Dispersionskräfte) berücksichtigt. So wird das chemische Potential durch einen Referenzzustand und einen Term, der die Abweichung von dem idealen Verhalten erfasst, berechnet. Diese Abweichung ist eine Folge der intermolekularen Wechselwirkungen und wird durch die Aktivitätskoeffizienten beschrieben.

In der Literatur sind viele Modelle zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten zu finden. Laut *Krissmann* [78] können sie in drei Gruppen geteilt werden: Debye-Hückel-Theorie mit Erweiterungen, die Reihenentwicklung für die freie Exzessenthalpie nach *Pitzer* und Modelle, die auf dem Konzept der lokalen Zusammensetzung basieren. Dabei ist die Auswahl eines geeigneten Ansatzes für die Modellierung von großer Bedeutung.

Die meisten Modelle brauchen experimentell ermittelte, komponentenspezifische Daten für das betrachtete System, die im Fall der Rauchgaswäsche nur unvollständig vorhanden sind. Deshalb werden nach *Eden* [29] bei der Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten folgende Vereinfachungen eingeführt:

1. Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den molekulargelösten Komponenten bzw. $\gamma_{molek.gelosteKomponente} = 1$ und
2. Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der Ionen durch die von *Pitzer* erweiterte Debye-Hückel-Gleichung.

Die Debye-Hückel-Theorie ist geeignet zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in hochverdünnten Lösungen. Laut *Krissmann* [78] können in diesem Fall alle intermolekularen Wechselwirkungen außer den Coulomb-Coulomb-Kräften zwischen den gelösten Ionen vernachlässigt werden. Die Theorie basiert auf der Annahme, dass sich um jedes gelöste Ion eine Atmosphäre aus Gegenionen befindet, die infolge der Elektroneutralität eine dem Zentralion entgegengesetzt gleiche Ladung besitzt

$$\int_{r=a}^{\infty} 4\pi r^2 \tilde{\rho}_i dr = -z_i e. \quad (\text{A.58})$$

In der Gleichung ist a der Minimalabstand, auf den sich zwei Ionen einander nähern können (auch mittlerer Ionendurchmesser genannt, ein anpassbarer Parameter für das Elektrolytsystem).

Die Anordnung der Kationen und der Anionen in der Lösung wird durch die konkurrierenden Effekte der Coulomb-Coulomb-Kräfte und der thermischen Bewegung bestimmt.

Der Aktivitätskoeffizient eines Ions wird nach folgender Formel berechnet

$$\ln \gamma_{i,DH}^{idvL*} = -A_{DH}(T)z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B_{DH}a\sqrt{I}}. \quad (\text{A.59})$$

Die Ionenstärke ist

$$I = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2. \quad (\text{A.60})$$

A_{DH} und B_{DH} sind die Debye-Hückel-Konstanten, die über die Dichte und die Elektroneutralität des Lösungsmittels von der Temperatur abhängen

$$A_{DH}(T) = \sqrt{2 \cdot 10^3 \pi N_A \rho_{H_2O}(T)} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r(T) \kappa T} \right)^{1,5}, \quad (\text{A.61})$$

$$B_{DH}(T) = 2\sqrt{2 \cdot 10^3 \pi N_A \rho_{H_2O}(T)} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r(T) \kappa T} \right)^{0,5}. \quad (\text{A.62})$$

Die von *Debye* und *Hueckel* eingeführte Gleichung (A.59) wird zur Beschreibung des Aktivitätskoeffizienten bei der Rauchgasreinigung von *Krissmann* [79] und *Schultes* [129] eingesetzt. Für Ionenstärken $\leq 6 \text{ mol/kg}$ kann der Bromley Ansatz (*Lucas* [90]) verwendet werden. Er erweitert die Debye-Hückel-Theorie um einen zusätzlichen Wechselwirkungsparameter pro Elektrolyt.

Eine Erweiterung der Debye-Hückel-Theorie, deren Gültigkeit sich nur auf hochverdünnte Lösungen beschränkt, wurde von *Pitzer* eingeführt. Die von ihm vorgeschlagene Gleichung basiert auf der statistischen Thermodynamik und berücksichtigt die kinetischen Effekte in der Hartkugeltheorie sowie die kurzreichweitigen Wechselwirkungen.

Die von *Pitzer* erweiterte Berechnungsgleichung für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions ist

$$\ln \gamma_i^{idvL} = -A_\phi(T) \sqrt{\frac{1000}{M_{LM}}} \left(\frac{2z_i^2}{\xi} \ln(1 + \xi \sqrt{I_x}) + \frac{z_i^2 \sqrt{I_x} - 2I_x^{1,5}}{1 + \xi \sqrt{I_x}} \right). \quad (\text{A.63})$$

Der Referenzzustand ist die idealverdünnte Lösung und die Ionenstärke (I_x) wird dementsprechend mit dem Stoffmengenanteil berechnet

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_j x_j z_j^2. \quad (\text{A.64})$$

Der Parameter ξ stellt analog zu dem Parameter a den minimal erreichbaren Abstand zwischen zwei Ionen dar. Nach *Pitzer* wird er mit einem einheitlichen konstanten Wert belegt

$$\xi = 14,9 [\text{kg/mol}]^{0,5}. \quad (\text{A.65})$$

Somit ermöglicht die Gleichung (A.63) eine Vorausberechnung der Aktivitätskoeffizienten, da abgesehen von der Ladungszahl keine weiteren elektro-spezifischen Parameter enthalten sind. Der osmotische Koeffizient $A_\phi(T)$, der mit dem Debye-Hückel-Parameter ($A_\phi(T) = 1/3 A_{DH}(T)$) korrespondiert, wird im Temperaturbereich $0^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 350^\circ\text{C}$ wie folgt berechnet

$$\begin{aligned} \frac{A_\phi(T)}{\sqrt{\text{kgmol}^{-1}}} = & -61,44534 \exp\left(\frac{(T/K) - 273,15}{273,15}\right) + 58,95788 \left(\frac{273,15}{(T/K)}\right) + \\ & + 2,864468 \left[\exp\left(\frac{(T/K) - 273,15}{273,15}\right) \right]^2 + 183,5379 \ln\left(\frac{(T/K)}{273,15}\right) - \\ & - 0,6820223 ((T/K) - 273,15) + 0,0007875695 [(T/K)^2 - (273,15)^2] \end{aligned} \quad (\text{A.66})$$

Dieser von *Pitzer* erweiterte Ansatz wird zur Modellierung der Rauchgaswäsche auch von *Lucas* [93] und *Malzkorn* [98] angewendet, da er eine Berechnung des Aktivitätskoeffizienten ohne Kenntnis von spezifischen Parametern ermöglicht. Ein anderes in der Literatur vorgeschlagenes Modell zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten ist der Ansatz von *Edwards*. Dieses Modell ist in der Arbeit von *Krissmann* (*Krissmann* [80], [81], [82], [83]) bei der Beschreibung der Rauchgaswäsche eingeführt worden. Aufgrund der nicht vorhandenen stoffspezifischen Parameter wird er bei dieser Modellierung keine Anwendung finden.

Die Berechnung der Wasseraktivität erfolgt nach *Krissmann* [78] durch die Gleichung (A.67)

$$\ln a_{H_2O} = M_{H_2O} \times \left[\frac{2A_\phi(T)I^{1,5}}{1 + b\sqrt{I}} - \sum_{i \neq H_2O} \sum_{j \neq H_2O} \bar{m}_i \bar{m}_j \left(\beta_{ij}^{(0)} + \sum_{n=1}^q \beta_{ij}^{(n)} \exp(-\alpha_n \sqrt{I}) \right) \right] - M_{H_2O} \sum_{i \neq H_2O} \bar{m}_i. \quad (\text{A.67})$$

In diesem Fall wird die Ionenstärke durch die folgende Beziehung berechnet

$$I = \frac{1}{2} \sum_j \bar{m}_j z_j^2. \quad (\text{A.68})$$

Die Parameter q , b und α werden nach *Krissmann* [78] zu $q = 1$, $b = 1, 2$ und $\alpha = 2, 0$ eingesetzt. Die Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ und $\beta_{ij}^{(n)}$ sind für die Einzelelektrolyte tabelliert.

A.7 Die Gibb'sche Standardbildungsenthalpie

Für die Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten K der Reaktionen und der chemischen Potentiale werden die Gibb'schen Standardbildungsenthalpien, die gleich den chemischen Potentialen beim Standarddruck P^0 sind, benötigt.

Die Gibb'sche Standardbildungsenthalpie ergibt sich bei einer von 25°C differierenden Temperatur durch die anschließende Gleichung A.69

$$\Delta g_{Fi}^0(T, P^0) = \Delta h_{Fi}^0(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T c_{Pi}(T) dT - T \left(\Delta s_{Fi}^0(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \frac{c_{Pi}(T)}{T} dT \right). \quad (\text{A.69})$$

Zur Berechnung der freien Bildungsenthalpie bei T und P^0 durch die Gleichung (A.69) wird die Bildungsentropie für den Standardzustand benötigt. Oftmals sind jedoch nur die freien Standardbildungsenthalpien, die Standardbildungsenthalpien und die Wärmekapazitäten bei 25°C vertafelt. Somit kann diese Gleichung zur Ermittlung der freien Bildungsenthalpie nicht direkt verwendet werden. Im Folgenden wird deshalb eine Gleichung angeführt, die es zulässt, alleine mit der Kenntnis der Standardbildungsenthalpien, der Wärmekapazitäten und der freien Bildungsenthalpien im Standardzustand, die freie Bildungsenthalpie bei T und P^0 zu berechnen.

Nach *Gmehling* [42] kann die Enthalpie als Zustandsfunktion durch die folgende Formel beschrieben werden

$$dh = c_P dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP. \quad (\text{A.70})$$

Für den Fall, daß die Enthalpieänderungen druckunabhängig sein sollen, kann die Gleichung vereinfacht werden

$$dh = c_P dT. \quad (\text{A.71})$$

Durch Integration der oben beschriebenen Formel (A.71) ergibt sich

$$\Delta h(T, P^0) = \Delta h^0(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T c_P dT. \quad (\text{A.72})$$

Die Zustandsfunktion Entropie ist folgendermaßen definiert (Gmehling [42])

$$ds = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP. \quad (\text{A.73})$$

Auch hier vereinfacht sich die Beziehung für die Bedingung der Druckunabhängigkeit

$$ds = \frac{c_P}{T} dT. \quad (\text{A.74})$$

Nachdem die Gleichung analog der Formel (A.71) integriert wird, folgt

$$\Delta s(T, P^0) = \Delta s^0(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T \frac{c_P}{T} dT. \quad (\text{A.75})$$

Dabei ist laut Definition die Gibb'sche Energie

$$\Delta g = \Delta h - T \Delta s. \quad (\text{A.76})$$

Diese Beziehung lässt sich auf jede beliebige Temperatur sowie auf den Standardzustand T^0 und P^0 anwenden

$$\Delta g(T, P^0) = \Delta h(T, P^0) - T \Delta s(T, P^0), \quad (\text{A.77})$$

$$\Delta g^0(T^0, P^0) = \Delta h^0(T^0, P^0) - T^0 \Delta s^0(T^0, P^0). \quad (\text{A.78})$$

Die Entropie kann nach Division durch den Standardzustand, durch die freie Standardenthalpie und die Standardenthalpie wie folgt ausgedrückt werden

$$\Delta s^0(T^0, P^0) = \frac{\Delta h^0(T^0, P^0)}{T^0} - \frac{\Delta g^0(T^0, P^0)}{T^0}. \quad (\text{A.79})$$

Durch Einsetzen der Beziehungen (A.72) und (A.75) in der Gleichung (A.77) ergibt sich

$$\Delta g(T, P^0) = \Delta h^0(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T c_P dT - T \left[\Delta s^0(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T \frac{c_P}{T} dT \right]. \quad (\text{A.80})$$

In diese Gleichung (A.80) wird nun die Formel (A.79) eingefügt

$$\Delta g(T, P^0) = \Delta h^0(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T c_P dT - T \left[\frac{\Delta h^0(T^0, P^0)}{T^0} - \frac{\Delta g^0(T^0, P^0)}{T^0} + \int_{T^0}^T \frac{c_P}{T} dT \right]. \quad (\text{A.81})$$

Nach einigen Umformungen folgt die anschließende Beziehung (A.82), die die Berechnung von der freien Bildungsenthalpie eines Stoffes bei beliebiger Temperatur und dem Druck von 1 bar ohne Kenntnis der Bildungsentropie ermöglicht

$$\Delta g(T, P^0) = \Delta g^0(T^0, P^0) \frac{T}{T^0} + \Delta h^0(T^0, P^0) \left(1 - \frac{T}{T^0}\right) + \int_{T^0}^T c_P dT - T \int_{T^0}^T \frac{c_P}{T} dT, \quad (\text{A.82})$$

$$\Delta g_{Fi}(T, P^0) = \Delta g_{Fi}^0(T^0, P^0) \frac{T}{T^0} + \Delta h_{Fi}^0(T^0, P^0) \left(1 - \frac{T}{T^0}\right) + \int_{T^0}^T c_P dT - T \int_{T^0}^T \frac{c_P}{T} dT. \quad (\text{A.83})$$

Wird die molare Wärmekapazität als Taylorreihe entwickelt, so folgt

$$\Delta g_{Fi}(T, P^0) = \Delta g_{Fi}^0(T^0, P^0) \frac{T}{T^0} + \Delta h_{Fi}^0(T^0, P^0) \left(1 - \frac{T}{T^0}\right) + c_{P_i}^0 \left(T - T^0 - T \ln \frac{T}{T^0}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{dc_{P_i}}{dT}\right)^0 \left[(T^0)^2 - T^2 + 2TT^0 \ln \left(\frac{T}{T^0}\right)\right]. \quad (\text{A.84})$$

A.8 Der Diffusionskoeffizient

Für die Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten werden die Diffusionskoeffizienten der Komponenten in der fluiden Phase benötigt. Häufig wird zur Beschreibung der Diffusion einer Komponente mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten in einer Mischung gearbeitet. Die Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten erfolgt mit Hilfe der binären Diffusionskoeffizienten.

A.8.1 Die binären Diffusionskoeffizienten in Gasen

Bei niedrigen Drücken werden von *Lucas* [91], *Reid et al.* [120] und *Eden* [29] die Berechnung des Koeffizienten nach *Fuller et al.* [39] Gleichung (A.85) vorgeschlagen

$$D_{1,2} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] = \frac{10^{-3} T^{1,75} [K] \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{\frac{1}{2}} 1,013}{p[\text{bar}] \left[(\sum v_1)^{\frac{1}{3}} + (\sum v_2)^{\frac{1}{3}} \right]^2}. \quad (\text{A.85})$$

Einige Diffusionsvolumen von Molekülen sind in der Tabelle (C.1) zusammengefasst.

A.8.2 Die effektiven Diffusionskoeffizienten in Gasgemischen

Wilke [138] schlägt für die Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten einer Komponente in der Gasmischung den Zusammenhang

$$D_{i,eff} = \frac{1 - \tilde{y}_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{\tilde{y}_j}{D_{i,j}}} \quad (\text{A.86})$$

vor.

Tabelle A.1: Diffusionsvolumen der Moleküle [91]

Molekül	Diffusionsvolumen v
N_2	17,9
O_2	16,6
SO_2	41,1
<i>Luft</i>	20,1

A.9 Die Gaskomponenten

Die Stoffwerte der Gaskomponenten und Gemische werden nach *Lucas* [91] und *Reid* [120] ermittelt.

Das Gasgemisch besteht im Wesentlichen aus den Komponenten Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf und Schwefeldioxid. Die Konstanten für diese Stoffe sind in der Tabelle (A.2) zusammengestellt.

Tabelle A.2: Stoffkonstanten

Konstanten	N_2	O_2	H_2O	SO_2
$M \left[\frac{kg}{kmol} \right]$	28,013	31,999	18,015	64,063
$\mu_{DM} [-]$	0	0	1,8	1,6
$p_{crit} [bar]$	33,9	50,4	221,2	78,8
$T_{crit} [K]$	126,2	154,6	647,3	430,8
$v_{crit} \frac{m^3}{kmol}$	89,8	73,4	57,1	122,2
$Z_{crit} [-]$	0,29	0,288	0,235	0,269
$T_{Siede} [K]$	77,4	90,2	373,2	263,2

A.9.1 Der azentrische Faktor

Laut [91] berücksichtigt der azentrische Faktor den Einfluss orientierungsabhängiger intermolekularer Kraftfelder auf die Stoffeigenschaften. Er kann mit Hilfe der Gleichung

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\frac{T_{Siede}}{T_{crit}}}{\left(1 - \frac{T_{Siede}}{T_{crit}}\right)} \lg \left(\frac{p_{crit}}{p^0} \right) - 1 \quad (A.87)$$

berechnet werden.

A.9.2 Der Realgasfaktor

Der Realgasfaktor ist die Summe

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)}. \quad (A.88)$$

Die Größen $Z^{(0)}$ und $Z^{(1)}$ werden in Abhängigkeit des normierten Drucks $p_r = \frac{p}{p_{crit}}$ und der normierten Temperatur $T_r = \frac{T}{T_{crit}}$ aus Tabellen ausgelesen. Diese Tabellen sind den erstellten Programmen hinterlegt. Für den Wasserdampf unterhalb der Siedetemperatur werden die Stoffwerte ohne den tabellierten Realgasfaktor berechnet.

A.9.3 Die Dichte

Die Berechnung der Dichte erfolgt auf der Basis des um den Realgasfaktor korrigierten idealen Gasgesetzes nach Gleichung (A.89)

$$\rho = \frac{p}{R_{allg}T} \frac{M}{Z}. \quad (\text{A.89})$$

A.9.4 Der Dampfdruck

Der Dampfdruck von reinen Stoffen wird häufig mit Hilfe schon bekannter Korrelationsgleichungen (Antoine-Gleichungen) berechnet. Ist eine solche Antoine-Beziehung für einen Stoff nicht bekannt, so kann unter Hilfenahme der Gleichungen (A.90) und (A.91)

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln(T_r) + 0,169347T_r^6, \quad (\text{A.90})$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln(T_r) + 0,43577T_r^6, \quad (\text{A.91})$$

die Gleichung (A.92) zur Dampfdruckberechnung verwendet werden

$$p_{Sat} = p_{crit} \exp\left(f^{(0)} + \omega f^{(1)}\right). \quad (\text{A.92})$$

Für den reinen Stoff Wasser existieren in der Literatur zahlreiche Antoine-Gleichungen mit unterschiedlichen Gültigkeitsbereichen für die Temperatur. Die Tabelle (A.3) stellt solche Beziehungen dar. In der Abbildung (A.1) werden die unterschiedlichen Korrelationen miteinander verglichen.

Tabelle A.3: Gleichungen zur Berechnung des Wasserdampfdrucks

Gleichung	Gültigkeit	Quelle
$p_{Sat} = \exp\left(19,016 - \frac{4064,95}{236,25+\vartheta}\right) \frac{1}{1000} [\text{bar}]$	$0,11C \leq \vartheta \leq 70C$	[5]
$p_{Sat} = \exp\left(23,462 - \frac{3978,205}{233,349+\vartheta}\right) \frac{1}{100000} [\text{bar}]$		[124]
$p_{Sat} = \exp\left(23,4588 - \frac{3977,378231}{233,317217+\vartheta}\right) \frac{1}{100000} [\text{bar}]$	$\vartheta > 0$	[17]
$p_{Sat} = p_{crit} \exp\left\{\frac{[Ax+Bx^{1,5}+Cx^3+Dx^6]}{\frac{T}{T_{crit}}}\right\} [\text{bar}]$ $x = 1 - T_r$ $A = -7,76451$ $B = 1,45838$ $C = -2,7758$ $D = -1,23303$	$\vartheta > 0$	[29] [59]

A.9.5 Die spezifische Verdampfungsenthalpie

Bei der Berechnung der spezifischen Verdampfungsenthalpie r_V eines reinen Stoffes muss zuerst die spezifische Verdampfungsenthalpie am Siedepunkt (Gleichung (A.94)) bestimmt werden. Dazu wird die auf die kritische Temperatur bezogene Siedetemperatur benötigt

$$T_{Siede,r} = \frac{T_{Siede}}{T_{crit}}, \quad (\text{A.93})$$

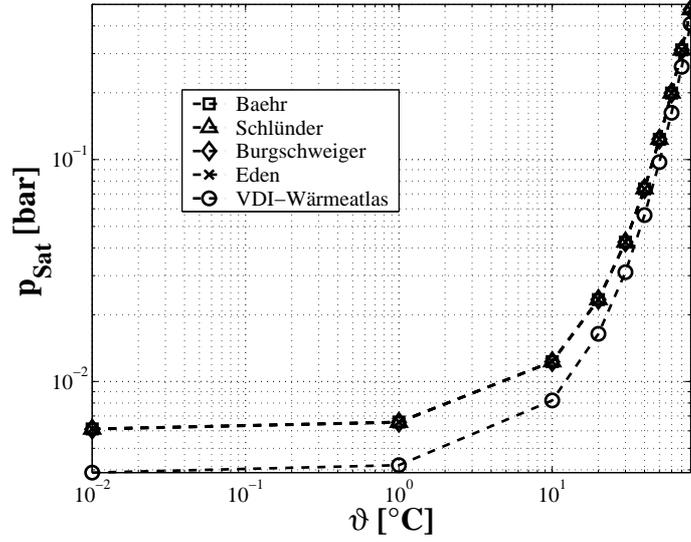


Abbildung A.1: Gegenüberstellung der Kriterialgleichungen (Parameter: tr. Luft bei 100°C / $\rho_P = 2500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$), *Baehr* [5], *Schlünder* [124], *Burgschweiger* [17], *Eden* [29], *VDI – Waermeatlas* [91]

$$r_{V,Siede} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = R_{\text{allg}} \frac{T_{\text{crit}}}{M} T_{\text{Siede},r} \times \frac{0,4343 \ln(p_{\text{crit}}) - 0,69377 + 0,89584 T_{\text{Siede},r}}{0,37691 - 0,37306 T_{\text{Siede},r} + \frac{0,15057}{p_{\text{crit}} T_{\text{Siede},r}^2}} 1000 \quad (\text{A.94})$$

Für reine Stoffe kann mit Hilfe der nachstehenden Gleichung (A.95) die Verdampfungsenthalpie bei einer bestimmten Temperatur abgeschätzt werden

$$r_V(T_{2,r}) = r_{V,Siede} \left(\frac{1 - T_{2,r}}{1 - T_{\text{Siede},r}} \right)^{0,38}. \quad (\text{A.95})$$

A.9.6 Die spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität c_P eines realen reinen Gases berechnet sich aus der Summe der spezifischen Wärmekapazität des idealen reinen Gases und der spezifischen Wärmekapazität des reinen Gases bei hohen Drücken nach Gleichung (A.96)

$$c_P = c_P^i + \Delta c_P. \quad (\text{A.96})$$

Die spezifische Wärmekapazität bei hohen Drücken wiederum kann mit Hilfe der Gleichung (A.97)

$$\Delta c_P = R \left(\frac{\Delta c_P}{R} \right)^{(0)} + R\omega \left(\frac{\Delta c_P}{R} \right)^{(1)} \quad (\text{A.97})$$

ermittelt werden, wobei die Terme $\left(\frac{\Delta c_P}{R} \right)^{(0)}$ und $\left(\frac{\Delta c_P}{R} \right)^{(1)}$ in Abhängigkeit des normierten Drucks und der normierten Temperatur aus Tabellen des *VDI – Waermeatlass* [91] entnommen werden müssen. Diese Tabellen sind in den erstellten Programmen hinterlegt.

Die spezifische Wärmekapazität des idealen Gases wird mit der folgenden Gleichung (A.98) berechnet

$$c_P^{iG} \left[\frac{J}{kgK} \right] = \frac{1000}{M} (cA + cBT + cCT^2 + cDT^3). \quad (\text{A.98})$$

Die Konstanten für die reinen Stoffe sind nachstehend tabelliert (Tabelle (A.4)).

Tabelle A.4: Konstanten zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität des idealen reinen Gases

Konstanten	N_2	O_2	H_2O	SO_2
cA	31,5	28,11	32,24	23,85
cB	$-1,357 \cdot 10^{-2}$	$-3,68 \cdot 10^{-6}$	$1,924 \cdot 10^{-3}$	$6,699 \cdot 10^{-2}$
cC	$2,68 \cdot 10^{-5}$	$1,746 \cdot 10^{-5}$	$1,055 \cdot 10^{-5}$	$-4,961 \cdot 10^{-5}$
cD	$-1,168 \cdot 10^{-8}$	$-1,065 \cdot 10^{-8}$	$-3,596 \cdot 10^{-9}$	$1,328 \cdot 10^{-8}$

A.9.7 Die dynamische Viskosität

Zur Ermittlung der dynamischen Viskosität eines reinen Gases bei niedrigen Drücken ($0,1 \text{ bar} \leq p \leq 10 \text{ bar}$) wird die Gleichung (A.99) verwendet

$$\eta = \left[(\eta\xi)^{r,0} f_P^0 f_Q^0 \right] \frac{1}{\xi}. \quad (\text{A.99})$$

Die in der Gleichung (A.99) enthaltenen Terme berechnen sich wie folgt

$$\begin{aligned} (\eta\xi)^{r,0} &= 0,807 T_r^{0,618} - 0,357 \exp(-0,449 T_r) + \\ &+ 0,34 \exp(-4,058 T_r) + 0,018, \end{aligned} \quad (\text{A.100})$$

$$\xi = \frac{T_{crit}^{\frac{1}{6}} R_{allg}^{\frac{1}{6}} N_A^{\frac{1}{3}}}{M^{\frac{1}{2}} (p_{crit} 100000)^{\frac{2}{3}}}, \quad (\text{A.101})$$

$$\mu_r = \frac{\mu_{DM}^2 p_{crit}}{(k T_{crit})^2}. \quad (\text{A.102})$$

Tabelle A.5: Polaritätsfaktor in Abhängigkeit vom reduzierten Dipolmoment

Gleichung	Gültigkeit
$f_P^0 = 1$	$0 \leq \mu_r < 0,022$
$f_P^0 = 1 + 30,55 (0,292 - Z_{crit})^{1,72}$	$0,022 \leq \mu_r < 0,075$
$f_P^0 = 1 + 30,55 (0,292 - Z_{crit})^{1,72} [0,96 + 0,1 (T_r - 0,7)]$	$0,075 \leq \mu_r$

Der Faktor f_Q^0 ist für die hier angegebenen reinen Gase 1.

A.9.8 Die kinematische Viskosität

Die kinematische Viskosität ist als Quotient der dynamischen Viskosität und der Dichte definiert

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}. \quad (\text{A.103})$$

A.9.9 Die Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der reinen Gase bei niedrigen Drücken ($0,1 \text{ bar} \leq p \leq 10 \text{ bar}$) wird mit Hilfe der Gleichung (A.104) berechnet

$$\lambda \left[\frac{W}{mK} \right] = A + BT + CT^2 + DT^3. \quad (\text{A.104})$$

Die Konstanten A, B, C und D für das jeweilige reine Gas sind in der Tabelle (A.6) aufgeführt.

Tabelle A.6: Konstanten zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität des idealen reinen Gases

Konstanten	N_2	O_2	H_2O	SO_2
A	$3,919 \cdot 10^{-4}$	$-3,273 \cdot 10^{-4}$	$7,341 \cdot 10^{-3}$	$-8,086 \cdot 10^{-3}$
B	$9,816 \cdot 10^{-5}$	$9,966 \cdot 10^{-5}$	$-1,013 \cdot 10^{-5}$	$6,344 \cdot 10^{-5}$
C	$-5,067 \cdot 10^{-8}$	$-3,743 \cdot 10^{-8}$	$1,801 \cdot 10^{-7}$	$-1,382 \cdot 10^{-8}$
D	$1,504 \cdot -11$	$9,732 \cdot 10^{-12}$	$-9,1 \cdot 10^{-11}$	$2,303 \cdot 10^{-12}$

A.9.10 Die Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit ist der Quotient aus der Wärmeleitfähigkeit und dem Produkt aus der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität

$$a_T = \frac{\lambda}{\rho c_p}. \quad (\text{A.105})$$

A.9.11 Die Bildungswerte

Für die Berechnung der freien Enthalpien der reinen Komponenten bei der aktuellen Temperatur und dem Standarddruck P^0 der einzelnen Gaskomponenten werden sowohl die freie Bildungsenthalpie, die Bildungsenthalpie und die spezifische Wärmekapazität bei T^0 und P^0 benötigt.

Tabelle A.7: Bildungswerte der gasförmigen Komponenten

Komponenten	$\Delta g_{F,i}^{0,iG}(T^0, P^0)$ [$\frac{kJ}{mol}$]	$\Delta h_{F,i}^{0,iG}(T^0, P^0)$ [$\frac{kJ}{mol}$]	$c_{p,i}^{0,iG}$ [$\frac{J}{molK}$]	Quelle
$N_2(g)$	0	0		[29]
$O_2(g)$	0	0		[29]
$H_2O(g)$	-228,572	-241,818		[29]
$SO_2(g)$	-300,090	-296,810		[29]

A.10 Das Gasgemisch

Mit der Kenntnis der Anteile der Komponenten des Gasgemisches können mit Hilfe der ersten Fluid-Approximation die charakteristischen Daten dieses Gemisches nach den folgenden Gleichungen berechnet werden [91].

Die Molare Masse des Gemisches ist die Summe aus den Produkten der Molanteile der Komponenten und ihrer Molaren Massen

$$M_M = \sum_{i=1}^N (\tilde{y}_i M_i). \quad (\text{A.106})$$

Das kritische Molare Volumen wird mit der Gleichung (A.107) wie folgt berechnet

$$v_{crit,M} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\tilde{y}_i}{\rho_{crit,i}} M_i \right). \quad (\text{A.107})$$

Die kritische Dichte ist der Quotient aus der Molaren Masse des Gemisches und des kritischen Molaren Volumens des Gemisches

$$\rho_{crit,M} = \frac{M_M}{v_{crit,M}}. \quad (\text{A.108})$$

Mit den anschließenden Beziehungen werden die kritischen Größen Realgasfaktor, Temperatur und Druck sowie der azentrische Faktor ermittelt

$$Z_{crit,M} = \sum_{i=1}^N (\tilde{y}_i Z_{crit,i}), \quad (\text{A.109})$$

$$T_{crit,M} = \sum_{i=1}^N (\tilde{y}_i T_{crit,i}), \quad (\text{A.110})$$

$$p_{crit,M}[\text{bar}] = \frac{R_{allg} Z_{crit,M} T_{crit,M}}{v_{crit,M} 100000}, \quad (\text{A.111})$$

$$\omega = \sum_{i=1}^N (\tilde{y}_i \omega_i). \quad (\text{A.112})$$

Die nun vorhandenen charakteristischen Daten des Gemisches können in die Gleichungen zur Berechnung der Stoffwerte der reinen Gase eingesetzt werden. Als Ergebnis erhält man in erster Näherung die Stoffwerte des Gemisches. Bei der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität und der dynamischen Viskosität sind die folgenden Gleichungen zu berücksichtigen

$$c_{P,M}^{iG} = \sum_{i=1}^N (\tilde{y}_i c_{P,i}^{iG}), \quad (\text{A.113})$$

$$f_{P,M}^0 = \sum_{i=1}^N (\tilde{y}_i f_{P,i}^0) \quad (\text{A.114})$$

und

$$f_{Q,M}^0 = \sum_{i=1}^N (\tilde{y}_i f_{Q,i}^0). \quad (\text{A.115})$$

A.11 Die Flüssigkeit

Die in der Schicht verdünte Flüssigkeit ist Wasser oder eine Suspension aus Wasser und einem Feststoff. Da der Systemdruck näherungsweise dem Luftdruck entspricht und die Stoffwerte der Flüssigkeit bei kleinen Druckänderungen sich nur unwesentlich ändern, werden die Stoffwerte durch eine Regression für die Temperatur für den Druck von 1 bar berechnet.

A.11.1 Die Dichte [91]

$$\rho_{H_2O} \left[\frac{kg}{m^3} \right] = 1,001506 \cdot 10^3 - 9,418257 \cdot 10^{-2} \vartheta - 3,6778 \cdot 10^{-3} \vartheta^2 + 3,667823 \cdot 10^{-6} \vartheta^3 \quad (A.116)$$

A.11.2 Die spezifische Wärmekapazität [91]

$$c_{P,H_2O} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] = 4,174785 + 1,785308 \cdot 10^{-5} \vartheta - 5,097403 \cdot 10^{-7} \vartheta^2 + 4,216721 \cdot 10^{-8} \vartheta^3 \quad (A.117)$$

A.12 Der Feststoff

Der Feststoff in der eingedünten Suspension ist Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$. Als Reaktionsprodukt entsteht laut den Modellvoraussetzungen Calciumsulfid $CaSO_3$. Die stofflichen Eigenschaften sind im Folgenden zusammengestellt.

Tabelle A.8: Bildungswerte der Feststoffe

Komponenten	$\Delta g_{F,i}^{0,s}(T^0, P^0)$ [$\frac{kJ}{mol}$]	$\Delta h_{F,i}^{0,s}(T^0, P^0)$ [$\frac{kJ}{mol}$]	$c_{p,i}^{0,s}$ [$\frac{J}{molK}$]	Quelle
$Ca(OH)_2$	-898,49	-986,09	87,49	[149]
$CaSO_3$			91,71	[149]
$CaSO_3 \cdot 0,5H_2O$	-1199,23	-1311,7		[149]

A.13 Die Suspension

Im Modell kommen zwei Stoffgrößen der Suspension vor. Das ist die Dichte und die spezifische Wärmekapazität der Suspension. Die Dichte der Suspension wird mit der einfachen Mischungsregel für Flüssigkeiten angenähert

$$M_{Susp} = \sum_{i=1}^N (\tilde{x}_i M_i), \quad (A.118)$$

$$\rho_{Susp} = \frac{M_{Susp}}{\sum_{i=1}^N \left(\tilde{x}_i \frac{M_i}{\rho_i} \right)}. \quad (A.119)$$

Näherungsweise kann für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Flüssigkeitsgemischen die Gleichung (A.120) verwendet werden

$$\tilde{c}_{P,Susp} = \sum_{i=1}^N (\tilde{x}_i \tilde{c}_{P,i}). \quad (\text{A.120})$$

In der folgenden Tabelle sind die kalorischen Daten für die flüssigen Komponenten zusammengestellt.

Tabelle A.9: Bildungswerte der flüssigen Komponenten

Komponenten	$\Delta\mu_{F,i}^{0,advL^*}(T^0, P^0)$ [$\frac{kJ}{mol}$]	$\Delta h_{F,i}^{0,advL^*}(T^0, P^0)$ [$\frac{kJ}{mol}$]	$c_{p,i}^{0,advL^*}$ [$\frac{J}{molK}$]	Quelle
$H_2O(l)$	-237,129	-285,830	75,291	[149]
H^+	0	0	0	[149]
OH^-	-157,244	-229,994	-148,5	[149]
$SO_2(aq)$	-300,600	-323,780	150	[29]
HSO_3^-	-527,73	-626,22	-180,03	[149], [29]
SO_3^{2-}	-486,5	-635,5	-581,97	[149], [29]
Ca^{2+}	-553,58	-542,83	226,09	[149], [29]

A.14 Das Wirbelschichtmaterial

Für die Berechnung der Fluidisation und der kapazitiven Eigenschaften benötigt man die Dichte und die spezifische Wärmekapazität des Schichtmaterials. Die Dichte der Glaskugeln beträgt $\rho_P = 2500 \frac{kg}{m^3}$. Die spezifische Wärmekapazität $c_{P,P} = 750 \frac{J}{kgK}$ und die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_P = 1,4 \frac{W}{mK}$ sind der Literatur [65] entnommen.

Anhang B

Die Kenngrößen der Wirbelschicht

Die Existenz einer Wirbelschicht wird durch die Geschwindigkeit des strömenden Gases bestimmt, die im Bereich zwischen der Lockerungsgeschwindigkeit und der Austragsgeschwindigkeit liegen muss. Die Strömungszustände werden mit Hilfe der Archimedes-Zahl Ar berechnet, die das Verhältnis der Auftriebs- zur Trägheitskraft darstellt

$$Ar = \frac{gd_P^3(\rho_P - \rho_G)}{\nu_G^2 \rho_G}. \quad (\text{B.1})$$

Allgemein wird die Reynolds-Zahl Re als das Verhältnis der Trägheits- zu der Zähigkeitskraft definiert. Für den Lockerungspunkt kann die Reynolds-Zahl durch die in Tabelle (B.1) angegebenen empirischen Beziehungen berechnet werden. Für die Beschreibung des Existenzbereichs einer Wirbelschicht gibt es eine Reihe von Korrelationen von denen einige in der Tabelle (B.2) zusammengefasst sind. Die der Reynoldzahl entsprechende Geschwindigkeit wird nach Gleichung (B.2) ermittelt

$$w = \frac{Re\nu_G}{d_P}. \quad (\text{B.2})$$

Die Porosität der Wirbelschicht bzw. das relative Lückenvolumen ergibt sich aus dem Quotienten Lücken- zum Gesamtvolumen der Wirbelschicht und wird häufig nach Gleichung (B.3) berechnet

$$\varepsilon = \left(\frac{18Re + 0,36Re^2}{Ar} \right)^{0,21} = \frac{V_{Luecke}}{V_{WS}}. \quad (\text{B.3})$$

Das Gesamtvolumen ist die Summe aus dem Lückenvolumen und dem Volumen des Wirbelschichtmaterials

$$V_{WS} = V_{Luecke} + V_{P,ges}, \quad (\text{B.4})$$

$$V_{P,ges} = \frac{m_{WS}}{\rho_P}. \quad (\text{B.5})$$

Die Wirbelschichthöhe berechnet sich als Quotient aus dem Volumen der Schicht und der Anströmfläche

$$H_S = \frac{V_{WS}}{A_{App}} = \frac{4m_P}{(1 - \varepsilon)\rho_P\pi d_{App}^2}. \quad (\text{B.6})$$

Tabelle B.1: Empirische Beziehungen zur Berechnung der Reynolds-Zahl am Lockerungspunkt

Gleichung	Gültigkeit	Quelle
$Re_{WP} = \frac{Ar}{1400+5,22Ar^{0,5}}$		[40][45]
$Re_{WP} = Ar150 \frac{(1-\varepsilon_{WP})}{\varepsilon_{WP}^3} + \left(Ar \frac{1,75}{\varepsilon_{WP}} \right)^{0,5}$		[45]
$Re_{WP} = \frac{Ar}{1020+5,6Ar^{0,5}}$	$Ar \leq 10^5$	[8]
$Re_{WP} = \left(3807(1 - \varepsilon_{WP})^2 + \frac{123g_s^3 v_{PG} \rho_P}{v_G^2 \rho_G} \left(\frac{V_{P,gcs}}{A_{P,gcs}} \right)^3 \right)^{0,5} - 61,7(1 - \varepsilon_{WP})$	$1 < Re < 10^5$	[102]
$Re_{WP} = \left(1837(1 - \varepsilon_{WP})^2 + \frac{0,571g_s^3 d_p^5 \rho_P}{v_G^2 \rho_G} \right)^{0,5} - 42,85(1 - \varepsilon_{WP})$	$1 < Re < 10^5$	[32]

Tabelle B.2: Empirische Beziehungen der Reynolds-Zahl zur Berechnung des Existenzbereiches einer Wirbelschicht

Gleichung	Gültigkeit	Quelle
$Re = \frac{Ar \epsilon^{4,75}}{18+0,61(Ar \epsilon^{4,75})^{0,5}}$		[45]
$Re = \frac{0,139 Ar \epsilon^{4,65}}{Ar+1,288}$	$Re \leq \left(\frac{Ar+18}{105}\right)^{0,572}$	[8]
$Re = 0,912 \frac{2,414 Ar}{23+Ar^{0,5}} \epsilon^{4,03} Ar^{-0,0111}$	$\left(\frac{Ar+18}{105}\right)^{0,572} \leq Re \leq 3 \left(\frac{Ar+18}{105}\right)^{0,572}$ $Ar \leq 720$	[8]
$Re = 0,912 \frac{2,414 Ar}{23+Ar^{0,5}} \epsilon^{5,53} Ar^{-0,0259}$	$\left(\frac{Ar+18}{105}\right)^{0,572} \leq Re \leq 3 \left(\frac{Ar+18}{105}\right)^{0,572}$ $Ar \geq 720$	[8]
$Re = 0,728 \frac{2,414 Ar}{23+Ar^{0,5}} \epsilon^{6,17} Ar^{-0,085}$	$Re \geq 3 \left(\frac{Ar+18}{105}\right)^{0,572}$ $Ar \leq 2180$	[8]
$Re = 0,728 \frac{2,414 Ar}{23+Ar^{0,5}} \epsilon^{3,61} Ar^{-0,0253}$	$Re \geq 3 \left(\frac{Ar+18}{105}\right)^{0,572}$ $Ar \geq 2180$	[8]

Anhang C

Die Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten

C.1 Der Stoff- und Wärmeübergangskoeffizient Gas-Partikel

Da dem Fluid (Gas) die Strömung von außen durch ein Gebläse aufgezwungen wird, spricht man bei dem gaseitigen Stoffübergang von erzwungener Konvektion [67]. Die Berechnung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten

$$\beta^G = \frac{ShD}{d_p} \quad (C.1)$$

erfolgt durch eine geeignete Sherwood-Kriterialgleichung. In Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl wird der Stoffübergangskoeffizient durch unterschiedliche Sherwood-Funktionen berechnet. Für $Re > 100$ kann folgende Sherwood-Zahl nach *Rowe* [121] genutzt werden

$$Sh_{G,P} = 2 + 0,72Re^{1/2}Sc^{1/3}. \quad (C.2)$$

Gnielinski stellt in [43] eine weitere Möglichkeit der Berechnung dieses Stoffübergangskoeffizienten im Bereich $10^0 \leq Re \leq 10^4$ vor. Die erforderlichen Gleichungen lauten:

$$Re_\varepsilon = \frac{Re}{\varepsilon}, \quad (C.3)$$

$$Sh_{lam} = 0,664\sqrt[3]{Sc}\sqrt{Re_\varepsilon}, \quad (C.4)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037Re_\varepsilon^{0,8}Sc}{1 + 2,443Re_\varepsilon^{-0,1}(Sc^{2/3} - 1)}, \quad (C.5)$$

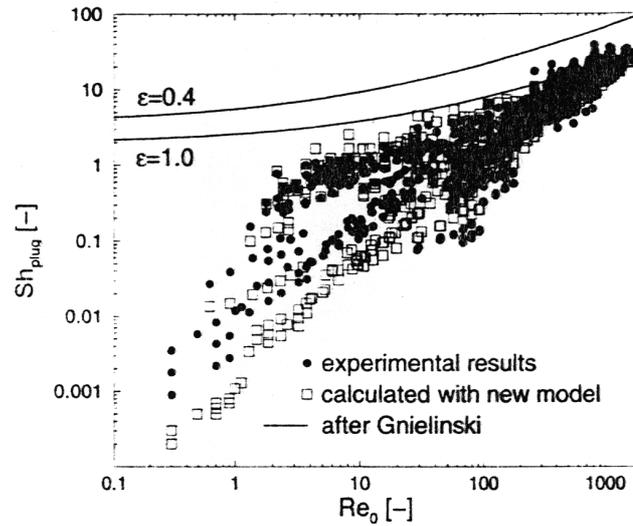
$$Sh_{Einzelkugel} = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2}. \quad (C.6)$$

Laut *Martin* [99] wird für die Praxis im Existenzbereich der Wirbelschicht zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten die folgende Beziehung (C.7) empfohlen

$$Sh_{G,P} \approx Sh_{Einzelkugel}. \quad (C.7)$$

Groenewold und *Tsotsas* [48], [49] entwickelten eine Korrelation

$$Sh_{P,G} = \frac{Re_o Sc}{\frac{A_{P,ges}}{V_{WS}} H_{WS}} \ln \left(1 + \frac{Sh_{Einzelkugel,WP} \frac{A_{P,ges}}{V_{WS}} H_{WS}}{Re_o Sc} \right), \quad (C.8)$$


 Abbildung C.1: Validierung des Modells von *Groenewold* und *Tsotsas* [49]

welche eine Berechnung des Übergangskoeffizienten auch für sehr kleine Reynolds-Zahlen zulässt. Die Gegenüberstellung ihrer Ergebnisse aus Messung und Modell stellt die Abbildung (C.1) dar.

Dabei wird die Sherwood-Zahl $Sh_{\text{Einzelkugel},WP}$ zwischen den Partikeln und dem Gas nach *Gnielinski* [43] am Wirbelpunkt berechnet.

Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{G,P}$ wird mit Hilfe der Nusselt-Zahl $Nu_{G,P}$ ermittelt

$$\alpha_{G,P} = \frac{Nu_{G,P} \lambda_G}{d_P}. \quad (\text{C.9})$$

Die Beschreibung des Wärmeübergangs Gas-Partikel erfolgt in Analogie zum Stoffübergang. Weitere Nusselt-Kriterialgleichungen für die Wärmeübertragung Gas-Partikel in einer Wirbelschicht sind in der folgenden Tabelle (C.1) zusammengefasst. In der Abbildung (C.2) sind die oben genannten Kriterialgleichungen gegenübergestellt.

Weitere Gleichungen zur Ermittlung des Stoff- bzw. Wärmeübergangskoeffizienten Gas-Partikel in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl sind in der Arbeit von *Moerl* [101] zu finden.

C.2 Der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient

In den Veröffentlichungen, die sich mit der Berechnung von Absorptionsprozessen beschäftigen, werden sehr häufig flüssigkeitsseitige Stoffübergänge in den Tropfen mit berücksichtigt. Diese Stoffübergänge werden durch Übergangskoeffizienten beschrieben, deren Wert angenommen oder durch Korrelationen ermittelt wurde. *Handlos* und *Baron* [50] schufen ein Modell, in dem der flüssigkeitsseitige Übergangskoeffizient von der Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gas abhängig sein soll. Des Weiteren gehen die dynamischen Viskositäten des Gases und der Tropfen in die Berechnung ein

Tabelle C.1: Nusselt-Kriterialgleichungen für den Wärmeübergang Gas-Partikel

Gleichung	Gültigkeit	Quelle
$Nu = 0,015Re^{1,6}Pr^{0,33}$	$8 < Re < 80$	[37]
$Nu = 0,0382Re^{1,25}Pr^{0,59}$	$20 < Re < 400$	[8]
$Nu = 0,12Re^{1,03}Pr^{0,54}$	$60 < Re < 300$	[8]
$Nu = 2 + \frac{0,66}{1+Pr} + \frac{Pr}{2,4+Pr} \left(\frac{0,79}{Pr^{\frac{1}{6}}} \right) \frac{(RePr)^{1,7}}{1+(RePr)^{1,2}}$	$1 < Re < 100$	[13]
$Nu = 2 + 0,552Re^{0,5}Pr^{\frac{1}{3}}$	$100 < Re$	[38]
$Nu = 0,84Re^{0,5}Pr^{\frac{1}{3}}$	$1 \ll Re$	[89]

$$\beta^l = 0,00375 \frac{w_{rel}}{1 + \frac{\eta_l}{\eta_G}}. \quad (C.10)$$

Ramachandran und *Sharma* [112] beschäftigten sich mit der Gasabsorption in einer schwer löslichen Aufschlämmung, die von einer schnellen Reaktion begleitet wird. In ihrer Simulation legten sie einen flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten von

$$\beta^l = 0,00005 \frac{m}{s} \quad (C.11)$$

zugrunde.

Ein Modell für oszillierende Tropfen wurde von *Angelo*, *Lightfoot* und *Howard* [4] entwickelt. Ihre Modellvorstellung ging davon aus, daß aufgrund der Oszillation des Tropfens neue Oberfläche heran und dann in die Kernphase zurück transportiert wird. Diese Vorstellung entspricht in etwa der, einer sehr guten Durchmischung innerhalb des Tropfens. Das Modell lässt eine Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten innerhalb von Tropfen nach der folgenden Gleichung zu

$$\beta^l = 2 \sqrt{\frac{1}{\pi} D \omega \left(1 + \epsilon + \frac{3}{8} \epsilon^2 \right)}. \quad (C.12)$$

Uchida und *Wen* [142] simulierten die Absorption einer Gaskomponente in einer Suspension und nahmen einen flüssigkeitsseitigen Übergangskoeffizienten von

$$\beta^l = 0,0002 \frac{m}{s} \quad (C.13)$$

an.

In der von *Sada*, *Kumasawa* und *Butt* veröffentlichten Arbeit [122], wurden flüssigkeitsseitige Stoffübergänge in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl und der Konzentration des Feststoffes $Ca(OH)_2$ in der Suspension gemessen. Die von ihnen erhaltenen Ergebnisse zeigen einen Zusammenhang zwischen Rührerdrehzahl und Übergangskoeffizienten. Die Konzentration der Feststoffe in der Suspension hatten jedoch keinen Einfluss auf die Größe des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten. Ihre Messungen führten zu Stoffübergangskoeffizienten in der Größenordnung

$$\beta^l = 0,00001 \frac{m}{s} \dots 0,00002 \frac{m}{s}. \quad (C.14)$$

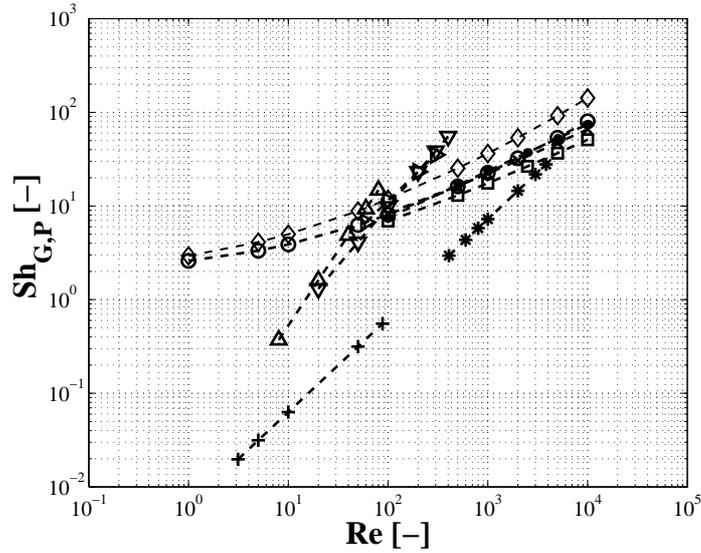


Abbildung C.2: Gegenüberstellung der Kriterialgleichungen (Parameter: tr. Luft bei 100°C / $d_{App} = 0,4\text{m}$ / $\rho_P = 2500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ / $m_{WS} = 10\text{kg}$) / $\nabla, \triangleright = [8]$ / $\triangle = [37]$ / $= [38]$ / $= [43]$ mit $\varepsilon = 0.4$ / $= [43]$ mit $\varepsilon = 1$ / $\bullet = [89]$ / $\times = [121]$ / $+ = [48]$, [49] mit $d_P = 0.5\text{mm}$ / $* = [48]$, [49] mit $d_P = 5\text{mm}$

Partridge, Davis, Couce und *Reed* [109] erstellten ein Modell, in dem sie von der Definition des Stoffübergangskoeffizienten ausgingen

$$\beta_i^l = \frac{D_{i,l}}{\delta_l}. \quad (\text{C.15})$$

Der Stoffübergangskoeffizient kann danach durch ein Modell zur Beschreibung der Grenzfilmdicke bestimmt werden. Nach der Modellvorstellung sind die ungelösten Feststoffpartikel ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) gleichmäßig im Tropfen verteilt. So kann die maximale Grenzfilmdicke nicht größer als ein halber interpartikulärer Abstand sein

$$\delta_l \leq \frac{1}{2} IPD = 0,5 d_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \left(\frac{1}{(1 - V_l)^{1/3} - 1} \right). \quad (\text{C.16})$$

Ein weiteres Modell wurde von *Hsu* und *Shih* [61] vorgestellt. Als Grundlage ihrer Arbeit nutzen sie das Modell von *Angelo et al.* [4] und kommen zu folgender halbempirischen Gleichung für den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten

$$\beta_l = 0,88 \sqrt{\omega D}, \quad (\text{C.17})$$

$$\omega = \sqrt{\frac{8\sigma}{3\pi m}}. \quad (\text{C.18})$$

C.3 Der Wärmeübergangskoeffizient Gas-Wand

Schluender und *Tsotsas* [124] sowie *Burgschweiger* [17] schlagen zur Berechnung dieses Wärmeübergangskoeffizienten eine Beziehung von *Baskakov* [9] vor.

Im Bereich $w_{WP} < w < w_{opt}$ ist die folgende Kriterialgleichung

$$Nu_{G,W} = 0,009 Pr^{\frac{1}{3}} Ar^{\frac{1}{2}} \left(\frac{w}{w_{opt}} \right)^{0,3} \quad (\text{C.19})$$

zu verwenden.

Liegt die gewählte Leerrohrgeschwindigkeit im Bereich $w_{opt} < w < w_{AP}$ so hat die nachstehende Gleichung ihre Gültigkeit

$$Nu_{G,W} = 0,009 Pr^{\frac{1}{3}} Ar^{\frac{1}{2}}. \quad (C.20)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen dem Fluidisationsmittel und der Wand ($\alpha_{G,W}$) ist nach *Shi* [132] von der Gaskonvektion bzw. von der lokalen Gasgeschwindigkeit und von der durch die beweglichen Partikel verursachten Strömung abhängig. Bei der Berechnung der Nusselt-Zahl wird in diesem Fall die charakteristische Sink-Reynolds-Kennzahl verwendet, die nach *Martin* [99] durch die folgende Formel

$$Re_{Sink} = \frac{50}{3} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{10} \sqrt{\frac{4}{3} Ar} - 1} \right)^2 \quad (C.21)$$

ermittelt wird. Für die Nusselt-Zahl ergibt sich danach mit der Shi-Korrelation für die Gaskonvektion

$$Nu_{G,W} = \left(0,005 Re_{Sink} + 0,06 Re_{Sink}^{1/3} \right) Pr^{1/3}. \quad (C.22)$$

Die Abbildung (C.3) stellt die Kriterialgleichungen von *Shi* und *Baskakov* gegenüber.

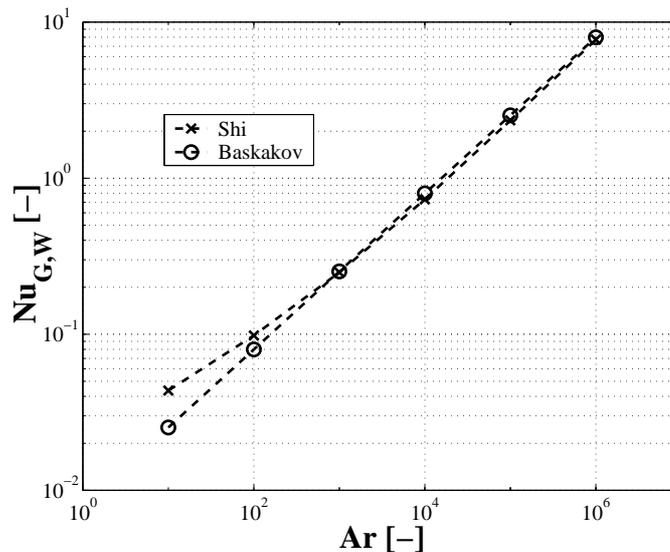


Abbildung C.3: Gegenüberstellung der Kriterialgleichungen (Parameter: tr. Luft bei $100^\circ C$ / $\rho_P = 2500 \frac{kg}{m^3}$)

C.4 Der Wärmeübergangskoeffizient Partikel-Wand

Bei der Beschreibung des Wärmeübergangs zwischen den Wirbelschichtpartikeln und der Apparatewand wird laut *Shi* [132] und *Martin* [99] ein Gesamtwärmeübergangskoeffizient, der die Partikelkonvektion und die Strahlung berücksichtigt, definiert. Der Strahlungsanteil am Wärmeübergang Schicht-Wand wird vernachlässigt.

Somit ergibt sich für den Wärmeübergangskoeffizienten

$$\alpha_{P,W} = \frac{Nu_P \lambda_G}{d_P}. \quad (C.23)$$

Die den partikelkonvektiven Wärmeübergang beschreibende Nusselt-Zahl (Nu_P) ist nach *Shi* [132]

$$Nu_P = Nu_{P,P} \left[1 - \exp \left(-\frac{Nu_{P,W}}{Nu_{P,P}} f_P B \right) \right]. \quad (C.24)$$

Die zur Berechnung notwendigen Größen f_P als Flächenanteil und B sind Parameter, die durch die folgenden Gleichungen ermittelt werden können

$$f_P = \left(\frac{9\pi}{16} \right)^{1/3} \varphi_W^{2/3}, \quad (C.25)$$

$$B = 0,28. \quad (C.26)$$

Einen Teil des gesamten Wärmeübergangskoeffizienten stellt der Term $Nu_{P,W}$ dar

$$Nu_{P,W} = \frac{Nu_{WPO} Nu_{P,i}}{Nu_{WPO} + Nu_{P,i}}. \quad (C.27)$$

Dabei ist $Nu_{P,i}$ die innere Wärmeübergangszahl, die den Wärmeübergang vom Partikelinneren an die Partikeloberfläche in folgender Weise beschreibt

$$Nu_{P,i} = 4 \frac{\lambda_P}{\lambda_G} \left(1 + \sqrt{\frac{1}{\pi} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \frac{\lambda_G}{\lambda_P} \frac{Nu_{P,P}}{\varphi_W^{2/3}}} \right). \quad (C.28)$$

Der dimensionslose Partikelaustauschkoeffizient $Nu_{P,P}$ ist

$$Nu_{P,P} = \frac{1}{6} \varphi_W \frac{\rho_P c_P c^* d_P}{\lambda_G} \quad (C.29)$$

mit

$$c^* = \sqrt{\frac{g d_P (\varphi_{mf} - \varphi_W)}{3(\varphi_W + 0,05)}}, \quad (C.30)$$

$$\varphi = 1 - \varepsilon. \quad (C.31)$$

In Wandnähe ist die Feststoffvolumenkonzentration φ_W bzw. der Feststoffanteil in der Wirbelschicht größer als im Kernbereich

$$\varphi_W = \varphi \frac{\varepsilon^4 + 6\varphi_{mf}}{\varepsilon^4 + 6\varphi} = (1 - \varepsilon) \frac{[1 - (1 - \varepsilon)]^4 + 6(1 - \varepsilon_{WP})}{[1 - (1 - \varepsilon)]^4 + 6(1 - \varepsilon)}. \quad (C.32)$$

Die Nusselt-Funktion Wand-Kugel Nu_{WPO} beschreibt den Wärmeübergang durch den die Partikeloberfläche bedeckenden Gasfilm

$$Nu_{WPO} = 4 \left[\left(\frac{2\delta}{d_P} + 1 \right) \ln \left(\frac{d_P}{2\delta} + 1 \right) - 1 \right]. \quad (C.33)$$

In der Gleichung (C.33) tritt die modifizierte freie Weglänge der Gasmoleküle (δ) auf, die nach *Martin* [99] berechnet wird

$$\delta = 2\Lambda \left(\frac{2}{\theta} - 1 \right). \quad (C.34)$$

Hier ist Λ die effektive freie Weglänge der Moleküle

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \frac{\lambda_G}{P(2c_{P,G} - \frac{R}{M})} \quad (\text{C.35})$$

und θ der Akkomodationskoeffizient

$$\theta = \frac{1}{10^{0,6 - \frac{1000K/T+1}{c_A}} + 1}. \quad (\text{C.36})$$

Martin [99] stellt eine Möglichkeit der Berechnung des Wärmeübergangs von den Partikeln an Einbauten in Wirbelschichten vor. Vereinfachend kann dieser Ansatz für die Ermittlung eines Wärmeübergangskoeffizienten Partikel-Wand Anwendung finden. Die Gleichung (C.37) ermöglicht die Ermittlung der Nusselt-Zahl für die Partikelkonvektion

$$Nu_P = (1 - \varepsilon)Z(1 - e^{-N}). \quad (\text{C.37})$$

Die in Gleichung (C.37) angegebenen Parameter Z und N bedeuten

$$Z = \frac{1}{6} \frac{\rho_P c_{P,P}}{\lambda_G} \sqrt{\frac{gd_P^3(\varepsilon - \varepsilon_{WP})}{5(1 - \varepsilon_{WP})(1 - \varepsilon)}} \quad (\text{C.38})$$

und

$$N = \frac{Nu_{WPO}}{2,6Z}. \quad (\text{C.39})$$

In der Abbildung (C.4) werden die Ergebnisse der Berechnung für den Wärmeübergang Partikel-Wand nach *Shi* und *Martin* verglichen.

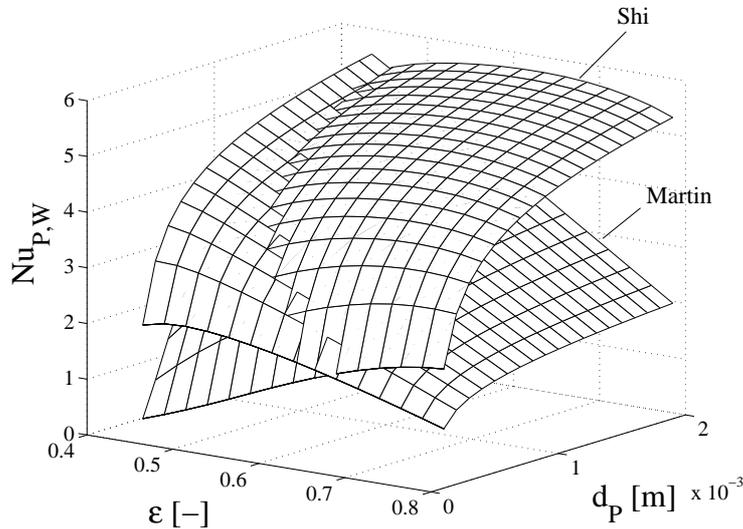


Abbildung C.4: Gegenüberstellung der Kriterialequationen (Parameter: tr. Luft bei 100°C / $\rho_P = 2500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ / $c_{P,P} = 790 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$ / $\lambda_P = 1,16 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$)

C.5 Der Wärmeübergangskoeffizient Wand-Umgebung

Der Wärmeübergang zwischen der Apparatewand und der Umgebung entsteht durch die freie Konvektion. Somit ist der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{W,U}$

$$\alpha_{W,U} = \frac{Nu_{W,U}\lambda_G}{H_{WS}}. \quad (\text{C.40})$$

Hier ist $Nu_{W,U}$ die Nusselt-Funktion für die freie Konvektion an einem senkrechten Zylinder, die sich nach *Kast und Klan* [71] berechnet

$$Nu_{W,U} = Nu_{Platte} + 0,97 \frac{H_{WS}}{d_{App}}. \quad (\text{C.41})$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung (Nu_{Platte}) beschreibt die freie Konvektion an einer gleich hohen, senkrecht stehenden Platte. Für diesen Wärmeübergang existieren in der Literatur eine Vielzahl von Korrelationen. Die Tabelle (C.2) zeigt einige dieser Gleichungen.

Tabelle C.2: Nusselt-Kriterialgleichungen für die freie Konvektion an einer senkrechten Platte

Gleichung	Gültigkeit	Quelle
$Nu_{Platte} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387Ra^{\frac{1}{6}}}{\left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr}\right)^{\frac{9}{16}}\right]^{\frac{16}{9}}}\right\}^2$	$10^{-1} < Ra < 10^{12}$	[23]
$Nu_{Platte} = 0,677 \left(\frac{Pr^2 Gr}{0,952 + Pr}\right)^{0,25}$	$Ra < 10^9$	[153]
$Nu_{Platte} = 0,13Ra^{0,33}$	$10^9 < Ra$	[153]
$Nu_{Platte} = 0,5$	$10^{-3} > Ra$	[2]
$Nu_{Platte} = 1,18Ra^{0,125}$	$10^{-3} < Ra < 500$	[2]
$Nu_{Platte} = 0,54Ra^{0,25}$	$500 < Ra < 2 \cdot 10^7$	[2]
$Nu_{Platte} = 0,135Ra^{0,33}$	$2 \cdot 10^7 < Ra$	[2]

Die Nusselt-Korrelation enthält die Rayleigh-Zahl, die das Produkt aus der Grashof- und Prandtl-Zahl darstellt

$$Ra = PrGr = Pr \frac{gH_{WS}^3}{\bar{\nu}_L^2} \frac{\rho_L^\infty - \rho_L^W}{\rho_L^\infty}. \quad (\text{C.42})$$

Hier ist $\bar{\nu}_L^2$ die kinematische Viskosität für die mittlere Temperatur zwischen der Wand und der Umgebung.

Die Abbildung (C.5) stellt wiederum die Kriterialgleichungen nach Tabelle (C.2) gegenüber.

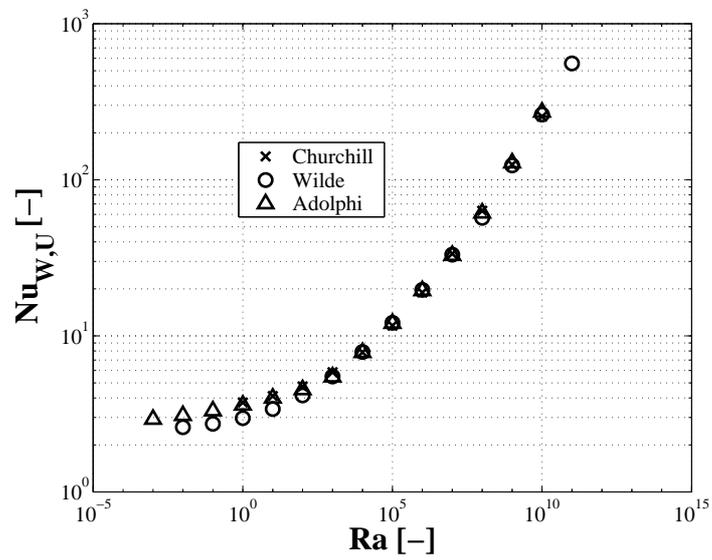


Abbildung C.5: Gegenüberstellung der Kriterialequationen (Parameter: tr. Luft bei $100^\circ C$)

Literaturverzeichnis

- [1] Abanades, J. C., Grasa, G.: An extended version of the countercurrent backmixing model suitable for solid mixing in two-dimensional fluidised beds. *Powder Technology* 120 (2001), S. 113-119
- [2] Adolphi, G.: Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967
- [3] Andreasen, J., Felswang, K. S., Mortensen, H. B.: Trockenreinigung von Abgasen-Sprühabsorption. DECHEMA-Monographien Bd. 86/I Nr. 1743-1774. Weinheim/ Bergstraße Verlag Chemie GmbH (1980), S. 13-34
- [4] Angelo, J.B., Lightfoot, E. N., Howard, D. W.: Generalization of the penetration theory for surface stretch: application to forming and oscillating drops. *AIChE Journal*. vol.12 No. 4 (1966), S. 751-760
- [5] Baehr, H. D.: Thermodynamik. 8. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1994
- [6] Bank, M.: Basiswissen Umwelttechnik: Wasser, Luft, Abfall, Lärm, Umweltrecht 2. Auflage. Würzburg Vogel-Verlag 1994
- [7] Banks, M., Aulton, M. E.: Fluidised-bed granulation: A chronology. *Drug Development And Industrial Pharmacy*, vol. 17 No. 11 (1991), S. 1437-1463
- [8] Baranek, J., Rose, K., Winterstein, G.: Grundlagen der Wirbelschichttechnik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975
- [9] Baskakov, A. P., Berg, B. V., Vitt, O. K., Filippovsky, N. F., Kirakosyan, V. A., Goldobin, J. M., Maskaev, V. K.: Heat transfer to objects immersed in fluidized beds. *Powder Technology*. 8 (1973), S. 273-282
- [10] Becher, R.-D.: Untersuchungen der Agglomeration von Partikeln bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 500, VDI Verlag, Düsseldorf 1997
- [11] Benesch, W. A.: 850C - Theorie und Praxis der Wirbelschichtfeuerung, VDI Berichte. Nr. 1492 (1999), S. 145-152
- [12] Blumhofer, R.: Untersuchungen zur Absorption von Stickoxiden in wässrigen Lösungen von Natriumsulfit und Übergangsmetall-Komplexen, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1984
- [13] Brauer, H.: Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktion. Sauerländer-Verlag, Aarau-Frankfurt a. M. 1975
- [14] Bräuer, H. W.: Adsorptive Abluft- und Abgasreinigung mit der Festbett- und Wirbelschichttechnik. VDI-Berichte. Nr. 1034 (1993), S. 445-459

- [15] Brinkmann, M.: Wechselwirkung von Hydrodynamik, Stofftransport und Chemischer Reaktion im G-L-Strahldüsen-schlaufenreaktor. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 371, VDI Verlag, Düsseldorf 1994
- [16] Brocke, W.: Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Emissionsminderung: Beispiel Modellkraftwerk Völklingen. Wissenschaftsmagazin. Heft 8 (1985), S. 51-53
- [17] Burgschweiger, J.: Modellierung des statischen und dynamischen Verhaltens von kontinuierlich betriebenen Wirbelschichttrocknern mit idealer Durchmischung. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 665, VDI Verlag, Düsseldorf 2000
- [18] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten
- [19] Chang, C. S., Rochelle, G. T.: SO_2 -absorption into aqueous solutions. AIChE Journal. vol. 27 No. 2 (1981), S. 292-298
- [20] Chang, C. S., Rochelle, G. T.: Effect of organic acid additives on SO_2 absorption into $CaO/CaCO_3$ slurries. AIChE Journal. vol. 28 No. 2 (1982), S. 261-266
- [21] Chang, C. S., Rochelle, G. T.: Mass transfer enhanced by equilibrium reactions. Ind. Eng. Chem. Fundam.. vol. 21 No. 4 (1982), S. 379-385
- [22] Chang, C. S., Rochelle, G. T.: SO_2 absorption into $NaOH$ and Na_2SO_3 aqueous solutions. Ind. Eng. Chem. Fundam.. vol. 24 No. 1 (1985), S. 7-11
- [23] Churchill, S. W., Chu, H. H. S.: Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate. Int. J. Heat Mass Transfer. 18 (1975), S. 1323-1329
- [24] Cornel, P., Menig, H.: Schwefelgewinnung aus SO_2/SO_3 -haltigen Abgasen nach dem Sulfocarbon-Verfahren. Chem.-Ing.-Tech.. Bd. 63 Nr. 3 (1991), S. 245-248
- [25] Danckwerts, P. V.: Gas absorption with instantaneous reaction. Chem. Eng. Science, vol. 23 (1968), S. 1045-1051
- [26] Dantuluri, S. R., Davis, W. T., Counce, R. M., Reed, G. D.: Mathematical model of sulfur dioxide absorption into a calcium hydroxide slurry in a spray dryer. Separation Science And Technology. 25 (1990), S. 1843-1855
- [27] Davis, R. A., Meyer, J. A, Gude K. W.: SO_2 -Trockenabscheidung im Kraftwerk Antelope Valley. Archiv für Energiewirtschaft. Zeitschrift für Energiewesen. Heft 5 (1980), S. 381-394
- [28] Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung, Berlin (DIW), AG Energiebilanzen. Auswertungstabellen zur Energiebilanz 31.07.2000
- [29] Eden, D.: Simulation von Rauchgassprühwäschern. VDI Fortschritt-Berichte. Reihe 3, Nr. 536, VDI Verlag, Düsseldorf 1998
- [30] Ennis, B. J.: Agglomeration and size enlargement session summery paper. Powder Technology. 88 (1996), S. 203-225
- [31] Ennis, B. J., Tardos, G., Pfeffer, R.: A microlevel-based characterization of granulation phenomena. Powder Technology. 65 (1991), S. 257-272
- [32] Ergun, S.: Chem. Engng. Progr. 48 (1952), S. 89

- [33] Ermenc, E. D.: Designing a fluidized adsorber. Chem. Eng.. 29 (1961), S. 87-94
- [34] Esche, M., Igelbüscher, H.: Erfahrungen mit dem Saarberg-Hölter Verfahren zur Rauchgasentschwefelung. DECHEMA-Monographien. Bd.86/II Nr. 1775-1801. Weinheim/ Bergstraße Verlag Chemie GmbH (1980), S. 489-515
- [35] Fa. Solvay S. A.: Firmenschrift "NEUTREC"-Trockenverfahren für die Rauchgasreinigung mit Natriumbicarbonat und Recycling der entstehenden Natriumverbindungen.
- [36] Fisz, M.: Wahrscheinlichkeitsrechnung und mathematische Statistik. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1978
- [37] Frantz, J. F.: Chem. Eng. Progr.. 57 No. 7 (1961). S. 35
- [38] Frössling, N.: Über die Verdunstung fallender Tropfen, Beitrag Geophys. 52 (1938) 1/2, S. 170-216
- [39] Fuller E. N., Schettler, P. D., Giddings, J. C.: Ind. Eng. Chem.. 58(5) (1966)18
- [40] Gelperin, N. I., Ainschtein, W. G., Gouchman, D. I.: Chemischer und Petrochemischer Anlagenbau (Chim. i Neft Maschinostr.). 12 (1964), S. 1
- [41] Getler, J. L., Shelton, H. L., Furlong, D. A.: Modeling the spray absorption process for SO_2 -removal. Journal of the Air Pollution Control Association. vol. 29 No. 12 (1979), S. 1270-1274
- [42] Gmehling, J., Kolbe, B.: Thermodynamik. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim New York, Basel, Cambridge 1992
- [43] Gnielinski, V.: Wärme- und Stoffübergang in Festbetten. Chem. Ing. Tech.. 52 (1980), S. 228-236
- [44] Goldschmidt, M. J. V., Weijers, G. G. C., Boerefijn, R., Kuipers, J. A. M.: Discrete element modelling of fluidised bed spray granulation. Proceedings of World Congress on Particle Technology 4, Sydney, Australia 2002
- [45] Goroschko, W. D., Rosenbaum, R. B., Todes, O. M.: Erdöl und Erdgas (Neft i Gaz). 1 (1958), S. 125
- [46] Graf, R., Jordan, W., Laibold, E.: Verfahrensauswahl für die Gasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen aus: Thermische Verfahren der Abfallwirtschaft. Energiegewinnung und Umweltverträglichkeit. Statusbericht 1985. VDI-Verlag, Düsseldorf 1985, S. 101-130
- [47] Graf, R., Riley, J. D.: Dry/semi-dry flue gas desulfurisation. Lurgi circulating fluid bed absorption prozess. Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochemie. Bd. 40 Heft 6 (1987), S. 263-268
- [48] Groenewold, H., Tsotsas, E.: A new model for fluidized bed drying. Drying Technology. 15 (1997), S. 1687-1698
- [49] Groenewold, H., Tsotsas, E.: Predicting apparent sherwood numbers for fluidized beds. Proceedings of the 11th International Drying Symposium (IDS'98), Halkidiki, Greece August 19-22. vol. A (1998), S. 192-199
- [50] Handlos, A. E., Baron, T.: Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid extraction. AIChE Journal. vol.3 No.1 (1957), S. 127-136

- [51] Heinrich, S. Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 675, VDI Verlag, Düsseldorf 2001
- [52] Heinrich, S., Ihlow, M., Henneberg, M., Krüger, G., Mörl, L.: An optimization model of the operating costs of a fluidized bed-steam drying plant. Can. J. Chem. Eng.. 80 (2002) april, S. 326-333
- [53] Heinrich, S., Ihlow, M., Henneberg, M., Mörl, L., Machnow, E.: Studies of steam drying in a fluidized bed. Drying Techn.. 20 (2002) 1, S. 175-194
- [54] Heinrich, S., Mörl, L.: Fluidized bed spray granulation-A new model for the description of particle wetting and of temperature and concentration distribution. Chem. Eng. Proc.. 38 (1999) 4-6, S. 635-663
- [55] Hellmer, L., Vangala, R.: Die Entfernung von SO_2 nach dem Wellmann-Lord-Verfahren. DECHEMA-Monographien, Bd.80/II Nr. 1639-1669. Weinheim/Bergstraße Verlag Chemie GmbH (1976), S. 365-377
- [56] Henne, K. H., Elsässer, R. F.: Vergleich technischer Maßnahmen zur Emissionsminderung in konventionellen Kraftwerken. VGB Kraftwerkstechnik. Bd.64 Heft 12 (1984), S. 1087-1092
- [57] Henneberg, M., Katarov, A., Heinrich, S., Mörl, L.: Messung und Berechnung von dreidimensionalen Temperatur- und Konzentrationsfeldern in einer großtechnischen flüssigkeitsbedüsten Wirbelschicht WSA DN 1500. Proceedings of the Energy Forum 2002, Varna, Bulgarien Juni 14-17. (2002), S. 154-172
- [58] High-velocity shrubber enhances SO_2 -removal. Zeitschriftenkurzaufsatz. Research and Development. Bd. 37 Heft 10 (1995), S. 49
- [59] Hill, F. F.: Schwefeldioxidabscheidung aus Rauchgasen mit der Sprühabsorptionstrocknung. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 535, VDI Verlag, Düsseldorf 1998
- [60] Hoppe K., Mittelstrass, M.: Grundlagen der Dimensionierung von Kolonnenböden. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1967
- [61] Hsu, Ch.-T., Shih, Sh.-M.: Semiempirical equation for liquid-phase mass-transfer coefficient for drops. AIChE Journal. vol.39 No.6 (1993), S. 1090-1091
- [62] Hunt, C.: AIChE Journal. 1 (1955), S. 441-451
- [63] Idemura, H.: Jet bubbling flue gas desulfurisation. DECHEMA-Monographien. Bd.86/II Nr. 1775-1801. Weinheim/ Bergstraße Verlag Chemie GmbH (1980), S. 429-541
- [64] Iveson, S. M., Lister, D. L., Hapgood, K., Ennis, B. J.: Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: A Review. Powder Technology. 117 (2001), S. 3-39
- [65] Incropera, F. P., DeWitt, D. P.: Fundamentals of Heat and Mass Transfer. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1996
- [66] Jde: Schwebesichter in der Spanplattenindustrie. Holz. 11 (1964), S. 27-36
- [67] Jescher, R., Alt, R., Specht, E.: Grundlagen der Wärmeübertragung. Viola-Jeschar-Verlag, Goslar 1990

- [68] Kafarov, V. V., Dorohkov, I. N.: Modeling and optimization of drying processes. *Int. Chem. Eng.* 32 (1992) 3, S. 475-525
- [69] Kaltschmitt, M., Hartmann, H.: *Energie aus Biomasse Grundlagen. Techniken und Verfahren.* Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 2001
- [70] Karlsson, H. T., Klingspor, J.: Tentative modelling of spray-dry scrubbing of SO_2 . *Chem. Eng. Technol.* 10 (1987), S. 104-112
- [71] Kast, W., Klan, H.: *Wärmeübergang durch freie Konvektion an umströmten Körpern.* VDI-Wärmeatlas. 7. Auflage (1994), S. Fa1-Fa7
- [72] Kecke, H. J., Kleinschmidt, P.: *Industrie-Rohrleitungsarmaturen.* VDI Verlag, Düsseldorf 1994
- [73] Knoblauch, K., Schwarte, J., Grochowaski, H., Jüntgen, H.: Betriebserfahrungen zur Umwandlung von SO_2 -Reichgas aus einer Rauchgasentschwefelungsanlage zu elementarem Schwefel. *DECHEMA-Monographien.* Bd.80 Teil 2 Nr. 1639-1669. Weinheim/Bergstraße Verlag Chemie GmbH (1976), S. 447-457
- [74] Kolar, J.: Vierjährige Betriebserfahrungen mit der atypischen Abgasreinigungsanlage des Heizkraftwerkes Sandreuth der EWAG. *VGB Kraftwerktechnik.* Bd.71 Heft 10 (1991), S. 934-944
- [75] Korischem, B.: Modellierung der Rauchgaswäsche einer Industriemüllverbrennungsanlage. *VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 361,* VDI Verlag, Düsseldorf 1994
- [76] Korischem, B., Werner, U.: Rauchgaswäsche bei der Industriemüllverbrennung. *VGB Kraftwerktechnik.* 74 Heft 6 (1994), S. 537-542
- [77] Krishnamurthy, R., Taylor, R.: A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes (Part I, II). *AIChE Journal.* vol. 31 No. 3 (1985), S. 449-465
- [78] Krissmann, J.: Komplexe Phasen- und Reaktionsgleichgewichte bei der nassen Rauchgasreinigung. *VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 598,* VDI Verlag, Düsseldorf 1999
- [79] Krissmann, J., Siddiqi, M. A., Lucas, K.: Komplexe Phasen- und Reaktionsgleichgewichte bei der nassen Rauchgasreinigung - Einsatz der UV-spektralphotometrie am Beispiel des SO_2/H_2O -Systems. *Chem. Ing. Tech.* 68 (1996) 12, S. 1598-1602
- [80] Krissmann, J., Siddiqi, M. A., Lucas, K.: Absorption of sulfur dioxide in dilute aqueous solutions of sulfuric and hydrochloric acid. *Fluid Phase Equilibria.* 141 (1997), S. 221-233
- [81] Krissmann, J., Siddiqi, M. A., Lucas, K.: Thermodynamics of SO_2 absorption in aqueous solutions. *Chem. Eng. Technol.* 21 (1998), S. 641-644
- [82] Krissmann, J., Siddiqi, M. A., Lucas, K.: Thermodynamik der SO_2 - Absorption im wässrigen Lösungen. *Chem. Ing. Tech.* 69 (1997) 12, S. 1764-1767
- [83] Krissmann, J., Siddiqi, M. A., Reters-Gerth, P., Ripke, M., Lucas, K.: A study of the thermodynamic behaviour of mercury in a wet flue gas cleaning process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), S. 3288-3294

- [84] Krzack, S., Klose, E., Heschel, W.: Die Aktivkokstechnik bei der Rauchgasreinigung. *Energieanwendung, Energie- und Umwelttechnik*. Jg.43 Heft 12, S.501-504
- [85] Kühle, K.: Verfahren zur trockenen Schadgasabscheidung aus Rauchgasen. *Zement-Kalk-Gips*. Bd. 40 Heft 11 (1987), S. 537-542
- [86] Lehmann, W.: Zur Auslegung von Gas-Feststoff-Wirbelschichtapparaten speziell in Rinnenform. *Wissenschaftl. Zeitschrift der TH für Chemie Leuna-Merseburg*, 11 Heft 4 (1969)
- [87] Lell, R.: Katalytische Reduktion von SO_2 -Emissionen mit Wertstoffgewinnung. *VDI-Berichte*, Nr. 1034, VDI-Verlag, Düsseldorf (1993), S. 187-201
- [88] Link, K.: Wirbelschichtsprühgranulation: Untersuchungen der Granulatbildung an einer frei schwebenden Einzelpartikel. *VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3*, Nr. 491, VDI Verlag, Düsseldorf 1997
- [89] Lochhiel, A. C., Calderbank, P. H.: *Chem. Eng. Science*. (1964), S. 471-484
- [90] Luckas, M.: Berechnung und Modellierung komplexer Phasen- und Reaktionsgleichgewichte in wäßrigen Elektrolytlösungen. *Chem. Ing. Tech.* 68 (1996) 4, S. 390-398
- [91] Lucas, K., Luckas M.: Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften. *VDI-Wärmeatlas*. 7. Auflage (1994), S. Da11-Da38
- [92] Luckas, M., Lucas, K.: Thermodynamik der nassen Rauchgaswäsche fossilbefeuerter Kraftwerke. *Chem. Ing. Tech.* 66 (1994) Nr. 10, S. 1358-1361
- [93] Luckas, M., Lucas, K., Roth, H.: Computation of Phase and Chemical Equilibria in Fluid-Gas/Water Systems. *AIChE Journal*. vol. 40 No. 11 (1994), S. 1892-1900
- [94] Lurgi: Das SULFACID-Verfahren zur Entschwefelung SO_2 -haltiger Abgase. In „Abluftreinigung durch Adsorption“. *Lurgi Schnellinformation T1320/4.79*, Frankfurt/M. 1979
- [95] Lurgi: SO_2 -Recovery from waste gases- sulfacid process. *Lurgi Express Information T11168/12.77*, Frankfurt/M. 1979
- [96] Machnow, E.: Modellierung der diskontinuierlichen Wirbelschichttrocknung körniger Güter mit überhitztem Wasserdampf und Heißluft. *Dissertation, Universität Magdeburg*, 2001
- [97] Machnow, E., Ihlow, M., Henneberg, M., Heinrich, S., Mörl, L.: Fluidized bed steam drying - modeling and experimental studies. *Chem. Eng. Techn.* 24 Heft 9 (2001), S. 884-889
- [98] Malzkorn, R.: Simulation eines Rauchgassprühwäschers mit aufwärts gerichteten Düsen. *VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3*, Nr. 466, VDI Verlag, Düsseldorf 2000
- [99] Martin, H.: Wärmeübergang in Wirbelschichten. *VDI-Wärmeatlas*. 7. Auflage (1994), S. Mf1-Mf8
- [100] Mc Allister, R. A.: *Chem. Eng. Sci.* 9 (1958), S. 25
- [101] Mörl, L.: Anwendungsmöglichkeiten und Berechnungen von Wirbelschichttrocknungsanlagen. *Dissertation B, TH Magdeburg*, 1981

- [102] Mörl, L.: Chem. Techn.. 26 (1974) 4, S. 212
- [103] Mörl, L., Mittelstraß, M., Sachse, J.: Zum Kugelwachstum bei der Wirbelschichttrocknung von Suspensionen oder Lösungen. Chem. Techn.. 29. Jg. Heft 10 (1977), S. 540-541
- [104] Mörl, L., Mittelstraß, M., Sachse, J.: Berechnung der Verteilungsspektren von Feststoffgranulatteilchen in Wirbelschichtapparaten mit klassierendem Abzug. Chem. Techn.. 30. Jg Heft 5 (1978), S. 242-245
- [105] Morton, D., Cleary, P.: Discrete element modeling of three laboratory scale granulators. Proceedings of World Congress on Particle Technology 4, Sydney, Australia, 2002
- [106] Naesser, K.-H., Lempe, D., Regen, O.: Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. 18. Auflage, 1988
- [107] Neathery, J. K.: Model for flue-gas desulfurization in a circulating dry scrubber. AIChE Journal. vol. 42 No. 1 (1996), S. 259-268
- [108] Newton, G. H., Kramlich, J., Payne, R.: Modeling the SO_2 -slurry droplet reaction. AIChE Journal. vol. 36 No. 12 (1990), S. 1865-1872
- [109] Partridge, G. P., Davis, W. T., Counce, R. M., Reed, G. D.: A mechanistically based mathematical model of sulfur dioxide absorption into a calcium hydroxide slurry in a spray dryer. Chem. Eng. Comm.. vol. 96 (1990), S. 97-112
- [110] Plass, L.: Wirbelschichttechnik für Vergasung, Verbrennung, Trocknung und Gasreinigung und ihre Anwendungen in Kraftwerken. Konferenz-Einzelbericht: Wirbelschichtsysteme 1990, VGB-Konferenz, Techn. Verunreinigung der Großkraftwerktreiber, Essen, Germany November 14-15. Band TB 212, Paper-Nr. V1 (1990), S. 1-32.
- [111] Proske, M., Seifert, P.: Erste Betriebserfahrungen mit einem neuartigen Trockenverfahren zur Entschwefelung eines Heizkraftwerkes. VGB Kraftwerktechnik. Bd.69 Heft 1 (1989), S. 59-65
- [112] Ramachandran, P. A., Sharma, M. M.: Absorption with fast reaction in a slurry containing sparingly soluble fine particles. Chem. Eng. Sci.. vol. 24 (1969), S. 1681-1686
- [113] Rangelova, J., Dalichau, J., Heinrich, S., Mörl, L.: Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten - Anwendung eines konstanten massenbezogenen Abriebskoeffizienten, Chem. Ing. Tech.. 73 (2001) 9, S. 1124-1131
- [114] Rangelova, J., Dalichau, J., Heinrich, S., Mörl, L.: Attrition of particles in fluidized beds. Chem. Ing. Tech.. 73 (2001) 6, S. 703-704
- [115] Reboux, P.: Phenomenes de fluidisation Association de Fluidisation. Paris 1954
- [116] Reh, L.: Verbrennung in der Wirbelschicht. Chem. Ing. Techn.. 40 (1968) Heft 11, S. 509-514
- [117] Reh, L.: Neue großtechnische Anwendungen des Reaktionsprinzips der zirkulierenden Wirbelschicht. Chem. Ing. Tech.. Bd.56 Nr.3 (1984), S. 197-202

- [118] Raible, L.: Untersuchung zur Abscheidung von Stickoxiden und zur Simultanabscheidung von Stickoxiden und Schwefeldioxid in verschiedenen wässrigen Absorbentien unter Einsatz eines Strahldüsenreaktors als Gas/Flüssig-Kontaktapparat. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 88, VDI Verlag, Düsseldorf 1984
- [119] Reich, P.: Regenerative SO_2 -abatement with the phosphate process. DECHEMA-Monographien. Bd.80/II Nr. 1639-1669. Weinheim/ Bergstraße Verlag Chemie GmbH (1976), S. 393-409
- [120] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E.: The properties of gases and liquids. fourth edition. McGraw-Hill, New York 1987
- [121] Rowe, P. N., Claxton, K. T., Lewis, J. B.: Transact. Instn. Chem. Engr.. 43 (1965) 14
- [122] Sada, E., Kumazawa, H., Butt, M. A.: Single gas absorption with reaction in a slurry containing fine particles. Chem. Eng. Sci.. vol. 32 (1977), S. 1165-1170
- [123] Sander, U.: Verfahrensentwicklungen zur SO_2 -Endgasreinigung mit Schwefelsäure als Endprodukt. DECHEMA-Monographien. Bd.80 Teil 2 Nr.1639-1669. Weinheim/Bergstraße Verlag Chemie GmbH (1976), S. 379-391
- [124] Schlünder, E.-U., Tsotsas, E.: Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1988
- [125] Schmole, C., Dietl, R.: Betriebserfahrungen mit einer trockenen/halbtrockenen Rauchgasentschwefelung nach dem Lurgi-Wirbelschichtabsorptionsverfahren im Kraftwerk Schwandorf der Bayernwerk AG. Staub, Reinhaltung der Luft. Bd.46 Heft 10 (1986), S. 76-79
- [126] Schneider, H.-F.: Untersuchungen zur Nassabscheidung von Schwefeldioxid. Dissertation, Universität Hannover, 1982
- [127] Schneiders, K., Zimmermann, J.: Erste Betriebserfahrungen mit dem BF/Uhde-Verfahren im Kraftwerk Arzberg. VGB Kraftwerkstechnik. Bd.69 Heft 1 (1989), S. 66-69
- [128] Schultes, M.: Abgasreinigung. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1996
- [129] Schultes, M.: Absorption of sulfur dioxide with sodium hydroxide solution in packet columns. Chem. Eng. Technol.. 21 (1998), S. 201-209
- [130] Schultes, M.: Einfluß der Phasengrenzfläche auf die Stoffübertragung in Füllkörperkolonnen. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 230, VDI Verlag, Düsseldorf 1990
- [131] Schütz, M.: Stand der Rauchgasentschwefelungstechnik. VGB Kraftwerkstechnik. 77 Heft 11 (1997)
- [132] Shi, D.: Fluidynamik und Wärmeübergang in einer zirkulierenden Wirbelschicht. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 466, VDI Verlag, Düsseldorf 1997
- [133] SIEMENS AG: Betriebsanleitung, Gasanalysegeräte Ultramat 21P und 22P, 1988

- [134] Smith, P. G., Nienow, A. W.: Particle growth mechanisms in fluidised bed granulation-II, comparison of experimental data with growth models. Chem. Eng. Sci. vol. 38 No. 8 (1983), S. 1233-1240
- [135] Sundmacher, K.: Reaktionstechnische Grundlagen der elektrochemischen Absorption mit Gasdiffusionselektroden. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 564, VDI Verlag, Düsseldorf 1998
- [136] Svedberg: SO_2 -Schwedish activities in dry sorbent and spray drying SO_2 control. VDI-Berichte, Nr. 690, VDI Verlag, Düsseldorf (1988), S.179-194
- [137] Tan, H. S., Goldschmidt, M. J. V., Boerefijn, R., Hounslow, M. J., Salman, A. D., Kuipers, J. A. M.: Building population balance for fluidized bed granulation: Lessons from kinetic theory of granular flow. Proceedings of World Congress on Particle Technology 4, Sydney, Australia, 2002
- [138] Taylor, R., Krishna, R.: Multicomponent mass Transfer. John Wiley and Sons, New York 1993
- [139] Trojosky, M., Mörl, L.: Ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Temperatur- und Feuchteverläufe in flüssigkeitsbedüsten Gas-Feststoff-Wirbelschichten. Chem. Techn.. 43. Jg. Heft 4 (1991), S. 141-145
- [140] Trojosky, M.: Modellierung des Stoff- und Wärmetransportes in flüssigkeitsbedüsten Gas/Feststoff-Wirbelschichten. Dissertation, Technische Universität Magdeburg, 1991
- [141] Turton, R., Tardos, G., Ennis, B.: Fluidized bed coating and granulation. Fluidization, Solid Handling and Processing (1999), S. 331-434
- [142] Uchida, S., Wen, C. Y.: Rate of gas absorption into a slurry accompanied by instantaneous reaction. Chem. Eng. Science. vol. 32 (1977), S. 1277-1281
- [143] Uhlemann, H., Mörl, L.: Wirbelschicht-Sprühgranulation. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 2000
- [144] van Wachem, B. G. M., van der Schaaf, J., Schouten, J. C., Krishna, R., van den Bleek, C. M.: Experimental Validation Of Lagrangian-Eulerian Simulation Of Fluidized Beds. Powder Technology. 116 (2001), S. 155-165
- [145] Vogel, R.: Silikattechnik. 17 (1966), S. 273-178
- [146] Vollheim, R.: Der pneumatische Transport staubförmiger Güter in senkrechten Rohrleitungen in Verbindung mit der Einschleusung durch Wirbelschichten. Maschinenbautechnik. 16 (1967) Heft 5
- [147] von Velsen, J.: Stoffübergang mit chemischer Reaktion in einer Rührzelle am Beispiel des Abbaus von Phenol und Cyanid durch Ozon. Dissertation, Universität Dortmund, 1977
- [148] von Zabeltitz, Ch.: Über die Trennung von Körpern verschiedener Dichte in einem Fließbett. VDI-Z. 108 (1966) Nr. 25, S. 1226
- [149] Wagman, D. D., William, H. E., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., Nuttall, R. L.: The NBS Tables Of Chemical Thermodynamic Properties. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 11, 1982
- [150] Walcher, W.: Praktikum der Physik. B. G. Teubner, Stuttgart 1989

- [151] Werther, J.: Mathematische Modellierung von Wirbelschichten. Chem. Ing. Techn.. 56 (1984) 3, S. 187-196
- [152] Weisweiler, W., Hermann, E., Zimmer, J., Sauer, H.: Simultane Entschwefelung und Entstickung bei der Rauchgasreinigung. Entsorgungs Praxis. 12 (1991), S. 776-779
- [153] Wilde, K.: Wärme- und Stoffübertragung in Strömungen. Steinkopff-Verlag, 1978
- [154] Willing, E.: Moderne Verfahren der Mineralölverarbeitung. Erdöl und Kohle. 10 (1957), S. 20-23
- [155] Winkler, F.: Verfahren zum Herstellen von Wasserglas, Patenschrift DE 437 970 (1926)
- [156] Wolf, M.: Beschreibung der Gegenstromabsorption auf der Basis einer direkten Minimierung der freien Enthalpie. Dissertation, Universität Duisburg, 1996
- [157] Yu, C. Y., Xu, Y. K., Wang, X. Z.: Study Of Fluidized-Bed Spray Granulation. Drying Technology. 17 (1999), S. 1893-1904
- [158] Zank, J., Kind, M., Schlünder, E.-U.: Particle Growth And Droplet Deposition in Fluidised Bed Granulation. Powder Technology. 120 (2001), S. 76-81