

Diskrete-Elemente-Modellierung der pyrolytischen Zersetzung und
Fragmentierung von Holzpellets im Chemical-Looping Vergasungsprozess

**Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg**
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von
Kolja F. Jarolin

aus
Berlin


2024

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:
Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. E.h. Dr. h.c. Stefan Heinrich

Erster Gutachter:	Dr.-Ing. Maksym Dosta
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Alexander Penn
Dritter Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Sergiy Antonyuk

Tag der mündlichen Prüfung: 22.01.2024

DOI: 10.15480/882.9142

ORCID: 0000-0001-5011-4653 

Creative Commons Lizenzvertrag

Dieses Werk steht, soweit nicht anders gekennzeichnet, unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung 4.0 (CC BY 4.0). Das bedeutet, dass er vielfältigt, verbreitet und öffentlich zugänglich gemacht werden darf, auch kommerziell, sofern dabei stets der Urheber, die Quelle des Textes und o. g. Lizenz genannt werden. Die genaue Formulierung der Lizenz kann unter <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de> aufgerufen werden.

Zusammenfassung

Für eine klimaneutrale Industrie werden Alternativen zur Nutzung von aus fossilen Brennstoffen gewonnenem Synthesegas benötigt. Eine Möglichkeit ist es, das Synthesegas mittels *Chemical-Looping*-Biomassenvergasung zu erzeugen. Bei diesem Verfahren wird der für die Umwandlung in Gas benötigte Sauerstoff mithilfe eines zwischen zwei Wirbelschichten zirkulierenden Sauerstoffträgers bereitgestellt. Ein wichtiges Thema für die Industrialisierung des Verfahrens ist es Bruch- und Abriebsprozesse im Reaktor zu verstehen, um beispielsweise den Austrag von Feinanteilen zu minimieren. Durch Kompaktierung der Biomasse zu Pellets kann der Austrag von Brennstoff bereits verringert jedoch nicht eliminiert werden. Um das Verständnis von Bruch und Abrieb zu erhöhen, wurde in dieser Arbeit die Änderung des Verhaltens einzelner Pellets durch die pyrolytische Zersetzung untersucht und ein Modell zur Beschreibung mikroskaliger Phänomene entwickelt. Diese Arbeit entstand im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojekts der Technischen Universität Hamburg und der Southeast University zur mehrskaligen Untersuchung der *Chemical-Looping*-Vergasung. Das Projekt wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Nationalen Stiftung für Naturwissenschaften China gefördert.

Die experimentelle Charakterisierung von verschiedenen Holzpellets nach der Entgasung bzw. pyrolytischen Zersetzung zeigt, dass der starke Massenverlust bei der thermochemischen Umwandlung zur Bildung eines makroporösen Kokspellets führt. Bereits im Rohzustand vorhandene Poren zwischen den Holzspänen vergrößern sich erheblich und beeinflussen das mechanische Verhalten der Pellets stark. Ein in der Wirbelschicht entgastetes Pellet zeigt dabei sowohl strukturell als auch mechanisch signifikant andere Eigenschaften als beispielsweise ein im Muffelofen entgastetes Pellet, das wesentlich kompakter ist.

Zur Modellierung der Pellets mittels Diskrete-Elemente-Methode wurde das *Bonded-Particle*-Modell angewandt. Da die mikroskaligen Eigenschaften der Pellets nicht bekannt sind, erfordert die Methode eine rechenintensive Kalibrierung der Modellparameter. Um den Aufwand dafür zu reduzieren, wurde zunächst ein Ansatz entwickelt, der durch mechanische Vereinfachungen den Rechenaufwand um ein Vielfaches reduziert. Um die Entgasung eines Holzpellets zu simulieren, wurden ein Modell für die thermochemische Umwandlung implementiert und mit Literaturdaten validiert. Mithilfe eines neu-entwickelten Schrumpfungsmodells konnte die durch Computertomographie festgestellte Strukturänderung der Holzpellets während der Entgasung nachgebildet werden. Die Simulation des mechanischen Verhaltens zeigt, dass die experimentellen Ergebnisse von Kompressionstests mithilfe der modellierten Strukturänderungen reproduziert werden können. Die Simulationen bestätigen, dass die Porenstruktur nach der Entgasung zu einem komplexen Versagensverhalten führt. Aufgrund der porösen Struktur können geringe Belastungen zum Bruch oder zum Abrieb kleiner Fragmente führen, ohne dass die restliche Struktur wesentlich verändert wird. Die Struktur im Rohzustand hat dabei einen erheblichen Einfluss auf das Verhalten.

Insgesamt erlauben die Ergebnisse dieser Arbeit es, das mechanische Verhalten der Pellets im Umwandlungsprozess besser zu verstehen und vorherzusagen. In Zukunft können Bruch- und Abriebphänomene dadurch in der Prozessauslegung genauer berücksichtigt werden. Aufgrund der Komplexität des *Chemical-Looping*-Prozesses ist ein hohes Prozessverständnis sowie eine hohe Modellierungsgenauigkeit und -tiefe unabdingbar für die weitere Industrialisierung des Prozesses.

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projekt „Multiskalen Simulation zur Analyse und Optimierung der Chemical-Looping Vergasung“ am Institut für Feststoffverfahrenstechnik und Partikeltechnologie der Technischen Universität Hamburg.

Diese Arbeit markiert nicht nur das Ende eines wissenschaftlichen Projekts, sondern bietet auch die Gelegenheit, meine Dankbarkeit gegenüber den Menschen auszudrücken, die diese Reise geprägt haben. Ein besonderer Dank gebührt dabei meinem Betreuer Maksym Dosta für die vielen wertvollen Anregungen, zahlreichen fachlichen Diskussionen und das entgegengebrachte Vertrauen.

Mein aufrichtiger Dank geht auch an den Institutsleiter, Professor Stefan Heinrich, sowie den emeritierten Leiter Professor Joachim Werther. Ohne ihre vorhergehende jahrzehntelange Forschung wäre dieses Forschungsprojekt nicht möglich gewesen. Ein außerordentlicher Dank gilt ebenso dem ehemaligen Oberingenieur Herrn Ernst-Ulrich Hartge, der uns leider viel zu früh verlassen hat. Ich bin äußerst dankbar für die Zeit, die ich mit ihm gemeinsam an diesem Projekt arbeiten durfte.

Bei allen Kolleginnen und Kollegen, die ich während meiner Zeit am Institut kennenlernen durfte, möchte ich mich herzlich für die hervorragende Zusammenarbeit sowie die motivierende Arbeitsatmosphäre bedanken. Nennen möchte ich hier insbesondere die drei Personen, die einen prägenden Einfluss auf diese Arbeit hatten: Timo Dymala, Vasyl Skorych und Swantje Pietsch-Braune. Ebenfalls gilt mein Dank den Studierenden, die mich während meiner Promotionszeit begleitet haben, vor allem Hari Haran Velmurugan. Vielen Dank auch an all jene, die an den vorab veröffentlichten wissenschaftlichen Publikationen beteiligt waren.

Abschließend möchte ich mich noch herzlich bei meiner gesamten Familie bedanken. Danke für eure Unterstützung!

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	IV
Publikationsliste	VII
1 Einleitung	1
1.1 Grundlagen der Biomassevergasung	1
1.1.1 Thermochemische Vergasung	2
1.1.2 Vergasungsreaktortypen	5
1.2 <i>Chemical-Looping</i> Vergasung	6
1.3 Pellets als Brennstoff für die Biomassevergasung	13
1.3.1 Brennstoffzusammensetzung	15
1.3.2 Pelletierungsprozess	16
1.3.3 Bindungen und Struktur von Pellets	17
1.4 Numerische Simulation von Biomassenpellets in der Wirbelschichtvergasung	20
1.4.1 Reaktorebene	20
1.4.2 Molekularebene	21
1.4.3 Partikelebene	22
1.4.4 Mikrostrukturebene	22
1.5 Ziele und Strategien	25
1.6 Ausblick über diese Arbeit	26
2 Experimentelle Methoden	28
2.1 Untersuchte Holzpellets	28
2.2 Proben Vorbereitung	30
2.2.1 Muffelofen (MO)	31
2.2.2 Wirbelschichtreaktor für Typ A und Typ B Pellets (FBR)	31
2.2.3 Rohrreaktor mit starker Umströmung für Typ A und B (HVR)	33
2.2.4 Wirbelschichtreaktor für Typ C Pellets (FBR)	33
2.2.5 Rohrreaktor mit schwacher Umströmung für Typ C Pellets (NVR)	34
2.3 Größen zur Beschreibung der Basiseigenschaften	34
2.4 Kompressionstests	35
2.5 Dynamische Aufprallversuche	37
2.5.1 Vorstudien	37
2.5.2 Versuchsplan	39
2.6 Mikro-Computertomographie	41
2.6.1 Grundlagen der Computertomographie	41

2.6.2	Auswahl der Parameter	42
2.6.3	Auswerteverfahren	43
3	Numerische Methoden	47
3.1	Die Diskrete-Elemente-Methode	47
3.2	Das <i>Bonded-Particle</i> -Modell	48
3.3	Entwicklung eines Kalibrierungsverfahrens für das BPM	52
3.3.1	Linearisierung der Bewegungen (<i>Direct Stiffness Method</i>)	55
3.3.2	Linearisierung der Kräfte (<i>Stiffness Tensor Estimation</i>)	58
3.3.3	Validierung der Methoden	63
4	Experimentelle Charakterisierung von entgasten Holzpellets	71
4.1	Strukturelle Veränderungen	71
4.1.1	Allgemeine phänomenologische Beschreibung	73
4.1.2	Unterschiede zwischen den Pellets aus dem Muffelofen und der Wirbelschicht	77
4.1.3	Unterschiede zwischen den Pellets aus der Wirbelschicht (FBR) und dem Rohrreaktor mit hohem Gasstrom (HVR)	79
4.1.4	Eindringen von Bettmaterial	80
4.2	Mechanische Charakterisierung	81
4.2.1	Quasistatische radiale Kompression	82
4.2.2	Axiale Belastung im Vergleich zu radialer Belastung	85
4.2.3	Aufpralltests	86
4.2.4	Primäre Fragmentierung während der Entgasung	89
4.3	Zusammenfassung der experimentellen Charakterisierung mit Ausblick auf die weitere Modellbildung	90
5	Modell für die Entgasung, die Strukturumwandlung und die Fragmentierung eines Holzpellets	92
5.1	Strukturmodell	92
5.1.1	Umwandlung des BPM-Strukturmodells in eine Voxeldarstellung	93
5.1.2	Methode zur Generierung des Strukturmodells	94
5.2	Erweiterung des BPM um ein Entgasungsmodell	97
5.2.1	Materialeigenschaften und -modelle der Umwandlung	100
5.2.2	Wärmeübertragung	102
5.2.3	Schrumpfungsmodell	105
5.3	Kalibrierungsstrategie	106
6	Simulation der Entgasung eines einzelnen Pellets	108
6.1	Strukturmodell vor der Entgasung	108
6.2	Thermochemische Umwandlung	110
6.2.1	Vergleich mit experimentellen Daten	111
6.2.2	Dreidimensionales Verhalten	113
6.2.3	Zwischenfazit zur Umwandlung	115

6.3	Strukturelle Veränderungen	115
6.3.1	Allgemeiner Vergleich mit microCT-Aufnahmen	115
6.3.2	Parameterstudie	117
6.3.3	Porengrößen im Vergleich zu den microCT-Aufnahmen	119
6.4	Mechanisches Verhalten bei Kompressionstests	121
6.4.1	Parameterstudie	122
6.4.2	Analyse des Verhaltens	126
7	Zusammenfassung und Diskussion	132
A	Hertz-Mindlin Kontaktmodell	VIII
	Abbildungsverzeichnis	XI
	Tabellenverzeichnis	XVII
	Literatur	XIX

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

\vec{a}	Beschleunigungsvektor	m s^{-2}
A_b	Querschnittsfläche einer Bindung	m^2
A_{ijk}	linearer Beziehungstensor	m
$A_{X \rightarrow X}$	Frequenzfaktor (für die Umwandlung von X nach X)	s^{-1}
A_{Ext}	äußere Oberfläche der Partikel	m^2
Ar	Archimedes Zahlen	-
c	spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
c_r	Rollwiderstandsbeiwert	-
$\underline{\underline{C}}, C_{ijkl}$	Elastizitätstensor oder Steifigkeitstensor	Pa
d_p	Partikeldurchmesser	m
d_b	Bindungsdurchmesser	m
d_t	tangentialer Dämpfungskoeffizient	kg s^{-1}
d_n	normaler Dämpfungskoeffizient	kg s^{-1}
E	Elastizitätsmodul	Pa
E_b	Elastizitätsmodul einer Bindung	Pa
E_p	Elastizitätsmodul eines Partikels	Pa
E_{kin}	kinetische Energie eines Pellets beim Aufprall	J
$E_{X \rightarrow X}$	Aktivierungsenergie (für die Umwandlung von X nach X)	J mol^{-1}
e_{ijk}	dreidimensionales Levi-Civita-Symbol	-
\vec{F}, F_i	Kraftvektor	N
g	Erdbeschleunigung	m s^{-2}
G	Schermodul	Pa
h	spezifische Enthalpie	J kg^{-1}
Δh_{devol}	Entgasungsenthalpie	J kg^{-1}
Δh_{dry}	Verdampfungsenthalpie	J kg^{-1}
I_b	axiales Flächenträgheitsmoment einer Bindung	m^4
J_b	polares Flächenträgheitsmoment einer Bindung	m^4
$\underline{\underline{K}}, K_{ij}$	Steifigkeitsmatrix	N m^{-1}
k	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
k_n	Normalsteifigkeit	N m^{-1}
k_t	Tangentialsteifigkeit	N m^{-1}
L_{pellet}	Länge eines Pellets	m
$L_{b,\text{init}}$	Anfangslänge einer Bindung (vor Belastung)	m
$M_x O_y$	Metalloxid (Sauerstoffträger)	-

M_xO_{y-1}	reduziertes Metalloxid (Sauerstoffträger)	-
m	Masse	kg
m_{pellet}	Masse eines Pellets	kg
\dot{m}	Massenstrom bzw. Massenänderung	kg s^{-1}
$\dot{m}_{X \rightarrow X}$	Massenänderung durch Umwandlung	kg s^{-1}
\dot{Q}_{Ext}	externer Wärmestrom	W
\dot{Q}_{Int}	interpartikulärer Wärmestrom	W
R_{pellet}	Radius eines Pellets	m
\underline{R}, R_{ij}	Rotationsmatrix	-
R	spezifische Gaskonstante	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
r_b	Radius einer Bindung	m
r_p	Radius eines Partikels	m
T_p	Partikeltemperatur	K
Δt	Zeitschritt	s
\vec{u}, u_i	Verschiebungsvektor	m
u_{mf}	Minimalfluidisationsgeschwindigkeit	m s^{-1}
v	Geschwindigkeitsbetrag	m s^{-1}
\vec{v}	Geschwindigkeitsvektor	m s^{-1}
V	Volumen	m^3
V_{app}	scheinbares Volumen	m^3
V_p	Volumen eines Partikels	m^3
\vec{x}	Ortsvektor	m
\vec{x}_p	Mittelpunkt eines Partikels	m
X_i	Massenanteil	-
y_0	Fallhöhe	m
<i>Griechische Symbole</i>		
α_{conv}	konvektiver Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
α_{rad}	Strahlungsbeitrag zum Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
δ_{ij}	Kronecker-Delta	-
$\underline{\epsilon}, \epsilon_{ij}$	Dehnungstensor	Pa
ϵ	Emissionsgrad	-
γ	Porositätsfaktor für das Schrumpfungsmodell	-
Γ_{ijk}	Tensor zur Beschreibung des Steifigkeitseinflusses von Nachbarpartikeln	m
$\vec{\Lambda}, \Lambda_i$	Verbindungsvektor zwischen zwei Partikeln	m
μ	Gleitreibungskoeffizient	-
μ_g	Dynamische Viskosität des Fluidisierungsgases	Pa s
ν	Poissonzahl	-
$\vec{\omega}$	Rotationsgeschwindigkeitsvektor	rad s^{-1}
φ	Porosität	-
ϕ_i	Summe aus Verschiebung und Rotationsverschiebung	m
ρ_{app}	scheinbare Dichte eines Pellets	kg m^{-3}

ρ_g	Dichte des Fluidisierungsgases	kg m^{-3}
ρ_s	Partikeldichte	kg m^{-3}
σ_b	Normalspannung in einer Bindung	Pa
$\sigma_{b,max}$	Festigkeit einer Bindung gegenüber Normalspannung	Pa
$\underline{\underline{\sigma}}, \sigma_{ij}$	Spannungstensor	Pa
τ_b	Tangentialspannung in einer Bindung	Pa
$\tau_{b,max}$	Festigkeit einer Bindung gegenüber Tangentialspannung	Pa
Θ	Massenträgheitsmoment	kg m^2

Akronyme und Abkürzungen

CLG	<i>Chemical-Looping Gasification</i>
DEM	Diskrete-Elemente-Methode
BPM	<i>Bonded-Particle</i> -Modell
CFD	numerische Strömungsmechanik (engl. <i>Computational Fluid Dynamics</i>)
MP-PIC	<i>Multiphase Particle-In-Cell</i> Methode
μ CT, microCT	Mikro-Computertomografie
an	analysefeucht, d. h. Zustand zum Zeitpunkt der Untersuchung
wf	wasserfrei
MO	Muffelofen
NVR	Nieder-Volumenstrom-Reaktor
HVR	Hoch-Volumenstrom-Reaktor
FBR	Wirbelschicht Reaktor (engl. <i>Fluidized Bed Reactor</i>)
DSM	Direkte Steifigkeitsmethode (engl. <i>Direct Stiffness Method</i>)
STE	Steifigkeitstensor-Vorhersage (engl. <i>Stiffness Tensor Estimation</i>)
CPU	Hauptprozessor (engl. <i>Central Processing Unit</i>)
GPU	Grafikprozessor (engl. <i>Graphical Processing Unit</i>)

Publikationsliste

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden vorab veröffentlicht in:

- Dosta, M., K. Jarolin und P. Gurikov (2019). „Modelling of Mechanical Behavior of Biopolymer Alginate Aerogels Using the Bonded-Particle Model“. In: *Molecules (Basel, Switzerland)* 24.14. DOI: 10.3390/molecules24142543.
- Haus, J., L. Lindmüller, T. Dymala, K. Jarolin, Y. Feng, E.-U. Hartge, S. Heinrich und J. Werther (2020). „Increasing the efficiency of chemical looping combustion of biomass by a dual-stage fuel reactor design to reduce carbon capture costs“. In: *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 25.6, S. 969–986. DOI: 10.1007/s11027-020-09917-2.
- Jarolin, K. und M. Dosta (2020). „Linearization-based methods for the calibration of bonded-particle models“. In: *Computational Particle Mechanics* 265.3, S. 136. DOI: 10.1007/s40571-020-00348-z.
- Jarolin, K., S. Wang, T. Dymala, T. Song, S. Heinrich, L. Shen und M. Dosta (2021a). „Characterizing devolatilized wood pellets for fluidized bed applications“. In: *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- Jarolin, K., S. Wang, T. Dymala, T. Song, S. Heinrich, L. Shen und M. Dosta (2021b). *Data for characterizing devolatilized wood pellets for fluidized bed applications*. DOI: 10.15480/336.3265.
- Wang, S., X. Yin, K. Jarolin, T. Dymala, J. Xu, S. Yin, M. Dosta, T. Song, S. Heinrich und L. Shen (2021). „Mechanical strength evolution of biomass pellet during chemical looping gasification in fluidized bed“. In: *Fuel Processing Technology* 221. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.106951.
- Dymala, T., S. Wang, K. Jarolin, T. Song, L. Shen, M. Dosta und S. Heinrich (2022). „MP-PIC Simulation of Biomass Steam Gasification Using Ilmenite as an Oxygen Carrier“. In: *Atmosphere* 13.7, S. 1009. DOI: 10.3390/atmos13071009.
- Jarolin, K., T. Dymala, S. Heinrich und M. Dosta (2022). „Modeling the devolatilization and fragmentation of biomass pellets with the bonded particle method for fluidized bed applications“. In: *Computational Particle Mechanics*. DOI: 10.1007/s40571-022-00467-9.
- Wang, S., T. Song, K. Jarolin, T. Dymala, M. Dosta, S. Heinrich und L. Shen (2022). „Mixing evolution behavior of raw and gasified biomass pellets in a fluidized bed reactor“. In: *Chemical Engineering Science* 264. DOI: 10.1016/j.ces.2022.118161.

1 Einleitung

Um Treibhausgasemissionen zu reduzieren und den Klimawandel abzumildern, werden Alternativen zur Nutzung von fossilen Brennstoffen in den verschiedensten Anwendungen benötigt. Die thermochemische Vergasung von fester Biomasse zur Umwandlung in Synthesegas ist hierbei ein möglicher Ansatz. Die Vergasung erhöht die Flexibilität bei der Verwendung von Biomasse deutlich und macht Biomasse als Ausgangsstoff für verschiedene Prozesse nutzbar (Chum et al., 2011).

Synthesegas oder kurz Syngas bezeichnet ein Gasmisch, das hauptsächlich aus Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid besteht (Higman und van der Burgt, 2008). Synthesegas kann in Gasturbinen bei hohen Temperaturen und damit hohem Wirkungsgrad verbrannt werden oder auch in sekundäre Energieträger, wie Wasserstoff oder Diesel, umgewandelt werden (Baumbach et al., 2016). Neben diesen Anwendungen wird Synthesegas insbesondere als Ausgangsstoff in der chemischen Industrie zur Erzeugung von unter anderem Ammoniak oder Methanol verwendet (Higman und van der Burgt, 2008). Darüber hinaus wird beispielsweise das im Synthesegas enthaltene Kohlenstoffmonoxid für die Produktion verschiedener Kunststoffe verwendet (Higman und van der Burgt, 2008).

Synthesegas wird heutzutage meist aus Erdgas gewonnen (Higman und van der Burgt, 2008), ließe sich aber mittels thermochemischer Vergasung auch aus Biomasse produzieren. Die direkte Substitution des Ausgangsstoffs durch eine klimaneutrale Alternative ermöglicht dabei die Weiterverwendung bestehender Anlagen. Daher stellt die Vergasung von Biomasse eine attraktive Möglichkeit dar, die Emissionen der Industrie zu reduzieren (Chum et al., 2011). Insbesondere da für die Vergasung verschiedenste Arten von Biomasse verwendet werden können, ist die Technologie ein möglicher Baustein für eine fossilfreie Zukunft.

1.1 Grundlagen der Biomassevergasung

Vergasung ist ein Oberbegriff für eine Reihe von chemisch-physikalischen Vorgängen, die einen Feststoff oder eine Flüssigkeit in ein gasförmiges Endprodukt umwandelt. Es handelt sich um einen thermochemischen Umwandlungsprozess, der typischerweise bei Temperaturen von über 800 °C betrieben wird (Higman und van der Burgt, 2008). Im Gegensatz zur biochemischen Umwandlung können mittels Vergasung bei hoher Effizienz und Geschwindigkeit insbesondere auch lignocellulosehaltige Biomasse im industriellen

Maßstab in Gas umgewandelt werden (Molino, Chianese et al., 2016; Sikarwar, M. Zhao, Clough et al., 2016; J. Zhang und X. Zhang, 2019). Daher sind auch Agrarabfälle, wie Reisschalen, Stroh oder Sägespäne, als nachhaltige Rohstoffe interessant für die Biomassevergasung.

1.1.1 Thermochemische Vergasung

Das Grundkonzept der Vergasung liegt darin einen festen oder flüssigen Brennstoff mithilfe eines Vergasungsmittels, beispielsweise Sauerstoff, in Gas umzuwandeln ohne das Ausgangsmaterial vollständig zu oxidieren (Bloche et al., 2016). Im Prinzip handelt es sich bei der Vergasung um eine unvollständige Verbrennung beziehungsweise eine partielle Oxidation (Higman und van der Burgt, 2008). Die Umwandlung in Gas ist endotherm und die nötige Wärme für die Reaktionen kann entweder durch zusätzliche partielle Oxidation des Brennstoffs zur Verfügung gestellt werden oder auch von außen zugeführt werden.

Im Allgemeinen kann die thermochemische Umwandlung nach Baumbach et al. (2016) in vier Phasen unterteilt werden:

1. Aufheizen bzw. Trocknung,
2. Pyrolytische Zersetzung bzw. Entgasung,
3. Vergasung und
4. Oxidation.

Für die Produktion von Synthesegas ist die Oxidation zu vermeiden, um einen möglichst hohen Produktanteil sowie Heizwert zu erhalten. Würde die Oxidation vollständig ablaufen, handelt es sich um eine Verbrennung und es entsteht lediglich Rauchgas. Während der Vergasungsphase selbst finden neben Reduktionen auch bereits Oxidationsreaktionen statt. Daher wird in der Literatur häufig statt zwischen Vergasung und Oxidation zwischen Oxidation und Reduktion unterschieden (vgl. Molino, Chianese et al. (2016), Pereira und Martins (2017) und Sansaniwal et al. (2017)). Da typischerweise beide Reaktionstypen gleichzeitig stattfinden und die Unterscheidung in Reaktionstypen für diese Arbeit nicht signifikant ist, wird in dieser Arbeit die obige Einteilung in Phasen nach Baumbach et al. (2016) verwendet.

In einem kontinuierlich betriebenen Reaktor finden alle Phasen gleichzeitig im Reaktor statt. Das heißt, alle Stadien der Umwandlung sind gleichzeitig vorzufinden. Bei hohen Aufheizraten können auch in einem einzelnen Objekt alle Phasen parallel stattfinden (Ström und Thunman, 2013).

Die wesentlichen Konzepte der drei Phasen im Vergasungsprozess, also Aufheizen, Entgasung und Vergasung, werden im Folgenden kurz basierend auf der Arbeit von Baumbach et al. (2016) zusammengefasst.

Aufheizen und Trocknung

Erhitzt man die Biomasse, beginnt ab etwa 100 °C die Trocknung (Baumbach et al., 2016). Dabei wird das im Rohmaterial vorhandene Wasser verdampft. Der Trocknungsprozess hat einen großen Einfluss auf die Umwandlung, da er den Aufheizprozess aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser stark verlangsamt. Der entstehende Wasserdampf kann teilweise in der nachfolgenden Umwandlung der Biomasse als Vergasungsmittel wieder involviert sein.

Neben Wasserdampf können während des Aufheizens auch Stoffe wie Harze austreten. Bereits ab 100 °C beginnt nach Abschluss der Trocknung auch teilweise die pyrolytische Zersetzung des Materials. Diese ist jedoch bis 200 °C sehr langsam und daher wird der Übergang in die nächste Phase typischerweise in dem Bereich 100 °C bis 200 °C angegeben. Molino, Chianese et al. (2016) geben beispielsweise das Ende der Trocknung bei einer Temperatur von ca. 150 °C an.

Pyrolyse bzw. Entgasung

Nach der Trocknung beginnt bei weiterem Erhitzen die thermische bzw. pyrolytische Zersetzung der verschiedenen Bestandteile der Biomasse. Ein typischer Temperaturbereich für die pyrolytische Zersetzung ist 200 °C bis 500 °C oder nach Molino, Chianese et al. (2016) auch bis 700 °C. Durch die hohen Temperaturen werden kohlenstoffhaltige Verbindungen in der Biomasse, wie Lignin oder Cellulose, thermochemisch aufgebrochen. Auf die verschiedenen Bestandteile der Biomasse wird in Abschn. 1.3.1 weiter eingegangen. Durch die Zersetzung der Bestandteile entstehen kleinere Moleküle, wie Kohlenstoffoxide, Wasserstoff sowie verschiedenste Kohlenwasserstoffe wie Methan, Naphthalin und vieles mehr (Anca-Couce und Obernberger, 2016; Molino, Chianese et al., 2016).

Die pyrolytische Zersetzung ist endotherm und findet ohne Sauerstoff statt. Die umgebende Gasatmosphäre ist typischerweise unerheblich für den Prozess. Durch die Pyrolyse entstehen feste, flüssige und gasförmige Bestandteile. Die genauen Anteile hängen von der Biomasse sowie den Umgebungsbedingungen ab. Bei der Umwandlung von Biomasse im Wirbelschichtreaktor macht der verbleibende Feststoffanteil, genannt Koks (engl. *char*), typischerweise 10-20 % der Rohmasse aus (Molino, Chianese et al., 2016). Neben dem Koks entstehen nicht kondensierbare Gase, die typischerweise als Pyrolysegase bezeichnet werden (Molino, Chianese et al., 2016). Bei den Pyrolysegasen handelt es sich hauptsächlich um Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, Methan sowie weitere leichte Kohlenwasserstoffe und inerte Gase. Die verbleibenden Bestandteile der Biomasse werden meist als Pyrolyseöl bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine komplexe Mischung aus organischen Strukturen, die als Flüssigkeit in der Form von Nebel oder als Dampf freigesetzt werden. Einen großen Bestandteil des Pyrolyseöls bilden langkettige Kohlenwasserstoffverbindungen, die auch als Teere bezeichnet werden. Häufig wird in der Literatur auch nur zwischen Koks, Pyrolysegasen und Teeren unterschieden (Reschmeier, 2015; Baumbach et al., 2016; Molino, Chianese et al., 2016). Die während der Pyrolyse

frei werdenden Stoffe, d. h. Teere, Öle und Pyrolysegase, werden als flüchtige Bestandteile beziehungsweise kurz als Flüchtige zusammengefasst.

Wird die Umwandlung des Brennstoffs nach der pyrolytischen Zersetzung gestoppt, spricht man von einem Pyrolyseprozess. Häufig wird auch der Begriff Pyrolyse alleine als Prozessbezeichnung für die Umwandlung eines Brennstoffs unter Ausschluss von Sauerstoff verwendet. In diesem Fall ist die Bezeichnung Pyrolyse als Differenzierung zum Vergasungsprozess zu verstehen (Vergleiche Grønli (1996), Reschmeier (2015), Baumbach et al. (2016) und Sikarwar, M. Zhao, Clough et al. (2016)). Daher wird in dieser Arbeit bevorzugt der ältere Begriff Entgasung für die pyrolytische Zersetzung verwendet, um zu betonen, dass der Teilschritt während der Vergasung betrachtet wird und nicht der Pyrolyseprozess. In der englischen Literatur wird für diesen Zweck auch der Begriff *devolatilization* verwendet, der das Ausgasen der flüchtigen Bestandteile beschreibt (Smoot und Baxter, 2003; Higman und van der Burgt, 2008). Die stattfindenden thermochemischen Umwandlungsprozesse sind jedoch prinzipiell die Gleichen (Higman und van der Burgt, 2008; Baumbach et al., 2016) und die begriffliche Trennung dient nur der besseren Einordnung in den Kontext.

Vergasung

Im Anschluss an die Entgasung findet die Vergasungsphase statt. Dabei reagieren die bei der pyrolytischen Zersetzung entstandenen Produkte mit einem gasförmigen Vergasungsmittel (Baumbach et al., 2016). Es kommt zu heterogenen Feststoffreaktionen vom Gas mit dem Koks und zu homogenen Gasphasenreaktionen mit den Flüchtigen. Dazu zählen jeweils sowohl Oxidations- sowie Reduktionsreaktionen. Bei den Oxidationsreaktionen reagieren Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Kohlenwasserstoffe mit dem vorhandenen Sauerstoff, der beispielsweise aus dem Vergasungsmittel oder dem Brennstoff kommt. Gleichzeitig finden verschiedene Gleichgewichtsreaktionen mit Wasserdampf, Wasserstoff oder Kohlenstoffdioxid statt. Wesentliche Reaktionen zur Umwandlung des Restkoks sind die Boudouard-Reaktion mit Kohlenstoffdioxid, die Wasser-Gas-Reaktion mit Wasserdampf und die Hydrovergasung mit Wasserstoff. In der Gasphase sind gerade bei der Verwendung von Wasserdampf als Vergasungsmittel die Wasser-Gas-Shift-Reaktion und die Dampfreformierung von Methan von besonderer Bedeutung. Daneben finden verschiedene Hydrierungen und Dehydrierungen sowie Karbonisierungs- und Methanisierungsreaktionen statt.

Im Detail betrachtet sind insbesondere zum Aufspalten der komplexeren Teerverbindungen verschiedenste Prozesse involviert. Die Reaktionspfade der Teere sind höchst komplex und Gegenstand aktueller Forschung (siehe Abschn. 1.2). So umfasst das von Horton et al. (2016) verwendete Reaktionsnetzwerk zur Modellierung der Umwandlung von Teeren beispielsweise knapp 1400 einzelne Reaktionen. Das Aufspalten der Teere in leichtere Kohlenwasserstoffe (engl. *tar cracking*) beeinflusst die Effizienz des Prozesses erheblich, da die Produkte ebenfalls an den Vergasungs- und Oxidationsreaktionen teilnehmen und übrigbleibende Teere ggf. aus dem Produktgasstrom entfernt werden müssen. Die Kosten

für die Reinigung des Produktgases kann entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses sein (Marx et al., 2021).

Wie häufig welche Reaktionen auftreten hängt erheblich von den Umgebungsbedingungen ab. Dadurch ergibt sich auch eine starke Abhängigkeit der Konzentrationen der einzelnen Bestandteile im finalen Synthesegas von den Umgebungsbedingungen (siehe beispielsweise Condori et al. (2021)).

Insgesamt betrachtet ist die Energiebilanz der Vergasungsreaktionen endotherm. Wird die nötige Wärme für die Vergasung sowie für die Trocknung und Entgasung durch Oxidation der Produktgase erzeugt, spricht man von autothermer Vergasung. Bei einer externen Wärmezufuhr spricht man dagegen von allothermer Vergasung.

1.1.2 Vergasungsreakortypen

Aufgrund der starken Abhängigkeit der Umwandlungsreaktionen von den Umgebungsbedingungen kann der Reaktor, in dem der Prozess abläuft, einen erheblichen Einfluss auf das Produktgas und die Effizienz haben. Zur praktischen Realisierung eines Vergasungsprozesses von Biomasse werden hauptsächlich drei Typen an Reaktoren verwendet: Festbett-, Flugstrom- und Wirbelschichtvergaser (Rauch et al., 2014; Molino, Chianese et al., 2016; Sikarwar, M. Zhao, Clough et al., 2016).

Sie alle haben unterschiedliche Vor- und Nachteile, die in verschiedensten Arbeiten analysiert wurden und hier nur kurz zusammengefasst werden (Higman und van der Burgt, 2008; Rauch et al., 2014; Molino, Chianese et al., 2016; Sikarwar, M. Zhao, Clough et al., 2016; Pereira und Martins, 2017; Sansaniwal et al., 2017). Ein Festbettreaktor ist einfach zu bauen und zu betreiben, hat jedoch häufig Probleme mit hohem Teergehalt im Produktstrom und der geringen Flexibilität. Ein Flugstromreaktor erreicht eine wesentlich bessere Umwandlungseffizienz und ist flexibler, benötigt jedoch viel Sauerstoff und eine Wärmerückkopplung, da das Produktgas noch sehr viel Wärme beinhaltet. Die Wirbelschichtvergasung, *Fluidised Bed Gasification* (FBG), weist die höchste Flexibilität auf was Materialien, Prozess und Beladung angeht und erreicht gleichzeitig hohe Effizienzen durch die sehr gute Durchmischung. Jedoch kann Kohlenstoff über die Asche ausgetragen werden und die Technologie sowie die Steuerung ist wesentlich komplexer, was auch höhere Investitionskosten nach sich zieht.

Neben den bisher genannten Typen von Vergasungsreaktoren existieren auch weitere Ansätze, die Gegenstand aktueller Forschung sind wie z.B. Plasmareaktoren, oder die überkritische Wasservergasung (Molino, Chianese et al., 2016; Sikarwar, M. Zhao, Clough et al., 2016; Pereira und Martins, 2017).

Aufgrund der hohen Effizienz und Flexibilität bei den Brennstoffen sowie der Skalierbarkeit, wird die Wirbelschichtvergasung meist als am vielversprechendsten für die Anwendung im industriellen Maßstab angesehen (Molino, Chianese et al., 2016; Sikarwar, M. Zhao, Fennell et al., 2017). Die hohe Durchmischung und der Gas-Feststoff-Kontakt in der

Wirbelschicht ermöglichen die vorteilhaften hohen Kohlenstoffumsatzraten. Insbesondere auch die Umwandlung von Teeren in Basiskomponenten kann in der Wirbelschichtvergasung erhöht werden. Um die Effizienz zu optimieren und die Technologie weiter zu verbessern, werden verschiedene Konzepte erforscht. Im Fokus der Forschung steht meist die Zusammensetzung des Produktgases zu verbessern, Emissionen und Kosten zu reduzieren und dabei gleichzeitig eine hohe Umwandlungseffizienz zu erreichen (L. Shen et al., 2008; Ge, W. Guo et al., 2016; Lundberg et al., 2016; Reschmeier und Karl, 2016; Liu et al., 2017; Fuchs et al., 2019; Qi et al., 2019; Condori et al., 2021).

1.2 Chemical-Looping Vergasung

Ein möglicher Ansatz zur Optimierung des Vergasungsprozesses ist die Verwendung eines *Chemical-Looping*-Prozesses (X. Zhao et al., 2017). Beim *Chemical-Looping* kann mithilfe eines zirkulierenden Hilfsstoffes die thermochemische Umwandlung in Teilbereiche zerlegt werden. Sowohl bei der *Chemical-Looping* Vergasung (CLG) als auch bei der Verbrennung, *Chemical-Looping Combustion* (CLC), wird typischerweise ein Metalloxid zwischen zwei Reaktoren zirkuliert (Adanez et al., 2012; Siriwardane et al., 2016; X. Zhao et al., 2017). Das Metalloxid dient als Sauerstoffträger (engl. *oxygen carrier*) und transportiert den benötigten Sauerstoff vom sogenannten Luftreaktor in den Brennstoffreaktor, wo die Umwandlung der Biomasse stattfindet (siehe Abb. 1.1). Die Aufspaltung in zwei Reaktoren unter Verwendung eines zirkulierenden Sauerstoffträgers erlaubt den Einsatz von Luft als Oxidationsmittel ohne, dass die Reinheit des Produktgases durch Stickstoff verringert wird. Daher können mit dem *Chemical-Looping* hohe Umwandlungseffizienzen erreicht werden, ohne teuren reinen Sauerstoff zu verwenden. Die Produktion von stickstofffreiem Synthesegas erlaubt eine breitere Anwendung des Synthesegases z.B. für die Methanolproduktion oder Biokraftstoffherstellung (Baumbach et al., 2016).

Das Konzept des zirkulierenden Sauerstoffträgers hat seine Anfänge Beginn bis Mitte des 20. Jahrhunderts, wobei der Begriff *Chemical-Looping* auf Ishida et al. (1987) zurückgeht (Adanez et al., 2012; X. Zhao et al., 2017). Forschung auf diesem Gebiet wird seit den 1990er intensiv betrieben (Pröll, 2015; X. Zhao et al., 2017).

Neben dem Konzept zum Transport von Sauerstoff, gibt es auch das Konzept des sogenannten *Calcium Loopings*, das auf Karbonisierung und Kalzinierung basiert (Pfeifer, 2013; X. Zhao et al., 2017). *Calcium Looping* dient der Erhöhung des Wasserstoffanteils, indem Kohlenstoffdioxid aus dem Brennstoffreaktor entfernt wird (Pfeifer, 2013). Statt Sauerstoff wird also Kohlenstoffdioxid transportiert. Die nötige Wärme kann durch Teilverbrennung des Brennstoffs bzw. Verbrennung des Koks erzeugt werden. Ein Hauptproblem bei diesem Ansatz ist nach X. Zhao et al. (2017) die Deaktivierung des Trägermaterials, dem Sorptionsmittel, mit zunehmender Prozessdauer.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der CLG mittels Sauerstoffträger. Da die CLG potenziell autotherm betrieben werden kann, d. h. ohne Zufuhr von zusätzlicher externer

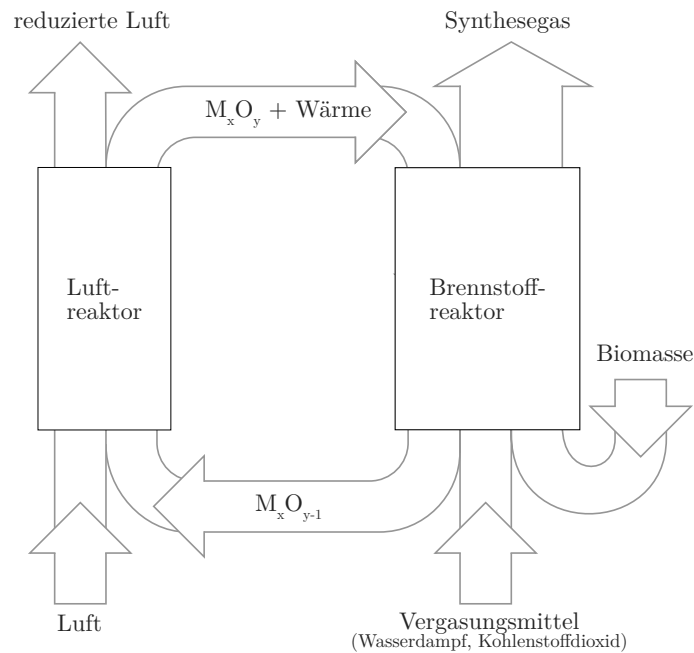


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der *Chemical-Looping* Gasifizierung/Vergasung (CLG). M_xO_y bzw. M_xO_{y-1} steht für ein beliebiges Metalloxid und das reduzierte Gegenstück, das als Sauerstoffträger zwischen den beiden Reaktoren zirkuliert.

Wärme, kann die Umwandlung CO_2 neutral erfolgen (Condori et al., 2021). Der autotherme Betrieb wird durch partielle Oxidation der Biomasse erreicht. Der zur Oxidation benötigte Sauerstoff kann durch den Sauerstoffträger und durch das Vergasungsmittel zur Verfügung gestellt werden. Dabei transportiert das zirkulierende Bettmaterial zusätzlich Wärme vom Luftreaktor zum Brennstoffreaktor, da die Oxidation des Sauerstoffträgers exotherm ist (Marx et al., 2021). Im Brennstoffreaktor selbst erfolgt die Vergasung demnach allotherm, also durch Zufuhr von Wärme vom Luftreaktor.

Prozessparameter

Ein wesentlicher Bestandteil aktueller Forschung zur CLG ist die Optimierung der Prozessparameter. Entscheidende Parameter sind unter anderem die Reaktortemperaturen, die Menge an Sauerstoffträger und die Feststoffzirkulation zwischen den Reaktoren sowie das Brennstoff-zu-Sauerstoff- und das Wasserdampf-zu-Biomasse-Verhältnis (Ge, W. Guo et al., 2016; Condori et al., 2021).

Damit der Betrieb eines Reaktors ökonomisch sinnvoll ist, muss der Prozess eine entsprechend hohe Effizienz aufweisen. Zwei nach Higman und van der Burgt (2008) typischerweise bei der Vergasung betrachtete Kennzahlen sind der Kaltgaswirkungsgrad und die Umwandlungseffizienz des Kohlenstoffs. Der Kaltgaswirkungsgrad beschreibt das Verhältnis zwischen dem Energiegehalt des Produktgases und dem Energiegehalt des

Rohmaterials, also in diesem Fall der Biomasse. Um eine hohe Effizienz bei der CLG zu erreichen, ist es auch wichtig, dass möglichst wenig Kohlenstoff den Reaktor unreaktiv verlässt oder im Luftreaktor verbrannt wird. Dies wird mittels der Umwandlungseffizienz beschrieben. Gleichzeitig muss, abhängig von der Weiterverwendung, der Anteil der wichtigen Synthesegaskomponenten H_2 und CO im Produktgas, genannt Synthesegasausbeute, hoch sein (Ge, W. Guo et al., 2016; X. Zhao et al., 2017; Marx et al., 2021). Zusätzlich sollte wenig oder besser kein Teer und meist auch kein Methan im Synthesegas vorhanden sein (Higman und van der Burgt, 2008). Teere und Methan reduzieren zum einen die Synthesegasausbeute. Zum anderen müssen Teere aber auch teils Methan für die meisten Folgeanwendungen zunächst teuer herausgefiltert werden (Higman und van der Burgt, 2008; Hofbauer et al., 2016).

Für eine hohe Effizienz werden Vergasungsreaktoren typischerweise zwischen $800^\circ C$ bis $1000^\circ C$ betrieben (Molino, Chianese et al., 2016; X. Zhao et al., 2017). Für die Vergasung entscheidend ist dabei die Temperatur im Brennstoffreaktor. Der Einfluss der Temperatur auf die Gaszusammensetzung bei Temperaturen über $800^\circ C$ ist in der Literatur jedoch nicht eindeutig. Während die experimentellen Untersuchungen von Wei et al. (2015) und Ge, W. Guo et al. (2016) einen starken Einfluss der Temperatur auf die Gaszusammensetzung bei über $800^\circ C$ zeigen, sind die von Condori et al. (2021) gezeigten Konzentrationen relativ konstant für verschiedene Temperaturen in diesem Bereich. Bei einem Brennstoff-zu-Sauerstoff- und Wasserdampf-zu-Biomasse-Verhältnis von 0,3 beziehungsweise 0,6 ergibt sich laut Condori et al. (2021) eine Gaskonzentration auf trockener Basis von ca. 42 % CO_2 , 23 % CO , 18 % H_2 , 13 % CH_4 und 5 % höhere Kohlenwasserstoffe. Einen stärkeren Einfluss als auf die Konzentration hat die Temperatur auf die Umwandlungseffizienz. Laut Condori et al. (2021) ist bei $940^\circ C$ fast der gesamte Kohlenstoffanteil im Synthesegas und es gibt keine direkten CO_2 -Emissionen über den Luftreaktor. Höhere Temperaturen können die Umwandlung der Biomasse weiter verbessern, verringern jedoch potenziell den Kaltgaswirkungsgrad bzw. den Heizwert des Synthesegases durch stärkere Oxidation (Marx et al., 2021). Außerdem können hohe Temperaturen zur Deaktivierung des Sauerstoffträgers führen (X. Zhao et al., 2017).

Das Verhältnis Brennstoff zu Sauerstoff beeinflusst die gesamte Umwandlung stark. Eine höhere Verfügbarkeit von Sauerstoff führt zu einer höheren Umwandlung der Biomasse sowie einem geringeren Methan- und Teeranteil (Wei et al., 2015; Ge, W. Guo et al., 2016; Condori et al., 2021). Gleichzeitig sinkt jedoch auch der Kaltgaswirkungsgrad. Beim Betrieb einer Anlage ist die Steuerung des Brennstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnisses zusätzlich dadurch limitiert, dass die Wärmebilanz eingehalten werden muss, damit die Vergasung gegebenenfalls autotherm erfolgen kann und der Reaktor nicht abkühlt (Condori et al., 2021; Marx et al., 2021). Laut Condori et al. (2021) ist hierfür ein Verhältniss von 0,26-0,3 nötig.

Das Erhöhen der Menge zugeführten Wasserdampfs zum Reaktor führt zu einer höheren Umwandlung, insbesondere auch von Teeren, sowie zu einem höheren Wasserstoffanteil (Gil et al., 1999; X. Zhao et al., 2017; Tian et al., 2018; Condori et al., 2021). Außerdem

verringert eine hohe Zufuhr von Wasserdampf bzw. auch von Oxidationsmittel Kohlenstoffablagerungen auf dem Sauerstoffträger (Adanez et al., 2012). Wird der Kohlenstoff mit dem Sauerstoffträger in den Luftreaktor transportiert, kommt es zu Kohlenstoffaustausch. Aufgrund des hohen Energiebedarfs für die Herstellung von Dampf ist die Wahl dieses Parameters stark von der Wärmebilanz des Gesamtprozesses beeinflusst (Higman und van der Burgt, 2008; Condori et al., 2021; Marx et al., 2021).

Aktuell existieren CLG-Anlagen an denen die verschiedenen Prozessparameter untersucht werden nur im Labor- oder Pilotmaßstab und das Übertragen des Konzeptes auf größere Anlagen ist Gegenstand aktueller Forschung (Marx et al., 2021; Xu et al., 2021). Ebenfalls wurde die Möglichkeit des autothermen Betriebs bisher nur rechnerisch gezeigt und nicht experimentell bewiesen (Marx et al., 2021). Eine Hauptschwierigkeit des Hochskalierens der CLG ist die Komplexität des Reaktors und das Fehlen von Modellen für viele der ablaufenden Prozesse.

Sauerstoffträger

Ein entscheidender Punkt bei der CLG ist die Auswahl des Sauerstoffträgers. Der Hauptzweck des Sauerstoffträgers ist die Bindung und der Transport von Sauerstoff. Dabei sollte seine Reaktivität und Struktur über tausende von Redoxzyklen bewahrt bleiben. Üblicherweise kommen hierbei Metalloxide basierend auf Eisen, Kupfer, Nickel oder Mangan zum Einsatz. Deren Eigenschaften als Sauerstoffträger wurden in vielen Studien für den Einsatz in der CLC untersucht (Lyngfelt, 2011; Adánez et al., 2018). Bei der CLG herrschen jedoch erheblich andere Bedingungen und es gibt andere Anforderungen an den Sauerstoffträger, da beispielsweise eine vollständige Oxidation des Brennstoffs unerwünscht ist (Condori et al., 2021).

Besonders im Falle der CLG ist die katalytische Wirkung des Sauerstoffträgers auf das Aufbrechen von Teeren wichtig und kann die Umwandlungsraten erheblich beeinflussen (Mendiara et al., 2011; Keller, Fung et al., 2016; Tian et al., 2018; Pérez-Astray et al., 2019). So zeigen eisenhaltige Sauerstoffträger eine entsprechende Wirkung auf die Teerumwandlung (Huang, He et al., 2013; Ge, W. Guo et al., 2016). Aber auch Nickel, Ilmenit oder Magnesium kommen zum Einsatz und erlauben hohe Umwandlungsraten (Mendiara et al., 2011; Lind et al., 2013).

Wie Condori et al. (2021) herausfinden konnten, kann mit Ilmenit als Sauerstoffträger ein Teeranteil unter 2 g/m^3 mittels CLG erreicht werden ¹. Um eine möglichst hohe Synthesegasausbeute zu erreichen, wird auch an Sauerstoffträgern geforscht, die eine hohe Reaktivität mit dem Feststoff haben und dabei gleichzeitig wenig mit dem Synthesegas reagieren (Siriwardane et al., 2016). Reaktionen mit dem Synthesegas sind zu vermeiden, um einen hohen Brennwert des Produktgases zu erreichen. Diese meist synthetischen

¹Das Bezugsvolumen beim gegebenen Teeranteil basiert auf Normalbedingungen, was einem Druck von 1,01325 bar und eine Temperatur von 0°C entspricht.

Sauerstoffträger sind jedoch häufig teuer in der Herstellung, weshalb günstige natürliche Metalle basierend auf Eisen, wie Ilmenit, weiterhin attraktiv sind (Condori et al., 2021).

Teer

Die Bildung und das Aufbrechen (engl. *cracking*) von Teerverbindungen sind sehr wichtige aber wenig verstandene Prozesse. Gerade bei der Biomassevergasung mit ihrem hohen Flüchtiganteil entstehen besonders viel Teere (Xu et al., 2021). Sie entstehen durch eine Reihe von komplexen Reaktionen, die stark von den Umgebungsbedingungen abhängen. So hat beispielsweise die Reaktortemperatur einen erheblichen Einfluss und höhere Temperaturen führen üblicherweise zu geringerer Teerbildung (Molino, Chianese et al., 2016). Gerade durch die Abhängigkeit der Teerbildung und des Teerspaltens von der Verweilzeit und dem Kontakt mit Sauerstoff, Wasserdampf und dem Sauerstoffträger ergeben sich erhebliche Abhängigkeiten vom Reaktordesign.

Die Reaktionspfade vom Teer sind jedoch nicht vollständig verstanden und zur Beschreibung müssen meist vereinfachte Modelle angewandt werden, da viele Reaktionen mit verschiedensten Komponenten gleichzeitig stattfinden (Molino, Chianese et al., 2016). Messung der Kinetik der Teerproduktion und des Teerspaltens sind meist stark abhängig vom verwendeten Reaktor und unzuverlässig für die Vorhersage. Interaktion mit dem Sauerstoffträger erhöhen dabei die Komplexität der Prozesse zusätzlich (Y. Shen und Yoshikawa, 2013). Für die besonderen Anforderungen der CLG existieren nach Marx et al. (2021) derzeit noch keine Modelle.

Asche

Für den kontinuierlichen Betrieb der Vergasung muss auch die entstehende Asche berücksichtigt werden. Ein hoher Aschegehalt des Brennstoffs sowie ein niedriger Schmelzpunkt der Asche kann zu erheblichen Komplikationen im Reaktor führen (X. Zhao et al., 2017). Gerade die ökologisch interessante Verwendung von Agrarabfällen, wie Reisschalen oder Stroh, kann zu erheblichen Problemen mit Asche führen (S. Yin et al., 2018; Xu et al., 2021). Um eine Anhäufung der Asche zu verhindern, muss sie kontinuierlich aus dem Reaktor entfernt werden. Andernfalls entstehende Probleme sind ähnlich dem Verbrennungsprozess wie z.B. die Verschlackung, Korrosion sowie die Bettagglomeration. Bei der Vergasung kann die Agglomeration zusätzlich leichter zum Einschluss von brennbaren Bestandteilen und damit zu einer Verringerung der Umwandlungsrate führen (S. Yin et al., 2018). Außerdem kann die Asche die Reaktivität des Sauerstoffträgers herabsetzen, aber auch positive Einflüsse auf die Reaktion sind dokumentiert (Azis et al., 2013; Keller, Arjmand et al., 2014; Gu et al., 2015; S. Zhang et al., 2019). Trotz den zahlreichen Untersuchungen zum Thema Asche sind die Zusammensetzung und der Einfluss der Asche weiterhin ein aktuelles Forschungsgebiet und für das Entfernen von Asche aus dem Reaktor müssen noch Ansätze entwickelt werden (Vassilev et al., 2014; X. Zhao et al., 2017; Xu et al., 2021) .

Bruch und Abrieb

Ein gemeinsames Problem von Wirbelschichtreaktoren, das bei der Auslegung einer CLG beachtet werden muss, sind der Bruch und Abrieb der Feststoffe innerhalb des Reaktors (Werther und Reppenhagen, 1999; Scala et al., 2013). Bruch und Abrieb sind eine Folge der mechanischen Spannung durch Kollisionen und Reibung, die in der Wirbelschicht selbst aber auch in peripheren Apparaten wie der Zuführschnecke, den Zyklonen oder den Sifons auftreten. Im Falle der Vergasung erhöhen die thermale Beanspruchung und die chemischen Reaktionen den Abrieb zusätzlich (Scala et al., 2013). Typische Schadensbilder sind der Oberflächenverschleiß, das Absplittern, die Aufspaltung und die Desintegration bzw. Zersetzung.

Bruch und Abrieb verursachen typischerweise die Bildung von Feinanteilen, die dann mit dem Gas ausgetragen werden und herausgefiltert werden müssen (Scala et al., 2013). Abrieb betrifft sowohl den Sauerstoffträger als auch Asche sowie Biomasse im Rohzustand. Die Abriebeigenschaften des Sauerstoffträgers muss bei dessen Auswahl berücksichtigt werden und gegebenenfalls kompensiert werden (Condori et al., 2021).

Der Austrag von unkonvertierter Biomasse ist eine der Hauptursachen für eine Verringerung des Umwandlungswirkungsgrads (Scala et al., 2013). Zum Beispiel fanden Ammendola, Chirone, Ruoppolo et al. (2013) heraus, dass in ihrer Wirbelschichtanlage im Labormaßstab etwa 50 % des gebundenen Kohlenstoffs im Koks unreaktiv ausgeschieden wurden. Durch die Verwendung von Pellets anstelle von unkomprimierter Biomasse, verringert sich laut Ammendola, Chirone, Ruoppolo et al. (2013) der Anteil auf 25 %. Biomass pellets sind heterogene zylindrische Körper, die aus trockenem Biomassepulver in einem Verdichtungsprozess hergestellt werden. Biomass pellets und ihre Herstellung werden in Abschn. 1.3 im Detail diskutiert.

Im Falle der CLG gibt es neben dem Kohlenstoffaustrag über das Produktgas auch den Transport von Kohlenstoff in den Luftreaktor, den sogenannten *Carbon slip*. Kohlenstoff, der in den Luftreaktor gelangt, wird dort zwangsläufig oxidiert und in die Umgebung als Treibhausgas abgegeben. Da der Sauerstoffträger zwischen Luft- und Brennstoffreaktor zirkulieren muss, gelangt zwangsläufig auch Kohlenstoff in den Luftreaktor. Dieser *Carbon slip* muss jedoch für einen hohen Wirkungsgrad möglichst klein ausfallen. Da sich während der Umwandlung sowie durch Abrieb und Bruch das Fluidisierungsverhalten der Biomasse in der Wirbelschicht ändert, ist die Vorhersage und Kontrolle dieses Transportes sehr komplex.

Die Änderungen des Fluidisierungsverhaltens durch Abrieb und Bruch des Brennstoffs ändert zusätzlich auch die Verweilzeit und die Verteilung im Reaktor, was Rückwirkungen auf die Umwandlung haben kann. Gleichzeitig erhöht Bruch und Abrieb das Verhältnis von Oberfläche zu Masse deutlich, wodurch die Umwandlung ebenfalls beeinflusst wird. Gerade für die Vergasung der Restkoks, die erheblich länger als die Entgasung dauert, könnten größere Oberflächen vorteilhaft sein.

Bruch- und Abriebsphänomene von festen Brennstoffen

Für Bruch und Abrieb des Brennstoffs und damit die Produktion von Feinanteilen sind nach der Einteilung von Scala et al. (2013) im Allgemeinen vier Phänomene verantwortlich:

1. Primäre Fragmentierung
2. Sekundäre Fragmentierung
3. Abrieb durch Oberflächenabtragung bzw. Oberflächenabrieb und
4. Perkulative Fragmentierung.

Primäre Fragmentierung wird verursacht durch thermale Spannung aufgrund der starken Erhitzung und dem internen Überdruck durch die entweichenden Gase. Es verursacht hauptsächlich grobe Fragmente und passiert unmittelbar bei der Brennstoffzufuhr in die Wirbelschicht. Größere Partikel, ein hoher Flüchtigengehalt sowie hohe Porosität erhöhen tendenziell die primäre Fragmentierung. Daher ist primäre Fragmentierung bei Biomasse besonders stark (Arena, Cammarota, Chirone und D'Anna, 1995; Arena, Cammarota und Chirone, 1995; Arena, Chirone et al., 1996; Abdelmounaim und Pierre, 2004; Scala et al., 2006; Sreekanth et al., 2008; Sudhakar et al., 2008; Scala et al., 2013). Der Bruch durch primäre Fragmentierung ist dagegen bei Pellets eher begrenzt (Chirone et al., 2008; Ammendola, Chirone, Miccio et al., 2011; Scala et al., 2013).

Nach Abschluss der Entgasung können die Kokspartikel durch die sogenannte **sekundäre Fragmentierung** brechen. Sekundäre Fragmentierung wird durch mechanische Spannungen aufgrund von Kollisionen mit anderen Partikeln oder mit den Wänden bestimmt. Sie hängt von der Widerstandsfähigkeit des Brennstoffs ab, dessen Struktur durch die Vergasung zunehmend geschwächt wird. Bei der sekundären Fragmentierung von Partikeln entstehen meist eher grobe Fragmente, die zu groß sind, um ausgetragen zu werden. Auch wenn dieses Phänomen in der Regel nicht wesentlich zum Austrag von Feinanteilen beiträgt, wirkt es sich indirekt auf die Verbrennungseffizienz aus. Aufgrund der Änderung der Partikelgrößenverteilung durch die sekundäre Fragmentierung erhöht sich die Kohlenstoffoberfläche im Wirbelbett, die Abrieb ausgesetzt ist. Sekundäre Fragmentierung findet über die gesamte Verweilzeit der Partikel im Reaktor statt. Dementsprechend wird sie in der Regel als ein kontinuierliches Phänomen betrachtet. Im Vergleich zur Verbrennung scheint bei der Vergasung sekundären Fragmentierung besonders mit fortschreitender Umwandlung relevant zu sein. Die ist wahrscheinlich der Fall, da die Umwandlung bei der Vergasung langsamer erfolgt und kleine Bestandteile nicht einfach direkt verbrennen (Ammendola, Chirone, Miccio et al., 2011; Ammendola und Scala, 2012; Scala et al., 2013).

Oberflächenabrieb betrifft alle Stoffe im Reaktor über ihre gesamte Verweilzeit. Oberflächenabrieb wird durch mechanische Spannungen an der Oberfläche hervorgerufen, die von Kollisionen mit niedriger kinetischer Energie mit anderen Partikeln und den Wänden verursacht werden. Diese Kollisionen generieren einen hohen Feinanteil und werden häufig

als ein kontinuierliches Phänomen betrachtet. Oberflächenabrieb ist mit sekundärer Fragmentierung eng verbunden und wird auch stark von der thermochemischen Umwandlung beeinflusst. Sowohl Verbrennung als auch Vergasung führen zu einem verstärkten Oberflächenabrieb (engl. *combustion/gasification-assisted attrition*) wie Scala et al. (2013) basierend auf den Arbeiten von Salatino und Massimilla (1989), Miccio et al. (1999), Ammendola, Chirone, Miccio et al. (2011), Ammendola und Scala (2012), Ammendola, Chirone, Ruoppolo et al. (2013) und Troiano et al. (2013) schlussfolgert. Im Allgemeinen zeigen experimentelle Ergebnisse der Vergasung von Koks übereinstimmend, dass nach einer anfänglichen Periode mit hohem Abrieb (Abrundung) die Feinstoffbildungsrate einen stabilen Wert erreicht. Dieser Wert ist proportional zur Gasgeschwindigkeit und zur vorhandenen Oberfläche im Bett und hängt von den mechanischen Eigenschaften aller involvierten Objekte ab. Da Feianteile des Koks bei der Vergasung nur langsam umgewandelt werden, ist der Verlust von Feianteilen sehr signifikant bei der Vergasung. Auch hier wirkt die Pelletierung jedoch entgegen (Ammendola, Chirone, Ruoppolo et al., 2013; Scala et al., 2013).

Perkolative Fragmentierung entsteht durch die Reduzierung der Bindungen mit steigender Porosität des Brennstoffs ohne äußere Krafteinwirkung. Es handelt sich also um Bruch, der durch die chemischen Reaktionen induziert wird. Dabei führt natürlich gerade die Kombination aus Reduktion der Bindungen und zusätzlicher mechanischer Belastung zu erhöhter Fragmentierung. Bei der perkolutiven Fragmentierung können sowohl grobe als auch feine Fragmente entstehen. Es wird zwischen gleichmäßiger und peripherer Perkolation unterschieden. Gleichmäßige perkulative Fragmentierung erstreckt sich über das gesamte Objekt und periphere Perkolation betrifft nur Untergebiete an der Oberfläche. Für die Vergasung wird gleichmäßige Perkolation als signifikanter vermutet. Experimente lassen vermuten, dass während der Vergasung die perkulative Fragmentierung der relevante Mechanismus für die Entstehung von Feianteilen bei Kohlenstoffumwandlungen von mehr als 50% sein könnte und nicht der Oberflächenabrieb (Salatino und Massimilla, 1989; Miccio et al., 1999; Feng und Bhatia, 2000; Troiano et al., 2013). Gerade bei Koks aus Biomasse, die eine erhöhte Porosität aufweist, könnte perkulative Fragmentierung entscheidend sein. (Scala et al., 2013)

1.3 Pellets als Brennstoff für die Biomassevergasung

Einer der Hauptfaktoren, der die Verwendung biogener Festbrennstoffe einschränkt, ist neben der geringen Verfügbarkeit die niedrige volumetrische Energiedichte der Biomasse (Stelte, Sanadi et al., 2012; Englisch et al., 2016). Aufgrund des hohen Feuchtigkeitsgehalts, der unterschiedlichen Partikelform und -größe sowie der geringen Schüttdichte lässt sich Biomasse in ihrer ursprünglichen Form nur sehr schwer transportieren, lagern und verwerten (Kaliyan und Vance Morey, 2009). Gerade die hohe Feuchtigkeit kann dabei auch die Vergasung erheblich erschweren (Molino, Chianese et al., 2016).

Um die Brennstoffeigenschaften fester Biomasse zu verbessern, kann die Biomasse zu Pellets verarbeitet werden (Englisch et al., 2016). Dabei wird die Biomasse in einem Verdichtungsprozess zu zylindrischen Körpern gepresst und geschnitten bzw. gebrochen. Dadurch erhöht sich beispielsweise für Holzspäne die Schüttgutdichte von etwa 200 kg m^{-3} auf 700 kg m^{-3} (Stelte, Sanadi et al., 2012). Die Dichte eines einzelnen Holzpellets liegt typischerweise bei etwa 1200 kg m^{-3} (Kaliyan und Vance Morey, 2009; Larsson und Samuelsson, 2017; Masche et al., 2019). Neben der höheren Dichte haben Biomassepellets zusätzlich wesentlich homogenere Eigenschaften als die rohe Biomasse, was sowohl den Transport als auch die Umwandlung vereinfacht (Stelte, Sanadi et al., 2012). Zusätzlich verbessern sich durch die Pelletierung die Lager- und Fließeigenschaften (Englisch et al., 2016).

Die Anwendung von Biomassepellets als Brennstoff hat sich vornehmlich Ende des letzten Jahrhunderts entwickelt (Stelte, Sanadi et al., 2012). Biomassepellets werden heutzutage sowohl in industriellen Anlagen sowie in Kleinf Feuerungen verwendet (Stelte, Sanadi et al., 2012; Englisch et al., 2016). Die breite Verwendung hat zur Entstehung eines internationalen Markts für Biomassepellets geführt. Der größte Anteil der produzierten Pellets besteht aus Holz. Der stark gestiegene Bedarf sowie die begrenzte Verfügbarkeit und geringe Nachhaltigkeit führen jedoch zu steigendem Interesse an anderen Reststoffen aus der Landwirtschaft und der lebensmittelverarbeitenden Industrie, wie beispielsweise Stroh oder Reisschalen (Serrano et al., 2011; Stelte, Sanadi et al., 2012; Whittaker und Shield, 2017; T. Wang et al., 2020; R. Wu et al., 2020).

Diverse Normen und Standards wurden für die Verwendung von Biomassepellets entwickelt (Stelte, Sanadi et al., 2012; Englisch et al., 2016). Diese regeln Dimensionen, Zusammensetzung und Qualität der Pellets. Die Normen für Holzpellets lassen beispielsweise für den gewerblichen oder häuslichen Einsatz nur Pellets mit einem Durchmesser von $(6 \pm 1) \text{ mm}$ beziehungsweise $(8 \pm 1) \text{ mm}$ zu. Die Länge muss im Normalfall $3,15 \text{ mm}$ bis 40 mm betragen (Baumbach et al., 2016). Pellets mit einem Durchmesser von 6 mm dominieren den europäischen Markt dabei deutlich. Pellets werden während der Produktion durch Schermesser gekürzt, wodurch heutzutage die Einhaltung der Norm teilweise ohne nachträgliche Siebung möglich ist (Englisch et al., 2016). Eine typische mittlere Länge von Holzpellets liegt zwischen $10\text{--}20 \text{ mm}$ bei einer Standardabweichung im Bereich von 5 mm und eine typische Dichte liegt bei $1100\text{--}1300 \text{ kg m}^{-3}$ mit einer Standardabweichung von $10\text{--}20 \text{ kg m}^{-3}$ (Bergström et al., 2008; Williams et al., 2016; Masche et al., 2019; Jägers, Wirtz und Scherer, 2020; Kamperidou, 2022; Mack et al., 2022).

Für die industrielle Anwendung sowie die Nutzung anderer Materialien als Holz sind Pelletdurchmesser bis 25 mm gebräuchlich. Neben Pellets werden auch Briketts verwendet, die neben zylindrischen auch andere Formen haben können. Briketts werden durch einen Durchmesser von über 25 mm von Pellets abgegrenzt (Stelte, Sanadi et al., 2012; Baumbach et al., 2016).

Eine Möglichkeit die Energiedichte von Biomasse bzw. von Biomassepellets weiter zu erhöhen, wäre die Torrefizierung (Baumbach et al., 2016). Hierbei wird ein Teil des

Materials ohne Sauerstoff bei 200 °C bis 300 °C umgesetzt, wodurch die volumetrische Energiedichte der Biomassepellets um eine Größenordnung von etwa 70 % erhöht werden kann (Molino, Chianese et al., 2016). Für einen effizienten Gesamtprozess ist jedoch die Nutzung der freigesetzten Gase während der Torrefizierung notwendig (Sikarwar, M. Zhao, Fennell et al., 2017). Neben der Torrefizierung wird an weiteren Ansätzen wie z.B. der hydrothermalen Vorbehandlungen geforscht, um die Verwendbarkeit von Biomasse weiter zu verbessern (Baumbach et al., 2016; Molino, Chianese et al., 2016).

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit werden Holzpellets aufgrund ihrer marktreife und der daraus resultierenden breiten Verfügbarkeit und Verwendung genutzt. Eine Verwendung anderer Brennstoffe für die CLG ist jedoch möglich (siehe beispielsweise S. Yin et al. (2018)). Die allgemeine Zusammensetzung und Produktion von Holzpellets wird im Folgenden detaillierter beschrieben. Die in dieser Arbeit untersuchten Holzpellets werden in Kap. 2 diskutiert.

1.3.1 Brennstoffzusammensetzung

Einen wesentlichen Einfluss auf die Umwandlung von Holzpellets und damit ihrer Verwendung als Brennstoff hat deren Zusammensetzung. Diese entspricht bei Holzpellets als kompaktiertes Schüttgut vornehmlich der Zusammensetzung des verwendeten Holzes. Für thermochemische Umwandlungsprozesse wird Holz beziehungsweise Biomasse typischerweise charakterisiert anhand von den drei Komponenten: Cellulose, Hemicellulose und Lignin (Baumbach et al., 2016). Diese drei Komponenten machen bei Holz etwa 95 % bis 98 % der Masse aus (Grønli, 1996; Baumbach et al., 2016; Frodeson et al., 2017; Michel Bellais, 2017). Weitere Bestandteile des Holzes sind organische und anorganische Stoffe mit niedrigem Molekulargewicht. Organische Bestandteile sind unter anderem Fette, Wachse und Tannine (Frodeson et al., 2017). Typische anorganische Stoffe sind unter anderem Natrium, Kalium, Karbonate sowie Phosphate. Diese Stoffe bilden die Asche (Grønli, 1996).

Cellulose ist ein Polysaccharid und Hauptbestandteil der Zellwände (Michel Bellais, 2017). Es bildet eine faserige Struktur und erreicht damit hohe Zugfestigkeiten. Seine Zersetzung beginnt bei etwa 350 °C (Milosavljevic et al., 1996; Anca-Couce und Scharler, 2017). Alle anderen auftretenden Polysaccharide werden als Hemicellulose bezeichnet (Grønli, 1996). Die häufigsten Hemicellulose bei Holz sind Mannane und Xylane (Frodeson et al., 2017). Die Zersetzung von Hemicellulose beginnt typischerweise ab etwa 200 °C und ist relativ schnell abgeschlossen (Morin et al., 2016). Lignine sind komplexe, dreidimensionale Polymere. Sie sind ein Stützmaterial, das die Zwischenräume zwischen Cellulose und Hemicellulose füllt und für eine hohe Druckfestigkeit sorgen (Michel Bellais, 2017). Da ein wesentlich breiteres Spektrum an Bindungen bei Ligninen auftritt, findet die thermochemische Zersetzung über einem größeren Temperaturbereich von 250 °C bis 400 °C statt (Morin et al., 2016).

In der englischsprachigen Literatur werden Holzsorten häufig in *Softwood* und *Hardwood* unterschieden, was der Unterscheidung in Nadelholz und Laubholz gleich kommt (Reschmeier, 2015). Laubhölzer haben typischerweise mehr Lignin und die thermochemische Umwandlung resultiert in einem höheren Teergehalt (Molino, Chianese et al., 2016).

Neben der stofflichen Zusammensetzung sind auch die verbrennungstechnischen Stoffdaten von Interesse. Die Hauptparameter sind neben dem Heizwert, der Feuchtigkeitsgehalt, der Anteil flüchtiger Bestandteile und der Aschegehalt (Baumbach et al., 2016). Da sowohl der Anteil Flüchtiger als auch der Anteil Asche von den Umgebungsbedingungen abhängt, werden zur Vergleichbarkeit genormte Bedingungen zur Charakterisierung verwendet (beispielsweise DIN 51719 oder DIN 51720). Typische Werte für die Zusammensetzung von Nadelholz und Laubholz sowie Stroh nach Molino, Chianese et al. (2016) sind in Tab. 1.1 zusammen mit Aschegehalt und dem Anteil flüchtiger Bestandteile angegeben. Zu beachten ist, dass der maximale Aschegehalt für Holzpellets je nach Qualitätsklasse ebenfalls normiert ist (Baumbach et al., 2016).

Tab. 1.1: Stoffliche Zusammensetzung und Brennstoffkennwerte von Laubholz, Nadelholz und Stroh (Gew.-% der Trockenmasse). Die Werte für die stoffliche Zusammensetzung sind aus der Arbeit von Molino, Chianese et al. (2016) und die Brennstoffkennwerte aus den Arbeiten von Grønli (1996), Carroll und Finnan (2012), Baumbach et al. (2016) und Molino, Larocca et al. (2018).

Typ	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Asche	Flüchtige
Laubholz	42-48	27-38	16-25	0-1	84-90
Nadelholz	40-45	24-29	26-33	0-1	83-88
Stroh	36-40	21-45	15-20	4-15	67-77

1.3.2 Pelletierungsprozess

Die Pelletherstellung ist ein mehrstufiger Prozess, bei dem die eigentliche Pressung in Pellets nur einen Teilschritt darstellt (Englisch et al., 2016). Im Allgemeinen lässt sich der Prozess nach Stelte, Sanadi et al. (2012) in drei Schritte unterteilen: Vorbehandlung, Pelletierung und Nachbehandlung. Im Folgenden werden die groben Schritte kurz zusammengefasst. Eine detaillierte Einführung in den Pelletierungsprozess kann beispielsweise in den Arbeiten von Stelte, Sanadi et al. (2012) oder Englisch et al. (2016) nachgelesen werden, die die Grundlage der folgenden Zusammenfassung bilden.

Die Vorbehandlung der rohen Biomasse hängt stark vom verwendeten Ausgangsstoff ab. Rundholz wird zunächst ggf. entrindet und zerkleinert, Altholz wird nach Qualitätsstufen sortiert, gehackt und Fremdstoffe werden herausgefiltert. Alles zerkleinerte Holz wird danach getrocknet und mit einer Mühle, in der Regel einer Hammermühle, zu feinen Partikeln gemahlen. Sägemehl kann je nach Partikelgröße direkt verwendet werden. Das gemahlene Material gelangt in eine Mischkammer, in der Dampf und Zusatzstoffe hinzugefügt werden. Anschließend erfolgt die eigentliche Pelletierung in einer Pelletpresse.

Pelletpressen bestehen typischerweise aus einer mit Löchern versehenen Matrize, durch die die Biomasse mithilfe von Walzen gepresst wird. Dies erfolgt entweder durch Drehung der Matrize (genannt Ringmatrizenpresse) oder durch Drehung der Walzen (genannt Flachmatrizenpresse). Die gemahlene Biomasse wird kontinuierlich in die Pelletpresse eingeleitet und dort möglichst gleichmäßig in die Pelletkanäle gepresst. Am Austritt der Kanäle werden die Pellets mithilfe von Schermessern abgebrochen. Zur Nachbehandlung werden die Pellets gekühlt und gegebenenfalls untaugliche Pellets aussortiert.

Das Ziel des Pelletierungsprozesses ist die Herstellung eines haltbaren Brennstoffs. Neben den Brennstoffeigenschaften ist daher die Festigkeiten für Lagerung und Transport ein entscheidendes Qualitätsmerkmal (Stelte, Sanadi et al., 2012; Englisch et al., 2016). Die Festigkeit der hergestellten Pellets hängt von vielen Faktoren ab, wie der Rohmaterialzusammensetzung, der Feuchtigkeit, der Partikelgröße, dem Einsatz von Bindemitteln sowie von Prozesseigenschaften wie Pressdruck, Temperatur, Geometrie der Matrix und Kühlung (Kaliyan und Vance Morey, 2009; Whittaker und Shield, 2017). Der Einfluss der verschiedenen Faktoren kann unterschiedlich für verschiedene Rohmaterialien sein und wird stetig weiter erforscht (Bergström et al., 2008; Kaliyan und Vance Morey, 2009; Stelte, Sanadi et al., 2012; Whittaker und Shield, 2017; Siyal et al., 2021).

1.3.3 Bindungen und Struktur von Pellets

Allgemein betrachtet handelt es sich bei Pellets um ein agglomeriertes Schüttgut, dessen Zusammenhalten von den Bindungskräften abhängt (Stelte, Holm et al., 2011; Englisch et al., 2016). Bei der Pelletierung sind die wesentlichen Bindungsmechanismen Feststoffbrücken, Flüssigkeitsbrücken, Adsorptionsschichten sowie formschlüssige Verbindungen (Kaliyan und Vance Morey, 2009; Englisch et al., 2016). Feststoffbrücken entstehen während der Kühlung und Trocknung des verdichteten Produktes und sind Folge des Sinterns, Schmelzens oder Verkleisterns einzelner Bestandteile (Englisch et al., 2016). Flüssigkeitsbrücken entstehen durch vorhandenes oder zugeführtes Wasser sowie durch hochviskose Stoffe wie Melasse oder Teere (Kaliyan und Vance Morey, 2009; Englisch et al., 2016). Während manche Flüssigkeitsbindungen austrocknen und Feststoffbrücken während der Trocknungen bilden, können auch dünne stabile Adsorptionsschichten entstehen, die zu starken Bindungen zwischen Partikeln führen können. Formschlüssige Verbindungen entstehen zwischen einzelnen festen Biomassepartikeln während des Pressvorgangs (Englisch et al., 2016).

Die höchsten Bindungskräfte wirken während dem Pressen (Englisch et al., 2016). Durch kontinuierliche Druckerhöhung findet zunächst eine Umordnung statt, wodurch Luft aus den Poren zwischen einzelnen Biomassepartikeln gepresst wird (Stelte, Sanadi et al., 2012). Durch den geringen Abstand der Partikel wirken Bindungskräfte im Nahbereich, wie van-der-Waals und elektrostatische Kräfte. Sobald die Packungsdichte nicht weiter erhöht werden kann, beginnen die Partikel sich elastisch und plastisch zu verformen, wodurch es zu formschlüssigen Verbindungen kommen kann (Stelte, Sanadi et al., 2012; Englisch et al., 2016). Die Bestandteile der Zellwände treten nun aus und interagieren mit benachbarten

Partikeln (Stelte, Sanadi et al., 2012). Durch den hohen Druck und die hohe Temperatur ist insbesondere das bei Holz austretende Lignin weich und kann in Zwischenräume fließen (Stelte, Sanadi et al., 2012). Sobald das Lignin sich während der Trocknung wieder abkühlt, können sich die Polymerketten verschränken und Feststoffbrücken zwischen den Partikeln bilden (Kaliyan und Vance Morey, 2009; Stelte, Sanadi et al., 2012). Lignin wirkt folglich bei Holzpellets als Bindemittel, das einzelne Holzspäne fixiert (Kaliyan und Vance Morey, 2009). Zusätzlich kann sich beispielsweise auch zugeführte Stärke durch die hohe Temperatur beim Pressen sowie das Vorhandensein von Wasser verflüssigen und damit zusätzlich Partikel miteinander verbinden (Englisch et al., 2016). Durch das Auskristallisieren während der Trocknung bilden sich weitere Feststoffbrücken (Kaliyan und Vance Morey, 2009; Englisch et al., 2016). Da ein Hauptbindungsmechanismus bei Holzpellets auf dem Schmelzen und Wiederverfestigen von Lignin beruhen, erlangen Holzpellets ihre Festigkeit erst nach dem Abkühlen. Nach dem Pressen haben die Pellets noch Temperaturen von 70 °C bis 90 °C und müssen erst auf Umgebungstemperatur runtergekühlt werden, ohne dabei hohe thermale Beanspruchung zu verursachen (Stelte, Sanadi et al., 2012).

Durch den Pelletierungsprozess insgesamt entsteht ein Agglomerat von Partikeln verschiedener Größen und Formen mit einer komplexen inneren Struktur (Stelte, Sanadi et al., 2012). Da die Holzspäne bzw. -partikel zunächst aufbereitet werden (Trocknen, Mahlen, Sieben, etc.), sind die Größe und Form der Partikel Prozessparameter, die aktiv beeinflusst werden. Somit hängen Größe und Form nicht nur vom Rohmaterial, sondern auch vom Prozess selber ab. Grundsätzlich sollte die angestrebte Partikelgrößenverteilung eher breit sein, um eine hohe Stabilität des Pellets zu erreichen (Stelte, Sanadi et al., 2012). Kleinere Partikel führen zu einer größeren Oberfläche und damit prinzipiell zu einer stärkeren Bindung und höheren Festigkeit jedoch auch zu stärkerer Reibung und damit höherem Energieeinsatz beim Pressen. Größere Späne im finalen Pellet stellen strukturelle Schwachpunkte dar, die Risse oder Brüche versuchen können (Kaliyan und Vance Morey, 2009). Da das Zerkleinern jedoch ebenfalls energieintensiv ist, gilt es die Stärke der Zerkleinerung wirtschaftlich abzuwägen. Bergström et al. (2008) haben beispielsweise gezeigt, dass für Sägespäne aus schottischem Kiefernholz ein weiteres Zerkleinern der Sägespäne keinen signifikanten Einfluss auf die Festigkeit der Pellets hatte und damit wirtschaftlich nicht sinnvoll ist. Auch für die thermochemische Umwandlung zeigt sich in der Arbeit von Bergström et al. (2008) kein starker Einfluss der Partikelgröße. Für eine hohe Qualität der Pellets ist im Allgemeinen ein zu großer Feinanteil, das heißt Partikel mit Durchmesser kleiner als 0,5 mm, eher zu vermeiden. Ein hoher Feinanteil verringert die Abriebfestigkeit der Pellets und kann bereits zu Problemen während der Pressung führen (Bergström et al., 2008; Stelte, Sanadi et al., 2012). Als Faustformel geben Stelte, Sanadi et al. (2012) an, dass der Feinanteil bei Biomasse 10 % bis 20 % ohne Zugabe von Additiven nicht überschreiten sollte. Für industriell genutzte Holzpellets existieren in DIN EN ISO 17225 abhängig von der Qualitätsklasse Grenzwerte für die Partikelgrößenverteilung der verwendeten Holzpartikel. Die Anforderung laut Norm sowie eine grobe Partikelgrößenverteilung von Buchen- und Kiefernholzpartikeln nach dem

Mahlen in einer Hammermühle, basierend auf der Arbeit von Masche et al. (2019), ist in Tab. 1.2 dargestellt.

Tab. 1.2: Partikelgrößenverteilung von Holzpartikeln für die Pelletproduktion in Gewichtsprozent. Die nach DIN EN ISO 17225 geforderten Werte für Industrieholzpellets beziehen sich auf eine Bestimmung mittels Sieb mit entsprechendem Rundlochdurchmesser. Die Werte für Buchen- und Kiefernholzpartikel basieren auf der Arbeit von Masche et al. (2019) und wurden durch optische Vermessung der Partikel nach dem Mahlen in einer Hammermühle mit 4 mm-Sieb ermittelt.

Partikelgröße	DIN EN ISO 17225		Gemahlenes Laubholz (Buche)	Gemahlenes Nadelholz (Kiefer)
	Klasse I1	Klasse I2		
< 3,5 mm	≥ 99	≥ 98	99	99
< 2,0 mm	≥ 95	≥ 90	98	94
< 1,0 mm	≥ 60	≥ 50	77	50
< 0,5 mm	keine Anforderung		41	20

Wie unter anderem Jensen et al. (2011) und Masche et al. (2019) gezeigt haben, ändern sich durch den Pressvorgang die ursprünglichen Partikelformen und -größen. Die durchschnittliche Partikelgröße wird tendenziell kleiner. Laut Masche et al. (2019) erhöht sich das Breiten-zu-Längenverhältnis von den untersuchten Buchenholzpartikeln um etwa 30 % auf 0,5, das heißt die Partikel werden kompakter. Außerdem erhöht sich die Sphärizität¹ um etwa 20 % auf 0,5. Da die gemessenen Größeninformationen für die Partikel im Holzpellet von der Methode zur Auflösung des Pellets in seine Bestandteile abhängt, gibt es hierfür auch ein standardisiertes Vorgehen in DIN EN ISO 17830.

Durch das Kompaktieren von Holzpartikeln zu Pellets ändert sich neben der Partikelgröße auch die Porosität des Feststoffes. Die Porosität, inklusive offener und geschlossener Poren, von Holz liegt je nach Sorte im Bereich von etwa 0,3 bis 0,7 (Grønli, 1996; Igathinathane et al., 2009; Plötze und Niemz, 2011). Wie Plötze und Niemz (2011) gezeigt haben, hängt die Porengrößenverteilung von der Holzsorte ab. Die gemessenen Poren haben im Allgemeinen einen äquivalenten Radius zwischen 1,8 nm und 56 µm. Laubhölzer haben tendenziell kleinere Poren als Nadelhölzer (Plötze und Niemz, 2011). Durch die Pelletierung reduziert sich die Porosität eines einzelnen Pellets auf etwa 0,2 (Igathinathane et al., 2009), wobei auch von Werten im Bereich 0,05 berichtet wird (Cutz et al., 2021). Nach Messungen von Plötze und Niemz (2011) mittels Quecksilberporosimetrie haben Kiefernholzpartikel hauptsächlich Poren mit einem äquivalenten Radius von etwa 5 µm bis 30 µm. Die von Horabik et al. (2021) produzierten Kiefernholzpellets haben dagegen eine schmalere Verteilung an Porengrößen wobei die meisten Poren einen äquivalenten Radius von 3 µm bis 15 µm haben. Daneben gibt es eine weitere Häufung von Poren mit einem Radius von etwa 1,2 µm. Auffällig ist, dass die Porenverteilungen verschiedener Holzsorten nach der Pelletierung deutlich stärker übereinstimmen als die ursprünglichen Verteilungen (Horabik et al., 2021). Folglich wurde die ursprüngliche Porenstruktur vom Holz durch das Kompaktieren zerstört und stattdessen wird unter anderem die

¹Die Sphärizität wurde in diesem Fall berechnet durch das Verhältnis zwischen Projektionsfläche des Partikels und einem Kreis mit selbem Umfang wie das Partikel.

Partikelgrößenverteilung der Holzpartikel bzw. -späne selbst signifikant, da nicht der gesamte Zwischenraum zwischen den Partikeln mit Lignin oder anderen Bindungen gefüllt ist.

1.4 Numerische Simulation von Biomassenpellets in der Wirbelschichtvergasung

Um weitere Einblicke in die Wirbelschichtvergasung zu bekommen und mögliche Reaktorkonzepte zu verbessern, wird zunehmend auf numerische Modellierung zurückgegriffen. Die in den vorherigen Abschnitten gezeigte Mehrskaligkeit der verschiedenen Prozesse und ihrer Interaktionen stellen jedoch sowohl experimentelle als auch numerische Untersuchungen vor große Herausforderungen. Die verschiedenen Ebenen der Mehrskaligkeit des Prozesses sind in Abb. 1.2 schematisch dargestellt. Auf der Molekularebene muss die exakte Brennstoffzusammensetzung und dessen Umwandlung über die gesamte Prozessdauer berücksichtigt werden, um unter anderem die Gaskonzentrationen korrekt vorherzusagen zu können. Gleichzeitig verursacht die thermochemische Umwandlung eine stetige Änderung der Mikrostruktur der Pellets. Kollisionen der Pellets in der Wirbelschicht führen zusätzlich zu Änderungen der Eigenschaften durch Bruch und Abrieb. Die Änderungen der Partikeleigenschaften haben wiederum Rückwirkungen auf die Fluidisierung und das Mischverhalten in der Wirbelschicht. Änderung der Partikelgrößen können zum Austrag von unreaktiertem Brennstoff führen oder auch Bettagglomeration begünstigen. Alle diese Ebenen müssen für die Auslegung des Gesamtreaktors berücksichtigt werden. Im Falle der CLG kommt dabei eine weitere Komplexität durch den zirkulierenden Sauerstoffträger hinzu, der auf allen Skalen berücksichtigt werden muss.

Die mehrskalige numerische Simulation bietet ein Instrument zur gleichzeitigen Untersuchung dieser komplexen Phänomene, während in experimentellen Untersuchungen Phänomene meist isoliert betrachtet werden müssen. Doch auch die Möglichkeiten zur numerischen Simulation sind begrenzt und nicht alle Skalen können gleichzeitig mit voller Auflösung betrachtet werden.

1.4.1 Reaktorebene

Grundlage für Simulation auf Reaktorebene bildet die numerische Strömungsmechanik, *Computational Fluid Dynamics* (CFD), mit der die Navier-Stokes Gleichungen numerisch gelöst werden. Das Verhalten der Festkörper im Reaktor wird meist mittels Diskrete-Elemente-Methode (DEM) oder der *Multiphase particle-in-cell method* (MP-PIC) beschrieben (Kraft et al., 2017; Li et al., 2019; Ostermeier et al., 2019; Qi et al., 2019; Dymala, S. Wang et al., 2022). Beide Methoden erlauben die Simulation der Bewegung und Interaktion von vielen kleinen Partikeln. Mittels entsprechender Widerstandsmodelle kann die Partikelbewegung mit der CFD gekoppelt werden. Oevermann et al. (2009)

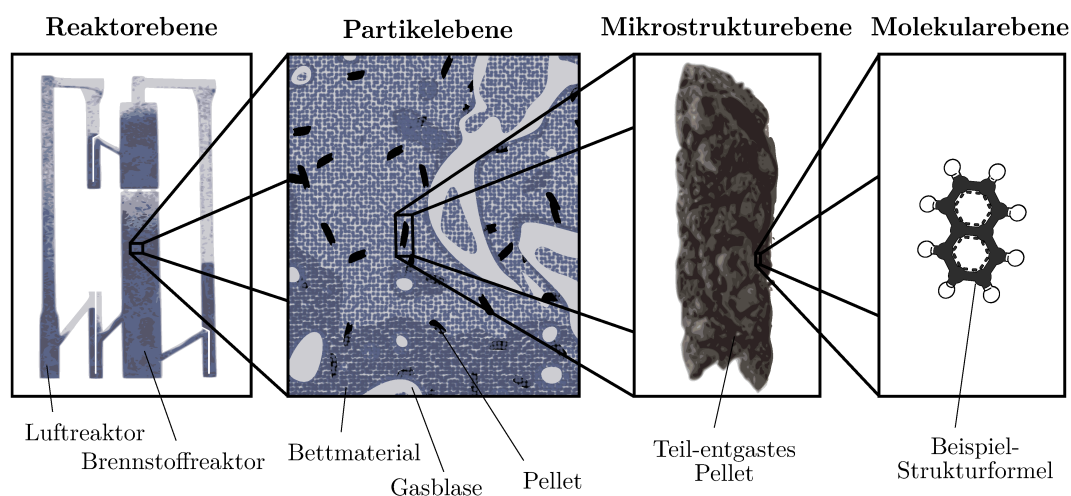


Abb. 1.2: Schematische Visualisierung der Mehrskaligkeit der verschiedenen Prozesse, die bei der *Chemical-Looping* Vergasung involviert sind.

konnten bereits früh mittels eines 2D Modells zeigen, dass dieser Ansatz für die Vergasung von Holz interessant ist.

Die CFD-DEM sowie die MP-PIC wurden jedoch für einfache sphärische Partikel entwickelt. Die häufig angenommene Isothermie der Partikel (Kraft et al., 2017; Li et al., 2019; Ostermeier et al., 2019; Qi et al., 2019; Dymala, S. Wang et al., 2022) ist für Holz und insbesondere Holzpellets nicht zutreffend (Park et al., 2010; Mettler et al., 2012; Reschmeier, 2015). Mit einem Schichtenmodell für sphärische Partikel kann innere Wärmeleitung berücksichtigt werden, jedoch bleibt die Beschränkung auf sphärische Partikel bzw. andere einfache Formen (Ström und Thunman, 2013). Mithilfe von verbundenen sphärischen Partikeln können Temperaturgradienten in komplexeren Strukturen dargestellt werden (Terreros et al., 2013). Lu, Gao et al. (2021) haben diesen Ansatz erfolgreich in die CFD-DEM übertragen können. Der hohe Rechenaufwand veranlasste Lu, Brennan Pecha et al. (2022) jedoch einen auf künstlichen Neuronalen-Netzen basierenden Ansatz zu entwickeln, der den Einfluss des inneren Wärmetransports vorhersagt.

1.4.2 Molekularebene

Für die Vorhersage der Kinetik der Entgasung bzw. Pyrolyse der Biomasse existieren bereits verschiedenen Modelle (Anca-Couce, Sommersacher et al., 2017; Debiagi et al., 2018). Für die anschließenden Vergasungsreaktionen, das Teerspalten sowie die Interaktionen mit dem Sauerstoffträger gibt es jedoch vornehmlich vereinfachte Ansätze (Abad et al., 2011; Aghabarannejad et al., 2014; Huang, Deng et al., 2017; Ge, H. Zhang et al., 2019). Auch der hohe Rechenaufwand von komplexeren Modellen macht deren Verwendung in großskaligen Simulationen schwierig. Daher kommen für die Simulation

von thermochemischen Umwandlungen meist einfachere Modelle zum Einsatz (Kraft et al., 2017; Li et al., 2019; Ostermeier et al., 2019; Qi et al., 2019).

1.4.3 Partikelebene

Numerische Simulationen des Verhaltens auf Partikelebene im Reaktor fokussieren sich meist auf die Kinetik und die Temperatur während der thermochemischen Umwandlung (siehe dazu Grønli (1996), Haseli et al. (2011), Reschmeier (2015) und Michel Bellais (2017)). Di Blasi (2008) gibt hier einen guten Überblick über vorhandene Modelle für die Pyrolyse. Zur Berücksichtigung der Temperaturunterschiede innerhalb einzelner Partikel oder Pellets werden häufig eindimensionale Modelle angewandt (Ström und Thunman, 2013; Biswas und Umeki, 2015). Um genauere Vorhersagen für die CFD Simulationen eines Reaktors zu machen, simulierten Pecha et al. (2018) die Durchströmung einzelner Partikel. Dabei berechneten sie die Umwandlung innerhalb der Partikel mittels Finite-Elemente-Integration. Für eine genauere Simulation der inneren Abläufe haben Ciesielski et al. (2017) die Pyrolyse von Biomassepartikeln mittels dreidimensionaler Finite-Elemente-Methode modelliert. Der Vergleich mit 1D-Modellen zeigt dabei, dass eines der Hauptkriterien für eine akkurate Vorhersage der Kinetik der Entgasung eine genaue Wiedergabe der externen Oberfläche ist.

Bezogen auf die Simulation des mechanischen Verhaltens gibt es viele Studien, die sich mit Biomasse in ihrem Rohzustand befassen. Häufig kommt dabei die DEM zum Einsatz, um Biomassepartikel oder auch Pellets mittels einer auf Sphären basierenden Darstellung als Schüttgut zu modellieren (González-Montellano et al., 2011; Kruggel-Emden et al., 2012; Pachón-Morales et al., 2019; Xia, Lai et al., 2019; Y. Guo et al., 2021). Zur Darstellung von Pellets im Schüttgut nutzen Kruggel-Emden et al. (2012) den sogenannten Multi-Sphären-Ansatz für die DEM. Dabei modellieren Kruggel-Emden et al. (2012) die Pellets durch mehrere zusammenhängende Sphären in einer Reihe. Diese Darstellung wird häufiger zur Simulation von Pellets verwendet (Schott et al., 2016; Rozbroj et al., 2019). Mithilfe des Multi-Sphären-Ansatzes können aber auch komplexere Strukturen von Biomassepartikeln dargestellt werden, wie Maione et al. (2015) gezeigt haben. Maione et al. (2015) stellen die Struktur eines Holzpartikels mittels mehrerer dreidimensional zusammenhängender Sphären dar, um den Einfluss der Form der Partikel in einer rotierenden Trommel zu untersuchen. Einen ähnlichen Ansatz verwendeten Lu, Gao et al. (2021) auch in einer CFD-DEM Simulation der Pyrolyse von Biomassepartikeln. Mithilfe einer exakten Darstellung der Geometrie der Biomasse wollen Lu, Gao et al. (2021) eine genauere Beschreibung der Temperaturgradienten innerhalb eines Partikels erreichen.

1.4.4 Mikrostrukturebene

Mikrostrukturelle Änderungen der Partikel oder Pellets werden häufig im Rahmen von CFD-DEM Simulationen durch Änderung der Eigenschaften wie Dichte oder Wärmeleit-

fähigkeit, aber auch durch Schrumpfung berücksichtigt (Kraft et al., 2017; Ostermeier et al., 2019; Qi et al., 2019; Lu, Gao et al., 2021). Eine Berücksichtigung von Bruch oder strukturellen Änderungen erfolgt dabei meist nicht. Um die Simulation von Bruch bei Pellets während pneumatischer Förderung mittels CFD-DEM zu ermöglichen, modellieren Jägers, Brömmer et al. (2021) die Pellets durch zwei mittels Zylinder verbundene Halbsphären, genannt Sphärozyylinder. Im Falle von Bruch durch Stöße mit Wänden werden die Bruchstücke ebenfalls mittels Sphärozyindern bzw. Sphären repräsentiert. Die Bruchwahrscheinlichkeit sowie die Anzahl und Länge an Bruchstücken wird quasi-zufällig anhand von experimentell bestimmten Funktionen abgeleitet, die von Jägers, Spatz et al. (2021) bestimmt wurden. Die Verwendung von Sphärozyylinder ist sehr effizient zur Darstellung großer Mengen von Holzpellets, erlaubt jedoch keine Vorhersagen über das mechanische Verhalten einzelner Pellets (Xia, F. Chen et al., 2021).

Um die genaue Mechanik und das Bruchverhalten eines Pellets zu beschreiben kann das *Bonded-Particle-Modell* (BPM) angewandt werden (siehe zum Beispiel Gilvari et al. (2021)). Das BPM wird auch in dieser Arbeit verwendet und daher wird dessen Hintergrund und Anwendung im Weiteren detaillierter diskutiert. Die genauen Grundlagen und Gleichungen der Methode werden zusammen mit den Grundlagen der DEM in Kap. 3 erläutert.

Bonded-Particle-Modell

Das BPM wurde als Erweiterung der Diskrete-Elemente-Methode (DEM) insbesondere für die Modellierung von Bruch entwickelt (Potyondy und Cundall, 2004). Daher wird das BPM auch als gebundene DEM, erweiterte DEM oder DEM-BPM bezeichnet. Sie stellt einen Körper als eine Gruppe von Sphären bzw. Partikeln dar, die über feste oder flüssige Bindungen miteinander verbunden sind. Jede Bindung verbindet zwei Partikel und überträgt Kräfte und Momente in Abhängigkeit von der relativen Bewegung der verbundenen Partikel. Alle Kräfte und Momente, die auf die Teilchen wirken, werden mithilfe des Newtonschen Bewegungsgesetzes integriert, was zu einer Translations- und Rotationsbewegung der Partikel führt. In jedem Zeitschritt werden Bruchkriterien für die Bindungen ausgewertet. Wenn eines der Kriterien erfüllt ist, gilt die Bindung als gebrochen und wird aus der weiteren Simulation entfernt.

Typische Anwendung findet das BPM zur Simulation von Bruch, da im Gegensatz zum Beispiel zum Multi-Sphären-Ansatz das Versagen von Bindungen aufgrund mechanischer Belastung modelliert werden kann. Die zugrundelegende DEM hat ihren Ursprung in der Modellierung von Problemstellungen der Geomechanik (Cundall und Strack, 1979). Entsprechend wird das BPM häufig zur Darstellung von Gesteinen verwendet, beispielsweise von Camborde et al. (2000), Cho et al. (2007) und Bäckström et al. (2008).

Eine der Hauptvoraussetzungen zur Anwendung des BPMs ist die Kalibrierung der mikroskaligen Parameter der Bindungen und Partikelkontakte auf die makroskalige Reaktion

der zusammenhängenden Struktur (Cho et al., 2007). Daher bildet die Kalibrierung einen wesentlichen Anteil in der Anwendung des Ansatzes (Vergleiche Cho et al. (2007), Hanley et al. (2011), Kruyt (2014), Estay et al. (2017) und Radi et al. (2019)). Die Basis der Kalibrierung bilden meist uniaxiale oder triaxiale Druckversuche sowie Spaltzugversuche, genannt Brazilian-Test, der zu modellierenden Objekte (Cho et al., 2007; Ergenzinger et al., 2012). Basierend auf den experimentellen Versuchen können verschiedene Kraft- und Schadensmodelle abgeleitet werden, um das beobachtete Verhalten zu reproduzieren.

Basierend auf der Anwendung in der Geomechanik hat sich eine breite Verwendung des BPMs entwickelt. Frühe Anwendungsgebiete sind daher zur Geomechanik verwandte Anwendungen, wie beispielsweise die Simulation des Bruchs von Eisenbahnschotter (Lim und McDowell, 2005; Lobo-Guerrero und Vallejo, 2006). Insbesondere bei der Simulation von Agglomeraten aus sphärischen Partikeln kann mittels BPMs eine hohe Modellierungsgenauigkeit erreicht werden (Thornton et al., 2004; Dosta, Dale et al., 2016; Spetl et al., 2016). Fortlaufende Entwicklung und erhöhte Rechenkapazitäten erlauben die Simulation immer komplexerer Formen von Körpern, die einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der untersuchten Körper haben können (Ergenzinger et al., 2012). Eine weitere klassische Anwendung des BPMs ist die Simulation von Betonen, aufgrund der Möglichkeit heterogene, körnige Materialien darzustellen (Camborde et al., 2000; D’Addetta et al., 2002; Nitka und Tejchman, 2015; Rybczyński et al., 2022). Die Möglichkeit Heterogenität direkt zu modellieren erlaubt es auch das Verhalten von Faserverbundwerkstoffen vorherzusagen (Maheo et al., 2015). Aber auch als homogen betrachtete Materialien wie Keramik, Quarzglas oder Aerogele können mittels BPM modelliert werden (Tan et al., 2009; André et al., 2013; Dosta, Jarolin et al., 2019). Die diskrete Natur der Methode erlaubt aber auch die Darstellung von Poren und somit kann die Mikrostruktur von porösen Materialien berücksichtigt werden (Jauffrès et al., 2018).

Bonded-Particle-Modell für Biomassepellets

Während in der klassischen DEM Holz- bzw. Biomassepellets meist als homogene Sphärozyylinder oder starre Multi-Sphären-Körper betrachtet werden (vgl. Kruggel-Emden et al. (2012), Maione et al. (2015) und Jägers, Brömmer et al. (2021)), erlaubt das BPM eine Berücksichtigung der inneren Deformation zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens. So konnten Gilvari et al. (2021) zeigen, dass mithilfe des BPMs Bruchverhalten von Biomassepellets prinzipiell reproduziert werden kann. Aufgrund beschränkter Rechenkapazitäten verwenden sie nur bis zu 8000 Partikel in der Simulation. Zur Modellierung der Bindungen nutzen Gilvari et al. (2021) die Timoschenko-Balken-Theorie (siehe zum Beispiel Spura (2019)). Durch die Verwendung unterschiedlich großer Partikel im Modell soll die Heterogenität der Größen der Holzpartikel bzw. der Holzspäne im Pellet berücksichtigt werden. Die mechanischen Eigenschaften werden von Gilvari et al. (2021) als homogen angenommen. Eine Variation der Anzahl an Partikeln sowie Bindungen bei konstanten Materialparametern zeigt, dass eine höhere Anzahl an Bindungen

beziehungsweise Partikeln zu einer höheren Festigkeit und einer besseren Auflösung des Bruchverhaltens führt.

Horabik et al. (2021) nutzen das BPM, um sowohl die Pelletierung von Holzpellets als auch radiale Kompressionsversuche (Spaltzugversuche) zu reproduzieren. Die Kompaktierung und Entspannung während der Pelletierung wird mittels eines linearen Kontaktmodells mit Hystereseverhalten von Walton und Braun (1986) beschrieben. Während der Entspannung werden die adhäsiven Kräfte durch elastische Bindungen ersetzt. Der generelle Spannungsverlauf während der Pelletierung konnte mit diesem Ansatz reproduziert werden. Die anschließende Simulation von Kompressionstest zeigt, dass eine hohe Wiedergabegenauigkeit des Spannungsverlaufs sowie des Bruchverhaltens möglich ist. Horabik et al. (2021) verwenden 40 000 relativ ähnlich große Partikel (Standardabweichung von 10 %), wobei jedes Partikel je nach Simulation im Schnitt mit 10,5 bis 12,9 Bindungen verbunden ist. Die hohe Anzahl an Bindungen sorgt laut Horabik et al. (2021) für eine bessere Reproduktion des duktilen Bruchverhaltens der Pellets bei radialer Belastung. Eine große Schwierigkeit bei der Modellbildung ergibt sich daraus, dass viele Eigenschaften auf mikroskaliger Ebene unbekannt sind.

Insgesamt zeigt sich aus der Literatur, dass mithilfe des *Bonded-Particle*-Modells das mechanische Verhalten und das Bruchverhalten von Holzpellets gut beschrieben werden kann. Die mechanischen Eigenschaften der Pellets werden dabei meist als homogen angenommen. Eine hohe Anzahl an Partikeln führt tendenziell zu einer höheren Modellierungsgenauigkeit. Ein hohes Verhältnis von Bindungen zu Partikeln ist nach Horabik et al. (2021) ebenfalls anzustreben.

1.5 Ziele und Strategien

Die Optimierung und das Hochskalieren eines CLG-Prozesses bedarf Untersuchungen auf mehreren Skalen. Gerade bei der Verwendung von Pellets als Brennstoff ist allerdings über die Abläufe auf Partikelebene wenig bekannt. Bruch und Abrieb des Brennstoffs wurden jedoch als signifikante Einflussfaktoren auf die Umwandlungseffizienz identifiziert. Um die Dynamiken im Reaktor besser zu verstehen und vorhersagen zu können, wird in dieser Arbeit die Entgasung und Fragmentierung einzelner Holzpellets untersucht. Der Fokus liegt dabei auf der Entwicklung eines Modells, mit dem die strukturellen Änderungen und das daraus resultierende mechanische Verhalten beschrieben werden kann. Die Struktur und Mechanik des Pellets sind entscheidende Faktoren für die sekundäre und perkulative Fragmentierung, die für Biomassepellets als vorherrschend identifiziert wurden. Betrachtet wird ausschließlich die Entgasung, da während dieser knapp 80 % der Masse das Pellet verlassen und sich damit in kürzester Zeit grundlegende Änderungen der Eigenschaften einstellen. Die anschließende Vergasung des entstandenen Koks dauert dagegen wesentlich länger, weshalb die Beschreibung entgaster Pellets besonders interessant ist.

Bevor ein Modell entwickelt werden kann, müssen die wesentlichen Änderungen zunächst experimentell charakterisiert werden. Während Holzpellets im Rohzustand in der Literatur gut untersucht sind, sind für die detaillierte Beschreibung der entgasten Pellets weitere Experimente nötig. Die wesentlichen Ziele der experimentellen Charakterisierung sind die Identifikation der strukturellen Änderungen mittels Mikro-Computertomografie und die Beschreibung des resultierenden statischen und dynamischen Verhaltens der entgasten Pellets.

Basierend auf der experimentellen Charakterisierung soll ein Modell abgeleitet werden. Hierfür wurde das BPM als Methode gewählt. Das BPM bietet sich für die Modellierung von Holzpellets besonders an, da es sich bei Pellets um einen aus Partikeln kompaktierten Körper handelt. Die diskrete Natur des Ansatzes erlaubt es dabei, im Gegensatz zu Ansätzen der Kontinuumsmechanik, Bruch und Inhomogenitäten direkt darzustellen. Da für die DEM bereits Ansätze zur Modellierung von Wärmetransport (Peng et al., 2020) und der thermochemischen Umsetzung (Ostermeier et al., 2019) entwickelt wurden, gibt es hier eine gute Übertragbarkeit von Modellen und Ansätzen.

Das BPM ist in erster Linie ein mechanischer Modellierungsansatz. Daher muss die Methode zunächst um die nötigen Modelle zur Simulation der thermochemischen Umwandlung von Holzpellets erweitert werden. Für die thermochemische Umwandlung von Holzpellets existieren auch bereits Literaturdaten, die zur Validierung des Modells verwendet werden können. Anhand des Umwandlungsmodells sollen die identifizierten strukturellen Veränderungen nachgebildet und das resultierende mechanische Verhalten vorhergesagt werden. Damit soll untersucht werden, inwieweit mittels numerischer Simulation die Auswirkung von Betriebsbedingung auf sekundäre und perkolative Fragmentierung vorhergesagt werden können. Als Basis zur Entwicklung der entsprechenden Methoden dient das Open-Source-Projekt MUSEN (Dosta und Skorych, 2020). MUSEN erlaubt es die Mechanik des BPMs schnell auf Grafikkarten zu berechnen und kann gleichzeitig einfach angepasst werden.

Wie bei jeder numerischen Approximation bedarf die Simulation der Holzpellets verschiedener Modellparameter. Daher ist eine Kalibrierung anhand von Experimenten unumgänglich. Gerade beim BPM ist die Kalibrierung des mechanischen Verhaltens komplex und bedarf vieler Simulationen, die den Rechenaufwand der späteren Untersuchungen übersteigen können. Daher gilt es zunächst Strategien für eine effiziente Kalibrierung zu entwickeln, damit der nötige Rechenaufwand während der Modellentwicklung reduziert werden kann.

1.6 Ausblick über diese Arbeit

In dieser Arbeit kommen sowohl experimentelle als auch numerische Methoden zum Einsatz. Zunächst werden in Kap. 2 die experimentellen Methoden zur Charakterisierung der Holzpellets erläutert. Dazu werden die verwendeten Sorten Holzpellets eingeführt und

die Verfahren zur Entgasung der Proben vorgestellt. Die verwendeten mechanischen Tests werden ebenfalls diskutiert. Weiterhin wird die Mikro-Computertomographie detaillierter beschrieben, da die aus dem Verfahren gewonnenen Strukturinformationen essenziell für diese Arbeit sind.

Kap. 3 behandelt die Grundlagen der verwendeten numerischen Methoden: die Diskrete-Elemente-Methode sowie das darauf aufbauende *Bonded-Particle*-Modell. Der Fokus liegt dabei auf dem aktuellen Stand der Methoden. Die Anpassungen und Weiterentwicklungen werden in einem späteren Kapitel diskutiert.

Da bei der Anwendung des *Bonded-Particle*-Modells auf die Entgasung von Holzpellets eine komplexe Kalibrierung von Modellparametern nötig ist, wurden zunächst Methoden zur effizienteren Kalibrierung entwickelt. Diese Methoden werden in Kap. 3.3 vorgestellt und mithilfe von Testfällen aus der Literatur validiert.

Die Ergebnisse der experimentellen Charakterisierung der Holzpellets werden in Kap. 4 vorgestellt. Dies beinhaltet die strukturellen Veränderungen durch die Entgasung sowie das resultierende mechanische Verhalten nach der Entgasung.

Kap. 5 stellt das aus der experimentellen Charakterisierung abgeleitete Modell vor, mit dem das *Bonded-Particle*-Modell erweitert wird. Diese Erweiterungen erlauben es, die thermochemische Umsetzung und die daraus resultierende Strukturänderung zu simulieren.

Die Validierung der entwickelten Methode sowie die Untersuchung der Simulationsergebnisse erfolgen in Kap. 6. Dabei steht die Wirkweise der entwickelten Methode sowie die Analyse des Versagensverhaltens im Fokus.

Abschließend werden in Kap. 7 alle Ergebnisse und die daraus resultierenden Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

2 Experimentelle Methoden

Zur Charakterisierung der Holzpellets im entgasten sowie auch im rohen Zustand wurden verschiedene experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Ziel der Experimente ist es, das Verständnis über die Änderungen der mechanischen und strukturellen Veränderung während der Entgasung zu erhöhen, um darauf aufbauend ein numerisches Modell zu entwickeln und zu validieren. Der Fokus aller Untersuchungen liegt dabei auf dem entgasten Zustand, da der Rohzustand von Holzpellets bereits umfassend untersucht wurde (Bergström et al., 2008; Stelte, Holm et al., 2011; Oveisi et al., 2013; Jägers, Wirtz, Scherer und Behr, 2020; Horabik et al., 2021).

Da Holzpellets ein Naturprodukt aus verschiedensten Holzsorten sind, ist es aufgrund der starken Unterschiede und Schwankungen kaum möglich Holzpellets als Ganzes repräsentativ zu beschreiben. Bereits verschiedene Produktionszeitpunkte können durch die vielen Einflussfaktoren zu unterschiedlichen Eigenschaften führen (siehe Abschn. 1.3). Um die Eigenschaften von Holzpellets präzise zu quantifizieren, sind daher sehr große Stichproben nötig. Für die Ziele der Arbeit ist eine qualitative Beschreibung des Verhaltens jedoch hinreichend. Daher beschränken sich die Untersuchungen auf drei verschiedene Sorten von Holzpellets, wobei alle Experimente mit Pellets aus derselben Lieferung erfolgen. Die verwendeten Sorten werden im ersten Abschnitt (Abschn. 2.1) vorgestellt.

Um den Einfluss der Umgebungsbedingungen bzw. des Wärmeflusses auf die Eigenschaften der Pellets nach der Entgasung qualitativ bewerten zu können, erfolgte die Entgasung unter vier verschiedenen Bedingungen (Abschn. 2.2). Damit soll der Einfluss der Wirbelschichtumwandlung besser sichtbar gemacht werden. Zur anschließenden Untersuchung des mechanischen Verhaltens kamen Kompressionstests und Aufprallversuche zum Einsatz (Abschn. 2.4-2.5). Die Strukturellenänderungen wurden im Detail mittels Mikro-Computertomografie (μ CT oder microCT) analysiert (Abschn. 2.6).

2.1 Untersuchte Holzpellets

Drei Typen von Holzpellets wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht:

Typ A weiße Holzpellets aus Fichte mit einem Zieldurchmesser von 6 mm von der Firma PowerPellets Vertriebs GmbH & Co. KG (Deutschland),

Typ B braune Holzpellets aus Laub und Nadelholz mit einem Zieldurchmesser von 6 mm von der Firma Plospan Bio-Energy B.V. (Niederlande),

Typ C braune Holzpellets aus gemischten Holzsorten mit einem Zieldurchmesser von 9 mm von der Firma Dingliang Co. (China).

Bei allen drei Typen handelt es sich um kommerziell erhältliche Pellets. In Abb. 2.1 sind Fotos der drei Typen dargestellt. Pellets vom Typ A dienen in dieser Arbeit als Basis für alle Untersuchungen. Die Untersuchungen der anderen Typen dient der Überprüfung der Konsistenz vorhandener Trends über verschiedenen Typen hinweg.

Die Typ A und B Pellets wurden im Rahmen dieser Arbeit an der Technischen Universität Hamburg untersucht. Kompressionstests der konditionierten Typ C Pellets erfolgte teilweise durch die Kooperationspartner im zugrundeliegenden Forschungsprojekt an der Nanjing Normal University und an der Southeast University. Die Rohdaten der Tests wurden vom Kooperationspartner zur Verfügung gestellt und die Auswertung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit.

Zur Einordnung der verwendeten Holzpellets wurden Immediat- und Elementaranalysen durchgeführt. Die Immediatanalyse sowie die Bestimmung des Feuchte-, Asche- und Flüchtigensanteils erfolgte auf Basis der DIN 51719; DIN 51718; DIN 51734 und DIN 51720 im Muffelofen. Die Elementaranalyse wurde durch das Zentrallabor der Technischen Universität Hamburg mit einem *vario MACRO cube* der Firma Elementar durchgeführt, der auf Analyse durch Gaschromatografie mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor basiert. Zur Bestimmung der Abmaße wurde die Prüfpresse für die Kompressionstests sowie ein Messschieber verwendet (siehe Abschn. 2.3).

Alle Ergebnisse sind in Tab. 2.1 aufgeführt. Die Analysen zeigen, dass die generelle Zusammensetzung der Pellets sehr ähnlich ist. Einzig der erhöhte Stickstoff- und verringerte Kohlenwasserstoffanteil bzw. der verringerte Flüchtigensanteil bei den Typ C Pellets fällt auf. Signifikante Auswirkungen auf die Struktur nach der Entgasung alleine durch diese geringen Unterschiede in der Zusammensetzung sind nicht zu erwarten.



Abb. 2.1: Fotos von den in dieser Arbeit untersuchten drei Holzpelletstypen im Rohzustand. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

Tab. 2.1: Ergebnisse der Immediatanalyse im Bezugszustand „analysenfeucht“ (an) sowie Ergebnisse der Elementaranalyse auf wasserfreier Basis (wf) für alle drei Arten von Holzpellets. Die Elementaranalyse erfolgte in Einfachbestimmung mit Homogenisierung der Probe und ist daher ohne Standardabweichung angegeben.

	Mittlerer Durchmesser [mm]	Feuchte (an) [Gew.-%]	Asche (an) [Gew.-%]	Flüchtigenanteil (an) [Gew.-%]
Typ A	6,1 ($\pm 0,2$)	7,5 ($\pm 0,8$)	0,2 ($\pm 0,09$)	77 ($\pm 0,3$)
Typ B	6,3 ($\pm 0,5$)	7,2 ($\pm 0,6$)	0,3 ($\pm 0,07$)	75 ($\pm 0,3$)
Typ C	9,2 ($\pm 0,6$)	6,2 ($\pm 1,2$)	1,2 ($\pm 0,1$)	73 ($\pm 0,2$)
(\pm Standardabweichung)				
	N (wf) [g kg ⁻¹]	C (wf) [g kg ⁻¹]	H (wf) [g kg ⁻¹]	S (wf) [g kg ⁻¹]
Typ A	<1,00	471	65,0	<2,00
Typ B	2,15	479	63,4	<2,00
Typ C	6,35	460	60,8	<2,00

2.2 Proben Vorbereitung

Viele der untersuchten Eigenschaften, wie z. B. die mechanische Festigkeit, hängen stark von den Dimensionen des jeweiligen Pellets ab. Daher wird die Länge der Pellets angepasst, indem sie zugeschnitten bzw. geschliffen werden. In fast allen Untersuchungen wurden Pellets mit einer Länge von 10 mm verwendet. Nur für die Aufprallversuche wurden verschieden lange Pellets verwendet, da hier ein hoher Einfluss der Länge erwartet wird. Das Schneiden und Schleifen führt zusätzlich zu einer glatteren, definierten Oberfläche an den Stirnseiten. Dadurch kann der Einfluss von unterschiedlichen Stirnflächen auf die gemessenen Größen stark reduziert werden. Zur Entgasung der Pellets wurden vier verschiedene Methoden angewendet:

Muffelofen: Der Muffelofen (MO) wird als Basismethode verwendet, in der die Pellets mit geringer Aufheizrate und ohne jegliche Umströmung entgasen.

Durchströmter Reaktor: Es wird ein leerer beheizter Wirbelschichtreaktor mit geringer Umströmung sowie mit starker Umströmung der Pellets verwendet. Diese Methode erhöht die Aufheizrate deutlich, verursacht aber keine mechanische Beanspruchung der Pellets. Die beiden unterschiedlichen Szenarien werden im Folgenden als Nieder-Volumenstrom-Reaktor (NVR) bzw. Hoch-Volumenstrom-Reaktor (HVR) bezeichnet.

Wirbelschichtreaktor: Betrieben wird ein Reaktor mit einer blasenbildenden Wirbelschicht und Quarzsand als Bettmaterial. Verglichen mit den anderen Methoden ist

die Aufheizrate in dieser Methode deutlicher erhöht. Gleichzeitig sind die Pellets jedoch deutlich erhöhten mechanischen Lasten ausgesetzt. Dieser Szenario wird mit dem Akronym FBR für die englische Bezeichnung *fluidized bed reactor* abgekürzt.

Bei allen Methoden wurde die Reaktortemperatur bei 900 °C gehalten. Der genaue Prozess für jede Methode wird im Folgenden beschrieben.

2.2.1 Muffelofen (MO)

Die Entgasung in einem geschlossenen Tiegel im Muffelofen dient als Basismethode und Pellets von allen verschiedenen Typen wurden mit dieser Methode konditioniert. Als Muffelofen kam der Ofen Heraeus MR 170 E zum Einsatz. Der Prozess zur Entgasung wurde basierend auf DIN 51720 zur Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen entwickelt.

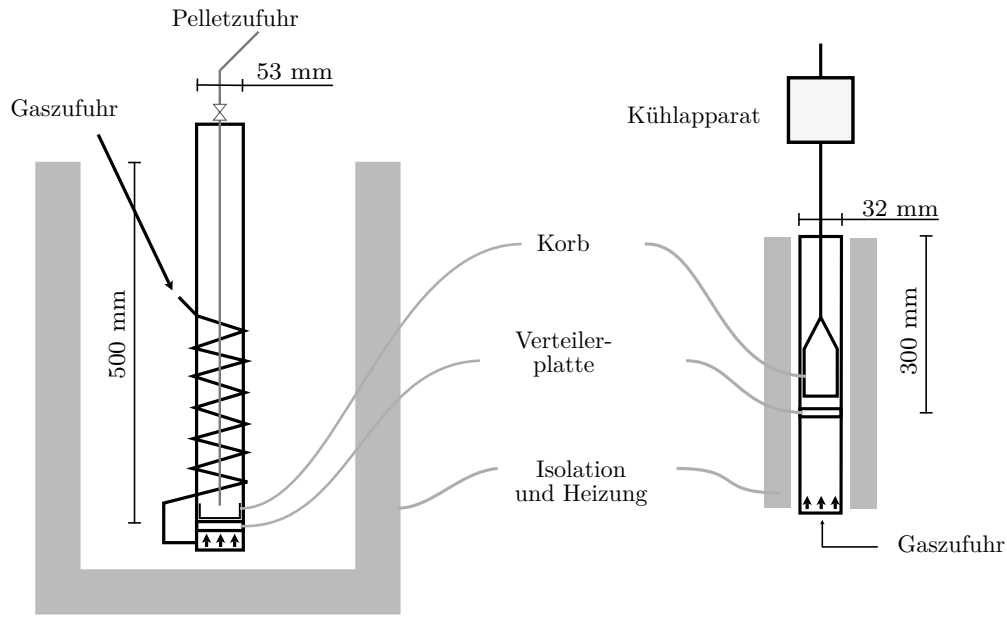
Im ersten Schritt werden die Tiegel bestehend aus Quarzglas leer gebrannt. Nachdem die Tiegel wieder auf Raumtemperatur abgekühlt sind, wird jeder Tiegel mit je einem Pellet befüllt. Der geschlossene Tiegel kommt für 7 Minuten in den 900 °C heißen Muffelofen. Abschließend werden die geschlossenen Tiegel wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

2.2.2 Wirbelschichtreaktor für Typ A und Typ B Pellets (FBR)

Der Wirbelschichtreaktor, der für Typ A und Typ B Pellets verwendet wurde, hat einen Innendurchmesser von 53 mm. Der Reaktor wird durch eine elektrische Heizung, die den Reaktor umhüllt, erhitzt. Das einströmende Gas wird mittels derselben elektrischen Heizung vorgewärmt bevor es in den Reaktor eingeführt wird. Eine schematische Darstellung des Reaktors ist in Abb. 2.2a gezeigt. Weitergehende Details über den Reaktor können gegebenenfalls in Haus, Goltzsche et al. (2019) nachgelesen werden.

Für die Entgasung werden die Holzpellets durch ein schmales Rohr, welches kurz vor der Verteilerplatte endet, in den Reaktor gebracht. Vor der Einfuhr werden sie außerhalb des Reaktors in einem Plastikschauch gehalten, der mit dem Fallrohr verbunden ist. Dieser Aufbau erlaubt das einzelne Zuführen von Pellets mit ungefähr der gleichen Anfangstemperatur. Um die Pellets wieder aus dem Reaktor zu extrahieren, befindet sich ein Korb im Reaktor. Der Durchmesser des Korbs ist nur minimal kleiner als der Innendurchmesser des Reaktors und besteht aus einem Stahlgitter mit einer Gittergröße größer als die maximale Bettmaterialgröße. Dadurch können die entgasten Pellets aus dem Wirbelschichtbett herausgehoben werden.

Für alle Wirbelschichtexperimente mit diesem Reaktor wird 90 g Quarzsand als Bettmaterial verwendet. Das 10., 50. und 90. Perzentil der massebezogenen Partikelgrößenverteilung des Sands betragen jeweils $d_{10} = 0,134$ mm, $d_{50} = 0,196$ mm und $d_{90} = 0,298$ mm und die Feststoffdichte beträgt 2600 kg m^{-3} (Haus, Goltzsche et al., 2019; Wytrwat et al., 2020).



a) Wirbelschichtreaktor (FBR) und Hoch-Volumenstrom-Reaktor (HVR) für Pellets vom Typ A und B

b) Wirbelschichtreaktor (FBR) und Nieder-Volumenstrom-Reaktor (NVR) für Pellets vom Typ C

Abb. 2.2: Schematische Darstellungen der verwendeten Wirbelschichtreaktoren zur Entgasung der Holzpellets (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

Das Bett wird mit reinem Stickstoff fluidisiert bei einem Volumenstrom von $2,5 \text{ L min}^{-1}$. Bevor das erste Pellet eingebracht wird, wird die Betttemperatur auf 900°C eingestellt. Unter der Annahme einer isobaren Expansion eines idealen Gases von 20°C auf 900°C ergibt der Volumenstrom eine Leerrohrgeschwindigkeit von ca. 7 cm s^{-1} . Mithilfe der von Wen und Yu (1966) vorgeschlagenen Korrelation lässt sich die Minimalfluidisationsgeschwindigkeit u_{mf} abschätzen aus der dynamischen Viskosität μ_g und der Dichte ρ_g des Fluidisierungsgases, aus der Archimedes Zahl (Ar), der Erdbeschleunigung g , dem Partikeldurchmesser d_p und der Partikeldichte ρ_s :

$$u_{mf} = \frac{\mu_g}{\rho_g d_p} \left(\sqrt{1135,7 + 0,048 Ar} - 33,7 \right), \quad (2.1)$$

$$Ar = \frac{g d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g)}{\mu^2}. \quad (2.2)$$

Die verwendete Leerrohrgeschwindigkeit entspricht demnach etwa dem 4-5-fachen der nach Gl. (2.1) approximierten minimalen Fluidisierungs geschwindigkeit von $u_{mf} \approx 1,6 \text{ cm s}^{-1}$ bei 900°C Betttemperatur ¹. Mit einer vergleichbaren Fluidisierungsgeschwindigkeit

¹Die für Stickstoff angenommene dynamische Viskosität bei 900°C beträgt $45,6 \mu\text{Pa s}$ (siehe beispielsweise Guevara (1969)) und die Dichte wurde über die ideale Gasgleichung bestimmt.

relativ zu u_{mf} bei Verwendung von ähnlichem Bettmaterial hat Reschmeier (2015) ein Wirbelbett mit näherungsweise isothermem Verhalten zur Umwandlung von Holzpellets erreicht. Daher kann von einem stabilen Wirbelbett mit gleichmäßigen Bedingungen für alle Pellets ausgegangen werden.

Das Einbringen der Pellets erfolgt schrittweise. Vor dem Einbringen eines weiteren Pellets wird sichergestellt, dass kein signifikanter Anteil an Synthesegas mehr messbar ist. Dies soll sicherstellen, dass die Umgebungsbedingungen für alle Pellets ähnlich sind. Die nötige Zeit wurde in Vorversuchen mittels Gasanalyse bestimmt. Aufgrund dieses Vorgehens variiert jedoch die Verweilzeit der Pellets im Reaktor. Unter den gegebenen Umgebungsbedingungen ist nach der Entgasung unabhängig von der Aufenthaltszeit jedoch keine weitere thermochemische Veränderung der Pellets zu erwarten. Daher ist davon auszugehen, dass sich nur die mechanische Belastung auf die Pellets erhöht. Um den Einfluss der unterschiedlichen Verweilzeiten zu minimieren und die Umgebungsbedingungen möglichst ähnlich zu halten, wurden maximal 30 g Biomasse eingebracht, bevor der Reaktor runtergefahren wurde. Daraus ergibt sich eine Betriebszeit von etwa 30 min. Für die ersten zwei Stunden des Abkühlprozesses wird das Bett weiterhin fluidisiert. Dieses Vorgehen wurde gewählt, um die Pellets keiner untypischen mechanischen Belastung in einem Festbett auszusetzen. Es zeigte sich auch, dass ohne Fluidisierung während des Abkühlens mehr Bettmaterial an der Oberfläche der Pellets hängenbleibt, was für veränderte Bedingungen durch das Festbett und den Rückgang der thermalen Expansion spricht. Durch dieses Vorgehen beim Abkühlen wird die unterschiedliche Verweilzeit im Reaktor vernachlässigbar. Nach dem Abschluss des Kühlvorgangs wird der Korb zusammen mit den Pellets aus dem Reaktor geholt.

2.2.3 Rohrreaktor mit starker Umströmung für Typ A und B (HVR)

Als HVR für Typ A und Typ B Pellets wird der Wirbelschichtreaktor des letzten Abschnitts verwendet. Das Ziel dieser Betriebsbedingung ist es, eine schnelle Aufheizung zu erreichen und gleichzeitig eine Vorschädigung der Pellets zu vermeiden. Daher wird der Reaktor ohne Bettmaterial betrieben. Der Stickstoffvolumenstrom wird jedoch konstant gehalten, was ebenfalls zu einer Gasgeschwindigkeit von ca. 8 cm s^{-1} führt. Da das Gas vorgewärmt wird, kann trotzdem ein hoher konvektiver Wärmeübergang realisiert werden.

Die Pellets werden nacheinander zugeführt bis ein Maximum von 30 g Rohmasse erreicht ist und der Reaktor abgekühlt wird. Die Menge der dem Reaktor zugeführten Rohbiomasse wird begrenzt, um die Ähnlichkeit der Bedingungen für alle Pellets zu verbessern.

2.2.4 Wirbelschichtreaktor für Typ C Pellets (FBR)

Die Konditionierung der Typ C Pellets in der Wirbelschicht erfolgte durch den Kooperationspartner des zugrundeliegenden Forschungsprojekts an der Southeast University.

Der verwendete Reaktor hat einen Innendurchmesser von 32 mm. Eine schematische Darstellung des Reaktors ist in Abb. 2.2b gezeigt. Im Gegensatz zum vorher vorgestellten Reaktor konnte die Extraktion der Pellets im laufenden Prozess stattfinden. Dazu existiert ein bewegbarer Korb, ebenfalls bestehend aus einem Gitter mit einer Gittergröße größer als das Bettmaterial. Nach dem Herausheben des Pellets konnte das Pellet zusätzlich aktiv gekühlt werden. In diesem Reaktor wird das Gas zur Fluidisierung erst im Reaktor erhitzt. Daher befindet sich die Verteilerplatte weiter oben im Reaktor (siehe Abb. 2.2b). Als Bettmaterial wurde ebenfalls Quarzsand verwendet mit einem mittleren Durchmesser von 375 μm . Das Bett wird mit Stickstoff mit einem Volumenstrom von $2,0 \text{ L min}^{-1}$ fluidisiert. Basierend auf der Annahme eines idealen Gases kann die Leerohrgasgeschwindigkeit bei der Reaktortemperatur von 900°C auf etwa 17 cm s^{-1} berechnet werden. Daher ist die Gasgeschwindigkeit etwa drei- bis viermal so hoch wie die geschätzte minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit von $u_{mf} \approx 5,2 \text{ cm s}^{-1}$ (basierend auf Gl. (2.1) und den gleichen Annahmen wie in Abschn. 2.2.2). Damit ist die relative Fluidisierungsgeschwindigkeit leicht geringer, jedoch hat Reschmeier (2015) festgestellt, dass der Einfluss auf die Umsetzungsgeschwindigkeit der Pellets in diesem Geschwindigkeitsbereich gering ist. Entsprechend wird erwartet, dass die Umgebungsbedingungen dem des anderen Wirbelschichtreaktors sehr ähnlich sind.

2.2.5 Rohrreaktor mit schwacher Umströmung für Typ C Pellets (NVR)

Der Wirbelschichtreaktor aus dem vorherigen Abschnitt wird ebenfalls ohne Bettmaterial betrieben. Da der Gastrom jedoch nicht stark genug vorgeheizt werden kann wird der Volumenstrom des Stickstoffs auf $0,1 \text{ L min}^{-1}$ begrenzt. Diese Reaktorbedingung wird mit dem Akronym (NVR) bezeichnet. Sie ergibt eine Aufheizrate, die zwischen der des Muffelofens und dem stark umströmenden Reaktor für Typ A und Typ B Pellets liegt.

2.3 Größen zur Beschreibung der Basiseigenschaften

Zur Beschreibung der grundlegenden Veränderungen der Holzpellets während der Entgasung werden zwei einfache und leicht zu messende Messgrößen verwendet: die scheinbare Dichte und die Skalierungsfaktoren des äußeren Volumens. Es handelt sich dabei um scheinbare Größen, weil sie auf dem scheinbaren Volumen basieren. Das scheinbare Volumen (V_{app}) ist das Volumen einer umschließenden, konvexen Fläche, einschließlich aller inneren Poren. Zur Bestimmung der Werte wird näherungsweise angenommen, dass die Pellets vor und nach der Entgasung eine zylindrische Form haben. Der Fehler dieser Schätzung für entgaste Pellets wird in Abschn. 4.1.1 über die Ergebnisse der Mikro-Computertomographie-Bildgebung diskutiert.

Die scheinbare Dichte (ρ_{app}) ist besonders interessant für die Modellierung der Fluidynamik eines Reaktorsystems. Sie wird berechnet durch:

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_{\text{pellet}}}{V_{\text{app}}} = \frac{m_{\text{pellet}}}{\pi L_{\text{pellet}} R_{\text{pellet}}^2}, \quad (2.3)$$

wobei m_{pellet} die gemessene Masse, R_{pellet} und L_{pellet} der Radius bzw. die Länge des Pellets sind. Da die Pellets nach dem Schneiden und Schleifen eine nahezu ebene Stirnseite haben, wird die Länge mit einem Messschieber gemessen. Der Radius des Pellets wird entweder ebenfalls mit einem Messschieber oder mit der für die Kompressionstests verwendeten Prüfpresse TA.XT Texture Analyzer (Stable Micro Systems Ltd., Vereinigtes Königreich) ermittelt. Während der Kompressionstests wird das Pellet mit einem flachen Stempel zusammengedrückt. Neben der Kraft wird dabei auch die Position relativ zur Bodenplatte, auf der das Pellet liegt, gemessen. Basierend auf der Analyse der Kraft-Weg-Kennlinie kann der erste Punkt im Verlauf mit signifikanter Kraft bestimmt werden und zur Bestimmung des Pelletradius verwendet werden. Beide Methoden werden kombiniert, um einen Näherungswert für den durchschnittlichen Radius zu erhalten.

Um die Volumenänderung während der Entgasung zu quantifizieren, werden Volumenskalierungsfaktoren berechnet. Der Faktor ist definiert durch den Quotienten aus dem Volumen nach der Entgasung und dem Volumen des Pellets im Rohzustand. Dabei wird der scheinbare Wert des Volumens für die Berechnung des Faktors verwendet. Um die Anisotropie der Schrumpfung zu analysieren, werden auch die Skalierungsfaktoren in radialer und axialer Richtung berechnet.

2.4 Kompressionstests

Zur Charakterisierung der mechanischen Festigkeit der Pellets werden vornehmlich Druckversuche in radialer Richtung, auch Spaltzugversuche oder Brazilian-Test genannt, durchgeführt. Die Tests werden entweder mit einem TA.XT Texture Analyzer (Stable Micro Systems Ltd., Vereinigtes Königreich) oder mit einer Digital Push-Pull Gauge (HP-500, Handpi Co., China) durch den Kooperationspartner analysiert¹. Bei beiden Geräten werden während der Kompression die Kraft-Weg- bzw. Kraft-Zeit-Verläufe aufgezeichnet. Gemessen werden soll ein quasistatisches Belastungsszenario. Daher wird eine möglichst niedrige Belastungsgeschwindigkeit für den Kompressionsstempel gewählt. Beim TA.XT Texture Analyzer wurde daher eine Geschwindigkeit von $0,1 \text{ mm s}^{-1}$ verwendet und bei der Digital Push-Pull Gauge eine Geschwindigkeit von $0,167 \text{ mm s}^{-1}$.

Um die mechanische Festigkeit zu vergleichen, wird im Folgenden die aufgebrachte mechanische Arbeit bzw. die vorhandene Energie pro Masseneinheit an einem bestimmten Punkt verwendet. Dazu wird der Kraft-Verlauf $F(x)$ über den Weg x integriert und

¹Typ C Pellets, konditioniert im NVR und FBR, wurden vom Kooperationspartner vermessen. Alle anderen Untersuchungen erfolgten im Rahmen dieser Arbeit.

durch die durchschnittliche Masse der Pellets \bar{m}_{pellet} im entgasten Zustand der gegebenen Konfiguration geteilt. Für einen Punkt im Kraft-Weg-Verlauf $F_p = F(x_p)$ ergibt sich also die spezifische Energie e_p aus

$$e_p = \int_0^{x_p} F(x) dx \cdot \bar{m}_{\text{pellet}}^{-1} . \quad (2.4)$$

Bereits im Rohzustand ist die Festigkeit der Pellets sehr unterschiedlich. Dies kann zum Beispiel durch den Vergleich der elastischen Proportionalitätsgrenze für die Pellets im Rohzustand gezeigt werden. Die Proportionalitätsgrenze ist der Punkt, an dem die Kraft-Weg-Kurve abflacht und der Graph nicht mehr linear ist, wie in Abb. 2.3 dargestellt ist. Die Proportionalitätsgrenze entspricht in etwa der Elastizitätsgrenze bzw. der Fließgrenze, die jedoch auch höher liegen kann.

Die Proportionalitätsgrenzen der verwendeten Holzpellets sind in Tab. 2.2 dargestellt. Zum Vergleich wird für die Mittelwerte der Proportionalitätsgrenzen die beschriebene Umrechnung auf die spezifische Energie angewendet und ebenfalls in der Tabelle dargestellt. Die Tabelle soll die große Variation in der Festigkeit der Pellets verdeutlichen. Die bestimmte mittlere Elastizitätsgrenze und die dazugehörige Energie stellen nur Näherungen der wahren mittleren Werte dar. Sie wurden alle mit einer *Series 1600 Universal Testing Machine* (Applied Test Systems, USA) gemessen. Dieses Gerät kann wesentlich höhere Kräfte aufbringen als die zuvor genannten Geräte. Dies ist nötig, da beispielsweise der TA.XT Texture Analyzer maximal eine Kraft von 500 N aufbringen kann und teilweise sowohl die gemessenen Proportionalitätsgrenzen als insbesondere auch die Maximalkräfte über dieser Grenze liegen.

Um die Ähnlichkeit bei radialer und axialer Belastung zu untersuchen, wurden zusätzlich Typ A Pellets nach der Entgasung im FBR mittels einachsiger Druckversuche in axialer Richtung untersucht. Die Parameter der Versuche sind dabei identisch. Trotz

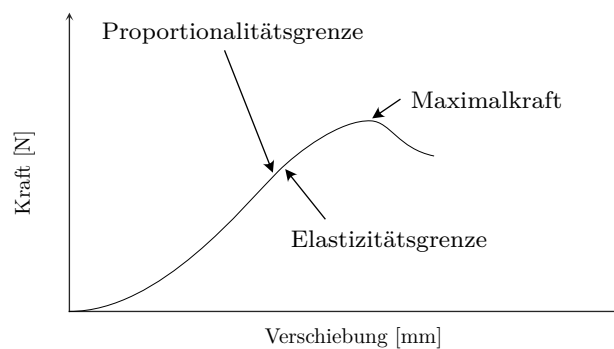


Abb. 2.3: Schematische Darstellung einer typischen Kraft-Weg-Kurve von Holzpellets im Rohzustand bei radialer Belastung. Durch die radiale Belastung ist die Kraft-Weg-Kurve am Anfang der Belastung nicht linear, obwohl das Verhalten elastisch ist.

Tab. 2.2: Gemessene mittlere Proportionalitätsgrenze und entsprechende Energie pro Masseneinheit für alle Typen an Pellets unter Rohbedingungen mit einer ungefähren Länge von 10 mm zur Veranschaulichung der Variation unter Rohbedingungen.

Pellet Typ	Mittlere gemessene Proportionalitätsgrenze [N] (\pm Standardabweichung)	Spezifische Energie bei der Proportionalitätsgrenze [J kg^{-1}]
Typ A	334 (± 81)	≈ 270
Typ B	170 (± 73)	≈ 80
Typ C	335 (± 194)	≈ 125

der geschliffenen Stirnflächen sind die Oberflächen nach der Entgasung jedoch nicht glatt. Daher ergibt sich bei der axialen Belastung eine weitere Schwankung durch die Untersuchungsmethode selbst.

2.5 Dynamische Aufprallversuche

Um die Abnutzung durch Bruch und Abrieb der Pellets aufgrund dynamischer Belastung zu charakterisieren, werden Freifall-Aufprallversuche analysiert. Das Ziel dieser Tests ist es, in einer kontrollierten Umgebung den Aufprall von Pellets mit einer bestimmten Geschwindigkeit zu untersuchen. Damit soll allgemein die Widerstandsfähigkeit der Pellets gegen sekundäre Fragmentierung bewertet werden.

Um den Einfluss durch unterschiedliche Aufprallorientierungen zu reduzieren, werden die Pellets nur in axialer Richtung gestartet. Das Pellet wird durch die Schwerkraft beschleunigt und die Aufprallgeschwindigkeit wird nur über die Fallhöhe kontrolliert.

2.5.1 Vorstudien

Zunächst wurden Vorversuche mit hohen Aufprallgeschwindigkeiten durchgeführt. Das Ziel für den Vorversuch war es, ein geeignetes Studiendesign für die Aufpralle mit niedriger Geschwindigkeit zu entwickeln. Aufpralle mit niedriger Geschwindigkeit treten in einem Reaktor mit höherer Wahrscheinlichkeit auf und liefern daher wichtige Erkenntnisse über die Abnutzung durch sekundäre Fragmentierung. Daher sollten mit dem Vortest die ungefähren Ausmaße des Bruchs und des Abriebs durch die Stöße ermittelt werden. Deshalb wurde eine Fallhöhe von 1,3 m gewählt. Die Geschwindigkeit des Aufpralls wurde über diese Fallhöhe abgeschätzt. Bei der gewählten Höhe hat der Luftwiderstand einen geringen Einfluss und wurde daher vernachlässigt. Die berechnete Aufprallgeschwindigkeit ist dann ca. $4,5 \text{ m s}^{-1}$. Die Vorversuche zeigten, dass entgaste Pellets aufeinanderfolgenden Stößen standhalten können. Zum Beispiel waren zum Brechen von im FBR entgasten Pellets des Typs C zwischen zwei und fünf aufeinanderfolgende Stöße notwendig. Im

Gegensatz dazu konnten einige der im MO entgasten Pellets vom Typ A mehr als 10 Stößen standhalten. Folglich führen aufeinanderfolgende Stöße zu einer konstanten Schädigung. Um Abrieb und Bruch bei niedrigen Aufprallgeschwindigkeiten zu untersuchen, ist daher eine hohe Anzahl von aufeinanderfolgenden Stößen erforderlich und wegen der großen Schwankung eine hohe Anzahl von Proben.

Um abzuschätzen, welche Belastungen die Pellets in einem CLG-Reaktor beim Aufprall erfahren, wurden Simulationsergebnisse im Rahmen der Arbeit von Dymala, Wyrwat et al. (2021) bzw. Dymala, S. Wang et al. (2022) ausgewertet. Simuliert wurde ein Reaktor mit quadratischer Grundfläche von $0,25\text{ m} \times 0,25\text{ m}$ in dem 16 entgaste Biomassepellets mit einer Gasgeschwindigkeit von $1,0\text{ m s}^{-1}$ (bei Raumtemperatur) und Quarzsand für 10 Sekunden fluidisiert werden. Die Simulationen wurden mit der MP-PIC Methode (siehe Abschn. 1.4.1) in BARRACUDA VR[®] 21.0 durchgeführt. Für die Anwendung der MP-PIC Methode werden die Pellets als sphärisch approximiert. Aus den Simulationen wurden die Trajektorien der Pellets, also die zeitlich aufgelösten Positions- $\vec{x}(t)$ und Geschwindigkeitsvektoren $\vec{v}(t)$ der Pellets extrahiert. Die verwendete zeitliche Auflösung für die Bestimmung der Trajektorien beträgt 10 ms. Ein Beispiel für eine Trajektorie eines Pellets ist in Abb. 2.4 dargestellt. Man sieht deutlich mehrere abrupte Richtungsänderungen. Diese entstehen durch Kollisionen mit anderen Pellets sowie dem Bettmaterial oder der Wand.

Zur Identifikation der relevanten Kollisionen wird die Änderung des Impulses betrachtet. Der Impuls eines einzelnen Pellets ändert sich in der Wirbelschicht durch externe Krafteinflüsse wie Kollisionen, den Strömungswiderstand oder die Schwerkraft. Folglich sind abrupte Änderungen des Impulses mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Kollisionen zurückzuführen. Da die Masse der Pellets in der Simulation konstant ist, reicht die Betrachtung der Geschwindigkeitsänderungen. Anhand des Betrags des diskreten Geschwindigkeitsgradienten lassen sich folglich Kollisionen durch Identifikation signifikanter lokaler Maxima bestimmen. Als signifikant wird ein lokales Maximum angenommen mit einem Gradienten mindestens größer als das 95. Perzentil aller auftretenden Gradienten. Die Simulationen zeigen, dass ein Pellet etwa 4 solcher signifikanter Kollisionen pro Sekunde hat.

Um die Belastung der Kollisionen mit den Belastungen bei den Freifall-Aufprallversuchen zu vergleichen wird die kinetische Energie ΔE_{kin} , die während des Aufpralls umgewandelt wird, betrachtet. Bei der umgewandelten kinetischen Energie ΔE_{kin} handelt es sich um die maximale Änderung der kinetischen Energie, also der Differenz zwischen Maximum und Minimum während der Kollision. Bei den Freifall-Aufprallversuchen entspricht die umgewandelte kinetische Energie näherungsweise der gesamten kinetischen Energie des Pellets vor dem Aufprall. Für die Kollisionen mit verschiedenen Orientierungen im Reaktor wird jedoch nur ein Teil der gesamten kinetischen Energie umgewandelt. Da in den Trajektorien die Kollisionen nicht hinreichend zeitlich aufgelöst sind, um das Minimum der kinetischen Energie direkt zu bestimmen, wird die kinetische Energie ΔE_{kin} anhand der Geschwindigkeitskomponente des Pellets vor der Kollision in Richtung der Impulsänderung berechnet. Die Richtung der Impulsänderung ergibt sich aus der normierten vektoriellen

Geschwindigkeitsdifferenz vor und nach der Kollision. Demnach wird die umgewandelte kinetischen Energie bei einer Kollision zwischen den zwei Zeitpunkten t_1 und t_2 berechnet mit

$$\Delta E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \left(\vec{v}(t_1) \cdot \frac{\vec{v}(t_2) - \vec{v}(t_1)}{\|\vec{v}(t_2) - \vec{v}(t_1)\|} \right)^2 m_{\text{pellet}}. \quad (2.5)$$

Das Histogramm in Abb. 2.5 zeigt die Verteilung der während der Kollision umgewandelten kinetischen Energie für die als signifikant klassifizierten Kollisionen. Die umgewandelte kinetische Energie ist vornehmlich im Bereich weniger μJ bis zu etwa $100 - 200 \mu\text{J}$. Kollisionen mit höheren Energien existieren nur noch vereinzelt.

2.5.2 Versuchsplan

Aufgrund der Ergebnisse der Voruntersuchungen wurde eine dynamische Aufprallstudie geplant, bei der jedes Pellet 100 aufeinanderfolgenden Stößen ausgesetzt wurde. Nach jeweils zehn Stößen wird der Massenverlust mit einer hochpräzisen Waage gemessen. Auf diese Weise soll der kontinuierliche Verschleiß des Pellets in einem Reaktor abgeschätzt werden. Außerdem kann die kontinuierliche Beschädigung schlussendlich zum Bruch des Pellets führen. Der Bruch ist gekennzeichnet durch eine Fragmentierung und die

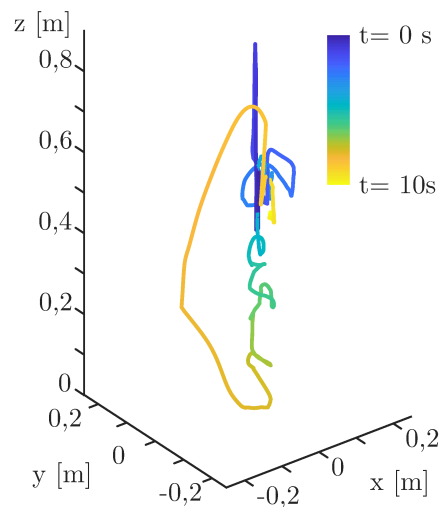


Abb. 2.4: Trajektorie eines einzelnen Pellets in einem Reaktor mit quadratischer Grundfläche simuliert mit der MP-PIC Methode in BARRACUDA VR[®] 21.0. Die Farbe der Linie zeigt den Zeitpunkt, bei dem das Pellet die entsprechenden Koordinaten gehabt hat.

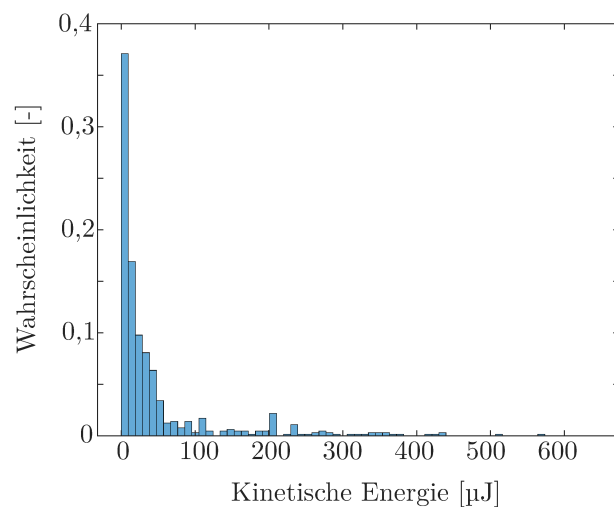


Abb. 2.5: Histogramm der umgewandelten kinetischen Energie während signifikanter Kollisionen aller 16 simulierten Pellets. Signifikante Kollisionen wurden bestimmt anhand von abrupten Änderungen der Geschwindigkeitsvektoren beziehungsweise hohen Geschwindigkeitsgradienten der Pellets.

Bildung von Feianteilen. Typischerweise liegen genau zwei Fragmente vor. Die Fragmente bestehen noch aus mehreren zusammenhängenden Kokspartikeln, und die zylindrische Form ist typischerweise noch sichtbar. Um eine strikte Trennung zwischen Bruch und Abrieb zu gewährleisten, wird das Pellet als gebrochen betrachtet, wenn es zwei Segmente mit einer Schattenfläche in der Größe der Stirnfläche des ursprünglichen Zylinders gibt. Diese Definition stellt sicher, dass die Fragmente einen signifikanten Strömungswiderstand haben. Wenn das Pellet als gebrochen betrachtet wird, wird der Test gestoppt.

Aufgrund der hohen Streuung wurden hauptsächlich Typ-A-Pellets getestet. Für Pellets vom Typ A wurden drei verschiedene Fallhöhen (2,5 cm, 5,5 cm und 11,5 cm) und drei verschiedene Pelletlängen (1 cm, 1,5 cm und 2,5 cm) untersucht. Insgesamt wurden 75 verschiedene Proben vorbereitet und in einem randomisierten Versuchsplan getestet. Die Geschwindigkeit des Aufpralls wird über die Fallhöhe y_0 berechnet. Für die verwendeten kleinen Höhen kann der Luftwiderstand vernachlässigt werden (vgl. Oveisi et al. (2013)), und die Geschwindigkeit des Pellets beim Aufprall v wird mithilfe der Fallbeschleunigung g abgeschätzt:

$$v = \sqrt{\frac{2y_0}{g}}. \quad (2.6)$$

Somit liegen die untersuchten Aufprallgeschwindigkeiten bei etwa $0,7 \text{ m s}^{-1}$, 1 m s^{-1} und $1,5 \text{ m s}^{-1}$. Die kinetische Energie des Pellets beim Aufprall wird berechnet durch

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_{\text{pellet}} v^2. \quad (2.7)$$

Abhängig von der Masse der Pellets ergeben sich kinetische Energien im Bereich von $10 \mu\text{J}$ bis $130 \mu\text{J}$. Dies entspricht dem Bereich, in dem bei den Reaktorsimulationen die meisten Kollisionen stattfinden (vgl. Abb. 2.5). Die kinetische Energie wird auch in der Auswertung der Versuche als Bezugsgröße verwendet, um einen einzelnen Parameter zu erhalten, der die beiden Einflussgrößen Masse und Geschwindigkeit zusammenfasst.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Größen ausgewertet: die Bruchwahrscheinlichkeit und der Massenverlust pro Aufprall. Die Bruchwahrscheinlichkeit berechnet sich aus der Anzahl der gebrochenen Pellets geteilt durch die Gesamtmenge der Pellets. Der Massenverlust pro Aufprall wird berechnet, indem der Massenverlust für jedes Pellet (ohne Bruch) durch die Anzahl der Aufpralle dividiert wird. Der Wert wird auf die Ausgangsmasse vor dem Aufprallversuch normiert.

Um zu prüfen, wie sich das Verhalten für verschiedene Pellet-Typen ändert, wurden auch 15 Pellets vom Typ B mit einer Länge von 10 mm und einer Fallhöhe von 5,5 cm getestet.

2.6 Mikro-Computertomographie

Um die Veränderung der inneren Struktur der Pellets zu analysieren, wurden Röntgen-Mikro-Computertomographie (microCT)-Bilder erstellt. Die Veränderung wird anhand der Pellets von Typ A untersucht. MO und FBR Entgasung wurden angewendet, um einen großen Unterschied im Zustand abzudecken. Für die Analyse wurde jeweils dasselbe Pellet vor und nach der Entgasung abgebildet. Um sicherzustellen, dass die Orientierung des Pellets zwischen den Bildern identifiziert werden kann, wurde eines der Enden des Pellets in einem Winkel abgeschliffen. Um die Reproduzierbarkeit der Daten zu überprüfen, wurde jedes Mal ein zusätzliches Pellet aufgenommen und qualitativ mit dem Hauptbild verglichen. Außerdem wurde zu Vergleichszwecken ein im HVR entgastes Pellet abgebildet.

2.6.1 Grundlagen der Computertomographie

Aufgrund der großen Bedeutung der Computertomographie (CT) für die Modellgenerierung in dieser Arbeit soll im Folgenden diese Technik kurz genauer vorgestellt werden. Auf diese Weise sollen die Möglichkeiten und Grenzen der resultierenden Bilder verdeutlicht werden.

Bei der Computertomographie wird das abzubildende Objekt von Röntgenstrahlen durchleuchtet und die durch das Objekt abgeschwächten Strahlen werden detektiert. Durch Kombination der gemessenen Absorptionsprofile aus verschiedenen Richtungen lässt sich der Absorptionsgrad in jedem Volumenelement, genannt *Voxel*, mittels Rekonstruktionsalgorithmen berechnen. Für ingenieurtechnische und materialwissenschaftliche Bereich ergibt sich dadurch ein weites Anwendungsgebiet, da CT die Möglichkeit bietet zerstörungsfrei die innere Struktur von Objekten abzubilden. CT-Systeme werden meist nach der Größe der Voxels bzw. nach der Größe des Fokuspunktes der Röntgenstrahlung klassifiziert. Das in dieser Arbeit verwendete microCT arbeitet entsprechend im Bereich einiger Mikrometer. Daher ist die Bezeichnung Mikro-Computertomographie (microCT) üblich. (Carmignato et al., 2018)

Die Abschwächung der Röntgenstrahlung für ingenieurtechnische Anwendungen basiert hauptsächlich auf 3 Effekten:

Photoelektrischer Effekt: Wenn die Energie des eintreffenden Photons der Röntgenstrahlung größer als die Bindeenergie der atomaren Elektronen ist, kann ein Elektron gelöst werden und ein Photoelektron wird emittiert.

Compton-Streuung: Wenn die Energie des eintreffenden Photons der Röntgenstrahlung deutlich größer als die Bindeenergie der atomaren Elektronen ist, wird das Photon beim Herauslösen des Elektrons nicht absorbiert, sondern bewegt sich nach dem Aufprall mit geänderter Wellenlänge und Richtung weiter.

Rayleigh-Streuung: Photonen mit niedriger Energie interagieren mit dem oszillierenden elektrischen Feld der Elektronen. Dabei können die Photonen abgelenkt werden, ohne dass sich die Energie der Photonen ändert.

Die Gesamtabsorption hängt dabei stark von der Energie der Röntgenstrahlung und dem bestrahlten Material ab. Wenn Röntgenstrahlung sich durch ein Objekt bewegt, verringert sich die Intensität I_1 exponentiell bezogen auf die Initial-Intensität I_0 :

$$I_1(x) = I_0 * \exp(-\mu_{ab}x) \quad (2.8)$$

Der Exponent hängt dabei von dem Gesamt-Absorptionskoeffizient μ_{ab} ab. Dieser Zusammenhang wird BEER-LAMBERT-Gesetz genannt. Die Gesamtabnahme der Intensität ergibt sich durch das Integral der Gleichung über den gesamten Weg. Wenn die Röntgenstrahlung polychromatisch ist, muss über das Energiespektrum der Röntgenstrahlung integriert werden. Um nun den Absorptionskoeffizient in jedem Voxel zu bestimmen, muss die Inverse der Integralgleichung bestimmt werden, wofür demnach Projektionen aus verschiedenen Richtungen benötigt werden. Dazu wird meist monochromatische Röntgenstrahlung angenommen (Carmignato et al., 2018).

Die Bilderzeugung mittels CT resultiert zwangsläufig in systematischen Fehlern im rekonstruierten Volumen. Diese Abweichungen vom Originalobjekt werden auch Artefakte genannt. Typischerweise entscheidende Ursachen für Artefakte sind die sogenannte Strahlaufhärtung (engl. *beam hardening*), die Streuung sowie das Rauschen.

Die Strahlaufhärtung resultiert daraus, dass die Photonen entgegen der Annahme unterschiedliche Energien haben. Da Strahlen mit niedriger Energie schneller gedämpft werden, erhöht sich mit der Länge des zurückgelegten Wegs der Anteil der hochenergetischen Photonen, die härter zu dämpfen sind. Dadurch wird die Dämpfung unterschätzt und die Werte verringern sich entlang der Strahllänge. Entsprechend ergeben sich nichtlineare Fehler in der gemessenen Dämpfung. Die Stärke des Fehlers hängt von der Absorption und der Dicke des Materials ab.

Streuung der Röntgenstrahlung ergibt sich durch die Interaktion der Strahlung mit den Atomen. Jede Komponente, die sich im CT Gerät befindet, trägt zu dieser Streuung bei. Allgemein hat die Streuung der Röntgenstrahlung ein Hintergrundrauschen und einem Verlust von Kontrast im Bild zur Folge. Wenn es starke Unterschiede der Dämpfung der Objekte gibt, können auch Schlieren im Bild entstehen.

Neben dem Rauschen durch Streuung gibt es Abweichungen durch Rauschen der Elektronik, Rundungsfehler, den Rekonstruktionsalgorithmus und weiterem.

2.6.2 Auswahl der Parameter

Alle Bilder werden mit dem μ CT 35 von der Firma Scanco Medical, einem Kegelstrahl Röntgen-Computertomograph, erzeugt. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den

Bildern vor und nach der Entgasung zu erreichen, werden Einstellungen gewählt, die für beide Zustände hinreichend gute Daten liefern.

Aufgrund der geringen Dichte der Pellets nach der Entgasung wird eine vergleichsweise hohe Stromstärke von $177 \mu\text{A}$ bei einer geringen Spitzenspannung von $45\,000 \text{ V}$ gewählt. Dies ist nötig, damit der Kontrast im Bild stark genug ist. Jedoch erhöht sich dadurch das Rauschen deutlich. Daher werden die Werte über einen längeren Zeitraum integriert, was zu einem besseren Verhältnis zwischen Signal und Rauschen führt und bei einem stationären, gut befestigten Objekt die Unschärfe nur geringfügig erhöht. Die gewählte Integrationszeit beträgt $2,4 \text{ s}$. Die Voxelgröße wird auf $12 \mu\text{m}$ eingestellt, was eine zeit-effiziente Abbildung des gesamten Pellets ermöglichte.

Alle Methoden und Konzepte, die zur Analyse der resultierenden Bilder verwendet werden, werden im Folgenden erläutert.

2.6.3 Auswerteverfahren

Bildererkennung

Für den Eins-zu-eins-Vergleich der microCT-Aufnahmen muss die Orientierung der Pellets fixiert sein. Zunächst wurde das Bild des Pellets so transformiert, dass die Achsrichtung des Pellets der z-Achse entspricht und die Flächennormale der gewinkelten Oberfläche zur y-Achse zeigt. Das Drehen in diese spezifische Orientierung ist nicht notwendig, vereinfacht aber die Analyse. Die Transformation und Merkmalerkennung wurde in MATLAB R2019b durchgeführt. Zunächst wurde das Bild in ein Binärbild umgewandelt und die Außenfläche in eine Punktwolke extrahiert. Mithilfe von MATLAB's *pcfitcylinder* und *pcfitplane* wurde die notwendige Transformation berechnet und auf das Ausgangsbild angewendet. Diese Schritte sind zur Veranschaulichung in Abb. 2.6 dargestellt.

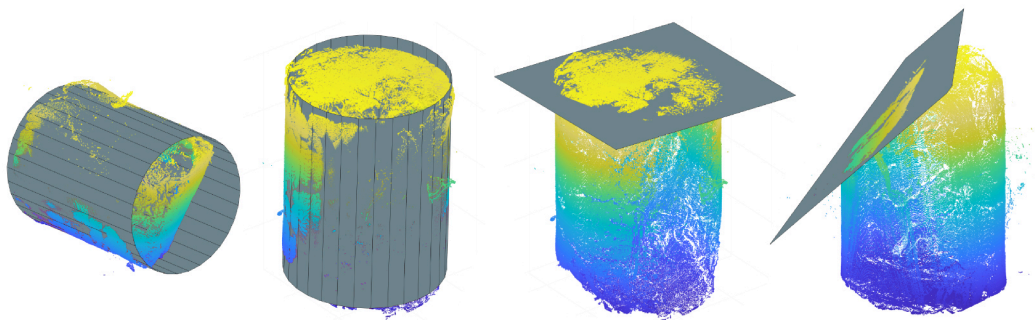


Abb. 2.6: Visualisierung des Vorgehens zur Identifikation der Orientierung der Pellets vor und nach der Entgasung. Die Punkte stellen Voxel dar, die Teil des Pellets sind. Deren Farbe dient zur Veranschaulichung der Dimensionalität. In Grau sind die Zylinder und Ebenen zusehen, die zur Berechnung der Orientierung genutzt wurden.

Die gleichen Schritte wurden auch auf die Bilder der entgasten Pellets angewendet, um eine erste ungefähre Übereinstimmung der Orientierung zu erhalten. Danach wurde das Bilderkennungstool (engl. *image recognition tool*) aus dem Paket AVIZO 2019.03 verwendet, um die Transformation des Bildes des entgasten Pellets zu optimieren. Das Bilderkennungstool wurde später auch verwendet, um den Größenunterschied aufgrund der Entgasung zu berechnen. Als letzter Schritt wurde der anisotrope Diffusionsfilter von AVIZO mit einer geringen Diffusion-Stoppschwelle angewendet, um das Rauschen im Bild etwas zu reduzieren.

Binarisierung

Um das Poren- und Pelletvolumen zu quantifizieren, müssen die 3D-Daten binarisiert werden. Dazu wurde zunächst die konvexe Außenfläche des Pellets identifiziert. Das Hauptmittel zur Binarisierung ist die Verwendung eines Schwellenwerts für die gemessenen Absorptionskoeffizienten in jedem Voxel. Aufgrund der geringen Dichte und der hohen Porosität der Pellets nach der Entgasung, konnte kein eindeutiger Schwellenwert definiert werden. Insbesondere die Ähnlichkeit der Werte des Kunststoffes, der zur Fixierung des Pellets verwendet wurde, erforderte eine manuelle Anpassung der Segmentierung. Der genaue Ablauf in AVIZO 2019.03 ist:

1. Anisotrope Diffusion mit hoher Diffusionsschwelle und anschließender Schwellenwertsegmentierung, um eine erste Maske zu definieren,
2. Schwellenwertsegmentierung der Ursprungsdaten innerhalb der definierten Maske,
3. Manuelle Modifikation im Segmentierungseditor.

Um den Aufwand zu reduzieren, wurde, nach erfolgreicher Segmentierung eines der entgasten Pellets, für alle weiteren entgasten Pellets eine Vorsegmentierung mittels *Deep Learning* angewandt. Dazu wurde die *U-Net Binary Segmentation* Architektur von AVIZO 2019.03 anhand des ersten manuell segmentierten Pellets trainiert (Ronneberger et al., 2015). Anschließend wurde die entstehende Binärmaske mit der Schwellenwertsegmentierung überlagert bevor die abschließende manuelle Anpassung erfolgte. Die Qualität der Vorhersage des trainierten U-Netzes reichte nicht aus, dass das Netz alleine für die Binarisierung verwendet werden konnte. Da nur eine begrenzte Anzahl an 3D-Bildern im Rahmen dieser Arbeit verarbeitet wurden, erschien eine weitere Verbesserung des Ansatzes als ineffizient.

Die resultierende Segmentierung stellt eine Approximation des Feststoffvolumens des Pellets dar. Anhand dieser wurde nun die konvexe Außenfläche des Pellets nach der Entgasung bestimmt. Hierfür wurde ein sphärischer Schließ-Algorithmus (engl. *Closing*) angewandt, da das Porennetzwerk offen ist. Besonders bei den entgasten Pellets ist nicht klar definiert, wo sich die Außenfläche des Pellets befindet. Daher wurde der kleinste mögliche Kugeldurchmesser für den Schließ-Algorithmus gewählt, der es erlaubt, dass

keine inneren abgeschlossenen Poren zurückbleiben. Die sich daraus ergebende äußere Oberfläche wird als „körpernahe“ Oberfläche bezeichnet.

Um die Poren im Inneren des Pellets zu identifizieren, wurde der AVIZO 2019.03-Assistent zur Porositätsanalyse verwendet. Dazu wurden die Ursprungswerte der Voxels innerhalb der definierten körpernahen Oberfläche verwendet. Die Binarisierung kann nur eine Approximation des wahren Pelletvolumens sein. Je nach Auflösung und Signal-Rausch-Verhältnis besteht eine Unsicherheit, ob ein gegebener Voxel als Feststoff oder Pore klassifiziert werden kann. Um diese Unsicherheit besser sichtbar zu machen, wurden jeweils drei verschiedene Binarisierungen erstellt, die ein Spektrum visuell akzeptabler Binarisierungen darstellen. Die vorherige Maskierung des Pellets erlaubt dabei flexibel verschiedene Schwellenwerte und adaptive Schwellenwerte in AVIZO 2019.03s Porositätsanalyse-Tool zu verwenden. Als Referenzwert zur Reproduktion sei hier das 75 %-Quantil der Absorptionskoeffizienten, die Poren im Bild darstellen, gegeben. Dieser Wert betrug etwa 0,08 für die verwendeten entgasten Pellets und CT-Einstellungen.

Charakterisierung des Porenvolumens

Der letzte Schritt zur Analyse des Porennetzwerks besteht darin, einen Parameter zu berechnen, der die Porengröße beschreibt. Typischerweise wird eine Verteilung der äquivalenten Porendurchmesser bzw. -radien verwendet (siehe z. B. (L. Zhang et al., 2020)). Um einen Porendurchmesser zu berechnen, ist eine Segmentierung des Porennetzwerks in einzelne Poren und Kanäle notwendig. Bei den Pellets, insbesondere im entgasten Zustand, existieren jedoch keine eindeutigen, einzelnen Poren. Stattdessen sind die Poren ein komplexes dreidimensionales, miteinander verbundenes Netzwerk von Hohlräumen. Daher wird ein anderer Parameter verwendet, um die Porengrößen zwischen verschiedenen Bildern zu vergleichen: die Sehnenlängenverteilung.

Die Sehne ist eine gerade Linie, deren Endpunkte beide auf dem Rand der Pore liegen. Sie ist also abhängig von der gewählten Schnittebene. Um eine darstellbare Größe für die Porengröße zu erhalten, werden die Sehnenlängen für jede Zeile oder Spalte von Voxeln berechnet. Die Summe aller Sehnenlängen ergibt somit das gesamte Porenvolumen als Anzahl von Voxeln. Weiterhin werden die drei orthogonalen Ebenen, die durch die Normalen des Koordinatenraums definiert sind, als Schnittebene verwendet. Aufgrund der Transformation des Pellets stellen sie die Sehnenlängen in axialer Richtung des Pellets sowie zwei Stichproben der Sehnenlängen in radialer Richtung dar.

Um die Verteilung zu erhalten, werden die Sehnenlängenwerte für jede Ebene entsprechend ihrer Voxellänge in Klassen partitioniert. Im nächsten Schritt werden die Klassen so gewichtet, dass ihre Werte den Volumenanteil repräsentieren. Dazu wird die Anzahl der Sehnen mit der Sehnenlänge multipliziert und durch das Gesamtvolumen der Pellets geteilt, wie es durch die oben beschriebene körpernahe Oberfläche definiert ist:

$$F_i = n_i \cdot \frac{l_{\text{Sehne}}}{V_{\text{körperangepasst}}} . \quad (2.9)$$

Dabei ist F_i der Wert der Klasse, n_i die Anzahl der Sehnen mit der gegebenen Länge l_{Sehne} und $V_{\text{körperangepasst}}$ das gesamte Pelletvolumen. Somit stellt F_i das Volumen dar, das von allen Sehnen mit der Länge l_{Sehne} eingenommen wird. Die Summe über alle Klassen ist gleich der Porosität des Pellets.

Anschließend werden die Klassen für die drei verschiedenen Schnittebenen gemittelt. Ziel ist es, Einzelwerte zu erhalten, die unempfindlich gegenüber der Sehnenorientierung sind und gleichzeitig noch das gesamte Porenvolumen ergeben. Für die Darstellung der Verteilung werden die Sehnenlängen mit der Voxelgröße multipliziert, um sie in physikalische Dimensionen zu transformieren.

3 Numerische Methoden

Grundlage der Modellierung der entgasten Holzpellets bildet die Diskrete-Elemente-Methode bzw. das *Bonded-Particle*-Modell. In diesem Kapitel werden die Grundlagen dieser Methoden erläutert. Für diese Arbeit wurde zur Anwendung dieser Methoden das quelloffene Softwarepaket MUSEN v1.17.2 (Dosta und Skorych, 2020) verwendet. Die folgende Zusammenfassung basiert auf der Veröffentlichung zu diesem Paket (Dosta und Skorych, 2020) sowie den Büchern von Pöschel und Schwager (2005), Matuttis und J. Chen (2014) und Wriggers und Avci (2020). Dieses Kapitel befasst sich nur mit den Grundlagen. Wie die Methoden erweitert wurden, um entgaste Holzpellets zu simulieren, wird später in Kap. 6 beschrieben.

3.1 Die Diskrete-Elemente-Methode

Die Diskrete-Elemente-Methode (DEM), in ihrer am häufigsten verwendeten Form, geht zurück auf Cundall und Strack (1979) und wurde zur Simulation von Problemen der Felsmechanik entwickelt. Die DEM ist heute die Standardmethode zur Modellierung des mikroskaligen Verhaltens granularer Materialien und wird in den verschiedensten Anwendungen verwendet (Zhu et al., 2008; Kozhar et al., 2015; Nitka und Tejchman, 2015). Sie ist eng verbunden mit der Molekulardynamik, fokussiert sich jedoch auf Partikel größer als Moleküle. Grundsätzlich dient die DEM der Berechnung der Bewegung großer Mengen an Partikeln, meist als Sphären dargestellt. Dazu werden die Newtonschen Gesetze der Bewegung bzw. die Newton-Euler Gleichungen integriert. Kontakte von Partikeln werden mithilfe von Modellen der Kontaktmechanik berücksichtigt. Im Modell von Cundall und Strack (1979) kommt dazu das sogenannte weiche Partikelmodell zum Einsatz, bei dem die Partikel als quasi starre Körper betrachtet werden, die eine geringe Verformung bei Kollision erfahren. Da diese Verformung bzw. Überlappung zeitlich aufgelöst werden muss, sind relativ kleine Zeitschritte bei der Zeitintegration nötig. Im Allgemeinen ist der Ansatz der DEM daher relativ einfach und sehr flexibel, aber gleichzeitig rechenintensiv. Die drei wesentlichen Schritte sind die Kollisionserkennung, die Berechnung der Kontaktkräfte und die Integration der Bewegungsgleichung.

Für jeden der Schritte existieren verschiedene Methoden bzw. Modelle. Für die Kollisionserkennung kommen meist Methoden, die für die Molekulardynamik entwickelt wurden zum Einsatz. Im verwendeten Programmpaket MUSEN v1.17.2 (Dosta und Skorych, 2020) kommt eine zellverknüpfte Verletliste zum Einsatz. Die Verletliste ist in erster Linie eine Datenstruktur, die es erlaubt effizient eine Liste aller Partikel innerhalb eines

gewissen Radius zu führen. Die zellverknüpfte Verletliste ist eine Erweiterung, bei der das Rechengebiet zusätzlich in Zellen unterteilt wird. Die Partikel werden in diese Zellen einsortiert, und die Kollisionserkennung findet nur zwischen Partikeln in denselben oder benachbarten Zellen statt.

Zur Integration der Bewegungsgleichungen kommt das Leapfrog-Verfahren zum Einsatz. Für ein einzelnes quasi starres Partikel sind die zu integrierenden Newton-Euler Gleichungen:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} \quad (3.1)$$

$$\Theta \frac{d\vec{\omega}}{dt} + \vec{\omega} \times (\Theta \vec{\omega}) = \vec{T} \quad (3.2)$$

Dabei sind m und Θ die Masse und das Massenträgheitsmoment des Partikels. \vec{v} und $\vec{\omega}$ sind die Geschwindigkeit und die Rotationsgeschwindigkeit. \vec{F} ist die wirkende Gesamtkraft durch Kollisionen und Kraftfelder. \vec{T} ist das Gesamtdrehmoment. Das Leapfrog-Verfahren berechnet nun ausgehend vom letzten Zeitpunkt n die Position \vec{x} eines einzelnen Partikels zum neuen Zeitpunkt $n + 1$ mit dem Zeitschritt Δt aus

$$\vec{x}_{n+1} = \vec{x}_n + \vec{v}_{n+\frac{1}{2}} \Delta t. \quad (3.3)$$

Die Geschwindigkeiten ergeben sich aus der Beschleunigung a aus den Newton-Euler Gleichungen:

$$\vec{v}_{n+\frac{3}{2}} = \vec{v}_{n+\frac{1}{2}} + \vec{a}(\vec{x}_{n+1}) \Delta t. \quad (3.4)$$

Die Rotationsgeschwindigkeit wird analog bestimmt. Diese Gleichungen werden für jedes Partikel ausgewertet. Die Berechnung der Geschwindigkeiten und Positionen erfolgt dabei im gezeigten klassischen Verfahren um einen halben Zeitschritt versetzt.

Für die Berechnung der Kontaktkräfte existieren verschiedenste Modelle, die abhängig von Anwendungsgebiet sind. In dieser Arbeit wird sowohl für Partikel-Partikel- als auch Partikel-Wand-Kontakte ausschließlich das weitverbreitete Hertz-Mindlin-Kontaktmodell basierend auf Mindlin und Deresiewicz (1953) und Tsuji et al. (1992) verwendet. Das rheologische Modell ist in Abb. 3.1 visualisiert. Die Gleichungen des Modells sind im Appendix A gezeigt.

3.2 Das *Bonded-Particle-Modell*

Während es in der klassischen DEM nur Kontaktkräfte gibt, erweitert das sogenannte *Bonded-Particle-Modell* die DEM um Bindungskräfte. Mithilfe der Bindungen (engl. *bonds*) können größere nicht sphärische Körper durch eine Gruppe gebundener Partikel modelliert werden.

Das *Bonded-Particle-Modell* (BPM) kann allgemein in drei Hauptteile unterteilt werden:

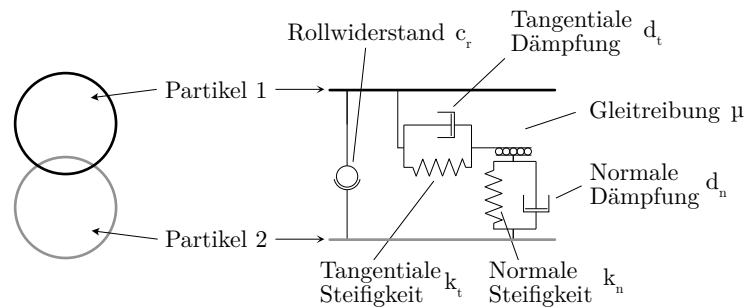


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des rheologischen Verhaltens des verwendeten Hertz-Mindlin-Kontaktmodells

Strukturelles Modell: Beschreibt die innere Struktur des modellierten Materials. Es beinhaltet Informationen über die räumliche Materialverteilung, Positionen und Radien von Partikeln, Verbindungen zwischen Partikeln, Bindungsradien, etc.

Funktionelle Modelle: Beschreiben die Reaktion des Materials auf Verformungen, die durch äußere Ereignisse verursacht werden. Insbesondere sind dies Kräfte und Momente, die in den Bindungen zwischen Partikeln sowie zwischen Partikeln und Wänden wirken. Darüber hinaus enthalten funktionelle Modelle spezifische Kriterien zur Beschreibung des Bruchs der Bindungen;

Parameter der funktionellen Modelle: Materialabhängige Parameter zur Beschreibung der Steifigkeit, Festigkeit, Plastizität, Erweichung, etc.

Je nach Art des modellierten Materials kann das Strukturmodell die reale physikalische Mikrostruktur, bestehend aus kugelförmigen Partikeln und zylindrischen Bindungen, exakt beschreiben (Dosta, Dale et al., 2016; Spetl et al., 2016) oder es kann nur als Näherungsdarstellung verwendet werden (Kozhar et al., 2015; Dosta, Jarolin et al., 2019). Um optimale Strukturmodelle zu generieren, haben Spetl et al. (2016) zum Beispiel einen Ansatz zur Extraktion der gebundenen Partikelstruktur vorgeschlagen. Wenn jedoch die reale Struktur nicht direkt reproduziert werden kann, muss eine Art der Homogenisierung angewandt werden. In diesem Fall werden die Partikel meist zufällig im 3D-Raum platziert. Anschließend werden die Partikel mithilfe eines kraft-basierten Algorithmus iterativ verschoben, um Überlappungen zwischen den Partikeln zu minimieren.

Für das funktionelle Modell müssen hauptsächlich drei verschiedene Interaktionen abgebildet werden: Partikel-Wand-Interaktionen, Partikel-Partikel-Interaktionen und Interaktionen über Bindungen. Je nach gewünschtem Verhalten können Bindungen die Partikel-Partikel-Interaktionen überlagern oder diese ersetzen (siehe Abb. 3.2).

Partikel-Partikel- und Partikel-Wand-Interaktionen existieren auch in der klassischen Diskrete-Elemente-Methode wie im vorherigen Abschnitt beschrieben.

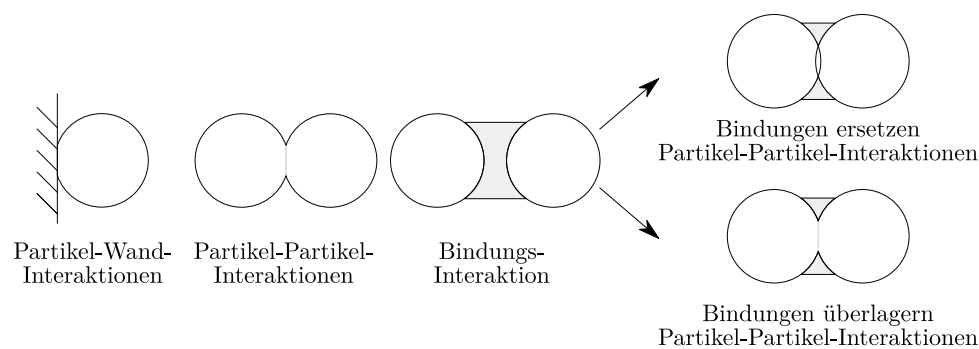


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der möglichen Interaktionen im *Bonded-Particle*-Modell, die im funktionellen Modell abgebildet werden müssen (CC BY 4.0, Jarolin und Dosta (2020), geändert)

Bindungsmodelle

Für die Interaktion zwischen Partikeln über Bindungen finden sich in der Literatur unterschiedliche funktionelle Modelle, angefangen vom linear-elastischen Materialverhalten (Potyondy und Cundall, 2004) bis hin zu kohäsiven Schädigungs-Plastizitäts-Modellen (Nguyen et al., 2017).

In dieser Arbeit wird das linear-elastische Modell nach Potyondy und Cundall (2004) angewandt, dessen Grundlagen im Weiteren kurz erläutert werden. In diesem linear-elastischen Modell werden die Inkremente der Kräfte in normaler ΔF_n und tangentialer ΔF_t Richtung sowie der Torsions- ΔM_n und Biegemomente ΔM_t in jedem Zeitschritt für jede Bindung berechnet aus:

$$\Delta \vec{F}_n = \vec{v}_{r,n} \cdot \Delta t \cdot \frac{E}{L_{b,\text{init}}} \cdot A_b = \vec{v}_{r,n} \cdot \Delta t \cdot k_n, \quad (3.5)$$

$$\Delta \vec{F}_t = \vec{v}_{r,t} \cdot \Delta t \cdot \frac{E}{2L_{b,\text{init}} \cdot (1 + \nu)} \cdot A_b = \vec{v}_{r,t} \cdot \Delta t \cdot k_s, \quad (3.6)$$

$$\Delta \vec{M}_n = \vec{\omega}_{r,n} \cdot \Delta t \cdot \frac{E}{2L_{b,\text{init}} \cdot (1 + \nu)} \cdot J_b \text{ und} \quad (3.7)$$

$$\Delta \vec{M}_t = \vec{\omega}_{r,t} \cdot \Delta t \cdot \frac{E}{L_{b,\text{init}}} \cdot I_b. \quad (3.8)$$

Dabei sind v_r und w_r die translatorischen und rotatorischen Relativgeschwindigkeiten der verbundenen Partikel und Δt ist der Simulationszeitschritt. $L_{b,\text{init}}$ und A_b sind die Anfangslänge und die Querschnittsfläche der Bindung, E und ν der Elastizitätsmodul und die Poissonzahl, I_b und J_b die Trägheitsmomente. Die Eigenschaften der Bindungen zur Berechnung der Kräfte werden häufig als normale und tangentiale Steifigkeit k_n und k_s zusammengefasst. Die Berechnungen nach Gl. (3.5)-Gl. (3.8) werden analog zu den Berechnungen für die Partikel für jede Bindung durchgeführt.

Die Bruchkriterien und Spannungen für eine Bindung sind definiert als:

$$\begin{aligned}\sigma_b &= \frac{F_n}{A_b} + \frac{\|\vec{M}_t\|}{I_b} \cdot r_b > \sigma_{b,max} \quad \text{oder} \\ \tau_b &= \frac{\|\vec{F}_t\|}{A_b} + \frac{\|\vec{M}_n\|}{J_b} \cdot r_b > \tau_{b,max}\end{aligned}\tag{3.9}$$

Materialparameter und Freiheitsgrade

Stellen die Bindungen im Modell eine mechanische Approximation von physikalischen Bindungen mit bekannten Eigenschaften dar, können die Parameter im Modell im Prinzip direkt basierend auf den Eigenschaften bestimmt werden. Da die Bindungen im Modell als zylindrischer Körper jedoch nur eine Approximation der Realität darstellen können, kann eine Anpassung der Parameter des Modells dennoch nötig sein. Häufig sind auch die Eigenschaften der realen Bindungen nicht im Detail bekannt und die Parameter müssen anhand experimenteller Untersuchungen des Gesamtkörpers bestimmt werden. Dann stellen die Parameter der Bindungen Freiheitsgrade dar, die zur Reproduktion der experimentellen Ergebnisse angepasst werden müssen.

Da jede einzelne Bindung im Modell ihre eigenen Materialparameter haben kann, kann ein allgemeines Modell $N_b \cdot N_p$ Freiheitsgrade haben, wobei N_b die Anzahl der Bindungen und N_p die Anzahl der Parameter bzw. der Materialeigenschaften im Bindungsmodell ist. Um die möglichen Freiheitsgrade zu reduzieren, werden typischerweise die folgenden Annahmen getroffen:

- Alle Bindungen, die zur gleichen Materialkomponente gehören, haben den gleichen E-Modul E und die gleiche Poissonzahl ν .
- Nach der Generierung des Strukturmodells wird die Struktur als fest angenommen und während des Verfahrens der Parameterkalibrierung nicht variiert. Das bedeutet, dass die Anfangslänge $L_{b,init}$ und die Querschnittsfläche A_b der Bindung von der Kalibrierung ausgeschlossen werden.

Somit ergeben sich für das linear-elastische Bindungsmodell die Parameter E , ν , $\sigma_{b,max}$ und $\tau_{b,max}$. Diese erweitern die Parameter bzw. die Freiheitsgrade der Kontaktmodelle für Partikel-Partikel- und Partikel-Wand-Interaktionen.

Rotation im Falle ungedämpfter Bindungsmodelle

Simulationen, unter anderem im Rahmen dieser Arbeit, haben gezeigt, dass die explizite Integration der Bewegungsgleichungen mit dem Leapfrog-Verfahren für eine BPM-Struktur zu starken Oszillationen der Rotationsgeschwindigkeiten der Partikel führen kann. Ursache scheinen die niedrigen Trägheitsmomente der Partikel bei gleichzeitig hohen Momenten

in der Struktur, die sich theoretisch kompensieren, zu sein. Ohne Dämpfung ist die quasistatische Lösung instabil und eine leichte Abweichung führt zur Oszillation der Rotationsgeschwindigkeit um die quasistatische Lösung. Dies kann leicht anhand eines um sein Zentrum rotierendes Systems dreier verbundener Partikel nachvollzogen werden.

Mithilfe von Bindungsmodellen mit Dämpfungstermen, wie beispielsweise dem Kelvin-Voigt-Modell (siehe u.a. van der Westen et al. (2017)) kann das Problem so weit abgemildert werden, dass es für die Ergebnisse meist nicht relevant ist. Durch Überprüfung der Rotationsgeschwindigkeit der Einzelpartikel kann dies im Einzelfall verifiziert werden. Dämpfende Modelle haben jedoch meist einen höheren Rechenaufwand als das einfache Modell des elastischen Balkens.

In den Simulationen dieser Arbeit werden ausschließlich einzelne Festkörper bei geringer quasistatischer Belastung simuliert und es ist ein minimaler Einfluss der Verdrehung der Partikel zu erwarten. Daher wird anstatt der Verwendung eines dämpfenden Bindungsmodells, die Rotationsgeschwindigkeit der Partikel direkt gedämpft. Dafür wird das Massenträgheitsmoment in Gl. (3.2) für die Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit durch die Summe aller Massenträgheitsmomente in der Gesamtstruktur ersetzt. Die Motivation für diese Art der Dämpfung ist, dass das Massenträgheitsmoment einer einzelnen Sphäre nicht repräsentativ für die Trägheit des Körpers gegenüber Rotation an der Position der Sphäre ist. Bei der Darstellung eines Körpers durch das BPM stellen einzelne Partikel Teilbereiche eines zusammenhängenden Körpers dar. Daher ist die Trägheit einer einzelnen Sphäre gegenüber Rotation deutlich kleiner als die Trägheit des Teilbereichs, das die Sphäre repräsentiert. Für eine quasistatische radiale bzw. axiale Belastung eines Pellets erscheint es hinreichend, statt des einzelnen Massenträgheitsmoments die Summe der Trägheitsmomente zu verwenden, da die lokale Rotationsgeschwindigkeit nicht signifikant von der Gesamtrationsgeschwindigkeit abweichen kann. Durch die Änderung des angenommenen Massenträgheitsmoments bleiben die Drehmomente unverändert und die Lösung wird in Richtung der quasistatischen Lösung gezwungen. Daher ist dieser Ansatz für dynamische Systeme, insbesondere mit rotierenden Körpern, ungeeignet. Er bietet für den gegebenen Fall jedoch eine hinreichende Näherung.

3.3 Entwicklung eines Kalibrierungsverfahrens für das BPM

Bei der Anwendung des BPMs gibt es zwei wesentliche Herausforderungen:

- hoher Rechenaufwand, der durch eine große Anzahl diskreter Objekte und kleine Simulationszeitschritte verursacht wird;
- nicht-triviale Kalibrierung von unbekanntem Modellparametern.

Das erste Problem kann mit modernen Computerarchitekturen teilweise gelöst werden. Die diskrete Natur des Ansatzes erlaubt es DEM-Modellen sogar, sehr gut auf Grafikkoprosessoreinheiten (engl. *graphics processing unit*) (GPU) zu skalieren (vgl. Govender

et al. (2016) und Dosta und Skorych (2020)). Die Kalibrierung der Modellparameter kann jedoch mit erheblichen Rechenkosten verbunden sein, die den Rechenaufwand zur Simulation des eigentlich untersuchten Phänomens um ein vielfaches übersteigen.

Häufig sind für das zu simulierende Objekt die mechanischen Eigenschaften des Gesamtkörpers bekannt oder können durch Versuche wie uniaxiale Drucktests oder Spaltzugversuche bestimmt werden. Bekannt sind also Eigenschaften, die beschreiben, wie das Objekt als Ganzes reagiert. Die Modellparameter des BPMs beeinflussen jedoch die lokale Reaktion einzelner Partikel. Daher ist das Problem der Kalibrierung ein inverses Problem, da die kausalen Faktoren, d. h. die lokalen Eigenschaften, aus einer Beobachtung des globalen Verhaltens berechnet werden müssen. Das globale Verhalten ist beispielsweise die Reaktionskraft auf eine Wand, die durch Kompression verursacht wird. Im Allgemeinen ist der Zusammenhang zwischen den lokalen und den globalen Eigenschaften des Modells nicht invertierbar und es muss ein Optimierungsproblem gelöst werden.

Zur Lösung des Optimierungsproblems also für die Kalibrierung kann eine Parameterstudie durchgeführt werden (siehe beispielsweise Asaf et al. (2006), Dosta, Dale et al. (2016) oder Shan et al. (2019)). Dabei werden die unbekannt Parameter einzeln variiert, um einen Parametersatz zu finden, der zu den gewünschten globalen Eigenschaften führt. Um beispielsweise die Steifigkeit während eines quasistatischen, uniaxialen Druckversuchs eines Körpers zu reproduzieren, müssen typischerweise für das funktionelle Modell unter anderem die Steifigkeiten der Bindungen (tangential und normal) sowie die entsprechenden Eigenschaften des Partikel-Partikel-Interaktionsmodells angepasst werden. Daneben hat auch das strukturelle Modell einen starken Einfluss auf das Verhalten und muss gegebenenfalls ebenfalls angepasst werden. Alle relevanten Freiheitsgrade müssen variiert und die Reaktion des Systems muss für die verschiedenen Parametersätze simuliert werden. Dieses Vorgehen zur Kalibrierung der Steifigkeit bei uniaxialer Kompression ist schematisch in Abb. 3.3 dargestellt. Höhere Steifigkeiten der Bindungen oder Partikel führen tendenziell zu einer höheren Steifigkeit des Objekts, d. h. einer höheren Steigung der Geraden aus Kraft und Verschiebung der bewegten Wand. Bei Überlagerung von Bindungs- und Interaktionsmodellen (siehe dazu Abb. 3.2) ist die relative Steifigkeit der beiden Modelle ebenfalls relevant. So kann eine Dominanz von Partikel-Partikel-Interaktion teils zu einer nichtlinearen Kraft-Weg-Kurve führen, wie es schematisch in Abb. 3.3 dargestellt wurde.

Alleine die Kalibrierung der elastischen Eigenschaften des modellierten Körpers kann durch die unterschiedlichen Abhängigkeiten zu einem erheblichen Rechenaufwand führen. Für eine akkurate mechanische Repräsentation des physikalischen Objekts sollten dabei vorzugsweise mehrere Belastungszustände oder komplexe Belastungszustände wie Spaltzugversuche oder Dreipunktbiegung betrachtet werden, um den Spannungszustand im Objekt besser widerspiegeln zu können. Zur Betrachtung von Bruch müssen zusätzlich die Festigkeiten der Bindungen kalibriert werden, wobei der Bruch von Bindungen auch zu Änderungen der Steifigkeit führen kann.

Um einen repräsentativen Parametersatz möglichst effektiv zu finden, können Methoden

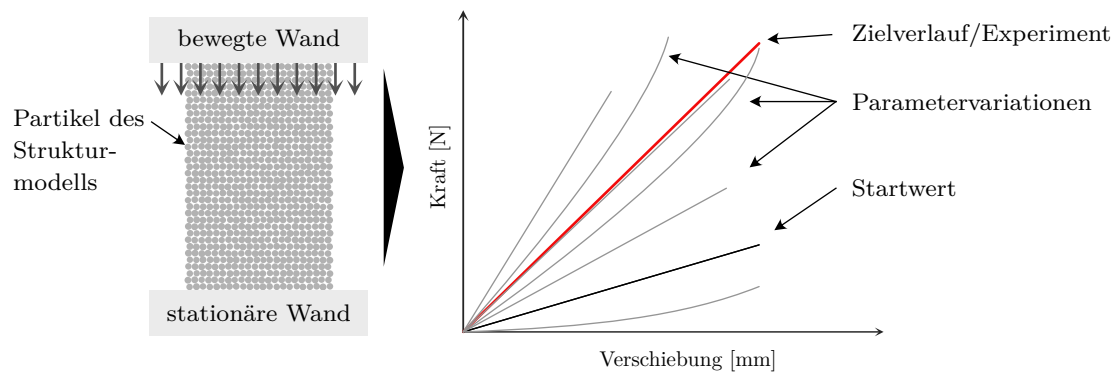


Abb. 3.3: Visualisierung der Kalibrierung der Steifigkeit bei uniaxialer Kompression für das BPM durch Anpassung an eine gemessene Kraft-Weg-Kurve.

der statistischen Versuchsplanung angewandt werden. Beispielsweise haben Yoon (2007) sowie Chehreghani et al. (2017) die *Response-Surface*-Methode in Kombination mit verschiedenen Planungsmethoden angewandt, um effizienter einen repräsentativen Parametersatz zu bestimmen. Hanley et al. (2011) verwendeten dagegen die Taguchi-Methode für die Kalibrierung von zwei- und dreidimensionalen Modellen.

Neben klassischen Methoden der Versuchsplanung finden auch Strategien basierend auf neuronalen Netzwerken oder genetischen Algorithmen Anwendung (Sun et al., 2013; Shan et al., 2019; Simone et al., 2019).

Eine andere Möglichkeit den Kalibrierungsprozess zu beschleunigen, ist es mithilfe von mechanischen Vereinfachungen den Rechenaufwand des Optimierungsproblems zu reduzieren. Dabei kann mittels starker Näherungen das inverse Problem so weit vereinfacht werden, dass die gesuchten Parameter mittels einfacher Gleichungen bestimmt werden können (Kruyt, 2014; Radi et al., 2019). Durch die nötigen Vereinfachungen können sich jedoch für die berechneten Parameter Abweichungen vom gewünschten Verhalten ergeben, sodass eine weitere Optimierung notwendig ist. Außerdem gelten entsprechende Gleichungen häufig nur für homogene Körper (Radi et al., 2019).

Um den Aufwand der Kalibrierung für die Simulation der entgasten Pellets zu reduzieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst der Ansatz der mechanischen Vereinfachungen weiterentwickelt. Ziel war die Entwicklung eines Verfahrens, welches eine effektive Bestimmung der elastischen Modellparameter erlaubt und die Heterogenität und Komplexität der Struktur der Pellets vor und nach der Entgasung berücksichtigen kann.

Dafür wurden zwei Methoden entwickelt, die auf der Annahme von kleinen Verformungen basieren. Die erste Methode basiert auf der Annahme einer linearen Bewegung der Partikel, was zu der bekannten Direkten Steifigkeitsmethode (DSM) führt. Die Anwendung der DSM auf ein BPM erlaubt die direkte Bestimmung der Reaktion des Modells auf eine Belastung. Die zweite Methode beruht zusätzlich auf den Annahmen von linearen Kräften und von lokal unabhängigen Steifigkeiten. Basierend auf diesen beiden

Annahmen ist eine direkte Abschätzung des Steifigkeitstensors des gesamten Modells möglich und es müssen keine Belastungen angenommen werden. Daher wird diese Methode als Steifigkeitstensorabschätzung, engl. *Stiffness Tensor Estimation* (STE), bezeichnet.

Ein vollständiges Kalibrierungsverfahren basierend auf diesen Methoden kann beispielsweise mit einer ersten Abschätzung der elastischen Eigenschaften mittels STE beginnen. Anschließend kann die Reaktion auf verschiedene spezifische Belastungen wie uniaxialer Druckversuch und Spaltzugversuche mittels DSM vorhergesagt werden und durch Parameteroptimierung an das experimentell bestimmte Verhalten angepasst werden. Im finalen Schritt werden durch DEM Simulation die gefundenen Parameter validiert. Dadurch kann der Rechenaufwand zur Kalibrierung der elastischen Eigenschaften erheblich reduziert werden, wie in Abschn. 3.3.3 gezeigt wird. In den beiden folgenden Abschnitten werden zunächst die beiden entwickelten Methoden im Detail erläutert.

3.3.1 Linearisierung der Bewegungen (*Direct Stiffness Method*)

Analog zur Theorie der kleinen Verformung wird zur Herleitung der Direkten Steifigkeitsmethode für das BPM nur von kleinen Relativbewegungen der Partikel und einer kleinen Verformung des gesamten zu simulierenden Objekts ausgegangen. Daher sind für ein ruhendes Objekt auch die einzelnen Partikelbewegungen klein und können mit einem geringen Fehler linearisiert werden. Wendet man diese Linearisierung auf das Struktur- und das funktionelle Modell des BPMs an, so erhält man die Direkte Steifigkeitsmethode (DSM). Die DSM stammt ursprünglich aus der Berechnung von Fachwerken und wird häufig zur mechanisch anschaulichen Herleitung der in der Finite-Elemente-Methode verwendeten Steifigkeitsmatrix verwendet. Die DSM ist in der Literatur gut beschrieben, z. B. von Okereke und Keates (2018) oder Pavlou (2015). Daher werden die Grundlagen der Methode im Folgenden nur kurz eingeführt.

Anwendung der DSM auf feste Bindungen

Zur Herleitung der DSM für das BPM wird ein Strukturmodell angenommen, das aus N Partikeln besteht und in dem zunächst nur linear-elastische Bindungen existieren. Da die Bewegung als linear betrachtet wird, kann die Verschiebung eines Partikels durch einen dreidimensionalen Vektor beschrieben werden. Die Rotationen einzelner Partikel werden hier vernachlässigt, da die lokale Rotation für kleine Verformungen von Festkörpern in den meisten Fällen unbedeutend ist. Schreibt man die Verschiebungen aller Partikel im kartesischen Raum untereinander in einen Vektor \vec{u} , ergibt sich ein Vektor mit den Dimensionen

$$\vec{u} \in \mathbb{R}^{3N}.$$

Die relative Verschiebung von verbundenen Partikeln bewirkt die Verformung von Bindungen und führt damit zur Ausbildung von Reaktionskräften. Im Allgemeinen ist die

Kraft \vec{F}_{nm} , die auf das Partikel n aufgrund einer relativen Verschiebung \vec{u}_{nm} zwischen den Partikeln n und m wirkt, eine Funktion f dieser Verschiebung

$$\vec{F}_{nm} = f(\vec{u}_{nm}).$$

Unter der Annahme kleiner Verformungen kann die Funktion f für viele Bindungsmodelle als linear angenommen werden. Im lokalen Koordinatensystem der Bindung, in dem die x -Achse in Richtung des Verbindungsvektors zwischen den beiden Partikeln zeigt, kann die Beziehung dann als einfache Matrix-Vektor-Multiplikation geschrieben werden

$$\vec{F}_{nm}^{\text{loc}} = \underline{\underline{K}}_{nm}^{\text{loc}} \cdot \vec{u}_{nm}^{\text{loc}}. \quad (3.10)$$

Dabei ist $\underline{\underline{K}}_{nm}^{\text{loc}}$ die lokale Steifigkeitsmatrix und $\vec{F}_{nm}^{\text{loc}}$ sowie $\vec{u}_{nm}^{\text{loc}}$ die Kraft und Verschiebung im lokalen Koordinatensystem. Für lineare Modelle ergibt sich für $\underline{\underline{K}}_{nm}^{\text{loc}}$ typischerweise eine Diagonalmatrix basierend auf der normalen k_n und der tangentialen Steifigkeit k_s mit

$$\underline{\underline{K}}_{nm}^{\text{loc}} = \begin{bmatrix} k_n & & \\ & k_s & \\ & & k_s \end{bmatrix}. \quad (3.11)$$

Werden alle wirkenden Kräfte über alle Partikel summiert und in einen einzelnen Vektor geschrieben erhält man

$$\vec{F} \in \mathbb{R}^{3N}.$$

Der Zusammenhang zwischen den Kräften und Verschiebungen aller Partikel kann auch als Matrix-Vektor-Multiplikation geschrieben werden

$$\vec{F} = \underline{\underline{K}} \cdot \vec{u}, \quad (3.12)$$

wobei $\underline{\underline{K}}$ die globale Steifigkeitsmatrix mit den Dimensionen $\underline{\underline{K}} \in \mathbb{R}^{3N,3N}$ ist.

Um die globale Steifigkeitsmatrix zu berechnen, müssen die lokalen Steifigkeitsmatrizen über eine Rotationsmatrix $\underline{\underline{R}}$ in das globale Koordinatensystem gedreht werden mit

$$\underline{\underline{K}}_{nm}^{\text{glo}} = \underline{\underline{R}}^T \cdot \underline{\underline{K}}_{nm}^{\text{loc}} \cdot \underline{\underline{R}}. \quad (3.13)$$

Anschließend kann die rotierte lokale Steifigkeitsmatrix zur globalen Steifigkeitsmatrix entsprechend der Indizes der Partikel n und m addiert werden.

Durch Anlegen einer Last oder durch Vorgabe der Verschiebung bestimmter Partikel können die Freiheitsgrade reduziert werden und es kann eine Lösung für

$$\underline{\underline{K}}^{-1} \vec{F} = \vec{u} \quad (3.14)$$

existieren. In diesem Fall kann Gl. (3.14) mit typischen Algorithmen zur Matrixinversion gelöst werden. Die DSM erlaubt es also das gesamte Verschiebungsfeld aufgrund einer

spezifischen Randbedingung direkt zu bestimmen. Mithilfe der DSM wird folglich die Zeitintegration der Bewegungsgleichungen, die in der DEM benötigt werden, durch das Lösen der Matrixgleichung (3.14) ersetzt. Da die Lösung der Matrixgleichung im Allgemeinen erheblich schneller möglich ist, ergibt sich eine signifikante Zeitersparnis für das Testen von Parametersätzen bei der Kalibrierung.

Erweiterung der DSM für Partikel-Partikel-Interaktionen

Im nächsten Schritt wird der Ansatz erweitert, um Partikel-Partikel-Interaktionen zu behandeln und nichtlineare funktionelle Modelle zu berücksichtigen. Ein Beispiel für ein solches Modell ist das Hertzsche Kontaktmodell. Im Sinne der DSM ist das Hertzsche Kontaktmodell eine nichtlineare Funktion $h(\vec{u})$ der Verschiebungen \vec{u} zur Bestimmung der Kraft. Somit kann (3.12) erweitert werden zu

$$\vec{F} = \underline{K} \cdot \vec{u} + h(\vec{u}). \quad (3.15)$$

Da nur kleine Verschiebungen angenommen werden, können die Kontaktpartner für jedes Partikel als nahezu konstant während der Verformung betrachtet werden. Daher können die benachbarten Partikel nur einmal im Voraus bestimmt werden, um eine Liste der potenziellen Kontakte zu bilden und die Berechnung zu beschleunigen. Die Berechnung, ob sich benachbarte Partikel tatsächlich berühren, muss aber in jedem Schritt neu ausgeführt werden. Weiterhin wird angenommen, dass kein Schlupf vorliegt und damit die gesamte tangentialen Verschiebung zwischen den Partikeln in einer tangentialen Überlappung resultiert. Auch die Richtungsvektoren werden als konstant angenommen, d. h. die normale und tangentialen Richtung zwischen zwei Partikeln werden nur im initialen Zustand bestimmt.

Durch diese Annahmen ergibt sich eine nichtlineare Vektorgleichung mit konstanten Dimensionen, die für das Verschiebungsfeld \vec{u} gelöst werden kann. Ein möglicher Algorithmus zur Lösung des Gleichungssatzes ist zum Beispiel das Jakobiefreie Newton-Krylov-Verfahren (Knoll und Keyes, 2004). Da iterative numerische Verfahren zur Lösung von (3.15) eingesetzt werden, muss ein Konvergenzkriterium definiert werden. Als notwendiges Kriterium sollte ein ausreichend kleines Residuum definiert werden. Für einen Kalibrierungsprozess kann auch ein Kriterium definiert werden, das auf der Änderung der Steifigkeit basiert, da die berechnete Steifigkeit möglicherweise schneller konvergiert als das globale Residuum und nur eine Näherung der Steifigkeit gesucht wird. Auch die Lösung der nichtlinearen Gleichung (3.15) ist typischerweise erheblich schneller möglich als die Berechnung der Verschiebung mittels DEM, wie in Abschn. 3.3.3 gezeigt wird.

Erweiterung der DSM für Partikel-Wand-Interaktionen

Für viele Anwendungen des BPMs spielt die Interaktion zwischen festen Wänden und dem untersuchten Körper eine wichtige Rolle und kann bei der Berechnung der Reaktionskraft von Bedeutung sein. Zum Beispiel im Falle einer gekrümmten Oberfläche oder wenn die Partikel sehr weich sind, kann die Vorgabe einer festen Verschiebung für die äußeren Partikel als Randbedingung nicht ausreichend sein. Für solche Fälle ist die Betrachtung einer beweglichen imaginären Wand möglich.

Da typischerweise davon ausgegangen wird, dass die Wand ideal ist, d. h. keine Reibung existiert, wirken nur Normalkräfte zwischen der Wand und den Partikeln. Daher können die Wandkräfte aus einer nichtlinearen Funktion der Verschiebungen berechnet werden. Der Vektor aller Kräfte wird dann in das Gleichungssystem eingefügt.

3.3.2 Linearisierung der Kräfte (*Stiffness Tensor Estimation*)

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, wie die Linearisierung von Bewegungen es ermöglicht, die in der DEM bzw. beim BPM benötigte Zeitintegration durch das Lösen einer Matrixgleichung zu ersetzen. Im Folgenden wird diese Methode erweitert, indem auch Kräfte und Interaktionen linearisiert werden. Der resultierende Ansatz kann direkt den Steifigkeitstensor im gesamten Modell schätzen. Daher wird diese Methode als Steifigkeitstensorabschätzung, engl. *Stiffness Tensor Estimation* (STE), bezeichnet. Die mathematische Herleitung der Methode basiert auf der Arbeit von Misra und Chang (1993) und wird in den nächsten Abschnitten erläutert.

Indexschreibweise

Da im folgenden Abschnitt verschiedene Tensorprodukte vorkommen wird zur besseren Lesbarkeit die Indexschreibweise mit der Einsteinschen Summenkonvention für tiefgestellte Indizes verwendet. Die tiefgestellten Indizes stellen demnach die kartesischen Koordinaten dar und haben Werte im Bereich $\{1,2,3\}$. Doppelt vorkommende tiefgestellte Indizes implizieren die Summierung des entsprechenden Terms über alle Werte der Indizes. Beispielsweise sind die folgenden Schreibweisen für eine Matrix-Vektor-Multiplikation daher gleichbedeutend

$$\underline{\underline{K}} \cdot \vec{u} = \sum_{j=1}^3 K_{ij} u_j = K_{ij} u_j. \quad (3.16)$$

Hochgestellte Indizes werden weiterhin verwendet, um auf einen Index im globalen, strukturellen Modell zu verweisen.

Grundkonzept

Für ein einzelnes Partikel n ergibt sich in der Indexschreibweise die Beziehung zwischen Spannungs- σ_{ij}^n und Dehnungstensor ϵ_{kl}^n aus dem HOOKE'schen Gesetz mit

$$\sigma_{ij}^n = C_{ijkl}^n \epsilon_{kl}^n. \quad (3.17)$$

C_{ijkl}^n ist dabei der Elastizitätstensor bzw. Steifigkeitstensor. Als Tensor der vierten Stufe hat der Steifigkeitstensor C_{ijkl}^n allgemein 81 Komponenten ($i, j, k, l = 1, \dots, 3$). Diese Komponenten beschreiben das elastische Verhalten des Materials. Im Spezialfall eines isotropen Körpers, wie es für den Fall der Partikel im BPM anzunehmen ist, reduzieren sich die Komponenten jedoch auf lediglich zwei unabhängige Konstanten. Diese zwei unabhängigen Konstanten können unter anderem durch das Elastizitätsmodul E und die Poissonzahl ν dargestellt werden (Müller und Ferber, 2003).

Für die Spannungs-Dehnungs-Beziehung eines kugelförmigen Partikels n gilt nach Tsoungui et al. (1999) außerdem

$$\sigma_{ij}^n = \frac{1}{2V^n} \sum_m \Lambda_i^{nm} F_j^{nm}. \quad (3.18)$$

Die Summe \sum_m geht dabei über alle Partikel m , die mit dem ursprünglichen Partikel n wechselwirken. Λ_i^{nm} ist der Verbindungsvektor, der die Partikelzentren verbindet. Mit F_i^{nm} wird die Kraft, die zwischen dem Partikel n und dem Partikel m wirkt, bezeichnet. V^n ist im Allgemeinen für die DEM das Volumen des Partikels, kann aber im Fall der BPM auch interpretiert werden als das Volumen des Teilbereichs im Körper, den das Partikel repräsentieren soll. Nimmt man nun einen linearen Kraft-Weg-Zusammenhang für jede Bindung bzw. für jede Partikel-Partikel-Interaktion an, so ergibt sich

$$F_i^{nm} = K_{ij}^{nm} u_j^{nm}. \quad (3.19)$$

Dabei ist u_j^{nm} die relative Verschiebung und K_{ij}^{nm} die Steifigkeit des Bindungs- oder des Interaktionsmodells, das die wirkende Kraft zwischen den Partikeln n und m beschreibt. Wenn es möglichst ist eine lineare Gleichung für die Verschiebung u_j und die globale Dehnung ϵ_{kl}^n zu finden, also

$$u_j = A_{jkl} \epsilon_{kl}^n, \quad (3.20)$$

dann kann durch Kombination von Gl. (3.17)-(3.20) der lokale Steifigkeitstensor C_{ijkl}^n berechnet werden. Dieser ergibt sich dann aus

$$C_{ijkl}^n = \frac{1}{2V^n} \sum_m \Lambda_i^{nm} K_{ij}^{nm} A_{jkl}. \quad (3.21)$$

Durch Anwendung einer einfachen Mittelung der Werte aller Partikel erhält man dann eine Schätzung des Steifigkeitstensors des Objekts C_{ijkl} . Die Herleitung des benötigten Tensors A_{jkl} aus Gl. (3.20) wird im nächsten Abschnitt erläutert.

Herleitung des linearen Beziehungstensors A_{jkl}

Die folgende Herleitung basiert vornehmlich auf der Arbeit von Misra und Chang (1993). Der erste Schritt besteht darin, die lokale Verschiebung u_i^{nm} zwischen zwei beliebigen Partikel n und m in Form einer Gesamtmittelwertverschiebung, gekennzeichnet mit einem Querstrich ($\bar{}$) über der Variable, und einer lokalen Schwankung gegenüber dem Gesamtmittelwert, gekennzeichnet mit einer Tilde ($\tilde{}$), auszudrücken. Daraus ergibt sich

$$u_i^{nm} = \bar{u}_{ij} \Lambda_j^{nm} + e_{ijk} \bar{\omega}_k \Lambda_j^{nm} + \tilde{u}_i^m - \tilde{u}_i^n + e_{ijk} (\tilde{\omega}_j^m r_k^m - \tilde{\omega}_j^n r_k^n) \quad (3.22)$$

$$u_i^{nm} = \bar{\varepsilon}_{ij} \Lambda_j^{nm} - \tilde{\phi}_i^n + \tilde{\phi}_i^m. \quad (3.23)$$

Λ_j^{nm} ist dabei der Verbindungsvektor der Mittelpunkte der Partikel, ω ist die Rotationsverschiebung, e_{ijk} ist das dreidimensionale Levi-Civita-Symbol, r_k ist der Partikelradius und ϕ_i^n ist definiert als

$$\phi_i^n := u_i^n + e_{ijk} \omega_j^n r_k^n. \quad (3.24)$$

Der mittlere Dehnungstensor $\bar{\varepsilon}_{ji}$ wird ausgedrückt als

$$\bar{\varepsilon}_{ji} = \bar{\phi}_{i,j} = \bar{u}_{i,j} + e_{ijk} \bar{\omega}_k. \quad (3.25)$$

Dieser Notation folgend und unter Berücksichtigung der Abhängigkeiten in Gl. (3.19) und Gl. (3.23) lässt sich die Kräftebilanz $\sum \vec{F} = 0$ für das Partikel n mit dem benachbarten Partikel m schreiben als

$$\bar{\varepsilon}_{mj} \sum_m K_{ij}^{nm} \Lambda_m^{nm} - \tilde{\phi}_j^n \sum_m K_{ij}^{nm} + \sum_m K_{ij}^{nm} \tilde{\phi}_j^m = 0. \quad (3.26)$$

Die Gleichung gilt analog auch für das Partikel m mit Nachbarn p . Durch entsprechendes Umstellen der Indizes erhält man also

$$\bar{\varepsilon}_{mj} \sum_p K_{ij}^{mp} \Lambda_p^{mp} - \tilde{\phi}_j^m \sum_p K_{ij}^{mp} + \sum_p K_{ij}^{mp} \tilde{\phi}_j^p = 0. \quad (3.27)$$

Unter der Annahme, dass $\left(\sum_m K_{ij}^{nm}\right)$ invertierbar ist, was bei mehreren vorhandenen Kontakten oder Bindungen typischerweise der Fall ist, kann (3.26) umgeschrieben werden in

$$\tilde{\phi}_j^n - \left(\sum_m K_{ij}^{nm}\right)^{-1} \sum_m K_{il}^{nm} \tilde{\phi}_l^m = \Gamma_{jkl}^n \bar{\varepsilon}_{kl}, \quad (3.28)$$

mit

$$\Gamma_{jkl}^n := \left(\sum_m K_{ij}^{nm}\right)^{-1} \sum_m K_{il}^{nm} \Lambda_k^{nm} \text{ und} \quad (3.29)$$

$$\hat{\Gamma}_{jkl}^n := \left(\sum_m K_{ij}^{nm}\right)^{-1} \sum_m K_{il}^{nm} \tilde{\phi}_l^m. \quad (3.30)$$

Häufig werden drei verschiedene Interaktionen für ein einzelnes Partikel benötigt, damit $\left(\sum_m K_{ij}^{nm}\right)$ invertierbar ist. Für viele Modelle wird diese Zahl nur an oder in der Nähe der Oberfläche des Körpers unterschritten. Eine mögliche Lösung für solche Fälle ist es, diese Partikel zu vernachlässigen, da ihr Einfluss auf die Gesamteigenschaften vernachlässigbar sein kann. Wenn diese Partikel für den Fall relevant sind oder zu viele solcher Partikel existieren, kann die STE nicht angewendet werden.

Für das Partikel m kann die analoge Herleitung wie für das Partikel n angewandt werden und es ergibt sich

$$\tilde{\phi}_j^m - \left(\sum_p K_{ij}^{mp}\right)^{-1} \sum_p K_{il}^{mp} \tilde{\phi}_l^p = \Gamma_{jkl}^m \bar{\varepsilon}_{kl}, \quad (3.31)$$

$$\Gamma_{jkl}^m := \left(\sum_p K_{ij}^{mp}\right)^{-1} \sum_p K_{il}^{mp} \Lambda_k^{mp} \text{ und} \quad (3.32)$$

$$\hat{\Gamma}_{jkl}^m = \left(\sum_p K_{ij}^{mp}\right)^{-1} \sum_p K_{il}^{mp} \tilde{\phi}_l^p. \quad (3.33)$$

Die Verschiebungsschwankungen sind daher

$$\tilde{\phi}_j^n = \left(\Gamma_{jkl}^n + \hat{\Gamma}_{jkl}^n\right) \bar{\varepsilon}_{kl} \text{ und} \quad (3.34)$$

$$\tilde{\phi}_j^m = \left(\Gamma_{jkl}^m + \hat{\Gamma}_{jkl}^m\right) \bar{\varepsilon}_{kl}. \quad (3.35)$$

Für die Verschiebung selbst lässt sich schreiben

$$u_i^{nm} = \left(\delta_{jl} \Lambda_k^{nm} - \Gamma_{jkl}^n - \hat{\Gamma}_{jkl}^n + \Gamma_{jkl}^m + \hat{\Gamma}_{jkl}^m\right) \bar{\varepsilon}_{kl} \quad (3.36)$$

und daher

$$A_{jkl} := \left(\delta_{jl} \Lambda_k^{nm} - \Gamma_{jkl}^n - \hat{\Gamma}_{jkl}^n + \Gamma_{jkl}^m + \hat{\Gamma}_{jkl}^m\right), \quad (3.37)$$

wobei δ_{jl} das Kronecker-Delta ist. Schließlich erhält man aus Gl. (3.37) und Gl. (3.21) den lokalen Steifigkeitstensor mit

$$C_{ijkl}^n = \frac{1}{2V^n} \sum_m \left(\Lambda_i^{nm} K_{jl}^{nm} \Lambda_k^{nm} + \Lambda_i^{nm} K_{jr}^{nm} \left(-\Gamma_{rkl}^n - \hat{\Gamma}_{rkl}^n + \Gamma_{rkl}^m + \hat{\Gamma}_{rkl}^m\right)\right). \quad (3.38)$$

Durch Vernachlässigung des Einflusses der direkten, zweiten oder auch der n -ten Nachbarfluktuation können die Γ -Tensoren bestimmt werden. Dadurch kann der Beitrag jedes Partikels auf den globalen Steifigkeitstensor C_{ijkl} explizit abgeschätzt werden.

Betrachtet man zum Beispiel nur den Einfluss der direkten Nachbarn, so bleibt nur Γ_{rkl}^n übrig. Alle anderen Terme hängen von den Fluktuationen des Nachbarn $\tilde{\phi}_l^m$ und damit

von der Nachbarschaft des Nachbarn ab. Daher lässt sich Gl. (3.38) umschreiben zu

$$C_{ijkl}^n = \frac{1}{2V^n} \sum_m \left(\Lambda_i^{nm} K_{jl}^{nm} \Lambda_k^{nm} + \Lambda_i^{nm} K_{jr}^{nm} (-\Gamma_{rkl}^n) \right) \quad (3.39)$$

$$= \frac{1}{2V^n} \sum_m \quad (3.40)$$

$$\left(\Lambda_i^{nm} K_{jl}^{nm} \Lambda_k^{nm} - \Lambda_i^{nm} K_{jr}^{nm} \left(\sum_m K_{or}^{nm} \right)^{-1} \sum_m K_{ol}^{nm} \Lambda_k^{nm} \right). \quad (3.41)$$

Daher ist das grundlegende Verfahren zur Berechnung jedes Steifigkeitstensors:

- Für jedes Partikel:
 - Summierung der Steifigkeitsmatrizen, die den Kontakt mit benachbarten Partikeln beschreiben und Invertierung des Ergebnisses
 $((\sum_m K_{or}^{nm})^{-1})$
 - Summierung des Tensorprodukts der Steifigkeitsmatrizen und des Verbindungsvektors, der die Partikel verbindet
 $(\sum_m K_{ol}^{nm} \Lambda_k^{nm})$
 - Berechnung des Tensors, der sich aus dem gesamten Term in Klammern ergibt
 $(\Lambda_i^{nm} K_{jl}^{nm} \Lambda_k^{nm} - \Lambda_i^{nm} K_{jr}^{nm} (\sum_m K_{or}^{nm})^{-1} \sum_m K_{ol}^{nm} \Lambda_k^{nm})$
- Summierung der im letzten Schritt berechneten Tensoren für jeden Nachbarn von jedem Partikel
- Division des Ergebnisses durch das lokale Volumen

Für alle Berechnungen in der vorliegenden Arbeit wurden die Fluktuationen der zweiten Nachbarn ($\tilde{\phi}_l^p$), wie beschrieben, vernachlässigt. Das bedeutet, dass alle Terme, die von der Nachbarschaft der zweiten Nachbarn abhängen, als Null angenommen wurden. Bei der Betrachtung von Gl. (3.38) wurden die Terme Γ_{jkl}^n und Γ_{jkl}^m , wie in Gl. (3.29) und Gl. (3.32) definiert, verwendet. $\hat{\Gamma}_{jkl}^n$ (Gl. (3.30)) wurde durch Einfügen von Gl. (3.35) angenähert. $\hat{\Gamma}_{jkl}^m$ wurde vernachlässigt, da der Term von den Schwankungen der zweiten Nachbarn abhängt (siehe Gl. (3.33)). Die Berechnung aller Terme erfolgt nach dem gleichen Verfahren, wie oben für das einfache Beispiel beschrieben wurde.

Einbeziehung der Interaktion mit der Wand

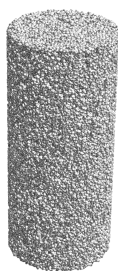
Wie bereits im Rahmen der Herleitung der DSM erläutert wurde, kann bei der Kalibrierung sehr weicher Materialien die Steifigkeit der Interaktion zwischen der Wand und den Partikeln die Gesamtsteifigkeit erheblich reduzieren. Daher ist es bei der Kalibrierung gegebenenfalls notwendig, den Einfluss der Wand abzuschätzen. Ein möglicher Ansatz ist die Anwendung eines einfachen Federmodells. Ausgehend von der Zielverschiebung

kann die resultierende Kraft und die notwendige Überlappung zur Erreichung der Kraft berechnet werden. Im nächsten Schritt kann die Steifigkeit des Kontakts ausgewertet werden und daraus die Gesamtsteifigkeit unter der Annahme von drei Federn in Reihe bestimmt werden. Darüber hinaus existiert in der DEM eine kleine Überlappung zwischen den Partikeln und der Wand. Diese Überlappung ist im Modell der DEM die Ursache für die wirkende Kraft. Daher ist die Verschiebung der Wand etwas größer als die Verschiebung der Partikel im Kontakt mit der Wand. Bei sehr weichen Materialien oder wenigen Partikeln kann die Überlappung signifikant sein und muss berücksichtigt werden.

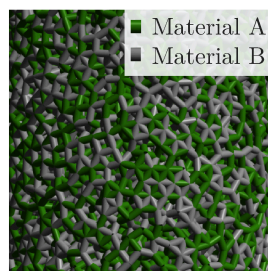
3.3.3 Validierung der Methoden

Zur Validierung der beiden entwickelten Methoden werden diese bei drei unterschiedlichen Testfällen angewandt. In den drei Testfällen wurde das BPM verwendet, um das mechanische Verhalten von komplex strukturierten Materialien während Kompressionsversuchen zu analysieren. Für alle Fälle und Konfigurationen werden daher zur Validierung der Methoden eine DEM Simulation zur Bestimmung der Steifigkeit im BPM bei uniaxialer Kompression durchgeführt. Anschließend wird die Steifigkeit ebenfalls mittels der direkte Steifigkeitsmethode (DSM) und der Steifigkeitstensorschätzung (STE) bestimmt und mit den Ergebnissen der DEM Simulationen verglichen. Dadurch kann sowohl der Fehler als auch die potenzielle Zeitersparnis zur Berechnung der resultierenden Steifigkeit abgeschätzt werden. Die verwendeten drei Testfälle zur Validierung werden im Folgenden kurz vorgestellt. Eine Übersicht über die analysierten Fälle ist in Tabelle 3.1 und Abb. 3.4 gegeben.

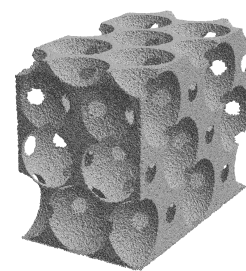
Fall 1 - Der erste Testfall basiert auf der Arbeit von Dosta, Jarolin et al. (2019), in der das mechanische Verhalten von Biopolymer-Aerogelen mit der DEM analysiert wird. In der Arbeit wird untersucht wie die Variation der CaCl_2 -Konzentrationen bei der Herstellung von Alginat-Aerogel-Proben die Materialsteifigkeit bei quasistatischen



Fall 1 - Alginat-Aerogele (Bindungen und Partikel sind dargestellt)



Fall 2 - Zweikomponenten-Agglomerate (Bindungen und deren Material sind dargestellt)



Fall 3 - Inverse Opalstrukturen (Bindungen und Partikel sind dargestellt)

Abb. 3.4: Visualisierung der Strukturmodelle für die drei untersuchten Fälle zur Validierung der Methoden zur Kalibrierung. (CC BY 4.0, Jarolin und Dosta (2020), geändert)

Tab. 3.1: Überblick über die Fälle in der Fallstudie zur Validierung der entwickelten Methoden zur Kalibrierung.

Fall	Untersuchtes Material		Referenz	
Fall 1	Alginat-Aerogel		Dosta, Jarolin et al. (2019)	
Fall 2	Zweikomponenten-Agglomerate		Dosta, Weber et al. (2019)	
Fall 3	Inverse Opalstrukturen		do Rosário et al. (2017)	

Fall	Probenanzahl	Partikel	Bindungen	Steifigkeit [N/m]
Fall 1	18	10^5	$4 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^3 - 1,7 \cdot 10^5$
Fall 2	300	$6 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^5 - 2,1 \cdot 10^6$
Fall 3	3	$2 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^6 - 8 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5 - 7,1 \cdot 10^5$

Fall	Bindungsmodell	Überlagerung (Kap. 3)	Partikel-Partikel Kontaktmodell	Partikel-Wand Kontaktmodell
Fall 1	linear-elastisch	überlagert	Hertz-Mindlin	Hertz-Mindlin
Fall 2	linear-elastisch	überlagert	Hertz-Mindlin	Hertz-Mindlin
Fall 3	linear-elastisch	ersetzt	Hertz-Mindlin	Hertz-Mindlin

uniaxialen Druckversuchen verändert. Dazu wurden Proben mit drei unterschiedlichen CaCl_2 -Konzentrationen in einer zylindrischen Form hergestellt. Die Proben werden anschließend experimentell und numerisch mittels BPM untersucht. Das Material wird für die Modellierung als homogen angenommen und daher werden zufällig erzeugte Strukturen für die Simulation ihres Verhaltens mit dem BPM verwendet. Um zuverlässige Simulationsergebnisse zu erhalten, werden sechs verschiedene Zufallsstrukturen für jede Konzentration erzeugt und anhand von uniaxialen Druckversuchen kalibriert. Eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Untersuchungen ist in Dosta, Jarolin et al. (2019) zu finden. Die resultierenden strukturellen Modelle der zylindrischen Aerogelprobe bestehen aus etwa 10^5 Partikeln und $4 \cdot 10^5$ Bindungen. Ein Bild eines Strukturmodells für Fall 1 ist in Abb. 3.4 zu sehen.

Fall 2 - Der zweite Testfall ist eine Reihe von Zweikomponenten-Agglomeraten, die von Dosta, Weber et al. (2019) untersucht wurden. Dosta, Weber et al. (2019) untersuchten numerisch das mechanische Verhalten der Agglomerate bei uniaxialen Drucktests für verschiedene Steifigkeits- und Mischungsverhältnisse. Bei den analysierten Körpern haben alle Partikel die gleichen Eigenschaften, es existieren jedoch zwei Typen von festen Bindungen. Untersucht werden drei verschiedene Kombinationen von Steifigkeiten (1:2, 2:1, 1:4) mit zehn verschiedenen Mischungsverhältnissen, die von 10 % bis 100 % variiert werden. Für jede Konfiguration werden zehn verschiedene Proben quasi zufällig erzeugt. Die resultierenden Strukturmodelle bestehen aus $6 \cdot 10^3$ Partikeln und $2,9 \cdot 10^4$ Bindungen.

Ein kleiner Ausschnitt eines solchen Agglomerats für Fall 2 mit zwei verschiedenen Arten von Bindungen im Verhältnis von 40 % zu 60 % ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Fall 3 - Im dritten Testfall werden die entwickelten Methoden auf eine Reihe von mittels BPM untersuchten inversen Opalstrukturen aus Siliziumdioxid angewendet. Diese Strukturen weisen eine hohe spezifische Festigkeit und einen hohen E-Modul bei geringer Masse auf und sind daher insbesondere für die Anwendung im Leichtbau attraktiv. Im verwendeten BPM werden die makroporösen Siliziumdioxid-Strukturen als eine Reihe von Partikeln mit einem Durchmesser von 15 nm dargestellt, die durch Bindungen verbunden sind. Die sphärischen Poren der Struktur haben dabei einen Durchmesser von 756 nm. Eine detaillierte Beschreibung von derartigen Strukturen und ihrem mechanischen Verhalten ist in der Arbeit von do Rosário et al. (2017) und Dosta, Bistreck et al. (2021) zu finden. Insgesamt werden Proben mit drei verschiedenen Dimensionen untersucht. Es ergeben sich drei BPM-Strukturmodelle, die aus etwa $\{2 \cdot 10^5, 4 \cdot 10^5, 8 \cdot 10^5\}$ Partikeln und entsprechend $\{2 \cdot 10^6, 4 \cdot 10^6, 8 \cdot 10^6\}$ festen Bindungen bestehen. Eine der erzeugten Strukturen für Fall 3 ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Analyse der Effektivität und Funktionalität

Um die Effektivität und Funktionalität der vorgeschlagenen Methoden zu analysieren, werden die Steifigkeiten der verschiedenen Testfälle und Konfigurationen jeweils mittels DEM, DSM und STE bestimmt. Bei der DEM und DSM wird eine feste untere Wand und eine feste Verschiebung der oberen Wand als Randbedingung verwendet.

Für die DSM wird im ersten Schritt nur der lineare Teil der Matrixgleichung iterativ mit einem Zielwert von $1 \cdot 10^{-6}$ für die euklidische Norm des Residuums gelöst. Das resultierende Verschiebungsfeld wird als Anfangswert für die Lösung des nichtlinearen Systems mit dem Jakobi-freien Newton-Krylov-Algorithmus verwendet. Als Abbruchkriterium wird ein Maximalwert von $1 \cdot 10^{-3}$ für die euklidische Norm des Residuums definiert. Basierend auf dem resultierenden Kraftfeld wird die Kraft auf die Wand berechnet und daraus die globale Steifigkeit der Probe anhand der Verschiebung der oberen Wand berechnet.

Für die STE sind keine Randbedingungen oder Abbruchkriterien notwendig. Die Methode berechnet direkt den E-Modul E des Körpers. Die Steifigkeit kann dann auf der Grundlage von $K = E \cdot A/l$ berechnet werden. Die Querschnittsfläche A und die Länge l der Probe werden anhand des von den Partikeln approximierten Körpers berechnet. Für alle drei Methoden, DEM, DSM und STE, wird die Zeit gemessen, die zur Berechnung der resultierenden Steifigkeit benötigt wird.

Auf der Grundlage dieses Vorgehens werden zwei Hauptleistungsmerkmale analysiert:

Der Beschleunigungsfaktor ist das Verhältnis zwischen der Rechenzeit für die DEM-Simulation des Drucktests und der Rechenzeit der spezifischen Methode (DSM oder STE).

Der Abschätzungsfehler ist die relative Differenz zwischen der berechneten Steifigkeit aus den entwickelten Methoden und der Steifigkeit die sich aus der DEM-Simulation ergibt.

Beide Methoden, die DSM und die STE, sind mittels MATLAB R2019b implementiert. Die DEM-Simulationen werden mit dem Programmpaket MUSEN (Dosta und Skorych, 2020) durchgeführt. Um den grundlegenden Trend für Berechnungen auf der GPU für die entwickelten Methoden zu untersuchen, sind die Methoden in MATLAB zusätzlich unter Verwendung von sogenannten *gpuArrays* implementiert. Alle Berechnungen werden auf einem Intel Core i7-7820X Prozessor mit einer Quad-Channel-Speicherkonfiguration und einer NVIDIA GeForce GTX 1080 Ti Grafikkarte durchgeführt.

Zur Berechnung der Elastizitätsparameter im Fall 1 wird eine Zieldehnung von 2% gewählt. In diesem Dehnungsbereich weisen die untersuchten Aerogele ein lineares Verhalten auf. Bei Dehnungen über 4% ergibt sich dagegen ein elastoplastisches Verhalten (Dosta, Jarolin et al., 2019). Aufgrund des Aufbaus des Strukturmodells, das eine hohe Materialporosität nachahmt, treten bei kleinen Dehnungen fast keine Partikel-Partikel-Interaktionen auf. Dennoch werden die DSM-Berechnungen ebenfalls unter Berücksichtigung von Nicht-linearitäten (siehe Gl. (3.15)) durchgeführt.

Der Abschätzungsfehler, d. h. die Abweichung der Steifigkeit aufgrund der Linearisierung und des Lösungsverfahrens im Vergleich zur DEM-Simulation, ist in Abb. 3.5 zu sehen. Die Abbildung zeigt, dass die DSM für Fall 1 einen durchschnittlichen Abschätzungsfehler von 1% für alle 18 Proben erreicht. Die lineare Version der DSM weist aufgrund der linearisierten Partikel-Wand-Interaktionen etwas höhere Abweichungen auf. Die Berechnung mithilfe der STE ergibt einen Abschätzungsfehler von durchschnittlich 7%.

Die Berechnungszeit, die für die Durchführung der DEM-Simulationen und die Anwendung der entwickelten Methoden benötigt wird, ist ebenfalls in Abb. 3.5 angegeben. Es zeigt sich, dass die Rechenzeit der Implementierung der DSM auf der CPU etwa 46-mal schneller als die explizite DEM-Simulation ist. Aufgrund der besseren Optimierung des DEM-Codes führt die Anwendung des DSM-Ansatzes auf der GPU zu einem geringeren Beschleunigungsfaktor von 13. Die Vernachlässigung der Partikel-Wand-Interaktionen erhöht die beiden Beschleunigungsfaktoren für die CPU- und die GPU-Implementierung auf 146 bzw. 42. Die GPU-Version der Implementierung skaliert schlechter, da die Gesamtberechnungszeit bereits auf 4 Sekunden gesunken ist und der Kommunikations-Mehraufwand unter Verwendung der *gpuArrays* von MATLAB dominant wird. Die Berechnung der Steifigkeit des Modells mittels STE auf der CPU dauert nur 1,5 Sekunden, während die Dauer der DEM-Berechnungen im Durchschnitt 1250 Sekunden beträgt. Daraus ergibt sich ein Beschleunigungsfaktor von 878. Unter Verwendung der GPU benötigt die STE ebenfalls 1,5 s.

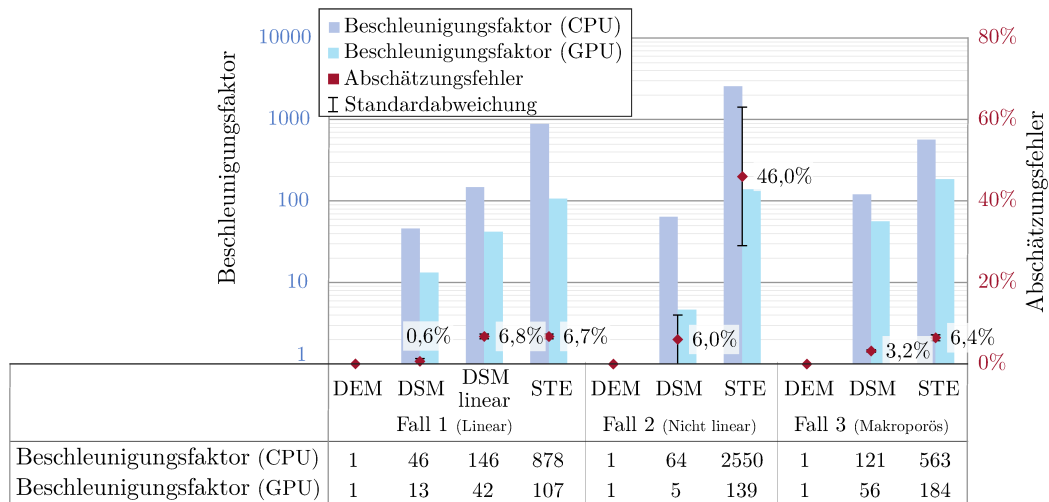


Abb. 3.5: Vergleich der Ergebnisse der drei Testfälle, die mit der Diskreten-Elemente-Methode (DEM), der direkten Steifigkeitsmethode (DSM) und der Steifigkeitstensorschätzung (STE) berechnet wurden. Die Beschleunigungsfaktoren sind als logarithmische Balken zur Basis 10 auf der linken Achse dargestellt. Der Abschätzungsfehler wird als Punkte in Prozent auf der rechten Achse dargestellt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung für die Fälle mit mehreren Proben. (CC BY 4.0, Jarolin und Dosta (2020), geändert)

Im Gegensatz zu dem Fall der Aerogele wird die Steifigkeit des Modells in Testfall 2 stark von Partikel-Partikel- und Partikel-Wand-Interaktionen dominiert. Daher ist die Reaktionskraft nichtlinear, d. h. die Steifigkeit ist selbst bei kleinen Dehnungen nicht konstant über der Verschiebung. Daher bietet sich dieser Fall an, um die Grenzen der Methoden aufgrund der in der Herleitung angenommenen Linearität zu testen. Die Zieldehnung beträgt für die DSM und DEM erneut 2%. Als Abbruchkriterium für das DSM wird eine Residuums-Norm kleiner als 0,01 gewählt.

Wie aus Abb. 3.5 ersichtlich ist, ist die DSM für den Fall 2 unter Verwendung der CPU etwa 60 Mal schneller. Der Beschleunigungsfaktor ist höher als in Fall 1, da für die DEM-Simulation aufgrund der erhöhten Steifigkeit ein geringerer Zeitschritt zur Sicherstellung der Stabilität der Simulation erforderlich ist. Für die DSM gibt es hingegen keine direkten Einschränkungen aufgrund der höheren Steifigkeit. Bei Berechnung mithilfe der GPU ist die DSM nur fünfmal schneller. Der geringere Beschleunigungsfaktor für den Fall 2 im Vergleich zu Testfall 1 lässt sich auf den verringerten Rechenaufwand durch die geringe Anzahl an Partikeln zurückführen. Der Kommunikations-Mehraufwand für die GPU-Implementierung ist demnach im Testfall 2 so groß, dass die CPU-Version in diesem Fall genauso schnell oder sogar schneller ist als die GPU-Version der Implementierung. Eine direkte Implementierung in CUDA anstelle von MATLAB würde dies möglicherweise verbessern.

Aufgrund der starken Nichtlinearität der Reaktionskraft im Testfall 2 ist der Abschät-

zungsfehler höher als für den Testfall 1. Der durchschnittliche Fehler für die DSM beträgt etwa 6 % und für die STE etwa 46 %. Die großen Beschleunigungsfaktoren von 2550 und 139 für die STE resultieren aus der geringen Anzahl von Partikeln und der stark reduzierten Komplexität durch die Linearisierung. Da die Annahmen der STE nicht mehr vollständig erfüllt sind, steigt der maximale Fehler auf 65 % und die Standardabweichung des Fehlers erhöht sich ebenfalls stark. Für den Fall 2 ist die STE jedoch immer noch in der Lage den Trend qualitativ vorherzusagen, wie sich die Steifigkeit bei unterschiedlichen Bindungssteifigkeiten ändert. Eine große Schwierigkeit für die STE ist die korrekte Vorhersage der tangentialen Kraft der Partikel-Partikel-Interaktion. Die Gründe dafür sind die nichtlineare Abhängigkeit der Steifigkeit bei Partikel-Partikel-Interaktionen von der normalen und tangentialen Verschiebung sowie der Sprung in der Steifigkeit im Falle von Gleiten. Obwohl die Kräfte stark nichtlinear sind, führte die Annahme einer linearen Bewegung dennoch zu guten Ergebnissen für die DSM. Dies zeigt, dass die DSM auch für nichtlineare funktionelle Modelle verwendet werden kann.

Im Testfall 3 ist die Reaktionskraft des funktionellen Modells für die gewählte Verformung von 2 % nahezu ideal linear. Aus Abb. 3.5 ist zu erkennen, dass trotz der komplexen hochporösen Struktur sowohl die DSM als auch die STE sehr genau mit den Ergebnissen der DEM übereinstimmen. Der Abschätzungsfehler zeigt ähnliche Werte wie für den Testfall 1. Dies zeigt, dass beide Methoden für verschiedene Modelle konsistente Ergebnisse liefern. Der Beschleunigungsfaktor bei Berechnung auf der CPU ist ebenfalls ähnlich. Bei Berechnung mithilfe der GPU hingegen ist der Beschleunigungsfaktor etwas höher für den Testfall 3, da mehr Partikel und Bindungen vorhanden sind als im Fall 1. Der erhöhte Beschleunigungsfaktor resultiert aus der guten Skalierung der Methoden, die im nächsten Unterabschnitt diskutiert wird.¹

Skalierung

Basierend auf dem dritten Testfall wird im Folgenden die Skalierung der Rechenzeit der Methoden in Abhängigkeit von der Anzahl der Partikel und der festen Bindungen analysiert. Dafür werden drei unterschiedlich große Strukturmodelle verwendet, bei denen die Anzahl der Partikel jeweils um den Faktor 2 zunimmt. In Abb. 3.6 wird die Berechnungszeit mithilfe der GPU gegenüber der Anzahl der Partikel für die verschiedenen

¹Zu beachten ist, dass im Falle der inversen Opalstrukturen ein weiterer Berechnungsschritt für die STE erforderlich ist. Um die Steifigkeit aus dem Elastizitätsmodul für die makroporöse Struktur zu erhalten, sind weitere Modellannahmen erforderlich. Zur Bestimmung der Steifigkeit wurde angenommen, dass die Struktur durch eine Reihe von Federn in Reihe dargestellt werden kann. Dazu wurde der Körper in mehrere Schichten in Richtung der Belastung unterteilt. Es wurde eine Schichthöhe von zwei Partikeldurchmessern verwendet, um sicherzustellen, dass sich genügend Partikel innerhalb der Schicht befinden. Der Steifigkeitstensor aller Partikel in der Schicht wurde auf der Grundlage des Volumenanteils gemittelt. Die Steifigkeit jeder Schicht wurde anschließend auf der Grundlage der Querschnittsfläche der aktuellen Schicht berechnet. Im letzten Schritt wurde die globale Steifigkeit als äquivalente Federsteifigkeit mehrerer in Reihe geschalteter Federn berechnet. Wie Abb. 3.5 zeigt, führt der Ansatz zu Ergebnissen mit zufriedenstellender Genauigkeit.

Methoden gezeigt. Die Rechenzeit für die DEM-Simulationen steigt für jedes der drei Strukturmodelle um den Faktor 2,2. Im Gegensatz dazu zeigen die DSM und die STE einen inkonsistenten Skalierungsfaktor. Zwischen den ersten beiden Strukturmodellen steigt die Rechenzeit um 1,9 bzw. 1,7. Im zweiten Schritt liegt der Faktor hingegen bei 2,0 für beide Methoden. Da die Skalierung im Prinzip konstant sein sollte, ist anzunehmen, dass eine weitere Optimierung der Implementierungen möglich ist.

Da der Skalierungsfaktor für die aktuelle Implementierung der Methoden insgesamt jedoch bereits kleiner ist als der des DEM-Programmpakets, steigt der Beschleunigungsfaktor mit zunehmender Anzahl an Partikeln. Für die STE beginnt er beispielsweise bei 140 und endet bei 190. Die absolute Zeitersparnis steigt also mit einer höheren Anzahl an Partikeln. Wie in Abb. 3.6 gezeigt wird, reduzieren die Methoden die Berechnungszeit um etwa 950 s für das kleinste Modell und 4600 s für das größte Modell.

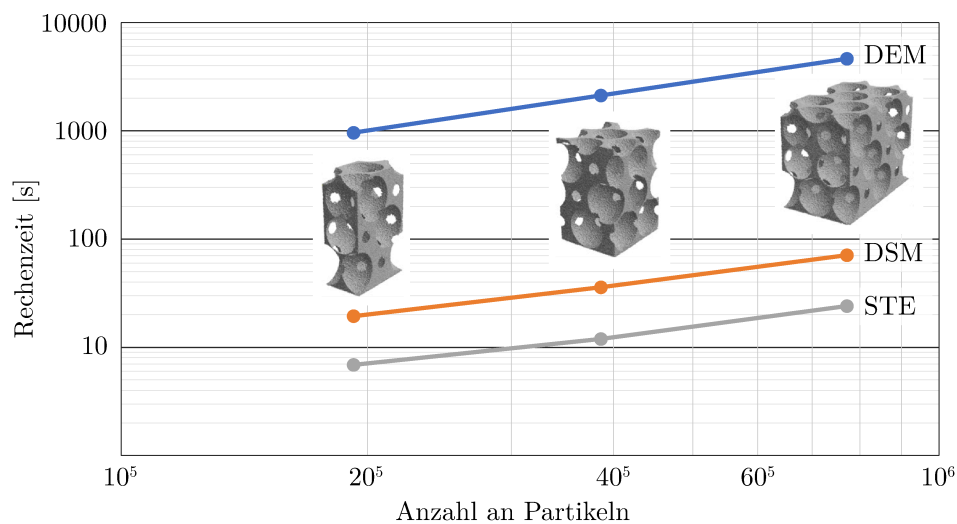


Abb. 3.6: Rechenzeit unter Verwendung der GPU zur Berechnung der Steifigkeit für die gegebene Verschiebung aufgetragen gegen die Anzahl der Partikel. Die Anzahl der Bindungen ist ungefähr zehnmal so hoch wie die Anzahl der Partikel. (CC BY 4.0, Jarolin und Dosta (2020), geändert)

Zusammenfassung

Die Kalibrierung von Parametern für ein *Bonded-Particle*-Modell ist ein zeitaufwändiger, aber notwendiger Schritt. Die entwickelten Methoden können hier einen Beitrag leisten den Rechen- und Zeitaufwand der Kalibrierung erheblich zu reduzieren. Die Validierung anhand dreier Fälle hat gezeigt, dass die Ansätze für die Kalibrierung der Steifigkeit bei Kompressionsversuchen sehr gute Ergebnisse erzielen. Die Zeitersparnis zur Berechnung der Steifigkeit für einen einzelnen Parametersatz ist gerade bei komplexen Modellen mit vielen Partikeln erheblich und kann den Aufwand der Kalibrierung deutlich reduzieren. Gerade bei vielen Freiheitsgraden können viele DSM-Simulationen durch wesentlich

schnellere Berechnung mittels STE und DSM ersetzt werden. Die STE bietet zusätzlich den Vorteil, dass die Steifigkeit für jedes Partikel einzeln vorhergesagt wird. Somit kann die räumliche Verteilung der Steifigkeiten in einer BPM-Struktur zumindest näherungsweise vorhergesagt werden.

4 Experimentelle Charakterisierung von entgasten Holzpellets

Während die Eigenschaften von Holzpellets im Rohzustand gut untersucht sind, gibt es wenige experimentelle Untersuchungen über die Eigenschaften im entgasten Zustand (siehe Kap. 1). Daher wurden für die Wirbelschichtvergasung relevante Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit zunächst experimentell untersucht. Die Details der Methoden wurden in Kap. 2 vorgestellt. In diesem Kapitel wird nun anhand der experimentellen Ergebnisse gezeigt, wie die Entgasung das Verhalten der Holzpellets verändert. Zunächst werden die allgemeinen strukturellen Veränderungen auf Basis der microCT-Aufnahmen sowie der scheinbaren Dichte und des Volumens beschrieben. Es wird ein allgemeines phänomenologisches Modell der Veränderung der inneren Struktur abgeleitet und der Einfluss der verschiedenen Entgasungsmethoden diskutiert. Im zweiten Schritt werden die Pellets mechanisch charakterisiert. Dazu werden Ergebnisse von Druckversuchen und von Aufprallversuchen untersucht. Die gesamten experimentellen Daten für die Veröffentlichung wurden im Rahmen von (Jarolin, S. Wang et al., 2021a) unter (Jarolin, S. Wang et al., 2021b) allgemein zugänglich gemacht.

4.1 Strukturelle Veränderungen

Grundsätzlich resultiert die Entgasung von Holzpellets in porösen Kokspellets. Die Eigenschaften dieser Kokspellets hängen dabei erheblich von den Umgebungsbedingungen ab, bei denen die Entgasung stattfindet. Abb. 4.1 zeigt Fotos von Pellets die bei drei verschiedenen Umgebungsbedingungen entgast wurden. Bereits anhand des Vergleichs der Fotos 4.1a-c lässt sich schlussfolgern, dass es erhebliche Unterschiede zwischen Kokspellets aus dem Muffelofen (MO), aus der Wirbelschicht (FBR) und aus dem schnell durchströmten Rohrreaktor (HVR) gibt.

Prinzipiell führt die Entgasung zu einer Schrumpfung, einer Zunahme der Porosität und einer Abnahme der Dichte des Pellets. Alle Messwerte für die verwendeten Proben und Methoden sind in Tab. 4.1 angegeben. Die Tabelle zeigt, dass die Größenordnung der Effekte hauptsächlich von der Methode der Entgasung abhängt. Die Werte für die verschiedenen Typen von Pellets sind für jede Methode relativ ähnlich, wohingegen die Unterschiede zwischen den Methoden groß sind. Zum Beispiel ist die scheinbare Dichte von Pellets des Typs A, die im MO entgast wurden, um etwa 50 % höher als die der

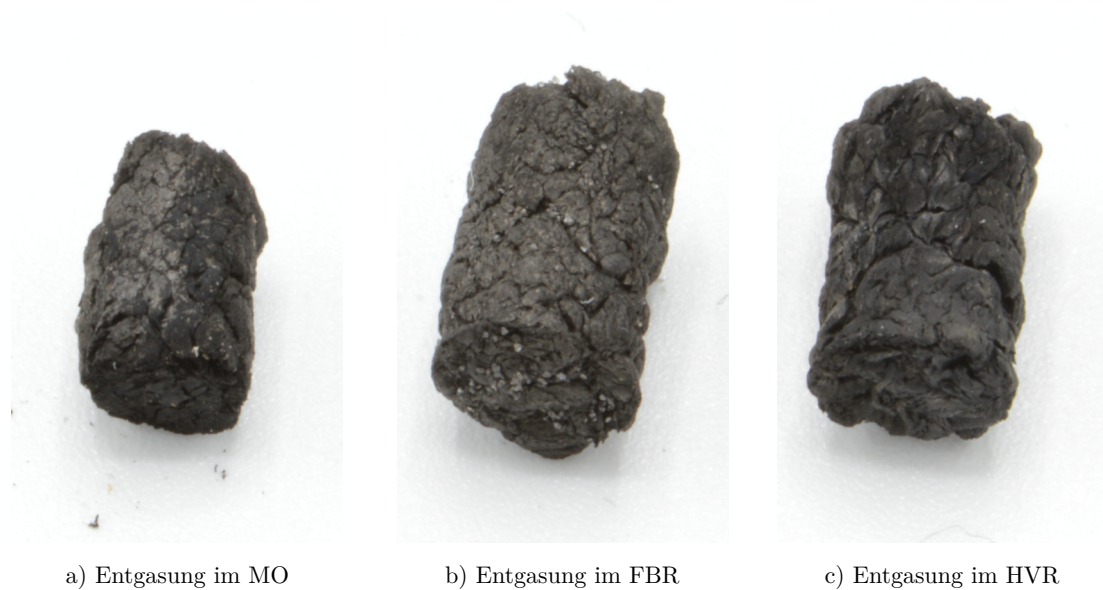


Abb. 4.1: Fotos von Typ A Holzpellets die im Muffelofen (MO), in der Wirbelschicht (FBR) oder im schnell durchströmten Rohrreaktor (HVR) entgast wurden. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

HVR-Pellets. Gleichzeitig liegt der Unterschied zwischen Typ A und B Pellets bei jeder Methode unter 10 %.

Neben der scheinbaren Dichte zeigen auch die Volumenskalierungsfaktoren große Unterschiede zwischen den Methoden. Die Pellets aus dem MO sind 30 % kleiner als die aus dem HVR. Da die Menge freigesetzter flüchtiger Bestandteile ähnlich sein wird, ist zu erwarten, dass auch die Porosität bei Pellets aus dem MO viel geringer ist.

Tab. 4.1: Scheinbare Dichten und Skalierungsfaktoren der verschiedenen Pellet-Typen und Entgasungsmethoden (Definition siehe Kap. 2).

Entgasungsmethode	Pellettyp	Scheinbare Dichte (roh) [kg m ⁻³]	Scheinbare Dichte (entgast) [kg m ⁻³]	Skalierungsfaktor		
				Volumen [%]	Axial [%]	Radial [%]
MO	A	1184 (±51)	434 (±35)	41 (±3)	77 (±2)	73 (±2)
MO	B	1056 (±33)	427 (±27)	42 (±4)	79 (±3)	73 (±3)
MO	C	1088 (±74)	449 (±40)	45 (±2)	82 (±1)	74 (±1)
NVR	C	1088 (±74)	392 (±10)	57 (±2)	91 (±1)	79 (±3)
HVR	A	1184 (±51)	289 (±15)	58 (±4)	84 (±3)	83 (±3)
HVR	B	1056 (±33)	260 (±13)	67 (±3)	86 (±2)	89 (±2)
FBR	A	1184 (±51)	290 (±20)	65 (±10)	85 (±4)	86 (±4)

(± Standardabweichung)

Der Vergleich der Werte für Pellets, die im HVR und im FBR entgast wurden, zeigt nur kleinere Unterschiede. Im Allgemeinen deuten die Daten darauf hin, dass die Unterschiede von der Höhe des Wärmestroms abhängen, da der Unterschied zwischen MO und dem NVR gering (Typ C), der Unterschied zwischen MO und FBR-Pellets jedoch hoch ist (Typ A oder Typ B). Dies stimmt mit den Erwartungen überein, da eine höhere Aufheizrate zu einer schnelleren Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen führt und somit die verbleibende Struktur verändert.

Tab. 4.1 zeigt auch den Trend, dass im MO entgaste Pellets eine stärkere Schrumpfung in radialer Richtung aufweisen. Pellets, die in der FBR oder HVR entgast wurden, zeigen keinen solchen Trend. Im Gegensatz dazu nimmt bei Pellets des Typs C die Anisotropie der Schrumpfung im NVR leicht zu. Die Genauigkeit der Messung lässt jedoch keine detaillierte Analyse dieses Phänomens zu. Daher wird es hier nicht weiter betrachtet.

4.1.1 Allgemeine phänomenologische Beschreibung

Im Folgenden werden die allgemeine Veränderung der Pelletstruktur anhand der microCT-Aufnahmen analysiert. Da zu erwarten ist, dass das allgemeine Verhalten der Pellets ähnlich ist, konzentriert sich die microCT-Analyse auf Pellets vom Typ A. Für die Pellets vom Typ A wurden verschiedene Entgasungsmethoden angewandt, die miteinander verglichen werden sollen.

Zunächst wird der Rohzustand der Pellets betrachtet. Die microCT-Aufnahmen in Abb. 4.2 zeigen die anfängliche Struktur von zwei Holzpellets durch Darstellung des gemessenen Absorptionskoeffizienten in verschiedenen Graustufen. Man sieht Poren und Risse zwischen den zusammengedrückten Holzspänen. Da die Voxelgröße von $12\ \mu\text{m}$ größer ist als die typische Porengröße der Holzspäne im Pellet (siehe Abschn. 1.3.3), erscheinen sie als ein nahezu einheitlicher Festkörper. Abb. 4.2 zeigt auch einige Verunreinigungen mit einer viel höheren Dichte, die als weiße Punkte sichtbar sind. Hierbei kann es sich beispielsweise um Sand oder auch metallische Fremdstoffe handeln, die als Teil des Rohmaterials zum Pellet verpresst wurden.

Eine Analyse des Porennetzwerks der Holzpellets zeigt, dass es hauptsächlich ein zusammenhängendes Porennetzwerk gibt. Das Porennetzwerk ist offen, da einige Poren als Risse an der Oberfläche beginnen. Die Poren zeigen oft eine U-Form, die in die gleiche Richtung gebogen ist. Diese Morphologie resultiert aus dem Pressen während der Produktion, wobei die U-Form in die entgegengesetzte Richtung des Pressens gebogen wird.

Abb. 4.3 zeigt dieselben Pellets aus Abb. 4.2 in gleicher Orientierung nach der Entgasung. Da der gleiche Graustufenbereich wie bei den Pellets im Rohzustand verwendet wird, erscheinen die Pellets nach der Umwandlung in Koks deutlich dunkler aufgrund der geringeren Dichte. Im Falle des Pellets aus dem FBR sind nun auch große weiße Partikel sichtbar, bei denen es sich um Quarzsand handelt. Die Sandpartikel sind sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren des Pellets zu finden. Ihr Einfluss wird beim Vergleich mit dem Bild des im HVR entgasteten Pellets weiter diskutiert (Abschn. 4.1.3).

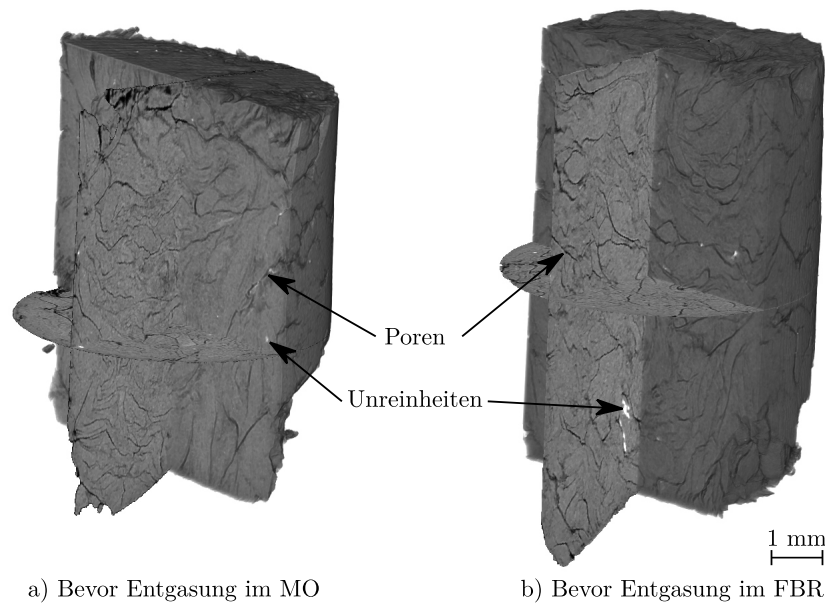


Abb. 4.2: Graustufen-3D-Bilder des linearen Absorptionskoeffizienten für zwei Pellets vom Typ A im Rohzustand, gemessen mittels microCT. Im Vordergrund sind Schnittbilder zu sehen und im Hintergrund ist eine volumetrische Darstellung gezeigt. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

Die Abbildung 4.3 zeigt, dass die ursprüngliche Form der Pellets während der Entgasung bei beiden Methoden erhalten bleibt. Die zylindrische Form und die geschliffenen Oberflächen sind deutlich sichtbar. Das Volumen der körpernahen Oberfläche ist nur 20 % kleiner als das Volumen eines umhüllenden perfekten Zylinders für das FBR-Pellet und 16 % kleiner für das MO-Pellet (siehe Kap. 2 für die Definition der körpernahen Oberfläche). Die microCT-Aufnahmen verdeutlichen auch die unterschiedliche Schrumpfung in radialer Richtung. Zu beachten ist, dass die axiale Länge der Pellets im Ursprungszustand unterschiedlich war.

Bei beiden Pellets zeigt sich eine massive Zunahme der Porenmenge und -größe. Trotz des sichtbaren unterschiedlichen Porenvolumens und der Schrumpfung sind einige Ähnlichkeiten in der inneren Struktur zu erkennen. Zunächst fällt auf, dass die größten Poren im inneren Teil des Pellets vorhanden sind und nicht an der Oberfläche oder direkt mit der äußeren Oberfläche verbunden sind. Im Gegensatz dazu sind die Poren nahe der Oberfläche oft relativ klein. Von außen sind nur kleine Risse erkennbar, wie auch auf den Fotos in Abb. 4.3 zu sehen ist.

Um einen tieferen Einblick zu erhalten, wie sich die Struktur der entgasten Pellets zur Struktur des Pellets im Rohzustand verhält, zeigt Abb. 4.4 ein hochskaliertes Bild des entgasten Pellets, welches in Grün auf das Ausgangspellet projiziert ist. Für diese Hochskalierung wird ein Bilderkennungsalgorithmus verwendet, um die Transformation zu berechnen. Das Verfahren wurde in Kap. 2 beschrieben. Wenn man sich die Begrenzung und die Einschlüsse ansieht, kann man erkennen, dass die Mikrostruktur des rohen und



Abb. 4.3: Fotos aus Abb. 4.1 der entgasten Typ A Pellets zusammen mit den dazugehörigen Graustufen-3D-Bildern der mittels microCT gemessenen linearen Absorptionskoeffizienten. Im Vordergrund sind für die microCT-Aufnahmen Schnittbilder gezeigt. Im Hintergrund ist eine volumetrische Darstellung der Voxelwerte zu sehen. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

des entgasten Pellets ähnlich sind. Natürlich gibt es Diskrepanzen. Sie resultieren aus dem Umwandlungsprozess und möglicherweise auch aus kleinen Brüchen oder ungleichmäßiger Schrumpfung. Daher kann die Übereinstimmung zwischen den Bildern nur eine Annäherung sein und die Bilder überschneiden sich nicht perfekt. Dennoch zeigt die Abbildung, dass größere Poren im entgasten Pellet an den Stellen erscheinen, an denen bereits im Rohmaterial Poren vorhanden waren. Bereiche die vorher eine hohe, gleichmäßig Dichte hatten, hab nach der Entgasung viele kleine Poren.

Im Allgemeinen lassen sich drei Arten von Poren nach der Entgasung identifizieren, die auch in Abb. 4.5 dargestellt sind:

Spaltporen: Der größte Teil des Porennetzwerks besteht aus Spaltporen. Sie befinden sich hauptsächlich in Bereichen, in denen bereits im Rohmaterial Poren vorhanden waren. Also befinden sie sich in den Zwischenräumen zwischen den Spänen und eine primäre Ausrichtung der Poren wird durch das Pressen bei der Produktion vor-

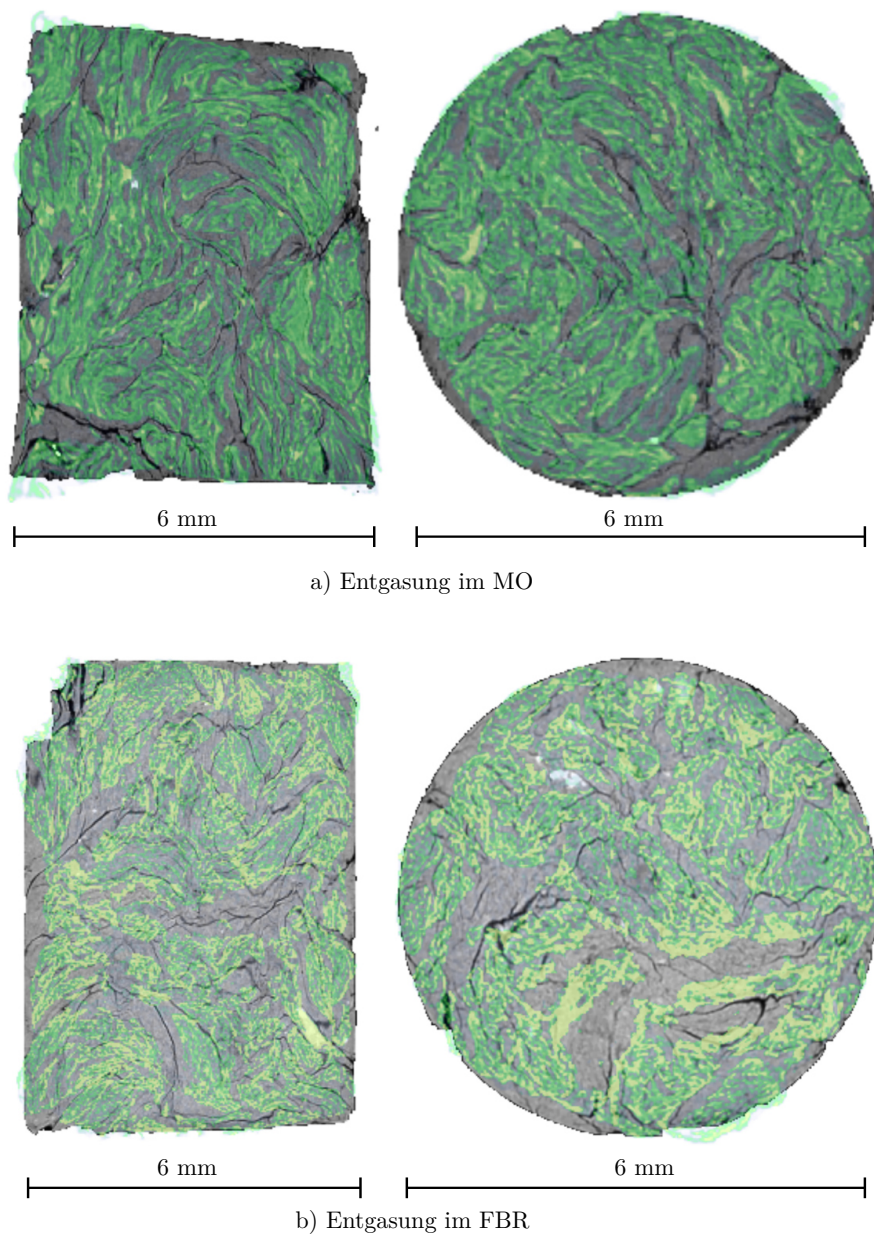


Abb. 4.4: Axiale und radiale Schnitte durch die mittels microCT gemessenen Absorptionskoeffizienten zweier Pellets vor und nach der Entgasung im Muffelofen bzw. in der Wirbelschicht. In Grau ist die Mikrostruktur des Pellets im Rohzustand dargestellt, in Grün die Mikrostruktur des gleichen Pellets im entgasen Zustand mit hochskalierten Abmessungen. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

bestimmt. Die Querschnittsfläche dieser Poren scheint zum Rand hin abzunehmen. An der Oberfläche erscheinen sie als Risse.

Hohlräume: Im Inneren des Pellets bilden die Spaltsporen große, miteinander verbundene Hohlräume. Im Allgemeinen sind die großen Hohlräume nicht direkt mit der äußeren Oberfläche verbunden, sondern nur über kleinere Poren.

Materialporen: Materialporen sind die relativ kleinen Poren, die in den zuvor dichten Feststoffzonen auftreten. Obwohl sie in einem zweidimensionalen Schnitt getrennt erscheinen, sind fast alle dieser Poren mit dem globalen Porennetzwerk verbunden. Trotz der Tatsache, dass sie im Vergleich zu den Spaltsporen und Hohlräumen relativ klein sind, ist ihr Gesamtvolumen signifikant.

4.1.2 Unterschiede zwischen den Pellets aus dem Muffelofen und der Wirbelschicht

Neben der gemeinsamen Grundstruktur sind große Unterschiede zwischen denen im MO und im FBR entgasten Pellets deutlich sichtbar. Zum einen ist zu beachten, dass die

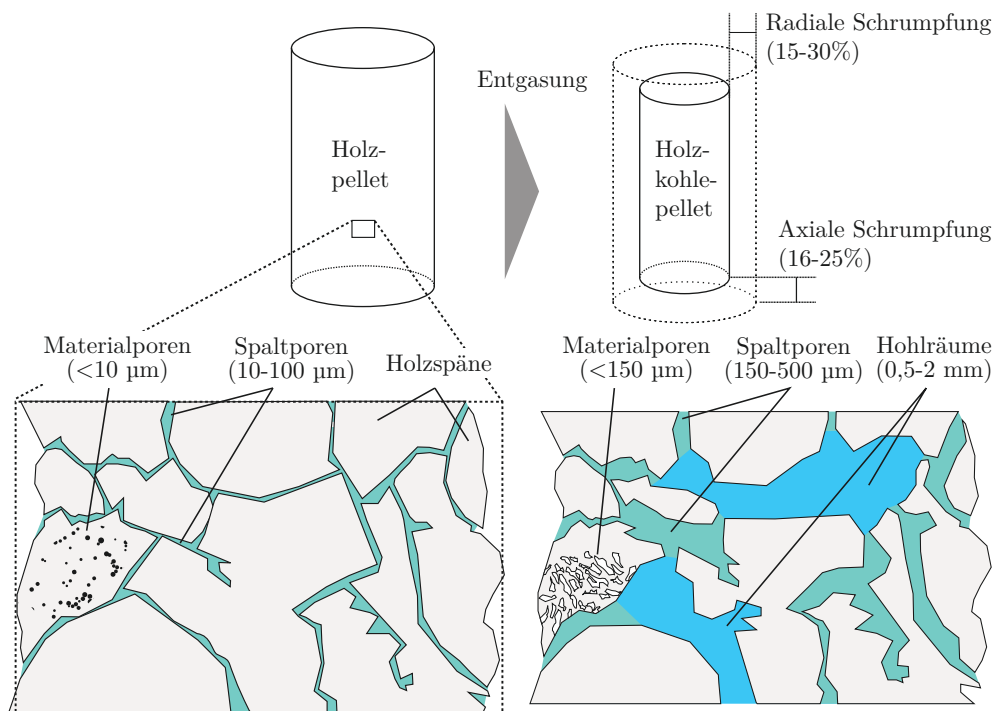


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der basierend auf der Analyse mittels microCT identifizierten mikrostrukturellen Veränderungen, die während der Entgasung im Holzpellet auftreten. Die Skalen der Poren basieren auf Sehnenlängen und die Schrumpfungsfaktoren basieren auf Tab. 4.1. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

Oberfläche des Pellets aus der Muffelofen glatter ist (siehe Abb. 4.4). Dies zeigt auch das bereits diskutierte Verhältnis zwischen dem körpernen Volumen und dem Volumen eines idealen Zylinders.

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Pellets ist eine viel kleinere Schrumpfung und eine höhere Porosität die Pellets aus dem FBR. Durch die Anwendung des Bilderkennungsalgorithmus kann die Schrumpfung in jede Dimension auch anhand der microCT-Aufnahmen quantifiziert werden. Die aus den microCT-Aufnahmen berechnete Schrumpfung beruht auf den Skalierungsfaktoren der dreidimensionalen Transformation, die erforderlich ist, um das Pellet im Rohzustand auf das entgaste Pellet zu projizieren. Da hier ein kartesisches Koordinatensystem für die Transformation verwendet wird, gibt es zwei Skalierungsfaktoren für die radiale Komponente. Die Werte sind in Tab. 4.2 dargestellt. Sie sind sehr ähnlich zu den Werten von Tab. 4.1, die auf einfachen Messungen der Länge und des Radius vor und nach der Entgasung beruhen.

Die auf der microCT basierten Schrumpfungswerte zeigen auch den Trend der anisotropen Schrumpfung für das Pellet aus dem MO und der isotropen Schrumpfung für das Pellet aus dem FBR. Die Quantifizierung der Porosität mit den microCT-Aufnahmen ist dagegen etwas schwieriger, wie in Abschnitt 2 dargelegt wurde. Die verwendete Analyse ergibt eine Porosität von 0,43 bis 0,51 für das MO-Pellet und 0,55 bis 0,62 für das FBR. Das Intervall beschreibt den Bereich, für den die Segmentierung visuell sinnvolle Ergebnisse liefert. Der FBR-Bereich ist der von Strandberg et al. (2018) gefundenen Porosität von 0,64 für den inneren Teil eines Pellets sehr ähnlich. Strandberg et al. (2018) untersuchten microCT-Aufnahmen von Pappelholzpellets in einem Reaktor mit Luftstrom bei 1000 °C. Da die in dieser Arbeit verwendete Voxelgröße von 12 µm jedoch nicht ausreicht, um alle Poren im Inneren der Biomasse aufzulösen, ist zu erwarten, dass die in dieser Arbeit aus dem microCT berechnete Porosität die Porosität unterschätzt. Zum Vergleich hat Senneca (2007) mithilfe der Quecksilber-Hochdruck-Porosimetrie eine Porosität von 0,91 für Holzspänen gemessen, die in einem Wirbelbett entgast wurden. T. Wang et al. (2020) ermittelte die Porosität von Reisschalenpellets, die in einem Festbett entgast wurden, im Bereich von 0,82 bis 0,9. Srocke et al. (2021) bestimmen die Porosität von Holzpellets nach langsamer Pyrolyse ebenfalls mittels mircoCT auf 0,56 bis 0,58 bei einer Auflösung von 0,87 µm. Daher scheinen die gemessenen Werte prinzipiell realistisch. Da die Porosität der Pellets jedoch nicht exakt bestimmt werden kann bei der gegebenen Auflösung, dienen die angegebenen Gesamtwerte für die Porosität in dieser Arbeit zum relativen Vergleich.

Tab. 4.2: Axiale und radiale Skalierungsfaktoren, berechnet aus den microCT-Aufnahmen der rohen und entgasten Typ A Pellets.

Entgasungsmethode	Radialer Skalierungsfaktor [%]	Axialer Skalierungsfaktor [%]
MO	70, 69	75
FBR	85, 85	84

Hinweis: Der erste Wert für die radiale Schrumpfung gibt den Wert senkrecht zur Richtung der Flächennormalen der geschliffenen Oberfläche an und der Zweite den Wert entlang der Flächennormalen (siehe Abb. 4.4)

Sie geben nur die Menge an Poren an, die mit einer Auflösung von 12 μm identifizierbar sind.

4.1.3 Unterschiede zwischen den Pellets aus der Wirbelschicht (FBR) und dem Rohrreaktor mit hohem Gastrom (HVR)

Zwischen den im FBR und im HVR entgasten Pellets ist der auffälligste Unterschied das Eindringen von Sand. Dieses Phänomen wird im nächsten Abschnitt (4.1.4) im Detail diskutiert. Abgesehen von dem Sand sind dagegen keine größeren Unterschiede erkennbar. Der radiale Skalierungsfaktor ist bei den FBR-Pellets um ca. 10 % höher. Dies ist ein größerer Unterschied als der, der mit der Prüfpresse und der Schieblehre gemessen wurde. Die Porosität des HVR-Pellets liegt im Bereich von 0,54 bis 0,59, also sehr ähnlich zu den 0,55 bis 0,62 des FBR-Pellets.

Um die Ähnlichkeit zwischen FBR und HVR besser beurteilen zu können, wird eine beschreibende Größe benötigt. Aufgrund der komplexen dreidimensionalen Form der Poren ist eine Aufteilung in einzelne Poren nicht möglich, sodass es keine eindeutigen Porengrößen einzelner Poren gibt. Stattdessen kommen die in Kap. 2 eingeführten Sehnenlängen in drei Richtungen zur Beschreibung der Porengröße und -form zum Einsatz. Zu beachten ist, dass das von Sandpartikeln eingenommene Volumen als Teil des Porenvolumens angenommen wird. Die berechneten Sehnenlängenverteilungen sind in Abb. 4.6 mit dem Volumenanteil auf der y-Achse dargestellt. Der Volumenanteil bezieht sich auf das gesamte Volumen des Pellets. Daher ist die Summe aller Klassen der Verteilung gleich der mit der microCT bestimmten Gesamtporosität. Die Details zur Berechnung des Volumenanteils und der Sehnenlängen wurden in Abschn. 2.6.3 erläutert.

Der Vergleich der Verteilung der Sehnenlängen vor und nach der Entgasung zeigt, dass die Verteilung breiter und höher wird. Es nimmt also die Anzahl der kleinen Poren zu. Gleichzeitig treten Poren mit größeren Abmessungen auf. Beim Vergleich der Bilder zeigte sich, dass große Poren hauptsächlich aus den bereits im Rohzustand vorhandenen kleinen Poren entstehen. Die eingeführte Klassifizierung der Poren, die in Abb. 4.5 dargestellt ist, ist nicht als separate Extrema in der Sehnenlängenverteilung sichtbar, da das Porennetzwerk miteinander verbunden ist und keine scharfe Trennung der Porengrößen besteht. Die Klassifizierung erfolgte rein qualitativ. Die typische Größe eines Porentyps hängt stark von den Entgasungsmethoden ab. Für die Materialporen kann man dennoch einen typischen Sehnenlängenbereich angeben, der dem ersten Hochpunkt entspricht, d. h. einer Sehnenlänge zwischen 0 und 150 μm . Der Hauptzweck dieses Plots besteht jedoch darin, die Unterschiede zwischen den verschiedenen Entgasungsmethoden beurteilen zu können. Man kann deutlich sehen, dass es eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Porenstruktur des Pellets aus dem FBR und dem HVR gibt. Im Gegensatz dazu zeigt das Pellet aus dem MO eine wesentlich engere Verteilung. Das Pellet aus dem Muffelofen hat also mehr Materialporen und weniger und kleinere großflächige Poren. Dies stimmt gut mit der visuellen Wahrnehmung überein (siehe Abb. 4.6). Allerdings werden vor allem die kleinsten Materialporen durch die verwendeten microCT-Aufnahmen nicht gut

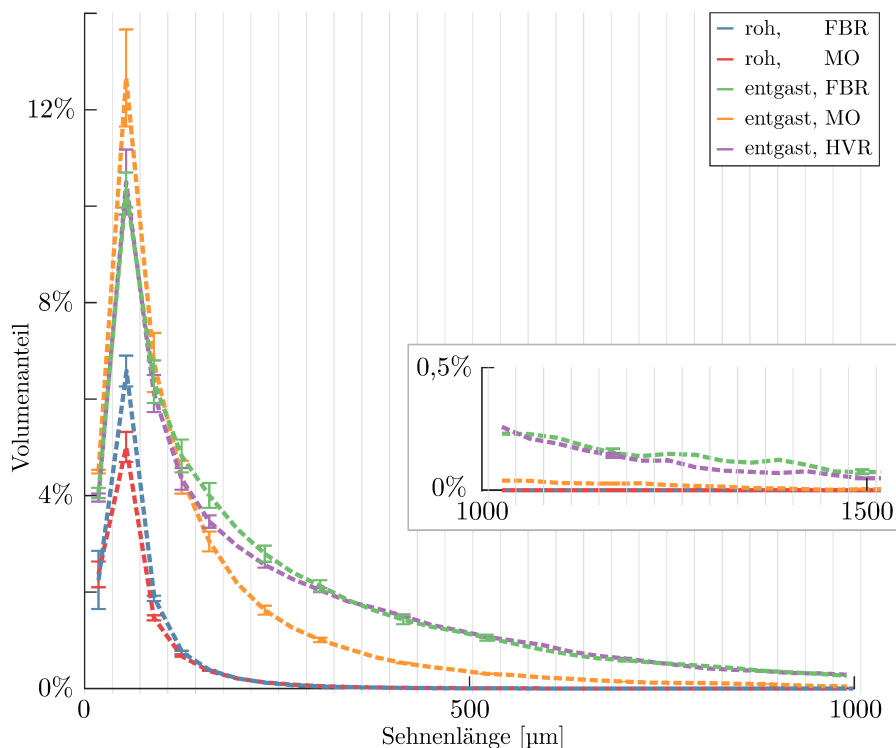


Abb. 4.6: Histogramme der Poren-Sehnenlängenverteilungen von Typ A Pellets, die aus den microCT-Aufnahmen extrahiert wurden. Sehnen sind gerade Linien, die an der Porengrenze beginnen und enden (siehe Abschn. 2.6). Der Abstand zwischen dem Sehnen beträgt ein Pixel bzw. Voxel, wodurch das gesamte Porennetzwerk abgedeckt wird. Die y-Achse zeigt den Volumenanteil, der von den Sehnen mit der jeweiligen Länge eingenommen wird. Die Fehlerbalken visualisieren die Unsicherheit aufgrund der manuellen Binarisierung. Die Histogramme sind zur besseren Vergleichbarkeit untereinander als Liniendiagramme dargestellt, wobei die vertikalen grauen Linien die Klassenbreite zeigen. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

aufgelöst, sodass die Empfindlichkeit gegenüber kleinen Änderungen in der Segmentierung hoch ist. Für größere Sehnen wird die Abweichung jedoch kleiner und zeigt, dass die Porenstruktur des FBR und des HVR-Pellets auch quantitativ ähnlich sind. Obwohl die Quarzsandpartikel also genügend Platz für Oszillation in den inneren Hohlräumen haben, lässt sich aus den microCT-Aufnahmen für die verwendeten Reaktorbedingungen und Verweilzeiten kein signifikanter Abrieb der inneren Struktur messen.

4.1.4 Eindringen von Bettmaterial

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem im FBR und dem HVR entgasten Pellet ist das Eindringen des Bettmaterials in das Pellet. Da jedoch die Sehnenlängenverteilung der Porengrößen bei beiden Reaktortypen sehr ähnlich ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Sand die Porenstruktur nicht wesentlich verändert. Dennoch beeinflusst die

zusätzliche Masse das Fluidisierungsverhalten. Der Massenverlust des Pellets durch die Entgasung bzw. durch Vergasung führt tendenziell zu einer stärkeren Konzentration der Pellets am oberen Ende einer blasenbildenden Wirbelschicht (S. Wang, Song et al., 2022). Die zusätzliche Masse durch den Sand führt prinzipiell zu einem stärkeren Absinken durch höhere Gravitationskräfte und wirkt diesem Effekt daher entgegen. Da aufgrund der Massenänderung das Mischverhalten der Pellets in der Wirbelschicht signifikant verändert wird, muss dies bei der Auslegung des Prozesses berücksichtigt werden (S. Wang, Song et al., 2022). Um die Signifikanz der Massenänderung aufgrund des eindringenden Sands einschätzen zu können, wurde die Masse des Sands mit zwei Methoden abgeschätzt.

Die erste Schätzung der Masse des Sands erfolgt durch Quantifizieren des Volumens anhand der microCT-Aufnahmen und der anschließenden Multiplikation mit der Feststoffdichte des inerten Sandes. Der Volumenanteil des Sands bezogen auf das Volumen im entgasten Zustand liegt basierend auf den microCT-Aufnahmen bei etwa 3 % bis 5 %. Der Massenanteil ergibt sich daraus aus 20 % bis 35 %. Der Volumenanteil des Sands des in Abb. 4.3 dargestellten Pellets beträgt beispielsweise 3 %.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde eine zweite Abschätzung durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde angenommen, dass die Dichte der im FBR und im HVR entgasten Pellets gleich ist. Diese Annahme basiert auf den erwarteten ähnlichen Werten für die Restmasse und der Beobachtung, dass das äußere Volumen und die Porenstruktur sehr ähnlich sind. Durch einfaches Subtrahieren der durchschnittlichen Massen von Pellets der gleichen Ausgangsgröße nach der Entgasung kann die Masse des Sands geschätzt werden. Zu beachten ist, dass das scheinbare Volumen der FBR-Pellets ebenfalls etwas größer und daher die scheinbare Dichte fast gleich ist, wie in Tab. 4.1 gezeigt. Der resultierende Sandanteil beträgt im Median etwa 15 %. Vergleicht man das 25. Perzentil der Massen des HVR-Pellets und das 75. Perzentil der Massen des FBR-Pellets ergibt sich ein oberer Wert für den Anteil von etwa 30 %. Somit liegen beide Schätzungen für den Massenanteil in einem ähnlichen Bereich. Daher scheint eine Größenordnung von 15 % bis 30 % eine realistische Näherung des mittleren Massenanteils des Sands zu sein. Ein Holzpellet mit einer ursprünglichen Länge von 15 mm hat nach der Entgasung eine ungefähre Masse von 0,07 g. Durch eindringenden Sand kann sich diese Masse also um zusätzliche 0,01 g bis 0,03 g erhöhen. Folglich erhöht der Sand, ausgehend von dem abgeschätzten mittleren Massenanteil, die Masse der Pellets um bis zu 45 % in Bezug auf die reine Masse des Koks.

4.2 Mechanische Charakterisierung

Im letzten Abschnitt wurde die allgemeine Strukturveränderung der Pellets durch die Entgasung beschrieben. Es wurde festgestellt, dass die Kokspellets eine hochporöse Struktur mit einer großen Bandbreite an Porengrößen aufweisen. Es wurde gezeigt, dass die Methode der Entgasung einen großen Einfluss auf die Struktur hat. Im Folgenden

sollen die Pellets mechanisch charakterisiert und der Einfluss der Methode der Entgasung weiter untersucht werden.

4.2.1 Quasistatische radiale Kompression

Um die Verringerung der Festigkeit durch die Entgasung zu quantifizieren, werden quasistatische Druckversuche unter radialer Belastung durchgeführt. Die detaillierte Vorgehensweise wurde in Abschnitt 2 erläutert. Abb. 4.7 zeigt einen Auszug aus den gemessenen Kraft-Weg-Kurven der Druckversuche, wobei der Weg, d. h. die Verschiebung des Kompressionsstempels, auf den mittleren Durchmesser der Pellets im Rohzustand normiert ist. Anhand dieser Beispiele soll das allgemeine Verhalten und die verwendeten charakteristischen Parameter diskutiert werden. Die gesamten Primärdaten wurden unter Jarolin, S. Wang et al. (2021b) zugänglich gemacht.

Ein typisches Phänomen für alle Entgasungsbedingungen ist das Vorhandensein von Mikrobrüchen. Der Grad und die Stärke hängen jedoch von den jeweiligen Bedingungen ab. Bei den Pellets aus dem MO gibt es nur wenige und kleine Brüche, bevor ein vollständiges Versagen der Struktur sichtbar wird. Das vollständige Versagen ist oft durch einen plötzlichen Abfall der gemessenen Kraft oder eine Abflachung der Kurve mit dem Auftreten von hochfrequenten Änderungen erkennbar. Diese hochfrequenten Änderungen werden wahrscheinlich durch kollabierende Poren und sich bewegende Kokspartikel innerhalb des Pellets verursacht. Nach dem Versagen ist die lose Masse der entgasten Späne immer noch stabil unter Kompression, und die gemessene Kraft steigt weiter an.

Bei den Pellets aus dem HVR oder FBR ist das Verhalten etwas anders. Die hochfrequenten Änderungen in der gemessenen Kraft sind oft von Anfang an vorhanden. Außerdem gibt es größere Einbrüche in der gemessenen Kraft, auch wenn die Struktur noch stabil zu sein scheint. Der Punkt des vollständigen Versagens ist nicht immer eindeutig identifizierbar. In einigen Fällen ist ein plastisches Versagen mit hochfrequenten Schwankungen sichtbar. In anderen Fällen ist das Versagen durch mehrere abrupte Einbrüche der gemessenen Kraft charakterisiert.

Grundsätzlich passt das unterschiedliche Verhalten gut zu den Ergebnissen der microCT-Bildanalyse, da die HVR- und FBR-Pellets im Vergleich zu den MO-Pellets eine deutlich höhere Porosität mit einer lockerer verbundenen Koks-Struktur aufweisen. Daher gibt es mehr Bereiche mit stark geschwächten Bindungen, die bei geringen Belastungen brechen und zu hochfrequenten Fluktuationen führen könnten. Auch sind mehr Hohlräume vorhanden, die kollabieren können. Große Hohlräume erlauben größere Bewegungen nach dem Bruch.

Aufgrund des beschriebenen Verhaltens werden zwei Größen analysiert, um die Festigkeit des Pellets zu charakterisieren. Zum einen wird der Punkt herangezogen, an dem das erste Mikroversagen mit einem gemessenen absoluten Kraftabfall von 1 N oder einem relativen Kraftabfall von 20 % auftritt. Das wird hier als erstes Versagen bezeichnet. Typischerweise sind die ersten Bruchstücke nach diesem Punkt zu finden. Zweitens wird

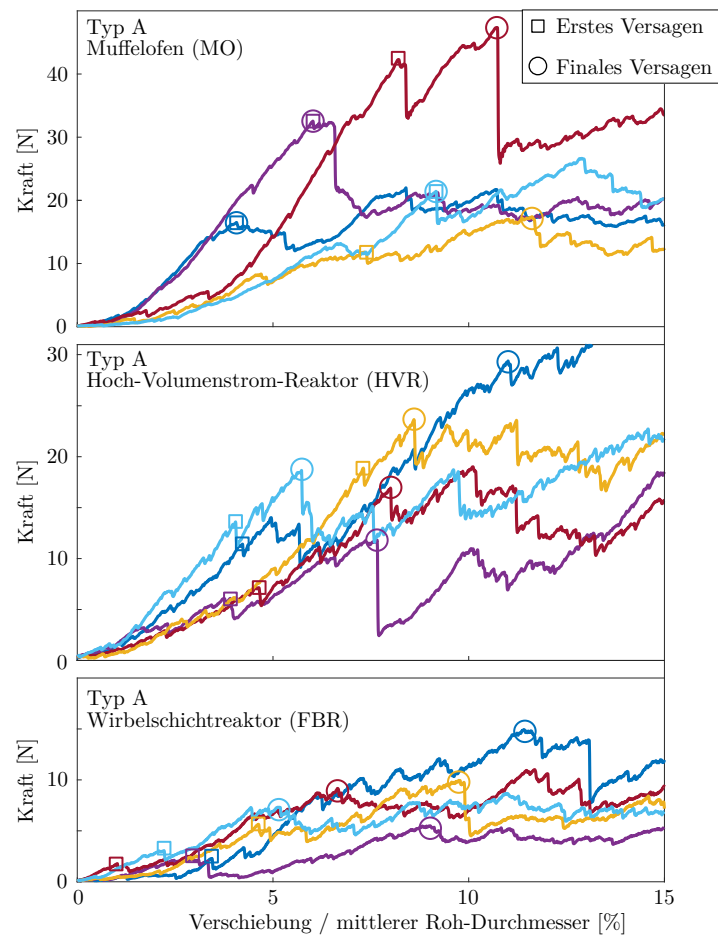


Abb. 4.7: Auszug aus den gemessenen Kraft-Weg-Kurven bei radialer Kompression der entgasten Holzpellets vom Typ A. Die Verschiebung ist auf den mittleren Durchmesser der Pellets im Rohzustand normiert (Tab. 2.1). Für jede gezeigte Bedingung wurden fünf Messungen zufällig ausgewählt. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

der Punkt des vollständigen finalen Versagens verwendet. Dieser wird hier definiert als der Punkt, an dem entweder die gemessene Kraft um 3 N oder 50 % abfällt oder die Kurve deutlich abflacht, d. h. die mittlere Steigung der Kraft-Weg-Kurve um mehr als 50 % sinkt. Zur Ermittlung der mittleren Steigung wird mithilfe der MATLAB-Funktion *ischange* die Kraft-Weg-Kurve in abschnittsweise lineare Segmente unterteilt.

Die verwendeten Punkte sind in Abb. 4.7 für die gegebenen Kraft-Weg-Kurven visualisiert. Mit dem finalen Versagenspunkt soll eine Näherung für die benötigte Kraft zur Zerstörung der Struktur des Pellets abgebildet werden. Es bestehen jedoch Unsicherheiten, da aus der Kraft-Weg-Kurve nicht immer ersichtlich ist, wann dieser Punkt erreicht ist. Auch ist die Definition nicht immer eindeutig, da auch Teile auseinanderbrechen können, die noch aus mehreren Spänen in einer porösen Struktur bestehen.

Für die identifizierten Versagenspunkte wird, wie in Abschn. 2.4 beschrieben, mittels Gl. (2.4) die spezifische Bruchenergie bestimmt. Die Bruchenergie entspricht der bis zu diesem Zeitpunkt aufgebrauchten mechanischen Arbeit. Die resultierenden Werte sind in Abb. 4.8 dargestellt. Aus der Abbildung wird deutlich, dass die verwendeten Größen stark schwanken. Mögliche Ursachen für Schwankungen sind die Unterschiede im Rohzustand, Variationen im Entgasungsprozess sowie die Methode zur Bestimmung der Bruchstellen selbst. Dennoch sind einige Tendenzen erkennbar. Erstens kann man feststellen, dass die unterschiedlichen Festigkeiten im Rohzustand bestehen bleiben und nach der Entgasung zu unterschiedlichen Festigkeiten führen. Daher wird die verwendete typenabhängige Normierung angewendet, um den Vergleich zwischen verschiedenen Holzpellet-Typen zu ermöglichen. Im Vergleich zur Rohfestigkeit tritt das erste Versagen bereits bei einem Bruchteil der Energie auf. Bei den Pellets des Typs A aus dem MO sind erstes und finales Versagen meist identisch, was auf die kompakte und stabile Struktur zurückgeführt werden kann. Für Pellets vom Typ B und Typ C aus dem MO tritt das erste Versagen häufiger bei niedrigeren Kräften auf.

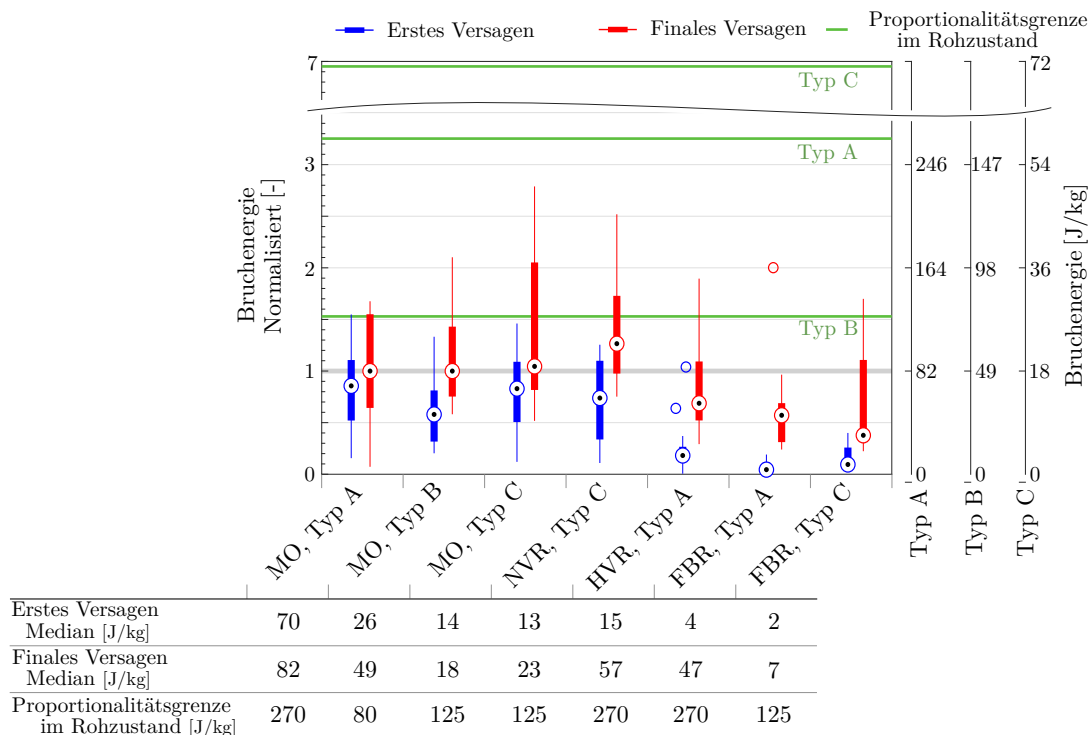


Abb. 4.8: Boxplot der Bruchenergien für das erste Versagen und das finale Versagen. Unter der Grafik ist eine Tabelle der entsprechenden Medianwerte gegeben. Die Werte der Bruchenergie in der Grafik sind für jeden Typ auf das finale Versagen unter MO-Bedingungen normiert. Zusätzlich ist die Proportionalitätsgrenze unter Rohbedingungen zum Vergleich gegeben (siehe Kap. 2). Die Länge der Antennen (Whisker) im Boxplot ist auf maximal das 1,5-Fache des Interquartilsabstands begrenzt und Werte darüber sind durch Kreise als Ausreißer gekennzeichnet. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

Trotz der unterschiedlichen absoluten Werte für Typ A und C Pellets ist die relative Abnahme der Bruchenergie beim ersten Versagen zwischen MO- und FBR-Pellets ähnlich. Die NVR-Entgasung für die Pellets des Typs C scheint zu Kokspellets zu führen, die ähnlich stark wie Pellets aus dem MO sind. Im Gegensatz dazu sind die Pellets vom Typ A aus der HVR-Methode den FBR-Pellets ähnlicher als die MO- den HVR-Pellets. Es scheint naheliegend, dass die Abhängigkeit von der Entgasungsmethode aus den unterschiedlichen Porenstrukturen und damit aus dem unterschiedlichen Wärmestrom resultiert. Die Pellets aus der Methode mit dem höchsten Wärmestrom, der FBR-Entgasung, sind die schwächsten. Allerdings sind auch die Pellets aus einer Wirbelschicht durch den Kontakt mit Wänden und dem Bettmaterial vorgeschädigt, was die Festigkeit zusätzlich reduzieren könnte. Aufgrund der hohen Unterschiede in der Porenstruktur wird jedoch erwartet, dass die Porenstruktur einen entscheidenden Einfluss hat.

Für das finale Versagen ist die beschriebene Tendenz geringerer Bruchenergien für höhere Wärmestromverfahren weniger stark, da das finale Versagen später eintritt und die Werte stärker streuen. Die Pellets vom Typ A aus dem HVR zeigen nur geringfügig niedrigere Energien für das finale Versagen im Vergleich zu den MO-Bedingungen. Bei den Typ C Pellets aus dem NVR ist der Median der Bruchenergie beim Versagen sogar etwas höher als beim MO. Es wird erwartet, dass dies ein Messfehler aufgrund der großen Streuung ist. Nichtsdestotrotz scheint der allgemeine Trend der abnehmenden Bruchenergie für das finale Versagen weiterhin sichtbar zu sein.

Generell zeigte die quasistatische Belastung, dass es sich bei den entgasten Holzpellets um eine fragile, aber stabile Struktur handelt, deren Bruchverhalten wahrscheinlich durch kollabierende Poren gekennzeichnet ist. Somit sind die Umgebungsbedingungen bei der Entgasung von hoher Bedeutung, da sie die Porenstruktur stark beeinflusst. Der Unterschied in der Festigkeit scheint sich jedoch bei höheren Wärmeströmen zu verringern, da die Festigkeit von FBR-Pellets im Vergleich zu HVR-Pellets nur geringfügig reduziert ist. In allen Fällen sind nur minimale Kompressionskräfte erforderlich, um zu einer ersten Fragmentierung zu führen.

4.2.2 Axiale Belastung im Vergleich zu radialer Belastung

Produktionsbedingt kann es bei Holzpellets Abweichungen zwischen den Eigenschaften in axialer und radialer Richtung geben. Um die Ähnlichkeit der mechanischen Eigenschaften bei axialer und radialer Belastung abschätzen zu können und einen weiteren Validierungsfall für die numerischen Modelle zu haben, wurden zusätzlich Kompressionsversuche in axialer Richtung für Typ A FBR-Pellets durchgeführt. Dabei wird ersichtlich, dass sich auch für die axiale Belastung eine erhebliche Streuung ergibt. Abb. 4.9 zeigt fünf zufällig ausgewählte Kraft-Weg-Kurven im Vergleich zu den Kurven bei radialer Belastung.

Im Allgemeinen scheint der Verlauf ähnlich zu sein. Es gibt ebenfalls bereits bei geringen Belastungen Brüche und starke Fluktuationen im gemessenen Kraftverlauf. Das Versagen erfolgt jedoch meist früher als bei axialer Belastung und der Einbruch in der gemessenen

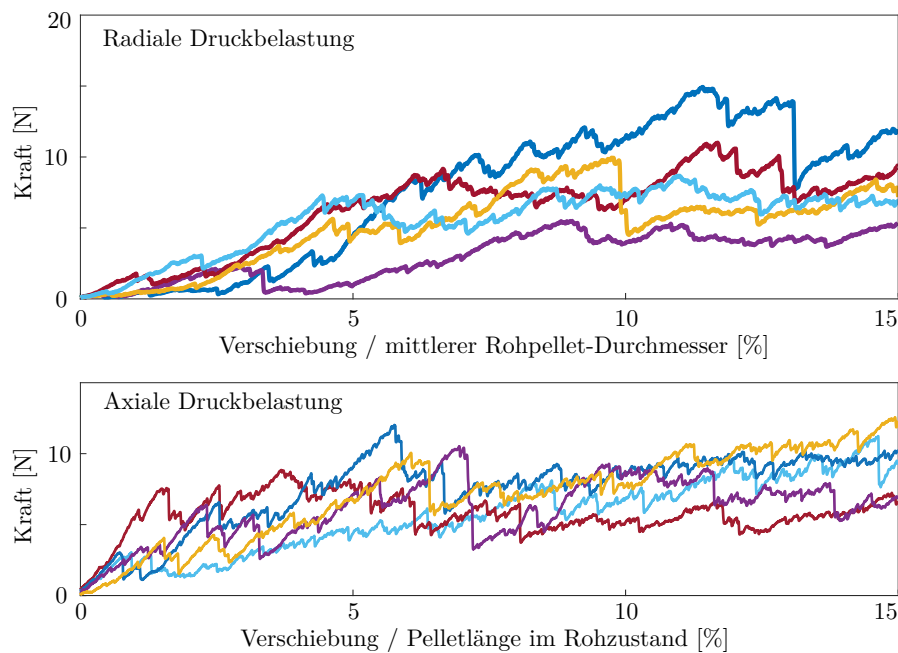


Abb. 4.9: Auszug aus den gemessenen Kraft-Weg-Kurven bei axialer Belastung im Vergleich zu radialer Belastung. Die Verschiebung ist auf die mittleren Durchmesser (Tab. 2.1) bzw. die Länge (10 mm) der Pellets im Rohzustand normiert.

Kraft ist häufig größer. Aufgrund der generellen Ähnlichkeit des Verhaltens bei axialer und radialer Druckbelastung wird näherungsweise für die Modellgenerierung in Kap. 5 von isotropen mechanischen Eigenschaften für die Bindungen des BPMs der entgasten Pellet ausgegangen.

4.2.3 Aufpralltests

Im folgenden Abschnitt wird die dynamische Stoßfestigkeit der entgasten Pellets analysiert. Der dynamische Aufprall ist eine typische Belastung für ein Pellet innerhalb eines Wirbelschichtreaktors und wird daher in der vorliegenden Arbeit behandelt. Wie in Abschnitt 2 erläutert, werden Falltests auf einer harten Oberfläche verwendet, um einen isolierten Stoß zu untersuchen.

Da die Vorversuche (Abschn. 2) eine große Fluktuation und eine hohe Anzahl von Stößen zeigten, die für einen Bruch erforderlich sind, wurde sich auf die Untersuchung eines Pellet-Typs konzentriert. Als Beispiel wurden Pellets vom Typ A gewählt, die in der HVR entgast wurden. Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, sind sie mechanisch ähnlich wie die Pellets aus der FBR, aber die mechanische Belastung einer Wirbelschicht und die durch eindringendes Bettmaterial verursachten Massenschwankungen werden vermieden. Daher sind resultierende Aussagen über den Masseverlust durch sekundäre

Fragmentierung aussagekräftiger. Im Versuch wurden 100 aufeinanderfolgende Aufschläge von 75 Proben bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde sowohl die Fallhöhe, als auch die Pelletlänge und damit die Masse variiert.

Generell haben die aufeinanderfolgenden Stöße zwei Effekte: die Bildung von Feinanteilen durch Mikrofragmentierung und das Zerbrechen des Pellets. Im ersten Schritt wird hier der resultierende durchschnittliche Massenverlust ohne Bruch betrachtet. Dieser ist in Abb. 4.10 aufgetragen gegen die kinetische Energie eines einzelnen Stoßes. Obwohl die Streuung stark ist, zeigt die Abbildung, dass der Massenverlust wie erwartet mit zunehmender Aufprallenergie zunimmt. Höhere Aufprallenergien führen zu höheren Spannungen, die zu mehr Bindungsbrüchen führen können. Typischerweise gehen nach 100 Stößen etwa 2 – 3 % der Masse als Feinanteile verloren. Die Streuung scheint mit zunehmender kinetischer Energie zuzunehmen. Dies könnte erstens durch die erhöhte Zufälligkeit des Aufpralls aufgrund einer größeren Weglänge erklärt werden. Zweitens gewinnt die Pelletstruktur an Bedeutung, da die Porenstruktur die Größe der durch den Aufprall auseinanderbrechenden Fragmente beeinflusst.

Zusätzlich zeigt Abb. 4.10, dass eine höhere Masse des Pellets den relativen Massenverlust nicht signifikant erhöht. Für die gegebene Untersuchung ergeben sich die unterschiedlichen Massen der Pellets ausschließlich aus der Variation der Längen. Eine starke Abhängigkeit des Massenverlusts von der Masse oder der Länge würde zu Gruppen von Werten führen, die nicht dem allgemeinen Trend folgen. Aufgrund der starken Streuung und des kleinen

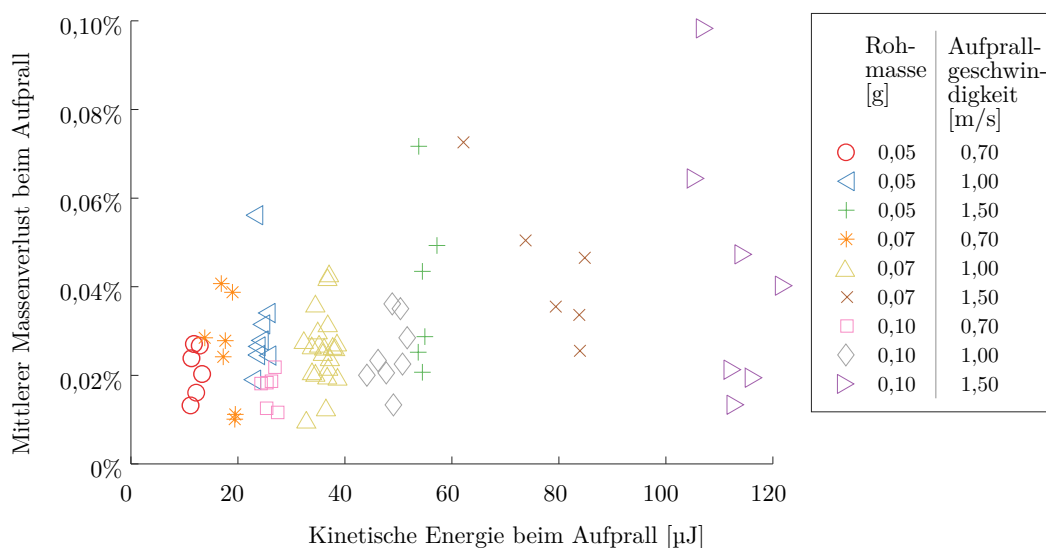


Abb. 4.10: Mittlerer Massenverlust pro Aufprall aufgetragen gegen die kinetische Energie beim Aufprall. Der Durchschnitt wird für jedes Pellet über alle Zusammenstöße berechnet. Es wurden drei verschiedene Geschwindigkeiten und drei unterschiedlich lange Pellets vom Typ A, die im HVR entgast wurden, verwendet. Die verschiedenen Symbole bzw. Farben im Diagramm zeigen die unterschiedlichen Konfigurationen an. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

Bereichs der Aufprallenergien lässt sich daraus jedoch kein allgemeingültiger Trend ableiten.

Neben dem ständigen Massenverlust durch Mikrofragmentierung kann auch ein vollständiger Bruch auftreten. In einem solchen Fall wurde festgestellt, dass nach dem Bruch hauptsächlich zwei Stücke vorhanden sind. Außerdem entstehen einige Feianteile, die im Durchschnitt etwa 0,2 % der Masse vor dem Bruch betragen. Die Anzahl der gebrochenen Pellets ist in Abb. 4.11 für verschiedene maximal berücksichtigte kinetische Energien dargestellt. Wie erwartet, steigt die Bruchwahrscheinlichkeit mit der Anzahl der Stöße und mit höheren kinetischen Energien. Im Allgemeinen scheint der Anstieg ungefähr linear zu sein. Der Graph für die niedrige kinetische Energie deutet jedoch darauf hin, dass es einen Maximalwert der Bruchwahrscheinlichkeit geben könnte. Auch die Aufzeichnung des Massenverlusts pro Stoß in Abb. 4.12 unterstützt die Annahme, da der Massenverlust pro Stoß mit zunehmender Anzahl von Stößen ebenfalls abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Anzahl der Bindungen, die bei gegebener kinetischer Energie beim Aufprall brechen, abnimmt und ein stabilerer Kern des Pellets verbleibt.

Um zu überprüfen, ob die Ergebnisse auf andere Pellet-Typen übertragbar sind, wurden auch Pellets des Typs B aus der HVR getestet, jedoch nur mit einer spezifischen kinetischen

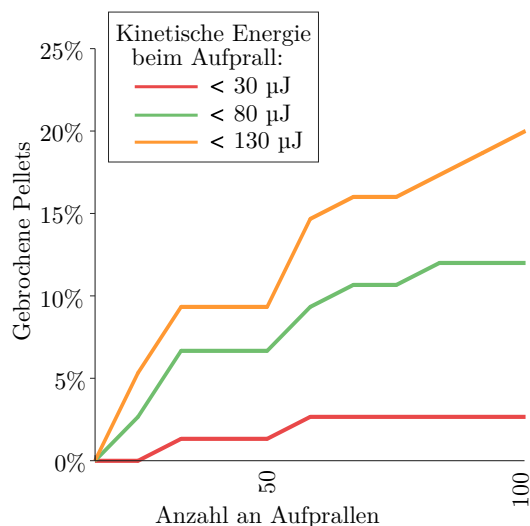


Abb. 4.11: Anzahl der beim Aufpralltest gebrochenen Pellets vom Typ A, die im HVR entgast wurden, dargestellt als Liniendiagramm. Die verschiedenen Linien zeigen die Werte für alle Aufpralle mit einer kinetischen Energie kleiner als der angegebene Wert. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

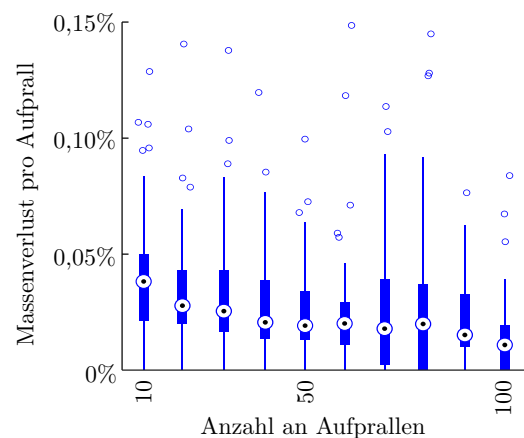


Abb. 4.12: Boxplot des Massenverlusts pro Aufprall von im HVR entgasten Typ A Pellets (für alle kinetische Energien). Der Massenverlust wird in Prozent der ursprünglichen Masse nach der Entgasung angegeben. Die Länge der Antennen (Whisker) im Boxplot ist auf maximal das 1,5-Fache des Interquartilsabstands begrenzt und Werte darüber sind durch Kreise als Ausreißer gekennzeichnet. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

Energie beim Aufprall. Die Abb. 4.13 zeigt, dass die Medianwerte dem allgemeinen Trend eines abnehmenden Massenverlustes bei einer größeren Anzahl von Stößen folgen. Es gibt jedoch deutlich mehr Ausreißer mit größerem Massenverlust. Dies stimmt mit den Ergebnissen des Druckversuchs überein, bei dem die für das erste Versagen erforderliche Energie für Pellets des Typs B ebenfalls viel niedriger und die Standardabweichung höher war. Somit ist die Struktur der entgasten Pellets vom Typ B wahrscheinlich zerbrechlicher, was dazu führt, dass größere Fragmente auseinander brechen.

4.2.4 Primäre Fragmentierung während der Entgasung

Bei Biomassepartikeln kommt es zu einer signifikanten Primärfragmentierung während der Entgasung in einer Wirbelschicht (Ammendola, Chirone, Ruoppolo et al., 2013). Für Pellets scheint die Primärfragmentierung jedoch weniger häufig aufzutreten. Daher wird im Folgenden die Fragmentierung während der Konditionierung analysiert. Die Bruchwahrscheinlichkeit aus den experimentellen Ergebnissen für unterschiedlich lange Pellets vom Typ A während der Entgasung ist in Tab. 4.3 dargestellt. Auch die Bruchwahrscheinlichkeit für Pellets aus der HVR-Entgasung ist gezeigt. Für Pellets aus dem MO trat keine primäre Fragmentierung auf.

Tab. 4.3 zeigt, dass die Bruchwahrscheinlichkeit für Pellets aus dem FBR deutlich höher ist als für Pellets aus dem HVR. Da die Struktur der Pellets und ihre Festigkeit nach der Entgasung recht ähnlich sind, kann man in erster Näherung davon ausgehen, dass der

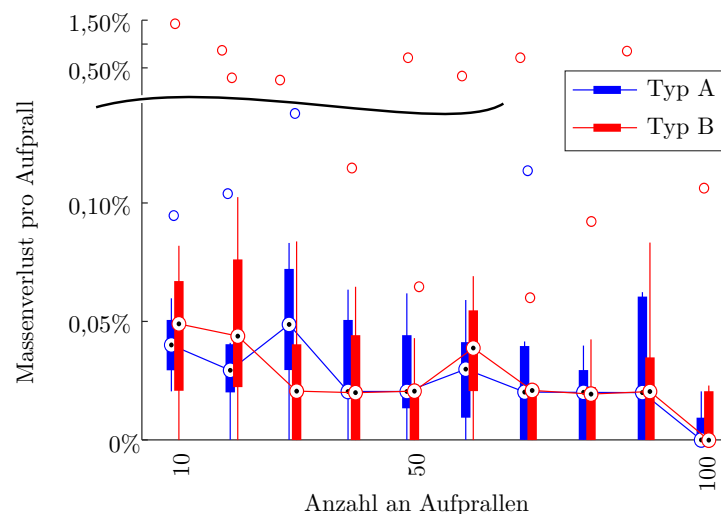


Abb. 4.13: Boxplot des Massenverlusts pro Aufprall von im HVR entgasten Typ A und Typ B Pellets für eine kinetische Energie beim Aufprall von etwa $25 \mu\text{J}$, was einer Pelletlänge von 10 mm und einer Geschwindigkeit von $1,5 \text{ m s}^{-1}$ beim Aufprall entspricht. Die Länge der Antennen (Whisker) im Boxplot ist auf maximal das 1,5-Fache des Interquartilsabstands begrenzt und Werte darüber sind durch Kreise als Ausreißer gekennzeichnet. (CC BY 4.0, Jarolin, S. Wang et al. (2021a), geändert)

Einfluss des erhöhten Wärmestroms vernachlässigbar ist und der erhöhte Bruch aus den zusätzlichen mechanischen Spannungen im Bett resultiert. Zu den mechanischen Spannungen gehören die Wechselwirkungen zwischen Pellet und Wand sowie zwischen Pellet und Bett. Basierend auf dieser Annahme kann man abschätzen, dass mindestens etwa 50 % der Brüche in einer blasenbildenden Wirbelschicht aus den zusätzlichen mechanischen Spannungen resultieren. Nichtsdestotrotz kann der Bruch im HVR auch aus externer mechanischer Belastung resultieren, da der Aufpralltest gezeigt hat, dass kleine kinetische Energien zu Brüchen führen können. Die erhöhte Wahrscheinlichkeit bei längeren und damit schwereren Pellets könnte auch auf eine Abhängigkeit von der erhöhten kinetischen Energie der schwereren Pellets hinweisen. Aber auch der Entgasungsprozess selbst könnte durch die erhöhte Länge beeinflusst werden und diese Abhängigkeit verursachen, da die Masse pro Fläche zunimmt. Somit muss mehr Gas durch das Porennetzwerk freigesetzt werden. Dadurch könnte die Spannung durch Überdruck erhöht werden. Eine weitere mögliche Ursache könnte sein, dass ein längeres Pellet mehr Schwachstellen aufweist und die Wahrscheinlichkeit von Bereichen mit nur wenigen Bindungen erhöht wird. Es konnte auch festgestellt werden, dass das Pellet im Reaktor fast immer in zwei identifizierbare, zylindrische Segmente brach. Daher ist ein Bersten des gesamten Pellets aufgrund von Überdruck unwahrscheinlich.

4.3 Zusammenfassung der experimentellen Charakterisierung mit Ausblick auf die weitere Modellbildung

Anhand der experimentellen Charakterisierung wird im nächsten Kapitel die Modellentwicklung zur Simulation der Entgasung und Fragmentierung mittels BPM beschrieben. Daher werden an dieser Stelle die wichtigsten Charakteristika für die Entwicklung zusammengefasst.

Die Entgasung der untersuchten Holzpellets resultierte in einem makroporösen Kokspellet. Das im Rohzustand vorhandene Porennetzwerk zwischen den Holzspänen wird deutlich vergrößert und bildet ein zusammenhängendes Netzwerk aus Poren und Hohlräumen. Die durch die Entgasung verursachte poröse Struktur prägt auch das Bruchverhalten. Kleine Mikrofragmentierungen sind bei quasistatischer Kompression typisch und deuten

Tab. 4.3: Anzahl der gebrochenen Pellets als Bruchwahrscheinlichkeit während der Entgasung der Pellets vom Typ A.

Pelletlänge [mm]	Bruchwahrscheinlichkeit		
	FBR	HVR	MO
10	10 %	0 %	0 %
15	-	16 %	0 %
20	50 %	30 %	0 %

auf das kontinuierliche Versagen von Bindungen und kollabierende Poren hin. Das Versagensverhalten der Gesamtstruktur des Pellets ist aufgrund der Abhängigkeit von der Porenstruktur vielfältig. Stöße mit geringer kinetischer Energie können bereits zu einer Fragmentierung und zur Bildung von Feinanteilen führen. Daher muss ein Bindungsbruch auch bei geringer Belastung berücksichtigt werden.

Der Vergleich des Einflusses der verschiedenen Prozesse zur Entgasung, zeigte eine starke Abhängigkeit von der Entgasungsmethode. Ein höherer Wärmestrom scheint zu einer poröseren und damit schwächeren Struktur zu führen. Es wurden jedoch nur geringe Unterschiede beim Vergleich von Pellets aus einem Wirbelschichtreaktor (FBR) und dem gleichen Reaktor ohne Bett, aber mit gleich hohem Gasfluss (HVR) festgestellt. Das bei Pellets aus dem FBR eindringende Bettmaterial kann zwar die Masse der Pellets um bis zu 45 % erhöhen, der Einfluss auf die innere Struktur und das mechanische Verhalten war jedoch vernachlässigbar. Der Vergleich der Wahrscheinlichkeit der Fragmentierung der Holzpellets in beiden Reaktoren während der Entgasung zeigt, dass mindestens die Hälfte der Brüche im FBR durch sekundäre Fragmentierung aus externen mechanischen Belastungen resultieren könnte. Dies verdeutlicht, dass das mechanische Verhalten der Pellets sehr signifikant für die Wirbelschichtvergasung ist und dass die Modellierung des Strukturversagens entscheidend ist, um Bruch des Materials im Reaktor vorhersagen zu können.

5 Modell für die Entgasung, die Strukturumwandlung und die Fragmentierung eines Holzpellets

Um das mechanische Verhalten von Holzpellets für die Prozessoptimierung besser vorhersagen zu können, soll ein Modell mithilfe des BPMs anhand der experimentellen Charakterisierung der entgasten Holzpellets entwickelt werden. Zur Ableitung des Modells aus den Experimenten wird sich auf Typ A Holzpellets fokussiert, da die Schwankungen der Eigenschaften bei diesem Typ am geringsten war.

Kap. 4 hat gezeigt, dass die poröse Struktur wahrscheinlich Grundlage für das festgestellte mechanisch Verhalten der Pellets ist. Für die Entstehung der porösen Struktur scheint die Größe des Wärmeflusses ausschlaggebend zu sein. Daher sollte der hohe Wärmefluss bei der Wirbelschichtvergasung im Modell berücksichtigt werden. Für das mechanische Verhalten scheint das Eindringen von Bettmaterial vernachlässigbar zu sein und wird daher nicht berücksichtigt.

5.1 Strukturmodell

Aufgrund des starken Einflusses der porösen Struktur auf das mechanische Verhalten der Pellets ist das Ziel des BPM-Strukturmodells, die wesentlichen strukturellen Veränderungen des Pellets während der Entgasung zu reproduzieren. So müssen die großen Poren und ihre Bildung durch das Strukturmodell, d. h. durch die Partikel und Bindungen, aufgelöst werden. Die Materialporen im entgasten Zustand sind jedoch zu klein und zu weit verbreitet, um vollständig durch Partikel mit dem BPM aufgelöst zu werden. Stattdessen werden die Materialporen im Weiteren soweit nötig in den Funktionsmodellen berücksichtigt. Daher wird davon ausgegangen, dass der Feststoff homogen ist, da die Poren in der rohen Biomasse sowie die Materialporen nach der Entgasung kleiner sind als der gewählte Maßstab des Modells. Außerdem werden die Holzspäne nicht einzeln dargestellt, sondern die festen Bereiche werden durch zufällig verteilte homogene Partikel repräsentiert. Dies verringert den Rechenaufwand erheblich, und da das Verhalten der einzelnen Späne nicht analysiert wird, erscheint die Homogenisierung eine hinreichend genaue Näherung für das Modell zu sein. Allerdings müssen die Poren zwischen den Spänen im Rohzustand berücksichtigt werden, da sie als Ursprung für die Bildung größerer

Hohlräume vermutet werden. Poren werden im Strukturmodell durch das Fehlen von Partikeln und Bindungen in dem betreffenden Bereich dargestellt.

Die tatsächliche Porenbildung und -vergrößerung während der Entgasung wird durch den Bindungsbruch infolge der Schrumpfung nachgebildet. Der Bindungsbruch wird als Näherung verwendet, um den Verlust an Konnektivität aufgrund der großen Massenreduktion darzustellen. Im Modell werden nur die Partikel als massebehaftet betrachtet und die thermochemische Umwandlung verursacht deren Schrumpfung. Die Bindungen schrumpfen in Abhängigkeit von den Partikeln, die sie verbinden. Das Schrumpfen der Bindungen verursacht lokale Spannungen, die zum Versagen einiger Bindungen führen. Daher kommt es vor allem in Bereichen mit einer geringen Anzahl von Bindungen und bei einer schnellen Schrumpfung zum Versagen. Auf diese Weise wird eine Vergrößerung der Röhroporen sowie die Bildung neuer Poren erreicht. Mit diesem Ansatz soll das experimentell beobachtete Verhalten nachgeahmt werden, ohne die komplexe Umwandlung auf der Mikroskala modellieren zu müssen.

Für die Erstellung des Strukturmodells unter Rohbedingungen werden die microCT-Aufnahmen verwendet (siehe Kap. 4). Darüber hinaus werden die Daten im entgasten Zustand verwendet, um zu bewerten, ob das Modell in der Lage ist, die tatsächlichen strukturellen Veränderungen zu imitieren.

5.1.1 Umwandlung des BPM-Strukturmodells in eine Voxeldarstellung

Um den Vergleich des Strukturmodells mit den microCT-Aufnahmen zu ermöglichen, wird eine äquivalente Voxeldarstellung des Strukturmodells entwickelt. Für die Erzeugung der Voxeldarstellung wurde die gleiche Voxelgröße von $12\ \mu\text{m}$ wie im microCT verwendet. Der gesamte Simulationsbereich wird durch Voxel dargestellt, die entweder leer oder durch Bindungen oder Partikel besetzt sein können. Das resultierende dreidimensionale Bild hat etwa $550 \cdot 550 \cdot 1100$ Voxel. Die Voxeldarstellung einer BPM-Struktur wird schematisch in Abb. 5.1 dargestellt.

Um die Voxeldarstellung zu berechnen, werden für jedes Partikel und jede Bindung einfache Bedingungen ausgewertet. Sie werden im Folgenden kurz erläutert. Für jedes Partikel wird das seinem Zentrum am nächsten liegende Voxel als Zentrum in der

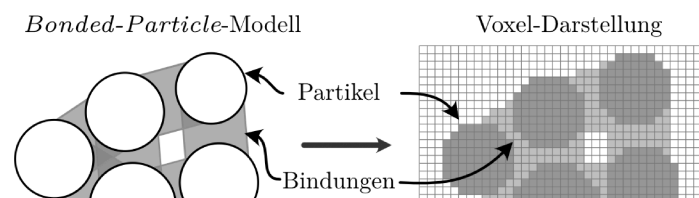


Abb. 5.1: Schematische Grafik der Überführung eines BPM-Strukturmodells in die Voxeldarstellung. Dunkelgraue Voxel sind von Partikeln besetzt, hellgraue Voxel von Bindungen. Weiße Voxel stellen unbesetzte Bereiche, d. h. Hohlräume, dar. (CC BY 4.0, Jarolin, Dymala et al. (2022), geändert)

Voxeldarstellung mit der Bezeichnung \vec{x}_p festgelegt. Jedes Voxel \vec{x}_{voxel} , das die Bedingung erfüllt

$$\|\vec{x}_{\text{voxel}} - \vec{x}_p\| \leq r_p \quad (5.1)$$

wird als Teil des Partikels betrachtet, wobei r_p der entsprechende Partikelradius ist.

Bei einer Bindung mit Radius r_b , die zwei Partikel mit Zentren $\vec{x}_{p,1}$ und $\vec{x}_{p,2}$ verbindet, wird angenommen, dass alle Voxel, die die folgenden Bedingungen erfüllen, Teil der Bindung sind:

$$(\vec{x}_{\text{voxel}} - \vec{x}_{p,1}) \cdot (\vec{x}_{p,2} - \vec{x}_{p,1}) \geq 0 \quad (5.2)$$

$$(\vec{x}_{\text{voxel}} - \vec{x}_{p,2}) \cdot (\vec{x}_{p,2} - \vec{x}_{p,1}) \leq 0 \quad (5.3)$$

$$\frac{\|(\vec{x}_{\text{voxel}} - \vec{x}_{p,1}) \times (\vec{x}_{p,2} - \vec{x}_{p,1})\|}{\|\vec{x}_{p,2} - \vec{x}_{p,1}\|} \leq r_b \quad (5.4)$$

$$\|\vec{x}_{\text{voxel}} - \vec{x}_{p,1}\| > r_{p,1} \quad (5.5)$$

$$\|\vec{x}_{\text{voxel}} - \vec{x}_{p,2}\| > r_{p,2} \quad (5.6)$$

Die ersten beiden Bedingungen stellen sicher, dass sich das Voxel zwischen den Zentren der beiden Partikel befindet, und die dritte Bedingung stellt sicher, dass es sich innerhalb des zylindrischen Definitionsbereichs der Bindung befindet. Die letzten beiden Bedingungen schließen die Voxel aus, die von den Partikeln selbst besetzt sind.

Die Voxeldarstellung ermöglicht eine einfache Identifizierung von Bereichen ohne Bindungen und Partikel. Durch diese Bereiche werden keine Kräfte übertragen und es wird keine Wärme geleitet. Daher werden diese leeren Bereiche zur Darstellung von Poren im Strukturmodell verwendet. Das Voxel-Strukturmodell wird auch zur Annäherung an die Außenfläche des Strukturmodells verwendet, die später in Abschn. 5.2.2 beschrieben wird.

5.1.2 Methode zur Generierung des Strukturmodells

Die Erzeugung der *Bonded-Particle*-Struktur besteht aus mehreren Schritten, die in Abb. 5.2 visualisiert sind:

1. Füllen der äußeren Oberfläche des Pellets mit Partikeln

Die Oberfläche des Pellets wird durch eine vereinfachte Oberflächentriangulation approximiert. Innerhalb der Oberfläche werden die Partikel zufällig angeordnet. Um die Überlappung zwischen den Partikeln zu reduzieren, wird ein kraft-basierter Algorithmus angewendet (siehe z. B. Dosta, Jarolin et al. (2019)). Alle Partikel werden mit dem gleichen Durchmesser von 130 μm erzeugt und es wurde eine Porosität für die Füllung des Volumens mit Sphären von 0,36 festgelegt.

2. Löschen von Partikeln, die sich mit Poren in der Voxeldarstellung überlappen

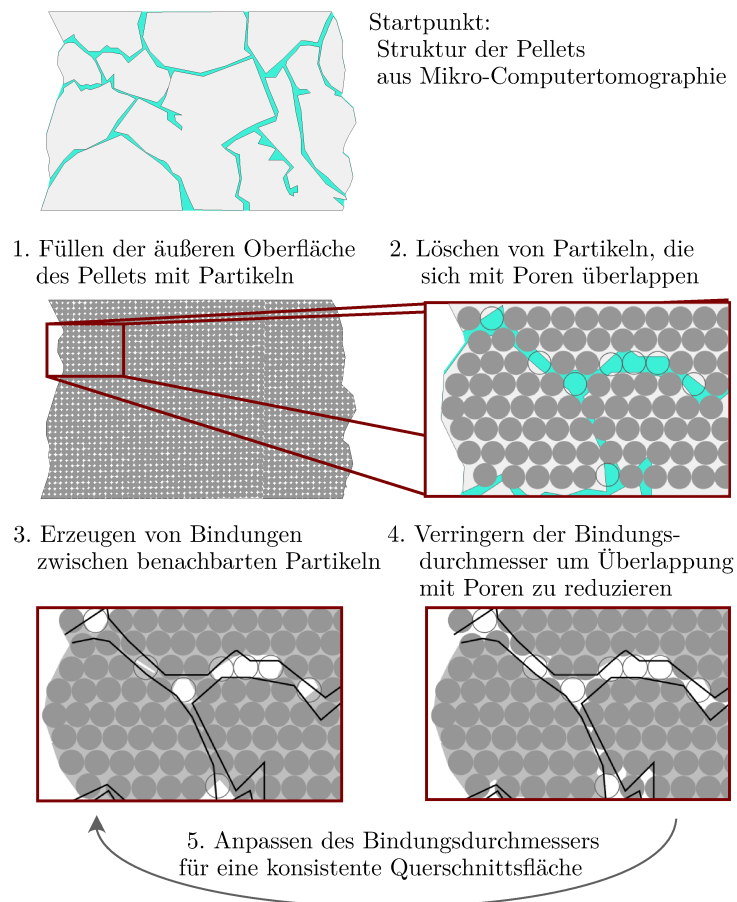


Abb. 5.2: Schematische Visualisierung des Verfahrens zur Erzeugung der *Bonded-Particle*-Struktur eines Holzpellets im Rohzustand. (CC BY 4.0, Jarolin, Dymala et al. (2022), geändert)

Dieser Schritt dient dazu, die in den microCT-Aufnahmen der Pellets im Rohzustand gefundenen Löcher zu reproduzieren. Zunächst wird anhand der generierten Partikel eine Voxeldarstellung erzeugt. Diese Voxeldarstellung wird mit den binarisierten microCT-Aufnahmen eines Holzpellets (Typ A) verglichen. Wenn mehr als 90 % der Voxel, die zu einem Partikel gehören, von Poren besetzt sind, wird das Partikel gelöscht.

3. Erzeugen von Bindungen zwischen benachbarten Partikeln

Zwischen jedem Paar von Partikeln, bei dem die Partikel weniger als $130\ \mu\text{m}$ voneinander entfernt sind, wird eine Bindung erzeugt. Dadurch ergibt sich ein Verhältnis von Bindung zu Partikel von etwa $10 : 1$, was nach der Entgasung eine homogene Reaktion unter Belastung in alle Richtungen gewährleisten sollte.

4. Verringern des Durchmessers der Bindungen, um eine Überlappung mit

den Poren zu vermeiden

Alle Bindungen und Partikel werden erneut in eine Voxeldarstellung übertragen und mit den binarisierten microCT-Aufnahmen verglichen. Ziel dieses Schritts ist es, die Strukturdefekte aufgrund der Poren zu generieren. Der Durchmesser jeder Bindung wird so lange reduziert, bis weniger als 5 % der Voxel mit einer Pore überlappen. Wenn der Durchmesser der endgültigen Bindung weniger als drei Voxel beträgt, wird sie gelöscht, da sie zu klein ist, um berücksichtigt zu werden.

5. Anpassen des Bindungsdurchmessers für eine konsistente Querschnittsfläche

Um sicherzustellen, dass die Querschnittsfläche des gesamten Pellets annähernd der für die Bindungsmodelle verwendeten Innenfläche entspricht, ist es erforderlich, die Bindungsdurchmesser anzupassen. Andernfalls würde die Anzahl der Bindungen beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit des Pellets beeinflussen.

Die Ursache für dieses Problem liegt darin, dass für ein Kontinuum definierte Materialeigenschaften in einem diskreten Modell verwendet werden. Für detailliertere Informationen über das Problem der Oberflächenflüsse in der DEM siehe z.B. Terreros et al. (2013) oder Peng et al. (2020). Im Falle des BPMs werden zur Beschreibung der Flüsse quasi-zufällig verteilte Zylinder verwendet. Für einen vollkommen gleichmäßigen Fluss sollte jeder Punkt im Raum von genau drei orthogonalen Bindungen gekreuzt werden. Dies ist in dem Modell natürlich nicht möglich, da die Bindungen zylindrische Objekte sind, die Partikel verbinden. Daher variiert die Anzahl der Bindungen und deren Ausrichtung, die jeden Punkt durchqueren (siehe Abb. 5.1). Ziel ist es also, im Durchschnitt eine Gleichmäßigkeit im Inneren des Pellets zu erreichen. Zur Bewertung der Gleichmäßigkeit wird die Voxeldarstellung als Näherung verwendet. Für jede Bindung werden die von dieser Bindung belegten Voxel berechnet. Aufgrund ihrer Ausrichtung übertragen die Bindungen die Ströme nicht in alle Richtungen gleichmäßig. Daher werden drei verschiedene Werte für die verschiedenen Koordinatenachsen berechnet. Jeder Wert steht für die prozentuale Menge, die die Bindung in die jeweilige Koordinatenrichtung übertragen würde. Durch Summierung der Werte über alle Bindungen für jedes Voxel erhält man globale Werte. Der Durchschnitt dieser globalen Werte für alle Voxel innerhalb des Pellets, die nicht zu Partikeln gehören, sollte für jede Richtung ungefähr eins betragen. Werte unter oder über eins würden bedeuten, dass das Modell weniger oder mehr Wärme überträgt, als die Wärmeleitfähigkeit vermuten lässt. Um einen nahezu gleichmäßigen Transport zu erreichen, wird der Bindungsdurchmesser so lange verändert und die Struktur neu generiert, bis die Durchschnittswerte in jeder Richtung annähernd eins sind. Das wichtigste Ziel dieses Schritts besteht darin, Konsistenz zwischen verschiedenen Modellen zu erreichen, wenn sich die Anzahl der Bindungen ändert. Andernfalls würde eine Änderung der Bindungen eine Neukalibrierung der thermischen Materialeigenschaften erfordern.

5.2 Erweiterung des BPM um ein Entgasungsmodell

Die Idee zur Modellierung der thermochemischen Umwandlung folgt dem Konzept des BPMs: Durch die Anwendung eines einfachen Modells für die einzelnen Partikel und Bindungen wird ein komplexes Verhalten aufgrund der Interaktion des Netzwerks von Partikeln und Bindungen erreicht.

Diesem Ansatz folgend hat jedes Partikel seine eigene Temperatur. Obwohl die Partikel als isotherm betrachtet werden, erlaubt die verbundene Struktur eine heterogene Temperatur des Pellets sowie Temperaturgradienten. Jedes Partikel besteht aus drei Spezies: Feuchtigkeit (M), Biomasse (B) und Koks bzw. engl. *char* (C). Die Masse eines Partikel m_p ist definiert durch die Addition der Massen jeder einzelnen Spezies m_i

$$m_p = \sum_i m_i \quad i = M, B, C. \quad (5.7)$$

Der Massenanteil einer Spezies ist definiert durch

$$X_i = \frac{m_i}{m_p} \quad i = M, B, C. \quad (5.8)$$

Der Koksanteil X_C ist anfangs gleich null und steigt während der Entgasung bis $X_C = 1$. Die drei betrachteten Reaktionen sind:



Ein solches Umwandlungsmodell wird in der Literatur als Einkomponentenmodell bezeichnet, da die Biomasse als eine Komponente betrachtet wird. Modelle, die die Zusammensetzung der Biomasse aus Lignin, Cellulose und Hemicellulose berücksichtigen, sind in der Regel genauer, aber die Rechenkosten sind auch wesentlich höher (Di Blasi, 2008).

In diesem Modell werden nur Bindungen zur Wärmeübertragung betrachtet. Bindungen haben jedoch keine Temperatur, und ihre Wärmeleitfähigkeit ergibt sich aus der Mittelung der Wärmeleitfähigkeiten der verbundenen Partikel. Außerdem wird keine Diffusion von gebundenem Wasser oder andere Massendiffusion berücksichtigt.

Wärmeübertragung

Der externe Wärmestrom \dot{Q}_{Ext} auf ein Partikel wird durch einen mittleren konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten, $\bar{\alpha}_{conv}$, und einen ungefähren Strahlungsbeitrag, $\bar{\alpha}_{rad}$, modelliert, mit

$$\dot{Q}_{Ext} = A_{Ext} \cdot (\bar{\alpha}_{conv} + \bar{\alpha}_{rad}) \cdot (T_p - T_{env}). \quad (5.12)$$

Ein externer Wärmestrom \dot{Q}_{Ext} existiert nur für Partikel am Rand der Struktur. T_p ist die Temperatur der Partikel am Rand und T_{env} ist die Temperatur der Umgebung, in diesem Fall also die Betttemperatur. Der Strahlungswärmeübergangskoeffizient $\bar{\alpha}_{rad}$ ist abhängig von den Temperaturen, d. h. $\bar{\alpha}_{rad} = \bar{\alpha}_{rad}(T_p, T_{env})$. A_{Ext} ist die äußere Oberfläche der Partikel am Rand. Die genaue Berechnung dieser Fläche wird später zusammen mit den Definitionen der Wärmeübergangskoeffizienten $\bar{\alpha}_{conv}$ und $\bar{\alpha}_{rad}$ in Abschn. 5.2.2 erläutert.

Der Wärmestrom zwischen zwei Partikeln mit den Temperaturen $T_{p,1}$ und $T_{p,2}$, die durch eine Bindung mit der Querschnittsfläche A_b verbunden sind, wird durch das diskretisierte Fourier-Gesetz berechnet mit

$$\dot{Q}_{Int} = k_{1,2} A_b \cdot \frac{T_{p,2} - T_{p,1}}{\|\vec{x}_{p,2} - \vec{x}_{p,1}\|}. \quad (5.13)$$

$\vec{x}_{p,1}$ und $\vec{x}_{p,2}$ sind die Koordinaten der Mittelpunkte der Partikel und $k_{1,2}$ ist die mittlere Wärmeleitfähigkeit, die hier anhand der individuellen Wärmeleitfähigkeiten mit $0,5(k_{p,1} + k_{p,2})$ berechnet wird.

Trocknung und Entgasung

Die Masse eines Partikels ändert sich aufgrund von zwei Reaktionen: Trocknung und Entgasung. Ähnlich wie in den Arbeiten von Yang et al. (2008) oder Ström und Thunman (2013) wird angenommen, dass die Trocknung, d. h. die Verdampfung von Feuchtigkeit, nur durch die Verfügbarkeit von Wärme begrenzt ist. Daher wird der Massenstrom des erzeugten Dampfs $\dot{m}_{M \rightarrow W}$ wie folgt berechnet

$$\dot{m}_{M \rightarrow W} = \frac{\partial (T_p - T_{vap})}{\partial t} \frac{m_M c_M}{\Delta h_{dry}} \quad \text{für } T_p \geq T_{vap}. \quad (5.14)$$

T_{vap} ist die Temperatur, bei der die Verdampfung der Feuchtigkeit beginnt, und wird mit 373 K angenommen. c_M ist die spezifische Wärmekapazität der Feuchtigkeit bei konstantem Druck und Δh_{dry} die Verdampfungsenthalpie.

Die Entgasung wird durch eine typische Arrhenius-basierte Korrelation modelliert (siehe z.B. Di Blasi (2008)). Die Umwandlung von Biomasse B in Koks C wird berechnet mit

$$\dot{m}_{B \rightarrow C} = m_B \cdot A_{B \rightarrow C} \exp\left(-\frac{E_{B \rightarrow C}}{RT_p}\right) \quad (5.15)$$

und die Umwandlung von Biomasse in Pyrolysegase G und Teere T wird berechnet mit

$$\begin{aligned} \dot{m}_{B \rightarrow G, T} = m_B \cdot \left[A_{B \rightarrow V} \exp \left(-\frac{E_{B \rightarrow V}}{RT_p} \right) \right. \\ \left. + A_{B \rightarrow T} \exp \left(-\frac{E_{B \rightarrow T}}{RT_p} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Die Korrelationsfaktoren, d. h. die Frequenzfaktoren $A_{X \rightarrow X}$ und die Aktivierungsenergien $E_{X \rightarrow X}$, sowie alle anderen verwendeten Modellparameter werden im nächsten Abschnitt (Abschn. 5.2.1) angegeben. R ist die spezifische Gaskonstante, die für alle Berechnungen auf $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ gerundet wird.

Massenerhaltung

Da sich hier auf die Pyrolyse und ihre Auswirkungen auf die feste Phase konzentriert wird, findet die Umwandlung von Koks keine Berücksichtigung, und Teere, Pyrolysegase sowie Dampf werden nach Verlassen des Partikels nicht betrachtet. Daher kann die Massenerhaltung wie folgt beschrieben werden

$$\frac{\partial m_M}{\partial t} = -\dot{m}_{M \rightarrow W}, \quad \frac{\partial m_B}{\partial t} = -\dot{m}_{B \rightarrow G, T} - \dot{m}_{B \rightarrow C}, \quad \frac{\partial m_C}{\partial t} = \dot{m}_{B \rightarrow C} \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial m_p}{\partial t} = -\dot{m}_{M \rightarrow W} - \dot{m}_{B \rightarrow G, T} \quad (5.18)$$

Energieerhaltung

Jedes Partikel wird als offenes System definiert, in dem die Enthalpie des Partikels gleich der Summe der Enthalpie der darin enthaltenen Feuchtigkeit, Biomasse und Koks ist. Die Gesamtenthalpie ändert sich durch den externen und internen Wärmestrom und den Massenstrom von Dampf, Teer und Gasen, die das Partikel verlassen. Daher lautet die Gleichung für die Energieerhaltung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (m_M h_M + m_B h_B + m_C h_C)}{\partial t} = \dot{Q}_{Ext} + \dot{Q}_{Int} \\ - h_{G, T} \cdot \dot{m}_{B \rightarrow G, T} - h_W \cdot \dot{m}_{M \rightarrow W}, \end{aligned} \quad (5.19)$$

wobei h_M , h_B und h_C die spezifische Enthalpie für jede Spezies ist. $h_{G, T}$, h_W sind die Enthalpien der Pyrolysegase, der Teere und des Wasserdampfs, die das Partikel verlassen.

Durch Anwendung der Produktregel für Ableitungen kann die Gleichung umformuliert

werden zu:

$$\begin{aligned}
m_M \frac{\partial h_M}{\partial t} + m_B \frac{\partial h_B}{\partial t} + m_C \frac{\partial h_C}{\partial t} &= \dot{Q}_{Ext} + \dot{Q}_{Int} \\
&\quad - h_{G,T} \cdot \dot{m}_{B \rightarrow G,T} - h_W \cdot \dot{m}_{M \rightarrow W} \\
&\quad - \left(\frac{\partial m_B}{\partial t} h_B + \frac{\partial m_M}{\partial t} h_M + \frac{\partial m_C}{\partial t} h_C \right).
\end{aligned} \tag{5.20}$$

Unter Verwendung der Gleichungen für Massenerhalt kann die rechte Seite vereinfacht werden. Mithilfe der Verdampfungsenthalpie h_{dry} kann die Umwandlung von Feuchtigkeit in Wasserdampf geschrieben werden als

$$\Delta h_{dry} \cdot \dot{m}_M := -h_W \cdot \dot{m}_{M \rightarrow W} + h_M \dot{m}_{M \rightarrow W}. \tag{5.21}$$

Zweitens wird die Änderung der Enthalpie aufgrund der Entgasung durch die häufig verwendete Entgasungswärme beschrieben:

$$\Delta h_{devol} \cdot \dot{m}_B := -h_{G,T} \cdot \dot{m}_{B \rightarrow G,T} + (h_B \cdot (m_{B \rightarrow G,T} + \dot{m}_{B \rightarrow C}) - h_C \dot{m}_{B \rightarrow C}). \tag{5.22}$$

Geht man von isothermen Partikeln aus und wendet die Definition der spezifischen Wärmekapazität an, so lautet die Energiegleichung

$$\begin{aligned}
(m_M c_M + m_B c_B + m_C c_C) \frac{\partial T}{\partial t} &= \dot{Q}_{Ext} + \dot{Q}_{Int} \\
&\quad + \Delta h_{dry} \cdot \dot{m}_M + \Delta h_{devol} \cdot \dot{m}_B.
\end{aligned} \tag{5.23}$$

Durch die Einführung von

$$c_p := c_M X_M + c_B X_B + c_C X_C \tag{5.24}$$

als die spezifische Wärmekapazität der Partikel kann die Gleichung wie folgt geschrieben werden

$$(m_p c_p) \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q}_{Ext} + \dot{Q}_{Int} + \Delta h_{dry} \dot{m}_M + \Delta h_{devol} \dot{m}_B. \tag{5.25}$$

5.2.1 Materialeigenschaften und -modelle der Umwandlung

Das thermochemische Umwandlungsmodell erfordert zusätzliche Materialeigenschaften und Modellparameter, um den Gleichungssatz zu schließen. Alle verwendeten Eigenschaften und Modelle sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Darüber hinaus wird die Wahl der einzelnen Parameter im folgenden Abschnitt kurz diskutiert.

Wie oben beschrieben, wird die spezifische Wärmekapazität der Partikel durch Interpolation der einzelnen spezifischen Wärmekapazitäten durch den Massenanteil analog

zu dem von Grønli (1996) gezeigten Ansatz berechnet. Für die einzelnen spezifischen Wärmekapazitäten werden die von Grønli (1996) abgeleiteten Werte verwendet.

Die Kinetik der Entgasung wird durch das Modell von Chan et al. (1985) beschrieben. Obwohl die verwendete Holzart und die Partikelgröße in ihrer Arbeit nicht angegeben sind, hat sich das Modell als gute Näherung für verschiedene Bedingungen erwiesen und wird häufig als Einkomponentenmodell verwendet (Di Blasi, 2008; Haseli et al., 2011; Anca-Couce und Zobel, 2012; Ström und Thunman, 2013). Für die Modellierung der Entgasungswärme existieren verschiedene Ansätze. Haseli et al. (2011) integrieren zum Beispiel die spezifischen Wärmekapazitäten zur Berechnung der Entgasungswärme. Oft wird die Entgasungswärme auch vernachlässigt, da man davon ausgeht, dass sich die endotherme Bildung von flüchtigen Stoffen und die exotherme Bildung von Koks kompensieren (siehe z.B. (Biswas und Umeki, 2015)). Je nach den Umgebungsbedingungen kann die Entgasungswärme jedoch für die genaue Vorhersage der Kinetik von Bedeutung sein. Ein detaillierteres Modell für die Reaktionswärme bei der Biomassenpyrolyse wurde z.B. von Anca-Couce und Scharler (2017) abgeleitet. Sie verwenden ein detailliertes Reaktionsschema, um eine genauere Vorhersage der benötigten Wärme zu erhalten. Um eine Abschätzung der Wärme zu erhalten, gibt es auch Korrelationen, die auf der Koksausbeute für einen begrenzten Bereich basieren (Rath, 2003; Di Blasi, 2008). Diese erfordern jedoch eine experimentelle Bestimmung der Koksausbeute oder weitere Modelle für die Vorhersage der Ausbeute. Ström und Thunman (2013) haben gezeigt, dass eine lineare Anpassung auf Basis der Temperatur die Genauigkeit bei der Modellierung thermisch dicker Partikel leicht verbessert, aber ein fester Wert bereits genaue Ergebnisse liefert. Da hier mit einem einfachen Entgasungsmodell ohne Anpassung an den Holztyp gearbeitet wird, erscheint es sinnvoll, auch ein sehr einfaches Modell für die benötigte Wärme zu verwenden. Außerdem sind keine genauen Daten für alle verschiedenen Bedingungen und die in dieser Arbeit verwendeten Pellets verfügbar. Daher wird für die erforderliche Wärme ein von Ström und Thunman (2013) vorgeschlagener fester Wert angenommen, um eine grobe Annäherung zu erhalten.

Die Wärmeleitfähigkeit der Partikel wird durch Gewichtung der Leitfähigkeit von Holzpellets und Koks basierend auf dem aktuellen Massenanteil berechnet. Der Ansatz entspricht dem Ansatz zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität und wird in der Literatur häufig zur Modellierung einer Materialmischung verwendet (z.B. Grønli (1996) oder Michel Bellais (2017)).

Der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Wärmeleitfähigkeit wird aufgrund des geringen Feuchtigkeitsgehalts in Pellets und des für diese Anwendung vergleichsweise geringen Einflusses der Feuchtigkeit vernachlässigt (siehe z.B. Sjöström und Blomqvist (2014)). Der Wert für die Wärmeleitfähigkeit von Holzpellets basiert auf Messungen von Mason et al. (2016). Sie haben die Leitfähigkeit von verschiedenen homogenisierten Holzpellets gemessen. Da die Dichte der verwendeten Holzpellets den Pellets in dieser Arbeit ähnlich ist, sollten die Werte für alle Fälle eine gute Annäherung darstellen. Für die Wärmeleitfähigkeit von Koks wird die von Gupta et al. (2003) gemessene Leitfähigkeit von Kokspartikeln verwendet.

Tab. 5.1: Material- und Modellparameter für die Simulation der Entgasung eines Holzpellets mit den Erweiterungen für das BPM.

Parameter	Wert	Quelle
Spezifische Wärmekapazität		
Holz c_B [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	$1500 + T$	Grønli, 1996
Koks c_C [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	$420 + 2,09 \cdot T$ $-6,85 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$	Grønli, 1996
Feuchte c_M [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	4200	
Wärmebedarf für		
Trocknung Δh_{dry} [kJ kg ⁻¹]	2257	
Entgasung Δh_{devol} [kJ kg ⁻¹]	100	Ström und Thunman, 2013
Wärmeleitfähigkeit		
Holz k_B [W m ⁻¹ K ⁻¹]	0,184	Mason et al., 2016
Koks k_C [W m ⁻¹ K ⁻¹]	0,1	Gupta et al., 2003
Modell zur Umwandlung von Biomasse		
Frequenzfaktor		
Koks $A_{B \rightarrow C}$ [s ⁻¹]	$1,08 \cdot 10^7$	Chan et al., 1985
Teer $A_{B \rightarrow T}$ [s ⁻¹]	$2,0 \cdot 10^8$	Chan et al., 1985
Gas $A_{B \rightarrow G}$ [s ⁻¹]	$1,3 \cdot 10^8$	Chan et al., 1985
Aktivierungsenergie		
Koks $E_{B \rightarrow C}$ [kJ mol ⁻¹]	121	Chan et al., 1985
Teer $E_{B \rightarrow T}$ [kJ mol ⁻¹]	133	Chan et al., 1985
Gas $E_{B \rightarrow G}$ [kJ mol ⁻¹]	140	Chan et al., 1985

5.2.2 Wärmeübertragung

Die Wärmeübertragung hat einen erheblichen Einfluss auf die Umwandlungszeit in einem Wirbelschichtreaktor. Die Vorhersage des Wärmeübergangskoeffizienten für das Pellet ist daher entscheidend für die genaue Vorhersage der Umwandlungsrate des Pellets. Berg et al. (2020) zeigen einen Vergleich verschiedener Modelle hinsichtlich ihrer Übereinstimmung mit Experimenten und ihrer Genauigkeit für Simulationen. Sie fanden heraus, dass die beste Übereinstimmung mit dem Modell von Agarwal (1991) erzielt wurde. Daher wird hier auch das Agarwal-Modell verwendet. Bei diesem Modell handelt es sich um ein mechanistisches Modell für ein Partikel in einem heißen Wirbelbett. Es berücksichtigt sowohl die konvektiven Komponenten der Partikel als auch die konvektiven Komponenten des Gases in der Emulsions- und Blasenphase.

In Abschn. 6 werden drei verschiedene Versuchsbedingungen analysiert: die Versuche von Berg et al. (2020), die Versuche von Reschmeier (2015) und die Versuche, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Für alle Bedingungen wurde ein mittlerer Wärmeübergangskoeffizient mit dem Modell nach Agarwal (1991) berechnet. Da die Änderung des

Wärmeübergangskoeffizienten mit der Temperatur des Pellets vergleichsweise gering ist, wurde bei der Simulation ein fester Wert angenommen. Die Simulationen zum Vergleich mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit und von Berg et al. (2020) sowie Reschmeier (2015) basieren auf einem konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten $\bar{\alpha}_{conv} = 450 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ (diese Arbeit), $\bar{\alpha}_{conv} = 550 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ (Berg et al.) und $\bar{\alpha}_{conv} = 550 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ (Reschmeier). Der Vergleich mit den von Berg et al. (2020) angegebenen experimentellen Daten zeigt, dass die Werte plausibel sind.

Wärmestrahlung

Die Wärmestrahlung wird in dem Modell von Agarwal (1991) nicht berücksichtigt. Die Strahlungswärmeübertragung hat bei der Wirbelschichtentgasung aufgrund des hohen konvektiven Wärmeübergangs meist nur einen geringen Einfluss Molerus und Wirth (1997), Di Blasi (2000), Hou et al. (2016) und Berg et al. (2020). Da in dieser Arbeit jedoch Betttemperaturen von bis zu 1173 K betrachtet werden, wird ein geringer Einfluss der Wärmestrahlung erwartet. Daher wird eine einfache Näherung des Strahlungswärmestroms einbezogen. Der Strahlungswärmeübergangskoeffizient kann wie folgt berechnet werden:

$$\bar{\alpha}_{rad} = \frac{\sigma}{\varepsilon_s^{-1} + \varepsilon_b^{-1} - 1} (T_b + T_p)(T_b^2 + T_p^2). \quad (5.26)$$

Hierbei ist ε_b der Emissionsgrad des Betts, ε_s der Emissionsgrad der Pellets, T_b die Umgebungstemperatur, d. h. die Betttemperatur, und σ die Stefan-Boltzmann-Konstante, welche gleich $5,670 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ angenommen wird (Molerus und Wirth, 1997).

Nach Eriksson und Golriz (2005) kann der Emissionsgrad des Bettes angenähert werden durch

$$e_b = \left[\frac{e_p}{(1 - e_p)B} \left(\frac{e_p}{(1 - e_p)B} + 2 \right) \right]^{1/2} - \frac{e_p}{(1 - e_p)R} \quad (5.27)$$

wobei R der Rückstreuungsanteil und e_p das Emissionsvermögen der Bettmaterialpartikel ist. Für zirkulierende Wirbelschichten kann R mit 0,667 (Brewster und Tien, 1982) approximiert werden. Der Emissionsgrad für Sand beträgt 0,9 (R. L. Wu et al., 1989).

Durch die Annäherung des Emissionsgrads der Biomassepellets an den Emissionsgrad von Kohlenstoff, $\varepsilon_s = 0,8$ (Ragland et al., 1991), kann der Massenemissionsgrad auf ungefähr $\varepsilon_b = 0,9$ abgeschätzt werden.

Bei der Berechnung wird davon ausgegangen, dass die Wärmestrahlung zu jeder Zeit stattfindet. Dies scheint eine ausreichend genaue Näherung zu sein, da der Einfluss der Strahlung gering ist. Außerdem sagt das Modell nach Agarwal (Agarwal, 1991) für eine vergleichbare Kugel eine Wahrscheinlichkeit von über 90 % voraus, dass sie sich in der Emulsionsphase befindet.

Externe Oberfläche

Sowohl bei der konvektiven als auch bei der Wärmeübertragung über Strahlung wird davon ausgegangen, dass nur die Partikel mit direktem Kontakt zur Umgebung betroffen sind. Zur Berechnung des Wärmestroms auf diese Partikel wird die Fläche zwischen Partikel und Umgebung benötigt, über die der Wärmetransport stattfindet. Die gesamte sphärische Oberfläche des Partikels ist dafür jedoch nicht repräsentativ, da ein Teil der Oberfläche dem Festkörper, also anderen Partikeln zugewandt ist. Wie beispielsweise in Abb. 5.2 zu sehen war, variiert der Anteil der Oberfläche, der im Kontakt mit der Umgebung ist, stark zwischen den Partikeln aufgrund der komplexen Struktur des Pellets. Darüber hinaus ändert sich die Oberfläche des Pellets kontinuierlich während der Entgasung. Daher wird die gesuchte externe Oberfläche auf Grundlage der Voxeldarstellung berechnet, um eine schnell zu berechnende Approximation der Oberfläche zu erhalten.

Zunächst werden die Objektgrenzen also die Grenzen des Körpers bestimmt. Dazu werden drei bzw. vier Schritte am Voxel-Strukturmodell durchgeführt:

1. Sphärische Dilatation der besetzten Voxel,
2. Flutung, ausgehend vom Rand des Rechengebiets,
3. Sphärische Erosion von besetzten Voxeln,
4. Identifizierung von Grenzvoxeln.

Aufgrund der sphärischen Dilatation mit anschließender Erosion werden nur Voxel, die von einer Kugel mit dem angegebenen Durchmesser berührt werden können, potenziell als Randvoxel identifiziert. Es wird dabei ein Kugeldurchmesser verwendet, der dem minimalen Durchmesser des Bettmaterials entspricht (d. h. $100\ \mu\text{m}$ oder 8 Voxel). Daher werden alle Bereiche, die vom Bettmaterial erreicht werden können, als Außengrenzen betrachtet. Es wird also davon ausgegangen, dass Porenoberflächen, die vom Bettmaterial erreicht werden können, direkt Wärme aus dem Wirbelbett erhalten. Wenn die Pore groß genug ist, dass das Bettmaterial ungehindert in die Pore eindringen kann, sollte der Wärmeübergang innerhalb der Pore aufgrund des konvektiven Wärmeübergangs der Partikel eine ähnliche Größenordnung haben wie an der Außenfläche. Um die Komplexität zu verringern, wird angenommen, dass alle Bereiche den gleichen Wärmeübergangskoeffizienten haben. Daher wird der Wärmestrom im Inneren der betrachteten Poren wahrscheinlich überschätzt. Da jedoch gleichzeitig der Wärmestrom in kleineren Poren vernachlässigt wird, wird dieser Ansatz als angemessene Annäherung betrachtet. Weitere Untersuchungen der internen Wärmeübertragungsmechanismen und des Strömungsverhaltens sind hier erforderlich, um eine genauere Modellierung zu ermöglichen.

Zur Berechnung der Oberflächen werden alle Randvoxel dem nächstgelegenen Partikel zugeordnet. Es wird davon ausgegangen, dass jedes Randvoxel die gleiche äußere Oberfläche repräsentiert, die der quadrierten Voxelgröße entspricht $(12\ \mu\text{m})^2$. Berechnet man mit dieser Methode die Oberfläche eines perfekt zylindrisch angenommenen vergleichbaren

Pellets, ergibt sich einen Fehler unter 1%. Daher scheinen die getroffene geometrische Approximation durch Betrachtung der Voxelstruktur hinreichend genau zu sein.

5.2.3 Schrumpfungsmode

Die Schrumpfung von Partikeln und Bindungen sind entscheidend für die Kopplung des thermochemischen Umwandlungsmodells mit dem strukturellen und mechanischen Modell. Im Prinzip kann der Massenverlust direkt an eine volumetrische Schrumpfung der Partikel gekoppelt werden. Da jedoch die kleinsten Poren durch das Strukturmodell nicht aufgelöst werden, muss eine Zunahme der Porosität der Partikel angenommen werden. Daher ist die zeitabhängige Porosität der einzelnen Partikel $\varphi(t)$ definiert durch

$$\varphi(t) = \varphi_0 + (1 - \varphi_0)\gamma \left(\sum_{i=M,B} X_{i,0} - X_i(t) \right) \quad (5.28)$$

mit φ_0 als initiale Porosität, γ als Porositätsfaktor und $\sum_{i=M,B} X_{i,0} - X_i(t)$ als den relativen Massenverlust. In dieser Arbeit wird φ_0 als Null betrachtet, da die Anfangsporosität im gegebenen Modell keine weitere Auswirkung hat. Die Volumina und Radien der Partikel werden anhand des Feststoffvolumens $V_{p,s}(t)$ wie folgt berechnet:

$$V_p(t) = \frac{V_{p,s}(t)}{1 - \varphi(t)} \quad (5.29)$$

$$r_p(t) = \left(\frac{3}{4\pi} V_p(t) \right)^{1/3}. \quad (5.30)$$

Das Feststoffvolumens $V_{p,s}(t)$ wird anhand der Masse des Partikels berechnet. Dazu wird angenommen, dass die Feststoffdichte während der Entgasung trotz des Entweichens der flüchtigen Bestandteile ungefähr gleich bleibt.

Für die Bindungen ist es das Ziel, dass das Verhältnis zwischen der Bindungslänge und den Radien der verbundenen Partikel konstant bleibt. Ein konstanter relativer Abstand gewährleistet die Ähnlichkeit des mechanischen Verhaltens, da er den Einfluss der Partikel-Partikel-Kontakte im mechanischen Modell auf einem ähnlichen Niveau hält. Darüber hinaus sollte auch der Bindungsdurchmesser vergleichbar mit den Radien der Partikel schrumpfen. Dies gewährleistet eine konsistente Schrumpfung der Querschnittsfläche und des Volumens. Daher werden die Bindungslänge L_b und der Bindungsdurchmesser d_b basierend auf den Initialwerten $L_{b,0}$, $d_{b,0}$ durch die folgenden Gleichungen ständig aktualisiert:

$$L_b(t) = L_{b,0} \cdot \frac{r_{p,A}(t) + r_{p,B}(t)}{r_{p,A,0} + r_{p,B,0}} \quad \text{und} \quad (5.31)$$

$$d_b(t) = d_{b,0} \cdot \frac{r_{p,A}(t) + r_{p,B}(t)}{r_{p,A,0} + r_{p,B,0}}. \quad (5.32)$$

Dabei sind $r_{p,A}(t)$ und $r_{p,B}(t)$ die zeitabhängigen Radien der durch die Bindung verbundenen Partikel A und B. $r_{p,A,0}$ und $r_{p,B,0}$ sind die entsprechenden Initialwerte der Radien.

Durch die Verringerung der Bindungslänge werden Kräfte induziert, die zu einer Bewegung der Partikel führen. Dies führt insgesamt zu einer Schrumpfung des gesamten Pellets. Daher muss der Porositätsfaktor γ so angepasst werden, dass er der realen Schrumpfung des Pellets entspricht.

Die durch die Schrumpfung induzierten lokalen Spannungen können die Festigkeit der Bindung übersteigen, insbesondere aufgrund der hohen Temperaturgradienten und der schnellen Reaktion. Dieser Mechanismus des daraus resultierenden Versagens der Bindung wird zur Modellierung der Bildung von Poren im Makrobereich verwendet.

5.3 Kalibrierungsstrategie

Da das BPM die feine Mikrostruktur des entgasten Pellets nicht exakt abbilden kann, ist eine zusätzliche Kalibrierung der Modellparameter erforderlich. Bei dem entwickelten Modell müssen drei verschiedene Anpassungsschritte während der Simulation berücksichtigt werden.

Erstens gibt es die Parameter, die die Kinetik der thermochemischen Umwandlung definieren. Diese Parameter erfordern keine Kalibrierung, da sie direkt aus experimentellen Daten (Abschn. 5.2.1) gewonnen werden können. Für die Wärmeleitfähigkeit gilt dies nur aufgrund des entwickelten Ansatzes zur Erstellung des Strukturmodells (Abschn. 5.1).

Zweitens und drittens gibt es die mechanischen Modellparameter, die bei der Umwandlung und bei den Druckversuchen eine wichtige Rolle spielen. Im Idealfall wären diese Parameter identisch und würden sich kontinuierlich ändern, basierend auf einem einzigen Modell für das instationäre Verhalten der Pelleteigenschaften während der Umwandlung bei erhöhten Temperaturen. Für ein solches komplexes Modell sind jedoch keine experimentellen Daten vorhanden. Stattdessen werden daher zwei unabhängige Sätze konstanter Parameter verwendet, die während der Umwandlung oder während der anschließenden Druckprüfung gelten. Da das Ziel dieser Arbeit darin besteht, die allgemeine Eignung eines solchen Modellierungsansatzes zu bewerten, wurde diese Annäherung als ausreichend angesehen. Wenn sich das Modell als geeignet erweist und detailliertere Daten über die Umwandlung zur Verfügung stehen, könnte ein anspruchsvollerer Ansatz umgesetzt werden.

Um eine Übereinstimmung zwischen dem Strukturmodell und der experimentell ermittelten Porenstruktur zu erreichen, werden die Festigkeit der Bindungen und die Steifigkeit sowie der Porositätsfaktor im Schrumpfungsmodell kalibriert. Zur Untersuchung des Einflusses der Parameter auf die Simulation wird eine Parameterstudie durchgeführt. Die physikalische Bedeutung dieser Parameter ist jedoch begrenzt, da sie eine Art

durchschnittliches Verhalten des Pellets während der Umwandlung von Holz in Koks beschreiben würden.

Nach der Bestimmung der Parameter für die Mechanik während der Umwandlung müssen die Parameter angepasst werden, um das Pellet im entgasten Zustand darzustellen. Aufgrund der großen Streuung der Eigenschaften von entgasten Pellets war es das Ziel, das allgemeine Verhalten und nicht die Reaktion einzelner Pellets abzubilden. Es ist auch nicht zu erwarten, dass ein einziges Strukturmodell und ein einziger Parametersatz eines Funktionsmodells die Gesamtheit der Experimente repräsentiert. Die schwankenden Rohmaterialeigenschaften von Holzpellets ebenso wie die verschiedenen Porenstrukturen nach der Entgasung verursachen zu starken Unterschiede. Daher werden mehrere Parametersätze für die Simulation der Kompressionsversuche verwendet.

6 Simulation der Entgasung eines einzelnen Pellets

In diesem Kapitel werden die Möglichkeiten und Grenzen der entwickelten Methode durch die Analyse von Simulationsergebnissen und die Validierung der Simulationen mit experimentellen Ergebnissen dargestellt. In einem ersten Schritt wird das generierte Strukturmodell eines Pellets im Rohzustand analysiert und mit den microCT-Aufnahmen verglichen. Anschließend werden die Modellvorhersagen des thermochemischen Umwandlungsmodells mit verschiedenen experimentellen Daten von Reschmeier (2015) und Berg et al. (2020) verglichen. Im dritten Schritt werden die strukturellen Veränderungen anhand der experimentellen Ergebnisse aus Kap. 4 analysiert. Im letzten Teil erfolgt der Vergleich der Ergebnisse von simulierten Kompressionstests mit den experimentellen Daten. Weiter wird das mechanische Verhalten der entgasten Pellets anhand der Simulationen im Detail analysiert.

Alle Simulationen wurden mit der zuvor beschriebenen Methode durchgeführt, die auf der Implementierung von MUSEN v1.17.2 (Dosta und Skorych, 2020) basiert. Der Hauptteil der Berechnungen wurde auf Grafikkarten mit CUDA (Versionen 11.2 - 11.5) durchgeführt.

6.1 Strukturmodell vor der Entgasung

Basierend auf der in Abschn. 5.1.2 beschriebenen Methode wurden verschiedene Pelletmodelle aus den in Kap. 4 diskutierten microCT-Aufnahmen generiert. Anhand des in Abb. 4.2 gezeigten Pellets für die Wirbelschichtumwandlung wird in diesem Abschnitt das aus der Methode resultierende Strukturmodell genauer analysiert.

Abb. 6.1 zeigt das Strukturmodell in Voxeldarstellung sowie die gemessenen linearen Absorptionskoeffizienten des Pellets aus Abb. 4.2. Der Vergleich der Schnittansicht zeigt deutlich die Poren im Strukturmodell an den Positionen der Spaltporen in den microCT-Aufnahmen. Die Verwendung von Sphären und Bindungen zur Darstellung der Struktur sowie deren gewählten Größen, führt dazu, dass deutlich mehr größere Poren und weniger kleinere Poren sichtbar sind. Das gewählte Verhältnis von Bindungen zu Partikeln von 10:1 und der gewählte Bindungsdurchmesser führen dazu, dass ein Großteil des Pellets in der Voxeldarstellung von Bindungen bedeckt ist.

Aufgrund der zufälligen Platzierung der homogenen Sphären sind in Abb. 6.1 jedoch auch einige kleinere zufällig erzeugte Hohlräume vorhanden. Beim Regenerieren des Modells

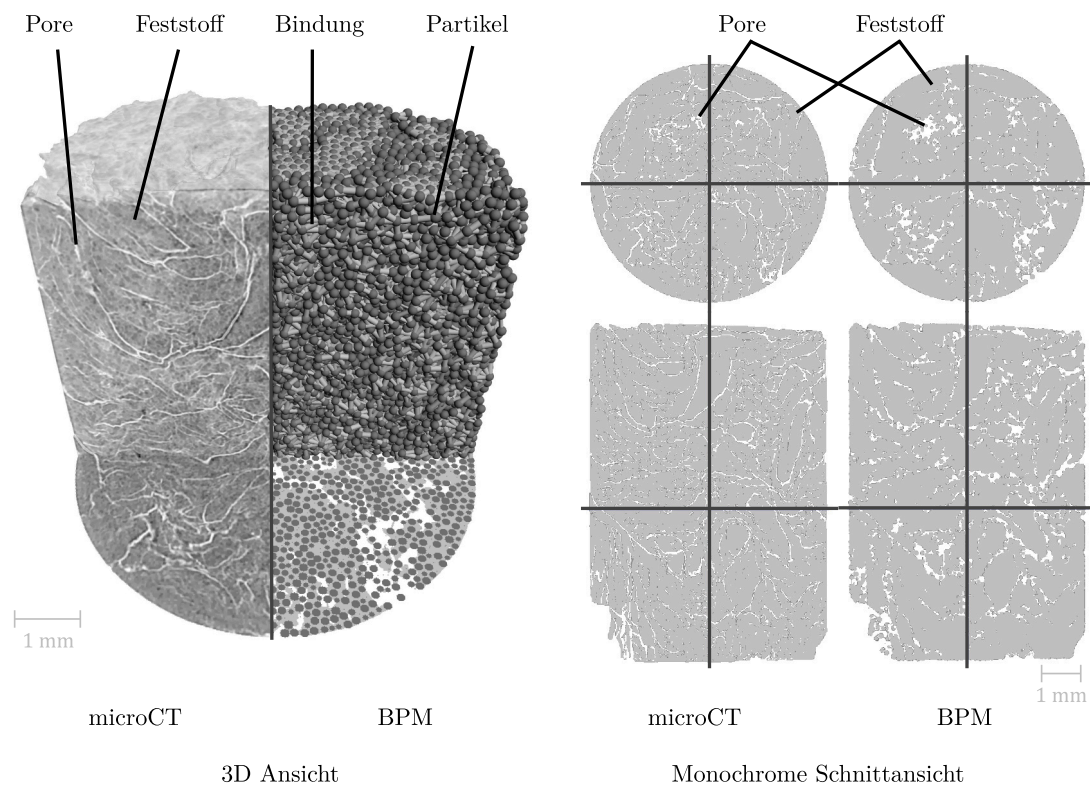


Abb. 6.1: Bildvergleich des generierten Strukturmodells und seiner Voxeldarstellung mit den mittels microCT gemessenen linearen Absorptionskoeffizienten. (CC BY 4.0, Jarolin, Dymala et al. (2022), geändert)

führt die zufällige Platzierung der Partikel daher auch zu kleinen Abweichungen in der dargestellten Struktur.

Zur Visualisierung der Auswirkung der Poren im Strukturmodell auf das Verhalten des Pellets ist in Abb. 6.2 die Mithilfe der STE-Methode berechnete Steifigkeit in einem Pellet im Rohzustand dargestellt. Die Steifigkeit des generierten Strukturmodells hat eine große Bedeutung für die Simulation der Entgasung, da sie die Schrumpfung wesentlich beeinflusst. Für die Untersuchung der Strukturänderung bei der Entgasung werden verschiedene Parametersätze verwendet (siehe Abschn. 6.3). Die Auswirkungen der Poren sind jedoch ähnlich und zur Visualisierung der Steifigkeit wurde ein Parametersatz beispielhaft ausgewählt. Die Visualisierung in Abb. 6.2 zeigt deutlich einen Abfall der Steifigkeit an den Spaltsporen durch die reduzierte Anzahl an Bindungen. In der Mitte von Bereichen ohne Poren ist die Steifigkeit entsprechend am höchsten. Die Poren verursachen somit eine inhomogene Steifigkeit und führen zu einer Schwächung der Struktur durch das Fehlen von Bindungen. Diese Inhomogenität und Schwächung sind eine Voraussetzung für das Entstehen eines größeren Porennetzwerks während der Simulation der Entgasung, da sie eine inhomogene Spannungsverteilung im Pellet durch die Schrumpfung verursachen.

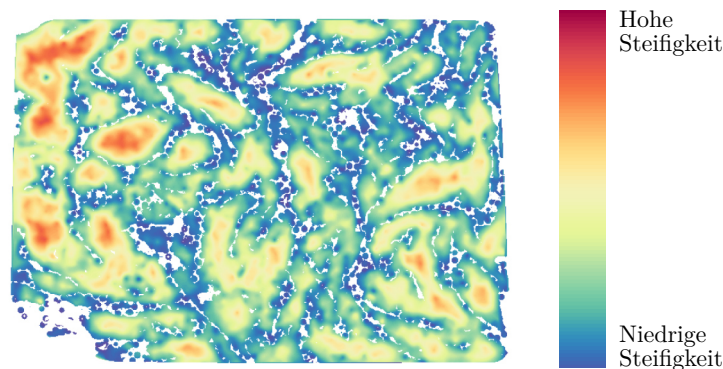


Abb. 6.2: Visualisierung der mittels STE vorhergesagten interpolierten und gemittelten Steifigkeit im Pellet aus Abb. 6.1. Die gezeigte Steifigkeit ist ausschließlich anhand der festen Bindungen berechnet. Die absoluten Werte der Steifigkeit hängen vom gewählten Parametersatz ab. Die relative Verteilung bleibt jedoch ähnlich. (Für die gezeigte Darstellung wurde der Parametersatz verwendet, der weiter unten in Tab. 6.1 als Strukturmodell 4 bezeichnet wird.)

Um die Größen der Poren von den microCT-Aufnahmen zu quantifizieren wurde in Kap. 2 die Sehnenlängenverteilung eingeführt. Diese Methode lässt sich ebenso auf das Voxel-Strukturmodell anwenden. In Abb. 6.3 ist der entsprechende Vergleich der Sehnenlängenverteilung zwischen microCT-Aufnahmen und Voxeldarstellung des Strukturmodells zu sehen.

Für den Rohzustand zeigt Abb. 6.3 deutlich, was auch visuell festgestellt wurde: Kleine Sehnenlängen und damit kleine Poren sind unterrepräsentiert und größere Poren überrepräsentiert. Dies liegt vornehmlich am Partikelradius, der festlegt wie feine Strukturen aufgelöst werden können.

Trotz der Abweichungen bei der Sehnenlängenverteilung ist das Gesamtporenvolumen ähnlich. Für die verschiedenen binarisierten microCT-Aufnahmen ergibt sich eine Porosität im Bereich von 0,060 bis 0,103 und für das Voxel-Strukturmodell 0,113. Daher scheint das entwickelte Verfahren zur Generierung der Initialstruktur mit den microCT-Aufnahmen konsistente Ergebnisse zu liefern, obwohl mit der gewählten Partikelgröße die feineren Strukturen der Poren nicht aufgelöst werden können.

6.2 Thermochemische Umwandlung

Die Vorhersage der thermochemischen Umwandlung ist für alle nachfolgenden Schritte der Modellierung entscheidend. Daher wurden zunächst mehrere Simulationen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, um die Ergebnisse mit den experimentellen Daten von Reschmeier (2015) und Berg et al. (2020) zu vergleichen. Daten für die thermochemische Umwandlung der im Fokus dieser Arbeit stehenden Pellets vom Typ A liegen nicht vor. Jedoch werden in den Arbeiten von Reschmeier (2015) und Berg et al.

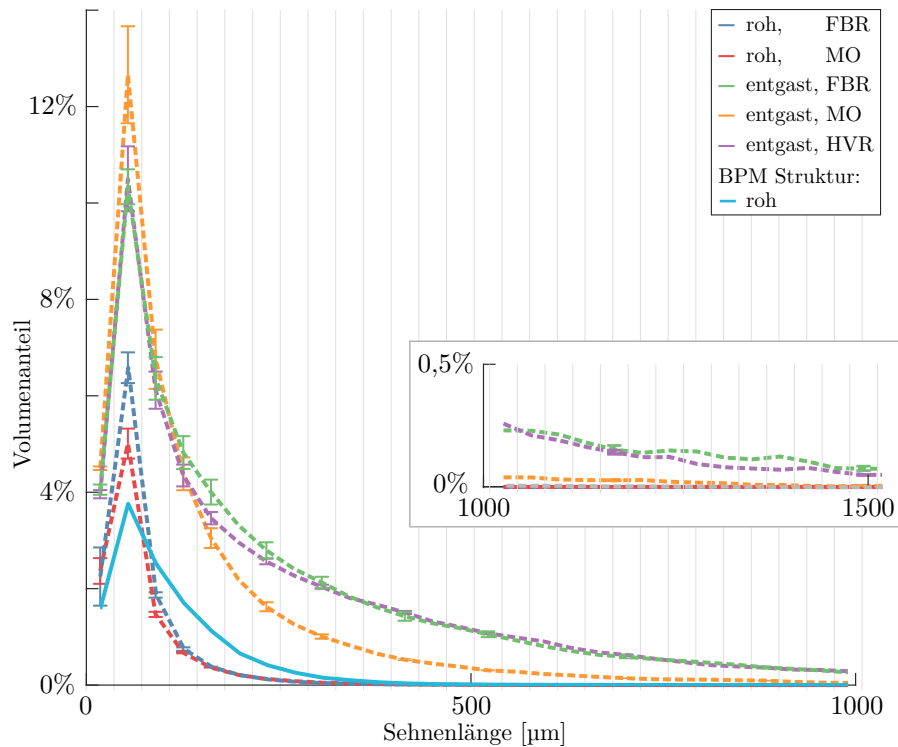


Abb. 6.3: Histogramme der Poren-Sehnenlängenverteilungen für die Voxeldarstellung der in Abb. 6.1 gezeigten Struktur (roh) sowie für die microCT-Aufnahmen der Typ A-Pellets aus Abb. 4.6. Details über die Methode zur Berechnung sind in Abschn. 2.6 gegeben. Die Histogramme sind zur besseren Vergleichbarkeit untereinander als Liniendiagramme dargestellt, wobei die vertikalen grauen Linien die Klassenbreite zeigen.

(2020) ähnliche Pellets verwendet. Wie Kap. 4 gezeigt hat, sind für die finale Struktur des Pellets die Umgebungsbedingungen entscheidend. Da bei den beiden Versuchsreihen aus der Literatur die Entgasung ebenfalls in Wirbelschichten bei ähnlicher Fluidisierung durchgeführt wurde, stellen die Experimente sehr gute Testfälle für die entwickelten Methoden dar.

Im ersten Schritt, in Abschn. 6.2.1, werden der Massenverlust und die Kerntemperatur des Pellets in der Simulation und den Experimenten verglichen. Im Anschluss wird die innere räumliche Verteilung der Simulationsergebnisse analysiert (Abschn. 6.2.2).

6.2.1 Vergleich mit experimentellen Daten

In den Experimenten von Berg et al. (2020) und Reschmeier (2015) wurden zur Bestimmung des Massenverlusts mehrere Pellets unterschiedlicher Länge verwendet, um Schwankungen zu berücksichtigen. Berg et al. (2020) haben einen begrenzten Einfluss der Pelletlänge auf die Ergebnisse festgestellt. Daher wurde in allen Simulationen ein

einzelnes Pellet mit einer Länge von 15 mm verwendet. Auf der Grundlage der microCT-Aufnahmen wurden mehrere generische Pellets mit dieser Länge erzeugt. Anschließend wurde die thermochemische Umwandlung dieser Pellets mittels der entwickelten Methode simuliert.

Abb. 6.4 zeigt den Vergleich zwischen experimentellen Daten und den Modellvorhersagen der normalisierten Masse und der Pelletkerntemperatur über die Zeit. Die Umwandlung erfolgte im Wirbelschichtreaktor bei 673 K bzw. bei entsprechenden Randbedingungen in der Simulation. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten. Der erwartete langsamere Massenverlust während des anfänglichen Aufheizens, die Verlangsamung des Temperaturanstiegs während der Trocknung, der anschließende Anstieg der Entgasungsrate und der Abfall am Ende werden alle reproduziert. Die Umwandlungsraten stimmen jedoch nicht genau überein. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass das Modell für die Umwandlung nur eine einzige Ursprungs-komponente verwendet. Außerdem scheint das Aufheizen in der Simulation etwas langsamer zu verlaufen. Dies könnte auf die homogene Initialisierung des Modells zurückzuführen sein. Im Unterschied dazu wurde in den Experimenten der Anfangszeitpunkt wahrscheinlich manuell anhand der Ergebnisse bestimmt und somit kann bereits eine Erwärmung stattgefunden haben.

Abb. 6.5 zeigt einen Vergleich zwischen den experimentellen Daten und den Modellvorhersagen der relativen Restmasse des Pellets für verschiedene Betttemperaturen. Die Abbildung zeigt, dass die Skalierung des Modells mit verschiedenen Umgebungstemperaturen gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Allerdings wird die verbleibende

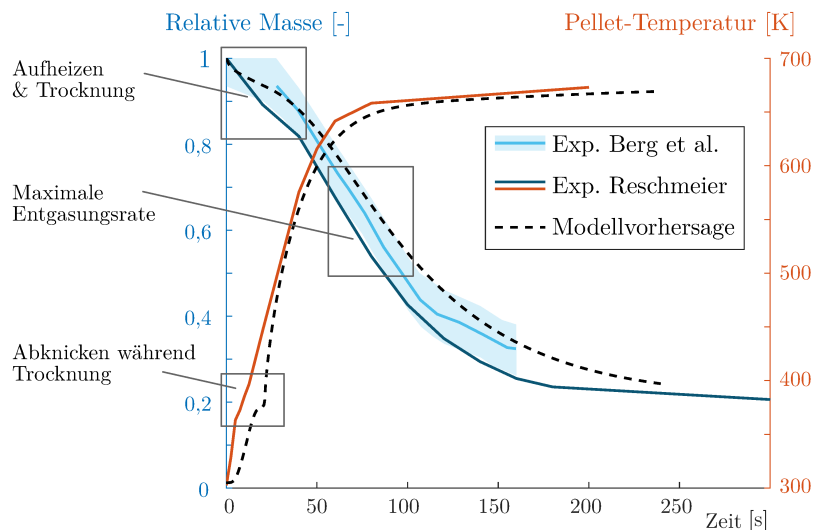


Abb. 6.4: Vergleich der Modellvorhersagen mit dem gemessenen Massenverlust und der Pelletkern-temperatur aus verschiedenen Experimenten von Reschmeier (2015) und Berg et al. (2020) in Wirbelschichtreaktoren bei 673 K. Die schattierte Fläche stellt die von den Autoren gegebenenfalls angegebene Standardabweichung dar. (CC BY 4.0, Jarolin, Dymala et al. (2022), geändert)

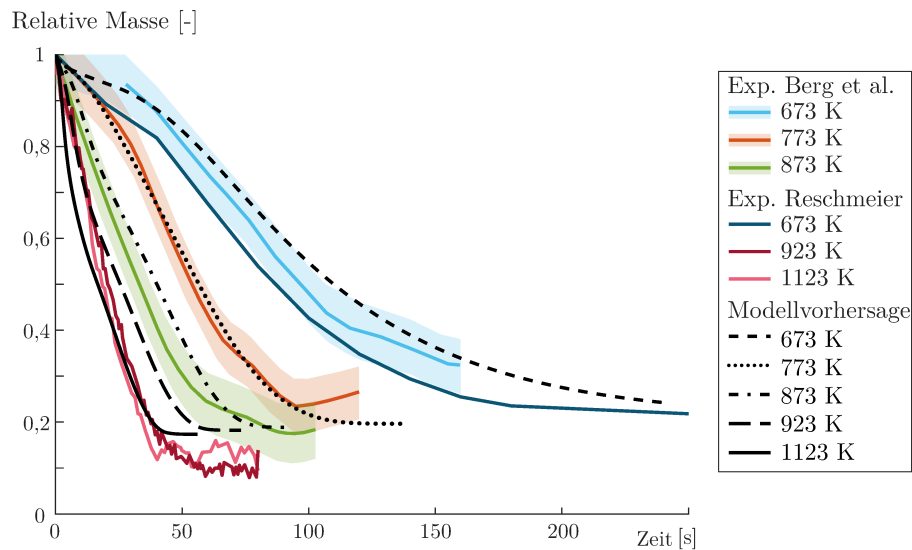


Abb. 6.5: Vergleich der Modellvorhersagen mit dem gemessenen Massenverlust aus verschiedenen Experimenten von Reschmeier (2015) und Berg et al. (2020) in Wirbelschichtreaktoren bei verschiedenen Betttemperaturen. Die schattierten Flächen stellen die von den Autoren gegebenenfalls angegebene Standardabweichung dar. (CC BY 4.0, Jarolin, Dymala et al. (2022), geändert)

Masse am Ende der Entgasung, d. h. der Koksanteil, nicht korrekt vorhergesagt. Das Modell sagt recht ähnliche Werte von 0,19, 0,18 und 0,17 für Betttemperaturen von 873 K, 923 K und 1123 K voraus. Im Gegensatz dazu liegen die Werte bei den Experimenten bei etwa 0,18, 0,13 und 0,11. Dieses Verhalten ist jedoch zu erwarten, da eine genaue Vorhersage des Koksanteils mittels Einkomponenten-Umwandlungsmodells eine Anpassung der Modellparameter erfordert.

6.2.2 Dreidimensionales Verhalten

Zur Untersuchung des dreidimensionalen Verhaltens während der Simulation wird das Pellet aus Abb. 6.1 betrachtet. Verwendet werden die Umgebungsbedingungen im Reaktor aus dieser Arbeit (Kap. 2).

Während der Simulation steigt die Temperatur der äußeren Partikel schnell an. Dies führt zu den erwarteten internen Temperaturgradienten, die in Abb. 6.6 dargestellt sind. Benachbarte Partikel können Temperaturunterschiede von über 800 K aufweisen, was zu lokalen Temperaturgradienten von über $4 \cdot 10^6 \text{ K m}^{-1}$ führt. Der Temperaturunterschied zwischen Kern und Oberfläche des Pellets steigt in den ersten Sekunden bis etwa 750 K an und beginnt dann abzufallen.

Aufgrund des schnellen Wärmeübergangs und der Temperaturgradienten variiert auch der Prozess der Umwandlung im Inneren des Pellets. Abb. 6.6 zeigt, dass der Gradient des Koksanteils im Pellet sehr steil ist. Es existieren hauptsächlich zwei Bereiche in

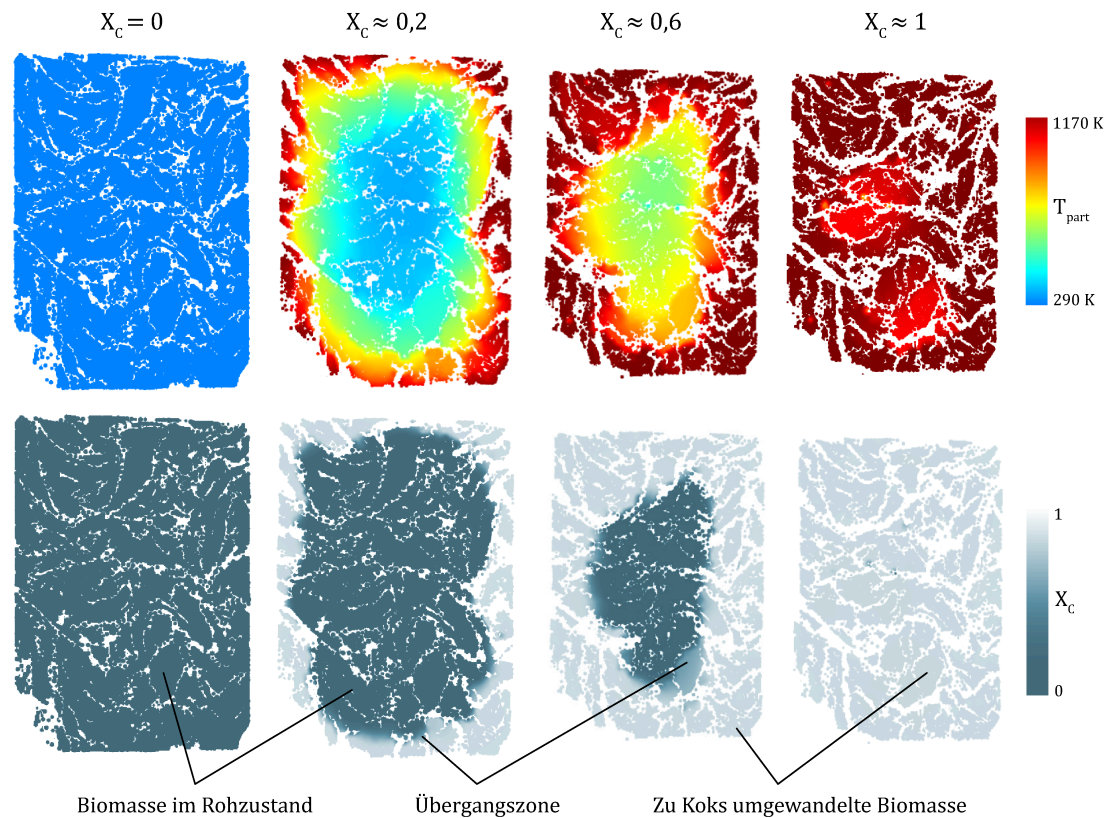


Abb. 6.6: Entwicklung der Partikeltemperatur T_p und des Koksanteils X_C der Partikel während der Umwandlung interpoliert auf die Voxeldarstellung des Strukturmodells. (CC BY 4.0, Jarolin, Dymala et al. (2022), geändert)

der Struktur: Ein schrumpfender nicht umgewandelter Kern und eine sich ausdehnende umgewandelte Schale. In der Übergangszone zwischen diesen beiden Bereichen treten die meisten Bindungsbrüche auf. Rund 85% der Bindungsbrüche ereignen sich innerhalb von 0,5 s nach einer signifikanten Änderung des Koksanteils. Signifikant ist hier definiert als $\Delta X_C > 0,1$. Die Bindungsbrüche werden durch lokale Spannungen infolge der Schrumpfung verursacht und führen zur Vergrößerung und Bildung von Poren. Mit zunehmender Zeit und Umwandlungsrate entstehen immer mehr Poren. Am Ende sind bei der gezeigten Simulation etwa 40% der Bindungen gebrochen. Die zunehmende Porosität hat auch einen geringen Einfluss auf die Umwandlung, da größere Poren als offen für die Wirbelschicht angesehen werden. Daher ist der Wärmestrom in der Nähe dieser Poren erhöht. Dies ist beispielsweise in Abb. 6.6 für $X_C \approx 0,2$ oben links sichtbar.

6.2.3 Zwischenfazit zur Umwandlung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Vorhersagen des Umwandlungsmodells für die Ziele dieser Arbeit zufriedenstellend genau sind. Zur Reproduktion der strukturellen Veränderungen ist eine grundlegende Annäherung an die Prozesse erforderlich, um die innere Schrumpfung angemessen zu modellieren. Tatsächlich zeigt die sehr gute Übereinstimmung der vorhergesagten Werte mit den experimentellen Daten, dass das vorgeschlagene Modell sogar eine praktikable Option sein könnte, wenn eine genauere Modellierung der Umwandlung erforderlich ist. Grundsätzlich scheint das BPM es zu ermöglichen, Umwandlungsmodelle, die für die Umwandlung kleiner Partikel entwickelt wurden, für die Vorhersage des Verhaltens von Pellets zu verwenden.

Die Berechnungszeit für die alleinige Auswertung der thermochemischen Umwandlung mittels BPM liegt in der Größenordnung von Minuten für die Simulation einer Entgasung mit 60 Sekunden Dauer. Dabei wurden 0,2 Millionen Partikeln und 2 Millionen Bindungen simuliert (auf einer NVIDIA GeForce GTX 1080 Ti). Bei einer Kopplung mit dem mechanischen Modell ist die Rechenzeit jedoch etwa 100-mal höher, da für das mechanische Modell kleinere Zeitschritte erforderlich sind und die Rechenkosten durch Auswertung des mechanischen Modells steigen.

6.3 Strukturelle Veränderungen

Auf der Grundlage des thermochemischen Umwandlungsmodells werden die strukturellen Veränderungen nachgebildet. Ziel ist es, die wichtigsten in Kap. 4 gefundenen Phänomene zu reproduzieren. Wie in Abschn. 5.3 über die Kalibrierungsstrategie bereits beschrieben wurde, müssen verschiedene Modellparameter anhand der experimentellen Ergebnisse angepasst werden. Dazu wurde eine Parameterstudie durchgeführt, die auch die genaue Funktionsweise des Modells veranschaulicht. Bevor die Ergebnisse der Parameterstudie in Abschn. 6.3.2 und 6.3.3 diskutiert werden, wird zunächst ein aus einer Simulation resultierendes Strukturmodell analysiert. Hierfür wird in Abschn. 6.3.1 ein Voxel-Strukturmodell mit *microCT* Daten verglichen.

6.3.1 Allgemeiner Vergleich mit *microCT*-Aufnahmen

In Abb. 6.7 ist das Voxel-Strukturmodell des im vorherigen Abschnitt gezeigten Pellets (Abb. 6.6) im Vergleich zu den *microCT*-Aufnahmen nach vollständiger Entgasung dargestellt. Die Voxeldarstellung des Strukturmodells zeigt, dass sich während der Simulation erfolgreich Poren gebildet haben. Da das Modell nur das reale Verhalten nachahmt, sind die Poren nicht identisch zu denen im gemessenen Pellet. Die vorhergesagten Poren sind dabei stark vom ursprünglichen Strukturmodell abhängig. Die ursprünglichen Partikelpositionen bestimmen das Auftreten von Brüchen und damit die Porenbildung. Da die genauen Partikelpositionen quasi zufällig sind, ergeben sich verschiedene Porenstrukturen

bei Neugenerierung der Initialstruktur. Mit entsprechenden experimentellen Daten könnte diese Variation sogar genutzt werden, um die gemessene Stochastik der Fragmentierung im Wirbelschichtreaktor zu reproduzieren.

Die Poren werden zwar nicht exakt reproduziert, aber die allgemeinen Tendenzen und Merkmale ihrer Bildung sind erkennbar: Große Poren entstehen und bilden ein ganzes Netzwerk mit Hohlräumen im Inneren. Materialporen wurden nicht im Strukturmodell nachgebildet und stattdessen durch eine Erhöhung der Porosität der Partikel modelliert.

In Abb. 6.7 ist auch auffällig, dass die vorhergesagten Poreneinlässe größer sind als die mit der microCT bestimmten. In den microCT-Aufnahmen sind die Einlässe eher klein und die Poren werden zum Kern hin größer. Möglicherweise wird die Porenform durch Überdruck innerhalb der Poren aufgrund der Entgasung beeinflusst. Da das Modell die gasförmige Phase derzeit nicht auflöst, wird der Druck aus der Gasfreisetzung nicht berücksichtigt. Ein Einfluss der Abkühlungsphase auf die abgebildete Porenform, z. B. durch thermische Spannungen, kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, da das Pellet vor der Messung mittels microCT abgekühlt werden muss. Abgesehen von der Porenform werden die allgemeinen Trends der Porenbildung jedoch reproduziert.

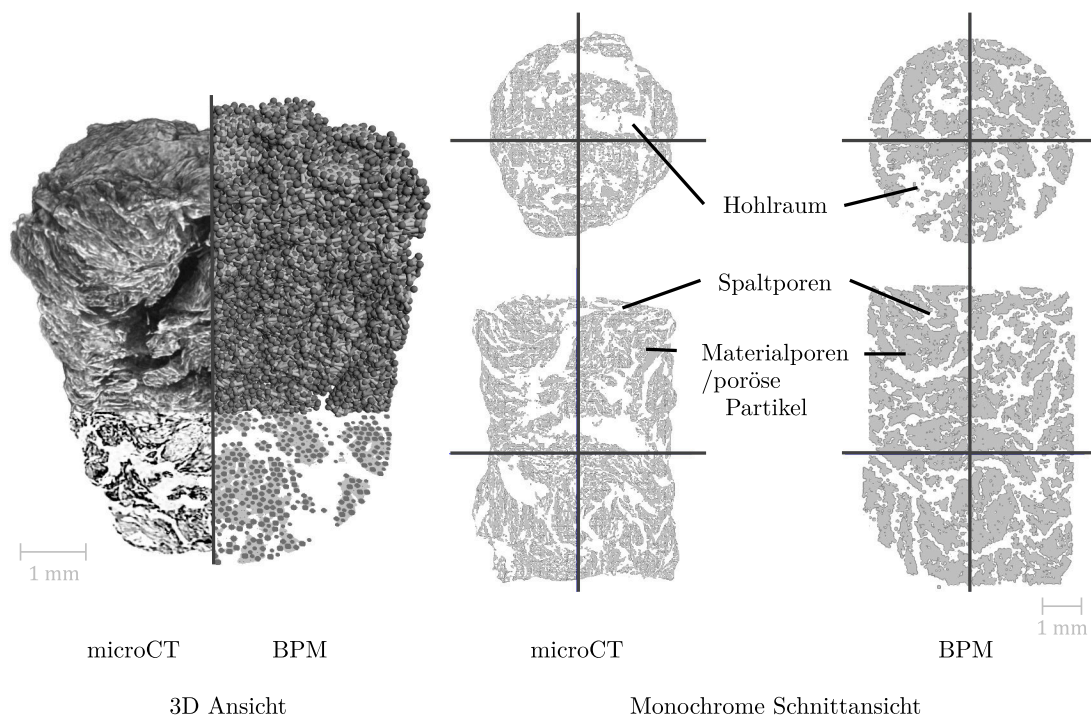


Abb. 6.7: Bildvergleich des resultierenden Strukturmodells und seiner Voxeldarstellung nach der Simulation der Entgasung mit den mittels microCT gemessenen linearen Absorptionskoeffizienten. (CC BY 4.0, Jarolin, Dymala et al. (2022), geändert)

6.3.2 Parameterstudie

Um eine Übereinstimmung zwischen dem Strukturmodell nach der Entgasung und der experimentell bestimmten Porenstruktur zu erreichen, müssen die Festigkeiten der Bindungen $\sigma_{b,max}$, $\tau_{b,max}$ und die Steifigkeit E_b sowie der Porositätsfaktor γ des Schrumpfungmodells kalibriert werden. Dazu wurde eine Parameterstudie durchgeführt. Diese erfolgte anhand eines weiteren mittels microCT untersuchten Typ A Pellets mit einer Länge von 10 mm. Dieses Pellet besitzt im Gegensatz zu dem in Abb. 6.7 keine angewinkelte Stirnfläche zur Bestimmung der Orientierung. Für die Parameterstudie wurde ein anderes Pellet als für die anderen Analysen verwendet, um eine Überanpassung auf eine spezifische Struktur zu vermeiden.

Mit den verwendeten 0,13 Millionen Partikeln und 1,3 Millionen Bindungen zur Darstellung eines Pellets dauert die Simulation einer Sekunde etwa 1 h auf einer NVIDIA Quadro GV100. Da es bis zu 40 s bis zum Abschluss des Prozesses dauern kann, ist der Rechenaufwand nicht zu vernachlässigen, insbesondere auf weniger performanten Grafikkarten. Durch den geringen Einfluss der Partikel-Partikel-Kontakte während der Entgasung sind prinzipiell höhere Zeitschritte als bei einer mechanischen Belastung möglich, ohne dass das Modellverhalten beeinflusst werden und die Simulation instabil wird. Durch höhere Zeitschritte sind geringere Rechenzeiten möglich. Die nötige Untersuchung der Stabilität und Konsistenz der Simulationsergebnisse ist jedoch ebenfalls mit Rechenaufwand verbunden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Stabilität nur bis zu einem Zeitschritt von etwa 50 μ s überprüft und dies als maximaler Zeitschritt verwendet.

Anhand der durchgeführten Parameterstudie zeigen sich verschiedene Zusammenhänge zwischen den Parametern und der resultierenden Struktur. Zur Diskussion dieser Zusammenhänge werden vier verschiedene Strukturmodelle im entgasten Zustand verglichen, die mit unterschiedlichen Modellparametern generiert wurden. Die vier Strukturmodelle sind in Abb. 6.8 dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der Bruchfestigkeit zu einer geringeren Porosität führt. Die Verringerung der Bruchfestigkeit kann potenziell auch eine teilweise oder vollständige Fragmentierung des Pellets während der Entgasung verursachen. Eine höhere Steifigkeit verringert dagegen die Schrumpfung der Struktur leicht und erhöht die Porosität. Die höhere Porosität ergibt sich aufgrund der höheren Spannungen, die zu erhöhtem Bruch von Bindungen führen (unter der Annahme einer konstanten Festigkeit).

Neben der qualitativen Übereinstimmung der inneren Struktur sollten auch die Größe und die Porosität des entgasten Pellets übereinstimmen. Dazu können die Skalierungsfaktoren der angenommenen zylindrischen Struktur mit den experimentell bestimmten Skalierungsfaktoren verglichen werden. Für das Strukturmodell wurde mithilfe von MATLAB's *pcfitcylinder* ein möglichst gut mit der Oberfläche der Struktur übereinstimmender Zylinder bestimmt. Die resultierenden Werte für die vier Modelle aus Abb. 6.8 sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Zusätzlich zeigt Tab. 6.1 die aus der Voxeldarstellung berechneten Porositäten. Hierfür wurde auch die Porosität der Partikel berücksichtigt.

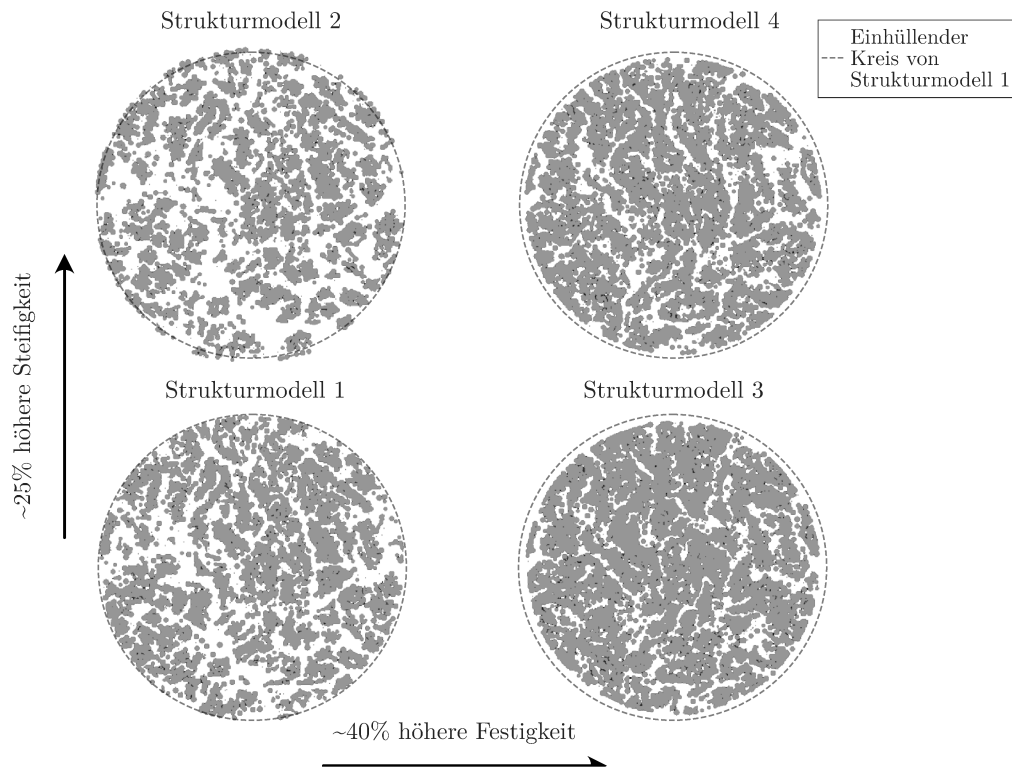


Abb. 6.8: Visualisierung des Einflusses der Steifigkeit und der Bruchfestigkeit der Bindungen auf das Strukturmodell nach der Entgasung in der Voxeldarstellung.

Um eine höhere Schrumpfung zu erreichen als im Strukturmodell 1, ist eine höhere Festigkeit vorteilhaft. Jedoch verringert dies die Porosität deutlich und entsprechend ist Strukturmodell 3 zu kompakt im Vergleich zu den Messwerten. Erhöht man stattdessen die Steifigkeit, steigt zwar die Porosität, aber die Schrumpfung sinkt wieder. Wie Abb. 6.8 zeigt, ist das Strukturmodell 2 mit der höheren Steifigkeit kaum noch zusammenhängend. In Abb. 6.7 bzw. Abb. 4.4 aus Kap. 4 wurde gezeigt, dass die Struktur des entgasten Pellets zwar sehr porös ist, jedoch immer noch eine zusammenhängende Struktur bildet. Strukturmodell 2 hat also tendenziell zu viele Hohlräume bezogen auf die Schrumpfung.

Der Porositätsfaktor γ wurde bei allen hier gezeigten Modellen konstant als 0,375 gewählt. Der Porositätsfaktor sollte vornehmlich nur dann angepasst werden, wenn eine andere Partikelgröße gewählt wird, da mithilfe des Faktors die nicht aufgelösten Strukturen modelliert werden. Wenn alle Strukturen mithilfe der Partikel aufgelöst werden können, sollte der Faktor 0 sein. Dies ist mit den derzeitigen Rechenkapazitäten jedoch nicht praktikabel. Prinzipiell werden durch Verringerung des Faktors die Porosität und die Schrumpfung im Modell erhöht.

Aufgrund der verschiedenen Anforderungen muss eine Balance der Parameter gefunden werden. Das Strukturmodell 1 wird hier als beste Übereinstimmung gesehen. Zwar

Tab. 6.1: Skalierungsfaktoren der verschiedenen Strukturmodelle im Vergleich zum Experiment (siehe Tab. 4.1) sowie Vergleich der anhand von Voxeln bestimmten Porositäten für die microCT-Aufnahmen des im FBR entgasten Pellets und der Strukturmodelle (inklusive Porosität der Partikel).

	Skalierungsfaktor			Voxel- porosität [%]
	Volumen [%]	Axial [%]	Radial [%]	
exp. bestimmt (FBR)	65 (± 10)	85 (± 4)	86 (± 4)	58 (± 4)
Strukturmodell 1	75 ($\pm <1$)	91 ($\pm <1$)	92 ($\pm <1$)	55 ($\pm <1$)
$E_b = 160$ MPa $\sigma_{b,max} = \tau_{b,max} = 28$ MPa				
Strukturmodell 2	76 ($\pm <1$)	92 ($\pm <1$)	90 ($\pm <1$)	60 ($\pm <1$)
$E_b = 200$ MPa $\sigma_{b,max} = \tau_{b,max} = 28$ MPa				
Strukturmodell 3	66 ($\pm <1$)	87 ($\pm <1$)	86 ($\pm <1$)	40 ($\pm <1$)
$E_b = 160$ MPa $\sigma_{b,max} = \tau_{b,max} = 40$ MPa				
Strukturmodell 4	71 ($\pm <1$)	88 ($\pm <1$)	90 ($\pm <1$)	45 ($\pm <1$)
$E_b = 200$ MPa $\sigma_{b,max} = \tau_{b,max} = 40$ MPa				

(\pm Standardabweichung/Bestimmungsunsicherheit)

ist die Schrumpfung im Strukturmodell 1 zu klein, jedoch hat die Porosität und die Porenstruktur die größte Übereinstimmung. Strukturmodell 4 scheint die nächstbeste Approximation darzustellen. Hier ist die Porosität zwar zu klein. Die Geschlossenheit der Struktur erscheint jedoch ähnlicher mit Abb. 6.7 als für das Modell 1.

Da die verschiedenen Strukturmodelle verschiedene Aspekte unterschiedlich gut abbilden, könnte eine weitere Optimierung der Parameter zu einer besseren Übereinstimmung führen. Für die weitere Untersuchung des mechanischen Verhaltens erscheint die qualitative Ähnlichkeit für eine Evaluation der Methode ausreichend.

6.3.3 Porengrößen im Vergleich zu den microCT-Aufnahmen

Um die Ähnlichkeit der Porengrößen mit den microCT-Aufnahmen vergleichen zu können, wurde die Sehnenlängenverteilung bestimmt. In Abb. 6.9 ist der Vergleich der Sehnenlängenverteilung zwischen microCT-Aufnahmen und Voxeldarstellung für das Strukturmodell 1 und 4 vor und nach der Entgasung zu sehen. Wie der vorherige Abschnitt gezeigt hat, haben Strukturmodell 1 und 4 die größte qualitative Übereinstimmung und wurde daher für die Abbildung gewählt.

Nach der Entgasung, zeigt die Sehnenlängenverteilung in Abb. 6.9 das erwartete Fehlen kleiner Poren, da Materialporen nicht aufgelöst werden. Poren mittlerer Größen (Spaltsporen) haben sich in guter Übereinstimmung gebildet. Hohlräume mit sehr großen Sehnenlängen gibt es jedoch sichtbar weniger und der Verlauf der Verteilung ähnelt für größere Sehnenlängen eher dem eines Pellets aus dem Muffelofen.

Obwohl sich die Bildung eines großräumigen Porennetzwerks mit makroskopischen Poren in Abb. 6.7 und Abb. 6.9 zeigt, ist die Bildung von Hohlräumen deutlich weniger

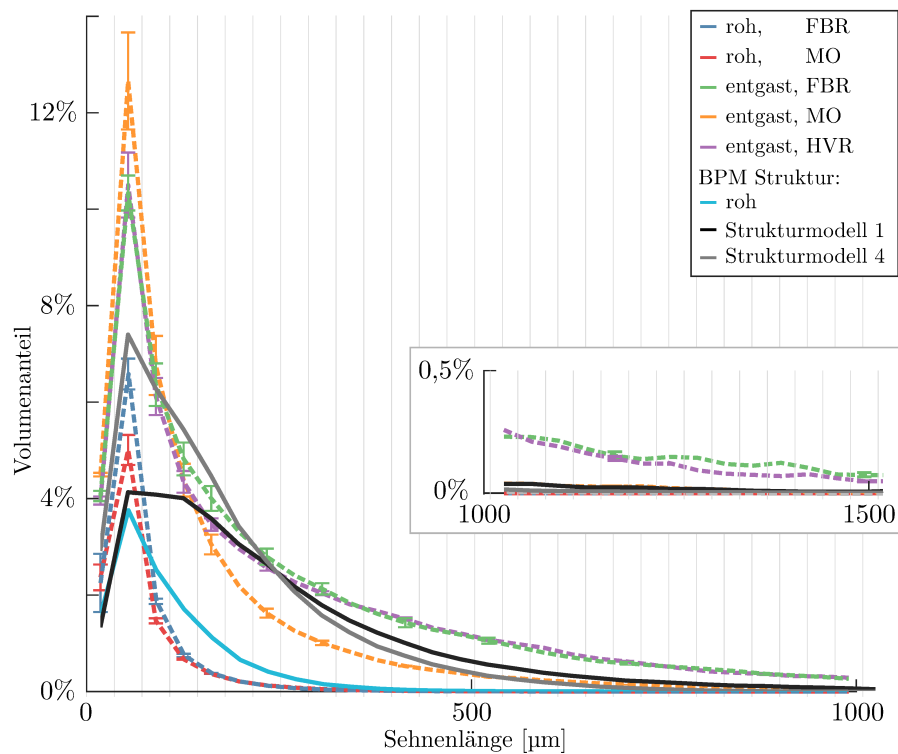


Abb. 6.9: Histogramme der Poren-Sehnenlängenverteilungen für die Voxeldarstellung der in Abb. 6.7 gezeigten Struktur sowie für die microCT-Aufnahmen der Typ A-Pellets aus Abb. 4.6. Details über die Methode zur Berechnung sind in Abschn. 2.6 gegeben. Die Histogramme sind zur besseren Vergleichbarkeit untereinander als Liniendiagramme dargestellt, wobei die vertikalen grauen Linien die Klassenbreite zeigen.

ausgeprägt. Strukturmodell 4 hat im Vergleich zum Modell 1 wesentlich mehr Poren mit kleineren Sehnen. Dafür ist jedoch gleichzeitig die Menge an Poren mit großen Sehnen reduziert. Da diese gerade charakteristisch für ein entgastetes Pellet aus der Wirbelschicht sind, bestätigt die Sehnenlängenverteilung, dass Strukturmodell 1 eine bessere Approximation zu sein scheint.

Zur qualitativen Bewertung der Sehnenlängenverteilungen werden die Verteilungen aller vier Strukturmodelle mit der Verteilung im FBR entgasteten Pellet verglichen. In Tab. 6.2 ist die Abweichung der Gesamtporosität und das quadratische Mittel der Abweichung aller Klassen mit einer Sehnenlänge bis zu 1500 μm gezeigt. Die Werte zeigen deutlich, dass das Strukturmodell 2 zwar ähnlich in der Gesamtporosität ist, die Sehnenlängenverteilung jedoch deutlich abweicht. Auch im qualitativen Vergleich der Sehnenlängenverteilungen zeigen Strukturmodell 1 und 4 die beste Übereinstimmung. Die Verteilung von Strukturmodell 4 ist zwar ähnlicher zum im FBR entgasteten Pellet, die Abweichung der Gesamtporosität ist jedoch erheblich stärker.

Tab. 6.2: Absolute Abweichung der Gesamtporosität und der Poren-Sehnenlängenverteilungen für die verschiedenen Strukturmodelle im Vergleich zu einem im FBR entgasten Pellet. Alle Porositäten wurden basierend auf Voxeln bestimmt. Die Abweichung der Gesamtporosität ergibt sich aus Tab. 6.1. Für die Abweichung der Poren-Sehnenlängenverteilungen wurde für jede Klasse der Histogramme bis zu einer Sehnenlänge von 150 μm die Differenz zu dem entsprechenden Mittelwert des im FBR entgasten Pellets berechnet (siehe Abb. 6.9). Aus allen Differenzen wurde der quadratische Mittelwert berechnet.

	Absolute Abweichung der Gesamtporosität [%]	Quadratisches Mittel der absoluten Abweichung der Poren-Sehnenlängenverteilungen [%]
Strukturmodell 1	-3	0,69
Strukturmodell 2	2	0,84
Strukturmodell 3	-18	0,75
Strukturmodell 4	-13	0,65

6.4 Mechanisches Verhalten bei Kompressionstests

Im letzten Schritt der Untersuchung der Simulationsergebnisse wird das mechanische Verhalten des berechneten Strukturmodells mit experimentellen Daten verglichen. Für die Simulationen des mechanischen Verhaltens wurden zunächst Strukturmodelle basierend auf einem 10 mm langen Typ A-Pellet erstellt und dessen Entgasung wurde mit den beschriebenen Methoden simuliert. Anschließend erfolgte die Simulation der Kompressionsversuche. Ein Strukturmodell unter radialer Belastung ist für verschiedene Zeitpunkte während der Simulation in Abb. 6.10 beispielhaft dargestellt. Die resultierende Kraft auf die bewegte Wand und die dazugehörige Verschiebung wird im Weiteren mit den gemessenen Kraft-Weg-Kurven (Abschn. 4.2) verglichen.

Aufgrund der großen Streuung der Eigenschaften von entgasten Pellets war es das Ziel, das allgemeine Verhalten und nicht die Reaktion einzelner Pellets abzubilden. Da die Rohmaterialeigenschaften von Holzpellets ebenso wie die Porenstruktur nach der Entgasung zwischen verschiedenen Pellets schwanken, ist nicht zu erwarten, dass ein einziges Strukturmodell und ein einziger Satz Modellparameter die Gesamtheit der Experimente repräsentiert. Daher wurden verschiedene Parametersätze studiert, um ihren Einfluss auf das mechanische Verhalten zu verstehen und zu bewerten.

Da das mechanische Verhalten der entgasten Pellets unter Kompression sehr komplex ist, wurden die Parameter iterativ kalibriert. Zuerst muss die Steifigkeit an die gemessenen Kraft-Weg-Kurven angepasst werden. Zur ersten Anpassung der Steifigkeit wurde die entwickelte Steifigkeitstensorabschätzung (STE) angewandt. Für die verwendete komplexe Struktur stellt dieser Ansatz jedoch nur eine sehr grobe Näherung dar. Im Anschluss erfolgte eine genauere Anpassung mittels der Direkten Steifigkeitsmethode (DSM). Zur Kalibrierung mittels DSM wurde eine axiale Belastung angenommen, da die Berücksichtigung sich ändernder Belastungsflächen bei radialer Belastung fehlerbehaftet ist und länger dauert.

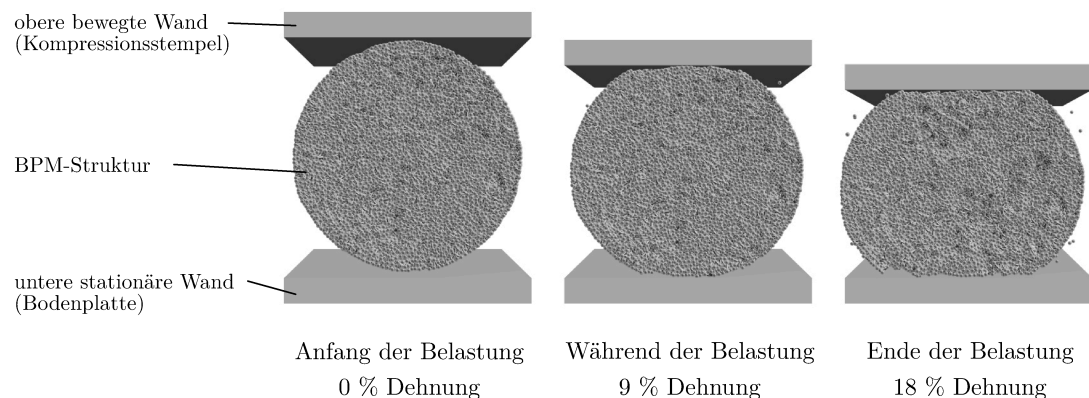


Abb. 6.10: Visualisierung eines Strukturmodells während unterschiedlichen Zeitpunkten bei radialer Kompression. Gezeigt sind Partikel und Bindungen des Modells. Die Dehnung wurde berechnet aus der Verschiebung der sich bewegende Wand bezogen auf den mittleren Durchmesser der Typ A Pellets im Rohzustand (siehe Tab. 2.1).

Sobald die erwartete Steifigkeit für die Kraft-Weg-Kurve ähnlich zum experimentellen Wert ist, erfolgt die Anpassung der Bruchkriterien. Zur Reduktion der Parameter wird eine gleich große tangentielle und normale Festigkeit der Bindungen angenommen. Zur Anpassung der Bruchkriterien wurden Simulationen in MUSEN durchgeführt. Da das Brechen der Bindungen die scheinbare Steifigkeit unter radialer Belastung reduziert, muss gegebenenfalls die Steifigkeit an die gewählte Festigkeit iterativ angepasst werden. Trotz des komplexen Bruchverhaltens kann die DSM ohne Berücksichtigung von Bruch die Steifigkeit des Modells näherungsweise vorhersagen. Es ergibt sich ein Fehler der DSM von 10 – 40 % was für eine erste Abschätzung hinreichend ist, da der Speedup-Faktor der DSM im Vergleich zur BPM-Simulation nur zur Bestimmung der Steifigkeit eine Größenordnung von 1000 hat.

Eine Anpassung der Reibungs- und Dämpfungsparameter des Hertz-Mindlin Modells wurde nicht vorgenommen, da der Fokus für diese Arbeit auf der quasistatischen Belastung liegt. Restitutionskoeffizient, Gleitreibung und Rollwiderstand wurden in allen Simulationen konstant bei 0,6, 0,05 und 0,01 belassen. Auch wurde die Poissonzahl konstant als 0,3 angenommen, da keine Daten über die Querkontraktion von entgasten Holzpellets bekannt sind.

6.4.1 Parameterstudie

Ausgehend von der Kalibrierung wurde eine Parameterstudie durchgeführt, um zu überprüfen, ob das experimentell gemessene Verhalten näherungsweise wiedergegeben wird. Alle Simulationen wurden mit einem Zeitschritt unter $2 \cdot 10^{-7}$ s durchgeführt. Die Simulation einer Sekunde benötigt dabei etwa 3 h an Rechenzeit auf einem NVIDIA Quadro

GV100. Die Geschwindigkeit des Kompressionsstempels wurde auf die Geschwindigkeit der experimentellen Tests eingestellt (d. h. $0,1 \text{ mm s}^{-1}$).

Zunächst wird das Verhalten von Strukturmodell 1 aus Abschn. 6.3.2 mit verschiedenen Materialparametern bei radialer Belastung untersucht. Abb. 6.11 zeigt die Kraft auf den Stempel über die relative Verschiebung des Stempels sowohl in den Experimenten (Abb. 6.11a) als auch in den Simulationen (Abb. 6.11b).

In Abb. 6.11b ist deutlich zu sehen, dass die hochfrequenten Fluktuationen der gemessenen Kraft durch das Modell für alle Parameter reproduziert werden. Im Modell werden sie durch das Versagen von Bindungen, gefolgt von lokalen Verschiebungen innerhalb der Struktur, verursacht. Bindungsbrüche treten von Anfang an auf und dominieren das Verhalten des Modells. Der Bruch von Bindungen hängt von der Steifigkeit und der Festigkeit ab. Für die gezeigten Parametersätze beträgt die typische Größenordnung des gesamten Bindungsbruchs pro ein Prozent relative Verschiebung $0,5\%$. Die relative Verschiebung beschreibt die Verschiebung des Stempels geteilt durch den Durchmesser des Pellets im Rohzustand.

Das konstante Versagen von Bindungen begrenzt die Steigung der Kraft-Weg-Kurve. Daher hat die Bruchfestigkeit der Bindungen einen sehr großen Einfluss auf die scheinbare Steifigkeit, wie die verschiedenen Parametersätze 1, 2 und 6 in Abb. 6.11b zeigen. Erhöht man die Bruchfestigkeit steigen sowohl die Steigung der Kurve als auch die maximal

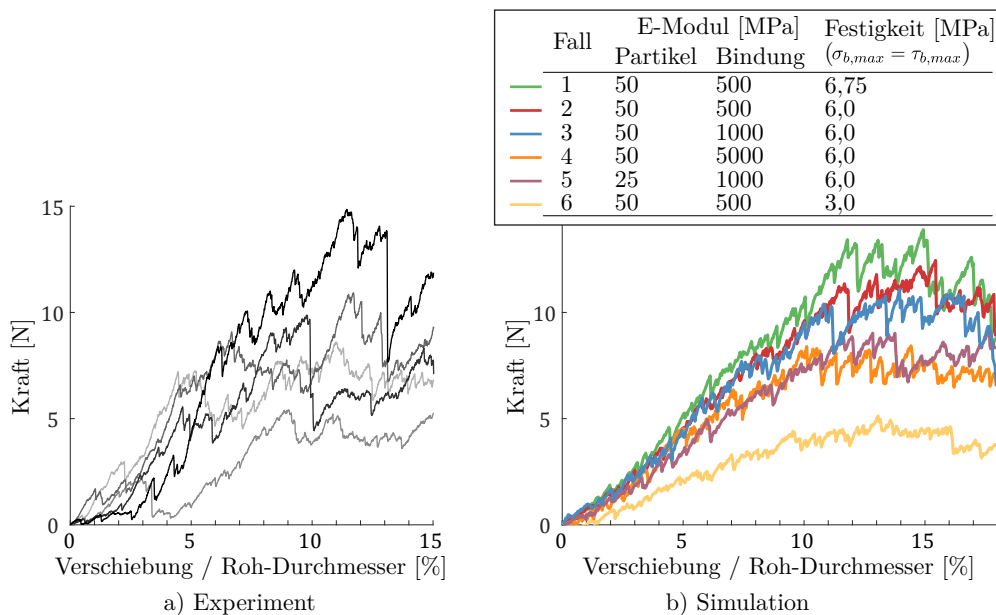


Abb. 6.11: Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Kraft-Weg-Kurven bei radialer Kompression. Die Simulationsdaten basieren auf Strukturmodell 1 (siehe Abschn. 6.3.2). Die experimentellen Daten entsprechen denen aus Abb. 4.7. Die Verschiebung ist auf den mittleren Durchmesser der Typ A Pellets im Rohzustand normiert (Tab. 2.1). (CC BY 4.0, Jarolin, Dymala et al. (2022), geändert)

auftretende Kraft. Erhöht man dagegen die Steifigkeit der Bindungen (Fall 2, 3 & 4) sinkt die Steigung der Kurve sowie die maximal auftretende Kraft, da mehr Bindungen brechen. Im Gegensatz dazu beeinflusst die Steifigkeit der Partikel die Steigung und die Kraft beim Versagen proportional (Fall 4 & 5).

Wie die experimentelle Charakterisierung gezeigt hat, gibt es keinen eindeutigen Bruchpunkt für entgaste Pellets. Mit zunehmender Dehnung kann es in einigen Fällen zu größeren Kraftabfällen kommen. In anderen Fällen nimmt die Steigung des Kraft-Weg-Verlaufs stark ab und die Schwankungen werden viel stärker. Abb. 6.11b zeigt, dass diese verschiedenen Verhalten mit demselben Strukturmodell reproduziert werden können. Je nach Modellparametersatz ergibt sich ein eher langsames plastisches Versagen (Fall 6), ein plötzlicher größerer Kraftabfall (Fall 1, 2 & 3) oder ein Knick in der Steigung, gefolgt von mehreren Kraftabfällen (Fall 4).

Im Vergleich zum Experiment wird in den Simulationen das Auftreten von hochfrequenten Fluktuationen im Anfangsbereich tendenziell eher überschätzt, obwohl die Abtastfrequenz der Kraft für die Simulation geringfügig kleiner ist als für das Experiment. Im späteren Bereich scheint das Verhalten der Fluktuationen dagegen ähnlich. Um die experimentellen Daten besser zu reproduzieren, müssten wahrscheinlich weniger Bindungen am Anfang brechen. Eine Erhöhung der Festigkeit der Bindungen führt jedoch auch zu einer Erhöhung der maximalen Kraft vor dem Versagen, was wiederum zu einer schlechteren Übereinstimmung führen würde.

Einfluss des Strukturmodells und der Porosität

Um den Einfluss des Strukturmodells auf das mechanische Verhalten zu untersuchen, wurde statt dem Strukturmodell 1 aus Abschn. 6.3.2 das Strukturmodell 4 verwendet. Dieses hat eine geringere Porosität und die Zonen mit verbundenen Partikeln sind deutlich kompakter. Abb. 6.12 zeigt für zwei identische Parametersätze die Kraft-Weg-Kurven der beiden Strukturmodelle.

Es zeigt sich deutlich, dass sowohl die Steigung der Kurve als auch die maximale Kraft vor Versagen des Pellets beim Strukturmodell 4 deutlich größer sind. Auch treten wesentlich weniger Bindungsbrüche zu Beginn auf, wodurch die Kraft-Weg-Kurven weniger stark schwanken. Dieses Verhalten kann auf die höhere Anzahl an (intakten) Bindungen nach der Entgasung sowie der höheren Dichte an Bindungen in den festen Bereichen zurückgeführt werden. Dieser Trend entspricht dem Verhalten der Pellets in den Experimenten. Dort wurde gezeigt, dass Pellets aus dem Muffelofen, die eine geringere Porosität als die Pellets aus dem FBR haben, ebenfalls eine deutliche höhere Festigkeit und ein spröderes Bruchverhalten mit weniger Fluktuationen aufweisen (vgl. Abb. 4.7).

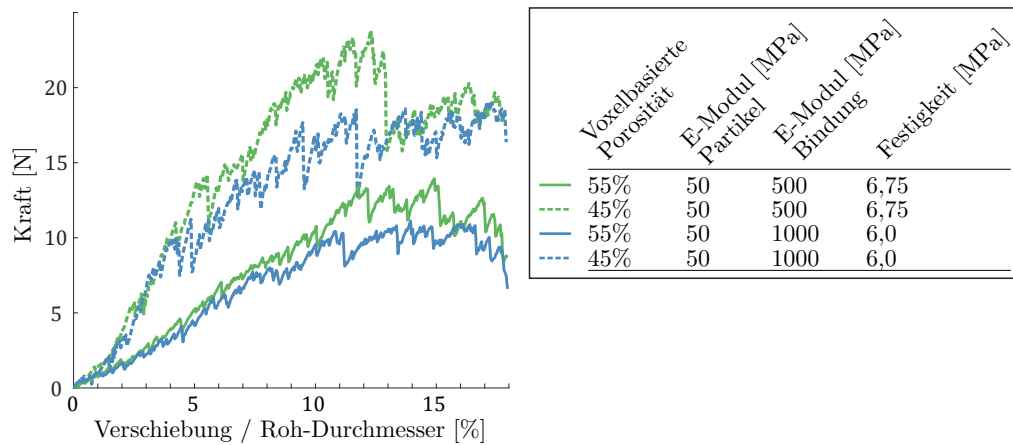


Abb. 6.12: Vergleich der simulierten Kraft-Weg-Kurven von Strukturmodellen mit verschiedener Porosität bei radialer Kompression. Verwendet wird das Strukturmodell 1 (durchgezogene Linie) und 4 (gestrichelte Linie) aus Abschn. 6.3.2. Die Verschiebung ist auf den mittleren Durchmesser der Pellets im Rohzustand normiert (siehe Tab. 2.1).

Axiale Belastung

Für die Kalibrierung und die Parameterstudie wurden bisher ausschließlich radiale Kompressionstests betrachtet. Zur besseren Bewertung der resultierenden Übereinstimmung des mechanischen Verhaltens mit den experimentellen Daten wurden zusätzlich auch axiale Kompressionstests simuliert. Das Strukturmodell 1 ist für verschiedene Zeitpunkte bei den simulierten axialen Druckversuchen in Abb. 6.13 gezeigt. Die resultierenden Kraft-Weg-Kurven für Strukturmodell 1 und 4 bei axialer Belastung für einen der Parametersätze sind in Abb. 6.14 dargestellt.

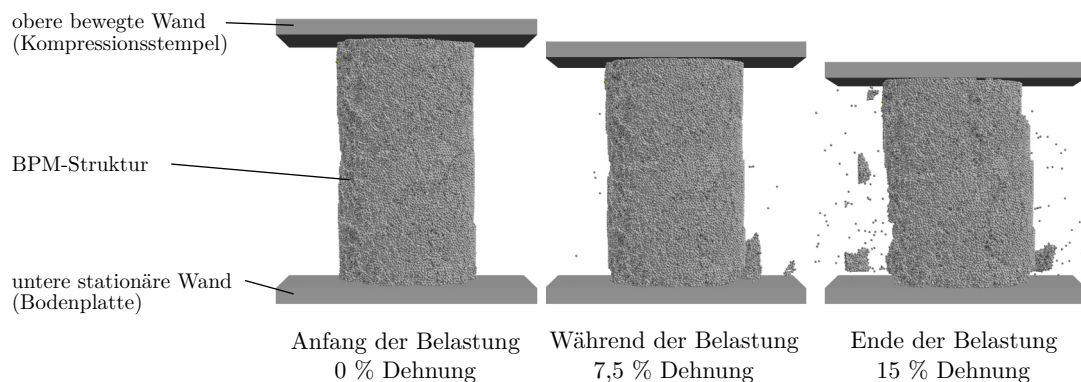


Abb. 6.13: Visualisierung eines Strukturmodells während unterschiedlichen Zeitpunkten bei axialer Kompression. Gezeigt sind Partikel und Bindungen des Modells. Die Dehnung wurde berechnet aus der Verschiebung der oberen Wand bezogen auf die Länge der Pellets im Rohzustand (10 mm).

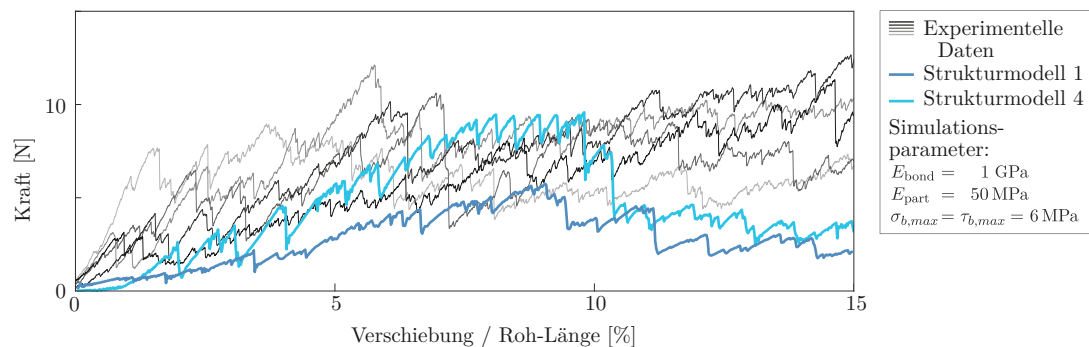


Abb. 6.14: Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Kraft-Weg-Kurven bei axialer Kompression. Die Simulationsdaten basieren auf den Modellparametern von Fall 3 aus Abb. 6.11b. Die experimentellen Daten entsprechen denen aus Abb. 4.9. Die Verschiebung ist auf die Länge der Pellets im Rohzustand normiert (10 mm)

Die Abbildung zeigt, dass zwar der generelle Trend bei axialer Belastung reproduziert wird, aber der Fall basierend auf Strukturmodell 1 eine sehr geringe Steifigkeit aufweist. Im Experiment ergeben sich lokal deutlich höhere Steigungen mit anschließendem sprunghaftem Abfall der gemessenen Kraft durch Brüche. In den Simulationen sind die Sprünge deutlich kleiner und die Kurve verläuft wesentlich gleichmäßiger. Ein ähnlicher Verlauf ist auch für eine der gemessenen Kurven (Beispiel 3) zu sehen. Dort zeigt sich zu Beginn ein großer Bruch. Diese anfänglich hohe Widerstandsfähigkeit des Pellets gegen Bruch wird also nicht im Modell wiedergeben. Das Strukturmodell 4, das bei radialer Kompression deutlich zu hohe Festigkeiten hatte, passt hingegen deutlich besser zu den Verläufen. Doch auch für dieses Modell ist die Steifigkeit lokal eher zu niedrig. Dies deutet entgegen der getroffenen Annahme auf ein anisotropes Verhalten der entgasten Pellets hin.

Trotz der Abweichung der Steifigkeit erscheint das generelle Verhalten des Modells plausibel. Da die Modellparameter für radiale Belastung kalibriert wurden, lässt sich schlussfolgern, dass das Modell die Mechanik des entgasten Pellets zumindest näherungsweise reproduzieren kann.

6.4.2 Analyse des Verhaltens

Um ein besseres Verständnis der Reaktion und des Versagens des Modells unter Last zu erhalten, werden in diesem Abschnitt die Simulationsergebnisse für einen der Parametersätze im Detail analysiert. Als Beispiel wurde das Strukturmodell 1 mit den Parametern aus Fall 3 verwendet ($E_p = 50 \text{ MPa}$, $E_b = 1 \text{ GPa}$ und $\sigma_{b,\text{max}} = \tau_{b,\text{max}} = 6 \text{ MPa}$, siehe Abb. 6.11-6.14). Diese Konfiguration wurde ausgewählt, da sie qualitativ die höchste Übereinstimmung im Verhalten zeigt.

In Abb. 6.15 ist die Veränderung des Voxel-Strukturmodells während der Kompression dargestellt. Die Abbildung zeigt, wie der Bruch von Bindungen zu einer Fragmentierung der Struktur führt. Der Vergleich der Struktur vor und nach einem schnellen Abfall der Reaktionskraft im oberen Bereich der Grafik offenbart, wie einzelne Teilsegmente sowie einzelne Partikel in der Struktur sich stark bewegen und damit die schnelle Verringerung der gemessenen Kraft verursachen. In beiden gezeigten Beispielen brechen weniger als 1% der gesamten Bindungen, aber ihr Versagen führt dazu, dass sich Fragmente aus der Pelletstruktur lösen. Im zweiten Beispiel sind die resultierenden Bewegungen so groß, dass eine Art Kettenreaktion entsteht. Im Anschluss an diesen Bruch steigt die Anzahl an gebrochenen Bindungen stark an, während die Reaktionskraft des Pellets jedoch wieder ansteigt.

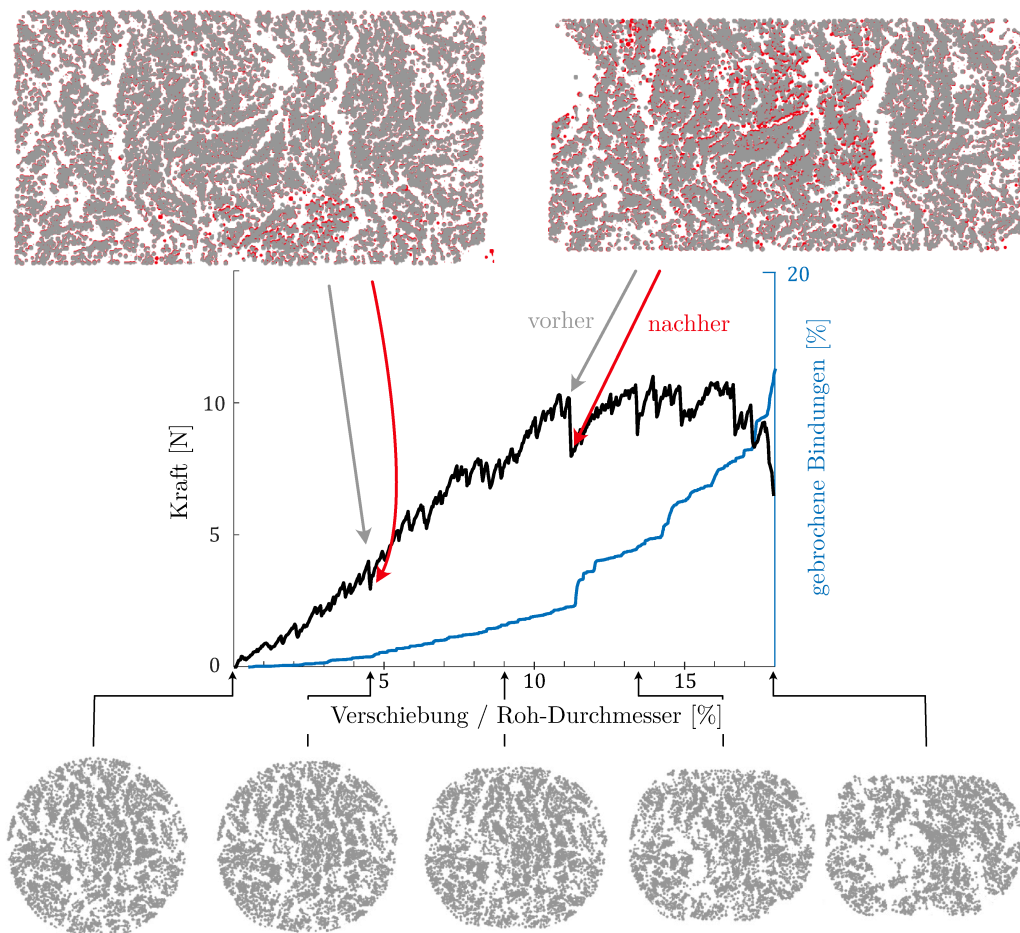


Abb. 6.15: Monochrome Schnitte durch die Voxeldarstellung des Strukturmodells während der Kompression im Verhältnis zur Kraft-Weg-Kurve und der Anzahl der gebrochenen Bindungen. Oben sind überlappende radiale Schnitte der Struktur vor (grau) und nach (rot) einem plötzlichen Kraftabfall zu sehen. Unten ist die Entwicklung der Struktur durch axiale Schnitte dargestellt. Gezeigt sind die Simulationsdaten von Fall 3 aus Abb. 6.11b. (CC BY 4.0, Jarolin, Dymala et al. (2022), geändert)

Im Allgemeinen steigt die Anzahl der gebrochenen Bindungen stetig an, wie Abb. 6.15 zeigt. Mit zunehmender Dehnung brechen mehr Bindungen, und Teilsegmente bzw. Fragmente beginnen sich horizontal zu bewegen. Dies führt zu den unten in Abb. 6.15 zu sehenden größeren Hohlräumen und das Pellet verliert seine zylindrische Form und seine strukturelle Integrität. Obwohl die Pelletstruktur schließlich versagt, wie auch die rasch zunehmende Zahl der gebrochenen Bindungen zeigt, gibt es immer noch eine Reaktionskraft aufgrund der Kontaktkräfte zwischen den Fragmenten und Partikeln.

Das Verhalten der Struktur wird in hohem Maß von den Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beeinflusst. Zu Beginn haben etwa 5 % der Partikel signifikante Partikel-Partikel-Wechselwirkungskräfte (berechnet mittels DSM), während es am Ende etwa 15 % sind. Partikel mit einer signifikanten Wechselwirkungskraft haben im Durchschnitt die dreifache Anzahl von gebrochenen Bindungen. Dies zeigt, dass die Partikel-Partikel-Kräfte die zunehmende Anzahl der gebrochenen Bindungen leicht kompensieren. Die steigenden Partikel-Partikel-Kräfte verursachen zum Teil den Anstieg der Reaktionskraft nach dem Kollaps eines Bereichs bzw. einer Pore. Sie sind auch die Ursache für die Existenz einer relativ starken Reaktionskraft nach dem endgültigen Versagen der Struktur, die auch in den experimentellen Daten beobachtet wurde.

Spannungsverteilung

Zum genaueren Verständnis des Versagensverhaltens bei Kompression werden im Folgenden die Spannungen im Strukturmodell bei radialer Kompression analysiert. Betrachtet man die räumliche Verteilung der Normal- und Tangentialspannungen in Bindungen in Abb. 6.16, zeigt sich deutlich, dass es sehr hohe Extremwerte der Spannungen an einzelnen Stellen gibt. Im Vergleich zu diesen Extremwerten sind die meisten Bindungen nahezu unbelastet.

Die lokalen Extrema der Spannungen sind vornehmlich in der Nähe von Poren zu finden. Durch die reduzierte Anzahl an Bindungen bei Poren erfahren demnach einzelne Bindungen deutlich höhere Spannungen. Beim ersten untersuchten Bruch mit geringerer Dehnung sind diese Extrema vornehmlich in der Nähe der Boden- und Belastungsplatte. Beim Fall mit höherer Dehnung zeigen sich Spannungsspitzen über das gesamte Pellet verteilt.

Nach dem Kraftabfall bzw. dem Bruch zeigt sich deutlich, dass die Anzahl an Spannungsspitzen reduziert ist. Auffallend ist, dass auch die Druckspannungen sich reduzieren, obwohl Bindungen nicht aufgrund von Kompression brechen. Also scheint der Bruch dazuführen, dass sich die Kraft gleichmäßiger verteilt und die Bindungen von Partikel-Partikel-Kontaktkräften entlastet werden.

Eine gleichmäßigere Spannungsverteilung lässt sich anhand von Histogrammen der Hauptspannungen in Partikeln sowie Normal- und Tangentialspannungen in Bindungen in Abb. 6.17 bestätigen. Dargestellt ist in der Abbildung der zeitliche Verlauf der Spannungen beim ersten Kraftabfall in Abb. 6.15. Drei Zeitpunkte sind zu sehen: der Moment vor

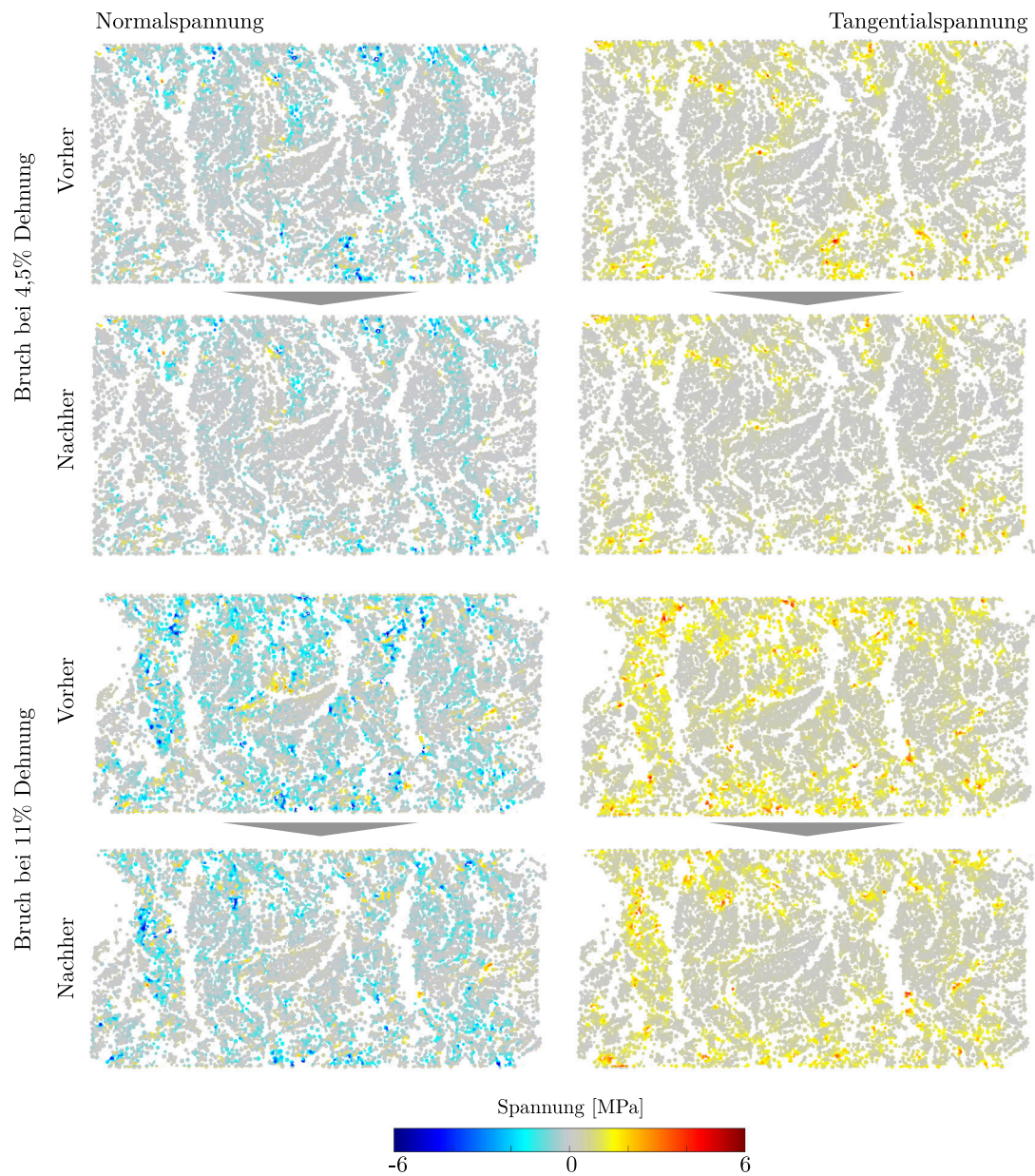


Abb. 6.16: Konturdiagramm der Normal- und Tangentialspannungen in Bindungen vor und nach einem großen Kraftabfall basierend auf der Voxeldarstellung (Spannungen nach Gl. (3.9)). Dieselben zwei Beispiele aus Abb. 6.15 basierend auf Fall 3 aus Abb. 6.11b sind gezeigt mit den Bruchkriterien für Bindungen $\sigma_{b,max} = \tau_{b,max} = 6$ MPa. In der Darstellung sind Druckspannungen negativ und Zugspannungen positiv. Tangentialspannungen sind stets positiv.

dem Kraftabfall, der Tiefpunkt und der Zeitpunkt, sobald die gleiche Kraft wie vorher wieder erreicht wurde. Die Kurtosis aller Verteilungen ist so hoch, dass eine logarithmische Darstellung gewählt wurde. Die hohe Kurtosis verdeutlicht, dass die Spannungen in einem Großteil der Partikel und Bindungen sehr gering ist und nur wenige hohe Spannungen aufweisen.

In den Bindungen sind Druckspannungen eindeutig vorherrschend. Dennoch existieren auch Zugspannungen, die in einzelnen Bindungen zum Bruch führen können. Tangentialspannungen nahe des Bruchkriteriums sind jedoch deutlich häufiger. Kurz nach dem Bruch fällt die Anzahl an Bindungen und Partikeln mit hoher Spannung sichtbar ab. Sobald das Pellet die gleiche Reaktionskraft wie vor dem Bruch erreicht hat, ist die Spannungsverteilung breiter und damit auch gleichmäßiger. Insgesamt zeigt sich somit, dass bei den Brüchen Schwachstellen im Pellet verschwinden und sich eine gleichmäßigere Spannungsverteilung einstellt. Dieser Vorgang ist kontinuierlich, wie auch die kontinuierlich steigende Anzahl an Bindungsbrüchen in Abb. 6.15 gezeigt hat.

Die Untersuchungen der Spannungen zeigt, dass es zunächst einzelne hochbelastete Bindungen sind, die durch die radiale Kompression versagen. Das Versagen führt zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Spannung und der Zunahme von Partikel-Partikel-Kontaktkräften. Durch die zunehmend gleichmäßigere Spannungsverteilung, nimmt auch die Anzahl an Bindungen zu, die gleichzeitig versagen können. Zu Beginn bleibt die Anzahl an brechenden Bindungen relativ konstant, bis die Anzahl schlagartig zunimmt. Es folgen starke Verschiebungen im Inneren und die Pelletstruktur zerfällt. Die verbleibenden Fragmente werden bei weiterer Kompression pulverisiert, was auch in den Experimenten zu beobachten war.

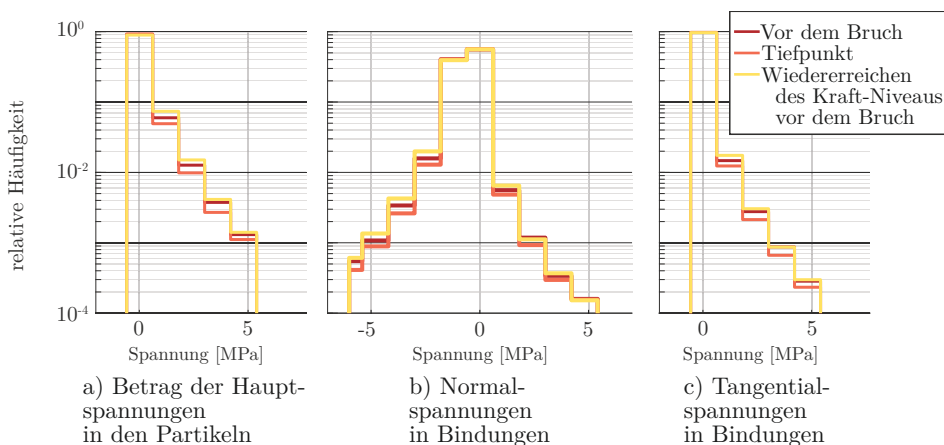


Abb. 6.17: Histogramme der Spannungen in Partikeln (nach Gl. (3.18)) und Bindungen (nach Gl. (3.9)). Fall 3 aus Abb. 6.11b wird als Beispiel verwendet. Für Bindungen sind Druckspannungen negativ, Zugspannungen positiv und Tangentialspannungen stets positiv. Bei Partikel-Spannungen hängt das Vorzeichen von der Richtung im Koordinatensystem ab und Spannungen in Richtung der Kompression sind ebenfalls negativ.

Insgesamt zeigen die Simulationen der Druckversuche die Bedeutung der Porenstruktur für die Beschreibung und das Verständnis des mechanischen Verhaltens von entgasten Holzpellets. Die während der Entgasung entstehende poröse Struktur resultiert in starker Fragmentierung unter Belastung, da sich verschiedene Teilsegmente bilden, die nur von wenigen Bindungen zusammengehalten werden. Kontinuierliche schwache externe mechanische Belastung kann zur Verringerung der verbleibenden Bindungen führen. Eine Überbelastung der wenigen verbleibenden Bindungen kann das Herausbrechen einzelner Fragmente verursachen. Bei der Vergasung von Holzpellets in einem Wirbelschichtreaktor ist daher mit einer starken Abhängigkeit zwischen Bildung von Feianteilen und der Häufigkeit von Zusammenstößen zu rechnen. Die Häufigkeit von Zusammenstößen wird beeinflusst von der Menge an Pellets im Reaktor, der Fluidisierungsgeschwindigkeit und der Reaktorgeometrie. Mithilfe der entwickelten Modelle und der Simulationsergebnisse können diese Abhängigkeiten in Zukunft besser beschrieben und damit Bruch- und Abriebsphänomene genauer vorhergesagt werden.

7 Zusammenfassung und Diskussion

Die Vergasung von Biomasse ist ein vielversprechender Ansatz für eine umweltfreundliche Erzeugung von Synthesegas aus Biomasse. Die Umwandlung von pelletierter Biomasse in Wirbelschichtreaktoren ist für diese Anwendung aufgrund der besseren Brennstoffeigenschaften von Pellets und der effizienten Durchmischung von Wirbelschichten besonders interessant. Durch Anwendung des *Chemical-Looping*-Prinzips auf die Vergasung kann stickstofffreies Synthesegas effizient produziert werden. Bei der *Chemical-Looping* Vergasung (CLG) wird mithilfe eines zwischen zwei Wirbelschichtreaktoren zirkulierenden Sauerstoffträgers Sauerstoff aus der Luft entnommen und der Vergasungsreaktion zur Verfügung gestellt. Die als Sauerstoffträger eingesetzten Metalloxide zeigen zusätzliche katalytische Wirkung auf die Umwandlung der während der Entgasung entstehenden Teere. Im Labormaßstab hat die CLG bereits vielversprechende Resultate gezeigt. Jedoch müssen die optimalen Betriebsbedingungen, die Auswahl des Sauerstoffträgers und die Reaktorgestaltung weiter untersucht werden, um ein weiteres Ausreifen und Hochskalieren der Technologie zu ermöglichen.

Zur Unterstützung der weiteren Prozessauslegung wurde in dieser Arbeit anhand verschiedener experimenteller Untersuchungen ein DEM-Modell entwickelt, das die Veränderungen der Eigenschaften von Holzpellets während der Entgasung reproduziert. Der Fokus lag dabei auf dem Abbilden der mechanischen Eigenschaften, basierend auf den strukturellen Veränderungen. Das Ziel ist es, eine bessere Vorhersage des Bruch- und Abriebverhaltens von Biomassepellets bei der CLG zu ermöglichen. Als Biomassepellets wurden hier Holzpellets gewählt als weitverbreitetes Beispiel für cellulosehaltige Biomasse.

Die experimentelle Charakterisierung drei verschiedener Sorten Holzpellets hat gezeigt, dass die Pelletstruktur nach der Entgasung in der Wirbelschicht erhalten bleibt. Die resultierenden Kokspellets sind jedoch kleiner und hochporös. Die Porosität und die Schrumpfung der Pellets hängen dabei entscheidend von den Aufheizraten ab, wie der Vergleich zwischen im Muffelofen und in der Wirbelschicht entgasteten Pellets gezeigt hat. Zur genaueren Untersuchung der Porenstruktur wurden entgaste Pellets mittels Mikro-Computertomographie (microCT) analysiert. Mithilfe der microCT-Aufnahmen konnte die Entstehung eines komplex geformten Porennetzwerks nachgewiesen werden, welches stark von den Poren im Rohzustand abhängt. Die im Rohzustand vorhandenen Spaltsporen zwischen Holzspänen vergrößern sich stark während der Entgasung und bilden Hohlräume und ein offenes globales Porennetz. Aber auch in den Holzspänen selbst bilden sich gut sichtbare Poren, die mit dem gesamten Netzwerk verbunden sind.

Im Fall der Pellets aus der Wirbelschicht sind die Poren nach der Entgasung groß genug, dass Bettmaterial eindringen kann. Berechnungen haben gezeigt, dass das eindringende Bettmaterial die Masse der Pellets um bis zu etwa 45 % erhöhen kann. Außerdem könnte das Eindringen von heißem Bettmaterial potenziell die Aufheiz- und Umwandlungsrate erhöhen. Insbesondere im Fall des Eindringens des Sauerstoffträgers ist eine erhöhte Reaktivität im Inneren des Pellets möglich. Auf die innere Struktur hat das Bettmaterial jedoch keinen mittels der *microCT*-Daten messbaren Einfluss.

Für die Mechanik eines entgasten Holzpellets zeigt die vorliegende Arbeit, dass die Porenstruktur entscheidend ist. Kleine Mikrofragmentierungen sind typisch bei quasistatischer Kompression und deuten auf das kontinuierliche Versagen von Bindungen und das Kollabieren von Poren hin. Das Versagensverhalten der gesamten Pelletstruktur ist aufgrund der Abhängigkeit von der Porenstruktur vielfältig. Es kann geprägt sein von einem langsamen Übergang in eine Art plastische Deformation mit hochfrequenten Schwankungen der gemessenen Reaktionskraft. In anderen Fällen zeigt sich ein plötzlicher Abfall der gemessenen Kraft mit anschließenden starken Schwankungen. Stöße mit geringer kinetischer Energie können bereits zu einer Fragmentierung und zur Bildung von Feinteilen führen. Kontinuierliche Stöße erhöhen die Bruchwahrscheinlichkeit, aber der Massenverlust durch Mikrofragmente nimmt allmählich ab. Nimmt man als Grundlage die Simulationen, die zur Untersuchung der Bewegung eines Pellets in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt wurden, lässt sich die Bruchwahrscheinlichkeit eines Pellets nach der Entgasung grob abschätzen. Auf der Grundlage der Aufpralltests kann die Bruchwahrscheinlichkeit eines entgasten Pellets (Länge 10 mm) nach 10 Sekunden im Reaktor auf etwa 5 % bis 10 % geschätzt werden, und der Massenverlust durch Aufprall nach dieser Zeit beträgt etwa 0,5 %. Wie die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit auch bestätigen konnten, ist während der Entgasung von Holzpellets in der Wirbelschicht sekundäre Fragmentierung durch mechanische Belastung signifikant.

Um das mechanische Verhalten eines einzelnen Pellets im Reaktor besser vorhersagen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Modell basierend auf dem *Bonded-Particle-Modell* (BPM) entwickelt. Um eine der großen Schwachstellen des BPMs abzumildern, wurden zunächst Methoden zur effizienteren Kalibrierung entwickelt. Anhand mehrerer Fälle aus der Literatur wurden diese Methoden validiert und ihre Zeitersparnis quantifiziert. Gerade im Hinblick auf das komplexe Verhalten der entgasten Holzpellets ist eine Reduktion des Zeitaufwands zur Kalibrierung notwendig.

Zur Betrachtung entgaster Holzpellets wurde das BPM um Modelle zur Vorhersage der Wärmeleitung und der thermochemischen Umwandlung erweitert. Der Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur zeigte, dass der verwendete Ansatz, die Umwandlungseigenschaften wie Massenverlust und Kerntemperatur, sehr genau vorhersagen kann. Mithilfe eines Einkomponentenmodells basierend auf Partikeln konnte das komplexe Verhalten eines Pellets reproduziert werden. Das BPM scheint daher ein vielversprechender Ansatz für die Simulation der thermochemischen Umwandlung von Pellets zu sein.

Durch die Entwicklung eines Schrumpfungsmodells für die Partikel und die Bindungen des BPMs wurden die strukturellen Veränderungen eines einzelnen Pellets während der Entgasung erfolgreich mit dem BPM nachgebildet. Die prinzipielle Übereinstimmung der Ergebnisse deutet darauf hin, dass die Zersetzung von realen Bindungen eine treibende Kraft für die Porenbildung während der Entgasung sein könnte. Unterschiedliche Parameter erlauben es, mehr oder weniger poröse Strukturen zu erzeugen. Unterschiedliche poröse Strukturen entstehen im Reaktor durch unterschiedlich starken Wärmeeintrag. Der Überdruck in den Poren und die Diffusionsbegrenzung durch das Porennetzwerk sind jedoch Phänomene, die vernachlässigt wurden und nicht bewertet werden konnten.

Die vorhergesagten strukturellen Veränderungen des entwickelten Modells erwiesen sich als hinreichend genau, um das mechanische Verhalten des Pellets mit einfachen Funktionsmodellen (elastische Bindung und Hertz-Mindlin-Kontaktmodell) näherungsweise zu reproduzieren. Die komplexe Reaktionskraft und das Versagensverhalten der entgasten Pellets unter radialer Kompression wurden erfolgreich reproduziert. Es ergibt sich auch eine starke Abhängigkeit des Verhaltens vom Strukturmodell. So zeigte ein weniger poröses Strukturmodell eine höhere Festigkeit und ein spröderes Bruchverhalten. Dies entspricht den Ergebnissen der Experimente, da auch die im Muffelofen entgasten Pellets mit geringer Porosität eine höhere Festigkeit im Gegensatz zu den Pellets aus der Wirbelschicht aufweisen.

Die Analyse des mechanischen Verhaltens in den Simulationen zeigt, dass das gemessene Verhalten unter Belastung aus dem Versagen von Bindungen und der anschließenden Bewegung von Teilssegmenten resultieren kann. Kontinuierliche Schwankungen der Reaktionskraft bei radialer Kompression werden durch das Versagen weniger hochbelasteter Bindungen hervorgerufen. Das Versagen tritt vornehmlich in der Nähe von Poren auf, da dort die Anzahl an Bindungen reduziert ist. Dies bekräftigt die Vermutung, dass das mechanische Verhalten bei Kompression durch das Kollabieren von Poren dominiert wird und daher aufgrund der verschiedenen inneren Strukturen auch stark variiert zwischen verschiedenen Pellets. Kleine Abweichungen in der Pelletstruktur bzw. den Materialeigenschaften können zu einem anderen Versagensverhalten führen. Daher ist dies ein entscheidender Einflussfaktor für eine akkurate Repräsentation durch das Strukturmodell. Mit einer besseren Übereinstimmung der Struktur nach der Entgasung kann demnach auch die Genauigkeit der mechanischen Simulation erhöht werden.

Auf den Prozess bezogen scheinen sekundäre und perkolative Fragmentierung der entgasten Holzpellets eng verknüpft zu sein, da wenige Bindungen über das Versagen der Struktur entscheiden. Eine weitere Schwächung der Bindungen kann entweder durch fortlaufende Vergasung leicht zu perkolativen Fragmentierung oder durch Zusammenstöße zu sekundärer Fragmentierung führen. Aufgrund der porösen Struktur können geringe Belastungen zu Bruch oder zum Abrieb kleiner Fragmente führen, ohne dass die restliche Struktur verändert wird. Die Struktur im Rohzustand hat dabei einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten.

Insgesamt betrachtet hat die Arbeit gezeigt, dass das entwickelte Multiphysikmodell basie-

rend auf dem BPM in der Lage ist, das mechanische Verhalten von entgasten Holzpellets auf der Grundlage einer groben Näherung des Pellets im Rohzustand zu reproduzieren. Das zeigt, dass es möglich ist, Bruch der Pellets im Reaktor auf mikroskaliger Ebene vorherzusagen. Damit könnte dieser Ansatz es ermöglichen, in Zukunft verschiedene Belastungsszenarien für ein Pellet in einem Reaktor zu untersuchen, um Abrieb besser in der Reaktorauslegung berücksichtigen zu können. Auch die Auswirkungen verschiedener Strukturen, welche sich durch verschiedene Umgebungsbedingungen im Reaktor einstellen, lassen sich durch die Methode berücksichtigen und deren Auswirkung auf das mechanische Verhalten kann untersucht werden. Inwieweit nicht nur Bruch, sondern auch Abrieb von Feinanteilen mithilfe dieses Modells vorhergesagt werden kann, muss in Zukunft weiter untersucht werden.

A Hertz-Mindlin Kontaktmodell

Das Hertz-Mindlin Modell berechnet die Kräfte durch Kontakt zweier Partikel 1 und 2 basierend auf der Überlappung mit:

$$\xi_n = r_1 + r_2 - \|\vec{x}_2 - \vec{x}_1\| . \quad (\text{A.1})$$

Dabei sind r_1 und r_2 die Radien und \vec{x}_1 und \vec{x}_2 die Positionsvektoren der Partikel.

Basierend auf der Überlappung wird die Normalkraft berechnet mit:

$$\vec{F}_n = -\vec{\Lambda}_n \cdot \frac{2}{3} \cdot \xi_n \cdot k_n - \vec{\Lambda}_n \cdot \text{sgn}(\vec{v}_{rel,n} \cdot \vec{\Lambda}_n) \cdot 1,8257 \cdot \beta \cdot \|\vec{v}_{rel,n}\| \cdot \sqrt{k_n \cdot M^*} . \quad (\text{A.2})$$

$\vec{\Lambda} := \vec{x}_2 - \vec{x}_1$ ist dabei der Verbindungsvektor zwischen den Partikeln 1 und 2 und $\vec{\Lambda}_n$ der normalisierte Verbindungsvektor. $\vec{v}_{rel,n}$ ist die relative Geschwindigkeit zwischen diesen Partikeln in Richtung des normalisierten Verbindungsvektors.

Die Normalsteifigkeit k_n ist definiert als

$$k_n = 2E^* \sqrt{\xi_n \cdot R^*} . \quad (\text{A.3})$$

Der Kontaktradius R^* wird aus den Radien der Partikel berechnet mit

$$R^* = \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2} . \quad (\text{A.4})$$

Der äquivalente Elastizitätsmodul ergibt sich aus dem Elastizitätsmodul und der Poissonzahl der Partikel.

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (\text{A.5})$$

Der hintere Summand von Gl. (A.2) ist der Dämpfungsteil. sgn symbolisiert dabei die Signumfunktion.

Der Dämpfungsfaktor β berechnet sich anhand der Restitutionskoeffizienten der Partikel mit

$$\beta = \frac{\ln(e)}{\sqrt{\pi^2 + \ln^2(e)}} . \quad (\text{A.6})$$

Die äquivalente Masse ist definiert als

$$M^* = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}. \quad (\text{A.7})$$

Zur Berechnung der Tangentialkraft wird die tangentiale Steifigkeit k_t eingeführt als

$$k_t = 8 \cdot G^* \cdot \sqrt{R^* \cdot \xi_n}. \quad (\text{A.8})$$

Der äquivalente Schermodul wird dabei berechnet aus

$$G^* = \left(\frac{2 - \nu_1}{G_1} + \frac{2 - \nu_2}{G_2} \right)^{-1}. \quad (\text{A.9})$$

Die Tangentialkraft ist abhängig von der tangentialen Überlappung. Die tangentiale Überlappung ist zeitabhängig und wird bei expliziter Zeitintegration inkrementell berechnet mit

$$\Delta \vec{\xi}_t = \vec{v}_{rel,t} \cdot \Delta t. \quad (\text{A.10})$$

$\vec{v}_{rel,t}$ ist dabei die Relativgeschwindigkeiten zwischen den Partikeln tangential zum Verbindungsvektor $\vec{\Lambda}_n$. Die maximal mögliche Überlappung ergibt sich dann aus

$$\vec{\xi}_{t,max} = \int_0^t \Delta \vec{\xi}_t dt. \quad (\text{A.11})$$

Die resultierende Tangentialkraft und die resultierende Überlappung ist begrenzt durch die Bedingung für Gleiten basierend auf dem Gleitreibungskoeffizienten μ . Es gilt

$$\vec{F}_t = \begin{cases} k_t \cdot \vec{\xi}_{t,max} + \vec{F}_{t,damp} & \left\| k_t \vec{\xi}_{t,max} \right\| \leq \mu \left\| \vec{F}_n \right\| \\ \mu \cdot \left\| \vec{F}_n \right\| \frac{\xi_{t,max}}{\|\xi_{t,max}\|} & \left\| k_t \vec{\xi}_{t,max} \right\| > \mu \left\| \vec{F}_n \right\| \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

$$\text{und} \quad (\text{A.13})$$

$$\vec{\xi}_t = \begin{cases} \vec{\xi}_{t,max} & \left\| k_t \vec{\xi}_{t,max} \right\| \leq \mu \left\| \vec{F}_n \right\| \\ \vec{F}_t k_t^{-1} & \left\| k_t \vec{\xi}_{t,max} \right\| > \mu \left\| \vec{F}_n \right\| \end{cases}. \quad (\text{A.14})$$

Die Dämpfung der Tangentialkraft im Falle von keinem Gleiten ist definiert als

$$\vec{F}_{t,damp} = -1,8257 \cdot \beta \cdot \vec{v}_{rel,t} \sqrt{k_t \cdot M^*}. \quad (\text{A.15})$$

Beim Kontakt der Partikel wird zusätzlich die Existenz eines Rollwiderstands angenommen. Dieser berechnet sich für Partikel 1 mit

$$\vec{M}_{ro,1} = -c_r \cdot \left\| \vec{F}_n \right\| \cdot r_1 \cdot \frac{\vec{\omega}_1}{\|\vec{\omega}_1\|} \quad (\text{A.16})$$

und für Partikel 2 mit

$$\vec{M}_{ro,2} = -c_r \cdot \|\vec{F}_n\| \cdot r_2 \cdot \frac{\vec{\omega}_2}{\|\vec{\omega}_2\|}. \quad (\text{A.17})$$

c_r ist dabei der Rollwiderstandsbeiwert. $\vec{\omega}_1$ und $\vec{\omega}_2$ sind die Rotationsgeschwindigkeiten der Partikel.

Die auf die Partikel wirkenden Gesamtkräfte und Momente berechnen sich mit

$$\vec{F}_1 = \vec{F}_n + \vec{F}_t, \quad (\text{A.18})$$

$$\vec{F}_2 = -\vec{F}_n - \vec{F}_t, \quad (\text{A.19})$$

$$\vec{M}_{tot,1} = \vec{\Lambda}_n \times \vec{F}_t \cdot r_1 + \vec{M}_{ro,1} \text{ und} \quad (\text{A.20})$$

$$\vec{M}_{tot,2} = -\vec{\Lambda}_n \times \vec{F}_t \cdot r_2 + \vec{M}_{ro,2}. \quad (\text{A.21})$$

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der <i>Chemical-Looping</i> Gasifizierung/Vergasung (CLG). M_xO_y bzw. M_xO_{y-1} steht für ein beliebiges Metalloxid und das reduzierte Gegenstück, das als Sauerstoffträger zwischen den beiden Reaktoren zirkuliert.	7
1.2	Schematische Visualisierung der Mehrskaligkeit der verschiedenen Prozesse, die bei der <i>Chemical-Looping</i> Vergasung involviert sind.	21
2.1	Fotos von den in dieser Arbeit untersuchten drei Holzpelletstypen im Rohzustand.	29
2.2	Schematische Darstellungen der verwendeten Wirbelschichtreaktoren zur Entgasung der Holzpellets	32
2.3	Schematische Darstellung einer typischen Kraft-Weg-Kurve von Holzpellets im Rohzustand bei radialer Belastung. Durch die radiale Belastung ist die Kraft-Weg-Kurve am Anfang der Belastung nicht linear, obwohl das Verhalten elastisch ist.	36
2.4	Trajektorie eines einzelnen Pellets in einem Reaktor mit quadratischer Grundfläche simuliert mit der MP-PIC Methode in BARRACUDA VR [®] 21.0. Die Farbe der Linie zeigt den Zeitpunkt, bei dem das Pellet die entsprechenden Koordinaten gehabt hat.	39
2.5	Histogramm der umgewandelten kinetischen Energie während signifikanter Kollisionen aller 16 simulierten Pellets. Signifikante Kollisionen wurden bestimmt anhand von abrupten Änderungen der Geschwindigkeitsvektoren beziehungsweise hohen Geschwindigkeitsgradienten der Pellets.	39
2.6	Visualisierung des Vorgehens zur Identifikation der Orientierung der Pellets vor und nach der Entgasung. Die Punkte stellen Voxel dar, die Teil des Pellets sind. Deren Farbe dient zur Veranschaulichung der Dimensionalität. In Grau sind die Zylinder und Ebenen zusehen, die zur Berechnung der Orientierung genutzt wurden.	43
3.1	Schematische Darstellung des rheologischen Verhaltens des verwendeten Hertz-Mindlin-Kontaktmodells	49
3.2	Schematische Darstellung der möglichen Interaktionen im <i>Bonded-Particle-Modell</i> , die im funktionellen Modell abgebildet werden müssen	50
3.3	Visualisierung der Kalibrierung der Steifigkeit bei uniaxialer Kompression für das BPM durch Anpassung an eine gemessene Kraft-Weg-Kurve. . .	54

3.4	Visualisierung der Strukturmodelle für die drei untersuchten Fälle zur Validierung der Methoden zur Kalibrierung.	63
3.5	Vergleich der Ergebnisse der drei Testfälle, die mit der Diskreten-Elemente-Methode (DEM), der direkten Steifigkeitsmethode (DSM) und der Steifigkeitstensorschätzung (STE) berechnet wurden. Die Beschleunigungsfaktoren sind als logarithmische Balken zur Basis 10 auf der linken Achse dargestellt. Der Abschätzungsfehler wird als Punkte in Prozent auf der rechten Achse dargestellt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung für die Fälle mit mehreren Proben.	67
3.6	Rechenzeit unter Verwendung der GPU zur Berechnung der Steifigkeit für die gegebene Verschiebung aufgetragen gegen die Anzahl der Partikel. Die Anzahl der Bindungen ist ungefähr zehnmal so hoch wie die Anzahl der Partikel.	69
4.1	Fotos von Typ A Holzpellets die im Muffelofen (MO), in der Wirbelschicht (FBR) oder im schnell durchströmten Rohrreaktor (HVR) entgast wurden.	72
4.2	Graustufen-3D-Bilder des linearen Absorptionskoeffizienten für zwei Pellets vom Typ A im Rohzustand, gemessen mittels microCT. Im Vordergrund sind Schnittbilder zu sehen und im Hintergrund ist eine volumetrische Darstellung gezeigt.	74
4.3	Fotos aus Abb. 4.1 der entgasten Typ A Pellets zusammen mit den dazugehörigen Graustufen-3D-Bildern der mittels microCT gemessenen linearen Absorptionskoeffizienten. Im Vordergrund sind für die microCT-Aufnahmen Schnittbilder gezeigt. Im Hintergrund ist eine volumetrische Darstellung der Voxelwerte zu sehen.	75
4.4	Axiale und radiale Schnitte durch die mittels microCT gemessenen Absorptionskoeffizienten zweier Pellets vor und nach der Entgasung im Muffelofen bzw. in der Wirbelschicht. In Grau ist die Mikrostruktur des Pellets im Rohzustand dargestellt, in Grün die Mikrostruktur des gleichen Pellets im entgasten Zustand mit hochskalierten Abmessungen.	76
4.5	Schematische Darstellung der basierend auf der Analyse mittels microCT identifizierten mikrostrukturellen Veränderungen, die während der Entgasung im Holzpellet auftreten. Die Skalen der Poren basieren auf Sehnenlängen und die Schrumpfungsfaktoren basieren auf Tab. 4.1.	77

4.6	Histogramme der Poren-Sehnenlängenverteilungen von Typ A Pellets, die aus den microCT-Aufnahmen extrahiert wurden. Sehnen sind gerade Linien, die an der Porengrenze beginnen und enden (siehe Abschn. 2.6). Der Abstand zwischen den Sehnen beträgt ein Pixel bzw. Voxel, wodurch das gesamte Porennetzwerk abgedeckt wird. Die y-Achse zeigt den Volumenanteil, der von den Sehnen mit der jeweiligen Länge eingenommen wird. Die Fehlerbalken visualisieren die Unsicherheit aufgrund der manuellen Binarisierung. Die Histogramme sind zur besseren Vergleichbarkeit untereinander als Liniendiagramme dargestellt, wobei die vertikalen grauen Linien die Klassenbreite zeigen.	80
4.7	Auszug aus den gemessenen Kraft-Weg-Kurven bei radialer Kompression der entgasten Holzpellets vom Typ A. Die Verschiebung ist auf den mittleren Durchmesser der Pellets im Rohzustand normiert (Tab. 2.1). Für jede gezeigte Bedingung wurden fünf Messungen zufällig ausgewählt. . .	83
4.8	Boxplot der Bruchenergien für das erste Versagen und das finale Versagen. Unter der Grafik ist eine Tabelle der entsprechenden Medianwerte gegeben. Die Werte der Bruchenergie in der Grafik sind für jeden Typ auf das finale Versagen unter MO-Bedingungen normiert. Zusätzlich ist die Proportionalitätsgrenze unter Rohbedingungen zum Vergleich gegeben (siehe Kap. 2). Die Länge der Antennen (Whisker) im Boxplot ist auf maximal das 1,5-Fache des Interquartilsabstands begrenzt und Werte darüber sind durch Kreise als Ausreißer gekennzeichnet.	84
4.9	Auszug aus den gemessenen Kraft-Weg-Kurven bei axialer Belastung im Vergleich zu radialer Belastung. Die Verschiebung ist auf die mittleren Durchmesser (Tab. 2.1) bzw. die Länge (10 mm) der Pellets im Rohzustand normiert.	86
4.10	Mittlerer Massenverlust pro Aufprall aufgetragen gegen die kinetische Energie beim Aufprall. Der Durchschnitt wird für jedes Pellet über alle Zusammenstöße berechnet. Es wurden drei verschiedene Geschwindigkeiten und drei unterschiedlich lange Pellets vom Typ A, die im HVR entgast wurden, verwendet. Die verschiedenen Symbole bzw. Farben im Diagramm zeigen die unterschiedlichen Konfigurationen an.	87
4.11	Anzahl der beim Aufpralltest gebrochenen Pellets vom Typ A, die im HVR entgast wurden, dargestellt als Liniendiagramm. Die verschiedenen Linien zeigen die Werte für alle Aufpralle mit einer kinetischen Energie kleiner als der angegebene Wert.	88
4.12	Boxplot des Massenverlusts pro Aufprall von im HVR entgasten Typ A Pellets (für alle kinetischen Energien). Der Massenverlust wird in Prozent der ursprünglichen Masse nach der Entgasung angegeben. Die Länge der Antennen (Whisker) im Boxplot ist auf maximal das 1,5-Fache des Interquartilsabstands begrenzt und Werte darüber sind durch Kreise als Ausreißer gekennzeichnet.	88

4.13	Boxplot des Massenverlusts pro Aufprall von im HVR entgasten Typ A und Typ B Pellets für eine kinetische Energie beim Aufprall von etwa $25 \mu\text{J}$, was einer Pelletlänge von 10 mm und einer Geschwindigkeit von $1,5 \text{ m s}^{-1}$ beim Aufprall entspricht. Die Länge der Antennen (Whisker) im Boxplot ist auf maximal das 1,5-Fache des Interquartilsabstands begrenzt und Werte darüber sind durch Kreise als Ausreißer gekennzeichnet. . . .	89
5.1	Schematische Grafik der Überführung eines BPM-Strukturmodells in die Voxeldarstellung. Dunkelgraue Voxel sind von Partikeln besetzt, hellgraue Voxel von Bindungen. Weiße Voxel stellen unbesetzte Bereiche, d. h. Hohlräume, dar.	93
5.2	Schematische Visualisierung des Verfahrens zur Erzeugung der <i>Bonded-Particle</i> -Struktur eines Holzpellets im Rohzustand.	95
6.1	Bildvergleich des generierten Strukturmodells und seiner Voxeldarstellung mit den mittels microCT gemessenen linearen Absorptionskoeffizienten.	109
6.2	Visualisierung der mittels STE vorhergesagten interpolierten und gemittelten Steifigkeit im Pellet aus Abb. 6.1. Die gezeigte Steifigkeit ist ausschließlich anhand der festen Bindungen berechnet. Die absoluten Werte der Steifigkeit hängen vom gewählten Parametersatz ab. Die relative Verteilung bleibt jedoch ähnlich. (Für die gezeigte Darstellung wurde der Parametersatz verwendet, der weiter unten in Tab. 6.1 als Strukturmodell 4 bezeichnet wird.)	110
6.3	Histogramme der Poren-Sehnenlängenverteilungen für die Voxeldarstellung der in Abb. 6.1 gezeigten Struktur (roh) sowie für die microCT-Aufnahmen der Typ A-Pellets aus Abb. 4.6. Details über die Methode zur Berechnung sind in Abschn. 2.6 gegeben. Die Histogramme sind zur besseren Vergleichbarkeit untereinander als Liniendiagramme dargestellt, wobei die vertikalen grauen Linien die Klassenbreite zeigen.	111
6.4	Vergleich der Modellvorhersagen mit dem gemessenen Massenverlust und der Pelletkerntemperatur aus verschiedenen Experimenten von Reschmeier (2015) und Berg et al. (2020) in Wirbelschichtreaktoren bei 673 K. Die schattierte Fläche stellt die von den Autoren gegebenenfalls angegebene Standardabweichung dar.	112
6.5	Vergleich der Modellvorhersagen mit dem gemessenen Massenverlust aus verschiedenen Experimenten von Reschmeier (2015) und Berg et al. (2020) in Wirbelschichtreaktoren bei verschiedenen Betttemperaturen. Die schattierten Flächen stellen die von den Autoren gegebenenfalls angegebene Standardabweichung dar.	113
6.6	Entwicklung der Partikeltemperatur T_p und des Koksanteils X_C der Partikel während der Umwandlung interpoliert auf die Voxeldarstellung des Strukturmodells.	114

6.7	Bildvergleich des resultierenden Strukturmodells und seiner Voxeldarstellung nach der Simulation der Entgasung mit den mittels microCT gemessenen linearen Absorptionskoeffizienten.	116
6.8	Visualisierung des Einflusses der Steifigkeit und der Bruchfestigkeit der Bindungen auf das Strukturmodell nach der Entgasung in der Voxeldarstellung.	118
6.9	Histogramme der Poren-Sehnenlängenverteilungen für die Voxeldarstellung der in Abb. 6.7 gezeigten Struktur sowie für die microCT-Aufnahmen der Typ A-Pellets aus Abb. 4.6. Details über die Methode zur Berechnung sind in Abschn. 2.6 gegeben. Die Histogramme sind zur besseren Vergleichbarkeit untereinander als Liniendiagramme dargestellt, wobei die vertikalen grauen Linien die Klassenbreite zeigen.	120
6.10	Visualisierung eines Strukturmodells während unterschiedlichen Zeitpunkten bei radialer Kompression. Gezeigt sind Partikel und Bindungen des Modells. Die Dehnung wurde berechnet aus der Verschiebung der sich bewegende Wand bezogen auf den mittleren Durchmesser der Typ A Pellets im Rohzustand (siehe Tab. 2.1).	122
6.11	Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Kraft-Weg-Kurven bei radialer Kompression. Die Simulationsdaten basieren auf Strukturmodell 1 (siehe Abschn. 6.3.2). Die experimentellen Daten entsprechen denen aus Abb. 4.7. Die Verschiebung ist auf den mittleren Durchmesser der Typ A Pellets im Rohzustand normiert (Tab. 2.1).	123
6.12	Vergleich der simulierten Kraft-Weg-Kurven von Strukturmodellen mit verschiedener Porosität bei radialer Kompression. Verwendet wird das Strukturmodell 1 (durchgezogene Linie) und 4 (gestrichelte Linie) aus Abschn. 6.3.2. Die Verschiebung ist auf den mittleren Durchmesser der Pellets im Rohzustand normiert (siehe Tab. 2.1).	125
6.13	Visualisierung eines Strukturmodells während unterschiedlichen Zeitpunkten bei axialer Kompression. Gezeigt sind Partikel und Bindungen des Modells. Die Dehnung wurde berechnet aus der Verschiebung der oberen Wand bezogen auf die Länge der Pellets im Rohzustand (10 mm).	125
6.14	Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Kraft-Weg-Kurven bei axialer Kompression. Die Simulationsdaten basieren auf den Modellparametern von Fall 3 aus Abb. 6.11b. Die experimentellen Daten entsprechen denen aus Abb. 4.9. Die Verschiebung ist auf die Länge der Pellets im Rohzustand normiert (10 mm)	126
6.15	Monochrome Schnitte durch die Voxeldarstellung des Strukturmodells während der Kompression im Verhältnis zur Kraft-Weg-Kurve und der Anzahl der gebrochenen Bindungen. Oben sind überlappende radiale Schnitte der Struktur vor (grau) und nach (rot) einem plötzlichen Kraftabfall zu sehen. Unten ist die Entwicklung der Struktur durch axiale Schnitte dargestellt. Gezeigt sind die Simulationsdaten von Fall 3 aus Abb. 6.11b.	127

6.16	Konturdiagramm der Normal- und Tangentialspannungen in Bindungen vor und nach einem großen Kraftabfall basierend auf der Voxeldarstellung (Spannungen nach Gl. (3.9)). Dieselben zwei Beispiele aus Abb. 6.15 basierend auf Fall 3 aus Abb. 6.11b sind gezeigt mit den Bruchkriterien für Bindungen $\sigma_{b,max} = \tau_{b,max} = 6$ MPa. In der Darstellung sind Druckspannungen negativ und Zugspannungen positiv. Tangentialspannungen sind stets positiv.	129
6.17	Histogramme der Spannungen in Partikeln (nach Gl. (3.18)) und Bindungen (nach Gl. (3.9)). Fall 3 aus Abb. 6.11b wird als Beispiel verwendet. Für Bindungen sind Druckspannungen negativ, Zugspannungen positiv und Tangentialspannungen stets positiv. Bei Partikel-Spannungen hängt das Vorzeichen von der Richtung im Koordinatensystem ab und Spannungen in Richtung der Kompression sind ebenfalls negativ.	130

Tabellenverzeichnis

1.1	Stoffliche Zusammensetzung und Brennstoffkennwerte von Laubholz, Nadelholz und Stroh (Gew.-% der Trockenmasse). Die Werte für die stoffliche Zusammensetzung sind aus der Arbeit von Molino, Chianese et al. (2016) und die Brennstoffkennwerte aus den Arbeiten von Grønli (1996), Carroll und Finnan (2012), Baumbach et al. (2016) und Molino, Larocca et al. (2018).	16
1.2	Partikelgrößenverteilung von Holzpartikeln für die Pelletproduktion in Gewichtsprozent. Die nach DIN EN ISO 17225 geforderten Werte für Industrieholzpellets beziehen sich auf eine Bestimmung mittels Sieb mit entsprechendem Rundlochdurchmesser. Die Werte für Buchen- und Kiefernholzpartikel basieren auf der Arbeit von Masche et al. (2019) und wurden durch optische Vermessung der Partikel nach dem Mahlen in einer Hammermühle mit 4 mm-Sieb ermittelt.	19
2.1	Ergebnisse der Immediatanalyse im Bezugszustand „analysenfeucht“ (an) sowie Ergebnisse der Elementaranalyse auf wasserfreier Basis (wf) für alle drei Arten von Holzpellets. Die Elementaranalyse erfolgte in Einfachbestimmung mit Homogenisierung der Probe und ist daher ohne Standardabweichung angegeben.	30
2.2	Gemessene mittlere Proportionalitätsgrenze und entsprechende Energie pro Masseneinheit für alle Typen an Pellets unter Rohbedingungen mit einer ungefähren Länge von 10 mm zur Veranschaulichung der Variation unter Rohbedingungen.	37
3.1	Überblick über die Fälle in der Fallstudie zur Validierung der entwickelten Methoden zur Kalibrierung.	64
4.1	Scheinbare Dichten und Skalierungsfaktoren der verschiedenen Pellet-Typen und Entgasungsmethoden (Definition siehe Kap. 2).	72
4.2	Axiale und radiale Skalierungsfaktoren, berechnet aus den microCT-Aufnahmen der rohen und entgasten Typ A Pellets.	78
4.3	Anzahl der gebrochenen Pellets als Bruchwahrscheinlichkeit während der Entgasung der Pellets vom Typ A.	90
5.1	Material- und Modellparameter für die Simulation der Entgasung eines Holzpellets mit den Erweiterungen für das BPM.	102

6.1 Skalierungsfaktoren der verschiedenen Strukturmodelle im Vergleich zum Experiment (siehe Tab. 4.1) sowie Vergleich der anhand von Voxeln bestimmten Porositäten für die microCT-Aufnahmen des im FBR entgasten Pellets und der Strukturmodelle (inklusive Porosität der Partikel). . . . 119

6.2 Absolute Abweichung der Gesamtporosität und der Poren-Sehnenlängenverteilungen für die verschiedenen Strukturmodelle im Vergleich zu einem im FBR entgasten Pellet. Alle Porositäten wurden basierend auf Voxeln bestimmt. Die Abweichung der Gesamtporosität ergibt sich aus Tab. 6.1. Für die Abweichung der Poren-Sehnenlängenverteilungen wurde für jede Klasse der Histogramme bis zu einer Sehnenlänge von 150 μm die Differenz zu dem entsprechenden Mittelwert des im FBR entgasten Pellets berechnet (siehe Abb. 6.9). Aus allen Differenzen wurde der quadratische Mittelwert berechnet. 121

Literatur

- Mindlin, R. D. und H. Deresiewicz (1953). „Elastic spheres in contact under varying oblique forces“. In: *ASME Journal of Applied Mechanics* 20.3, S. 327–344.
- Wen, C. Y. und Y. H. Yu (1966). „A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity“. In: *AIChE Journal* 12.3, S. 610–612. DOI: 10.1002/aic.690120343.
- Guevara, F. A. (1969). „High-Temperature Viscosity Ratios for Hydrogen, Helium, Argon, and Nitrogen“. In: *Physics of Fluids* 12.12, S. 2493. DOI: 10.1063/1.1692386.
- Cundall, P. A. und O. D. L. Strack (1979). „A discrete numerical model for granular assemblies“. In: *Géotechnique* 29.1, S. 47–65. DOI: 10.1680/geot.1979.29.1.47.
- Brewster, M. Q. und C. L. Tien (1982). „Examination of the two-flux model for radiative transfer in particular systems“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 25, S. 1905–1907.
- Chan, W.-C. R., M. Kelbon und B. B. Krieger (1985). „Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle“. In: *Fuel* 64.11, S. 1505–1513. DOI: 10.1016/0016-2361(85)90364-3.
- Walton, O. R. und R. L. Braun (1986). „Viscosity, granular-temperature, and stress calculations for shearing assemblies of inelastic, frictional disks“. In: *Journal of Rheology* 30.5, S. 949–980. DOI: 10.1122/1.549893.
- Ishida, M., D. Zheng und T. Akehata (1987). „Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis“. In: *Energy* 12.2, S. 147–154. DOI: 10.1016/0360-5442(87)90119-8.
- Salatino, P. und L. Massimilla (1989). „A predictive model of carbon attrition in fluidized bed combustion and gasification of a graphite“. In: *Chemical Engineering Science* 44.5, S. 1091–1099.
- Wu, R. L., J. R. Grace, C. J. Lim und C. M. H. Brereton (1989). „Suspension-to-Surface heat transfer in a circulating-fluidized-bed combustor“. In: *AIChE Journal* 35.10, S. 1685–1691. DOI: 10.1002/aic.690351013.
- Agarwal, P. K. (1991). „Transport phenomena in multi-particle systems—IV. Heat transfer to a large freely moving particle in gas fluidized bed of smaller particles“. In: *Chemical Engineering Science* 46.4, S. 1115–1127. DOI: 10.1016/0009-2509(91)85104-6.

- Ragland, K. W., D. J. Aerts und A. J. Baker (1991). „Properties of wood for combustion analysis“. In: *Bioresource technology* 37.2, S. 161–168. DOI: 10.1016/0960-8524(91)90205-X.
- Tsuji, Y., T. Tanaka und T. Ishida (1992). „Lagrangian numerical simulation of plug flow of cohesionless particles in a horizontal pipe“. In: *Powder Technology* 71.3, S. 239–250. DOI: 10.1016/0032-5910(92)88030-L.
- Misra, A. und C. S. Chang (1993). „Effective elastic moduli of heterogeneous granular solids“. In: *International Journal of Solids and Structures* 30.18, S. 2547–2566. DOI: 10.1016/0020-7683(93)90165-4.
- Arena, U., A. Cammarota, R. Chirone und G. D’Anna (1995). „Comminution phenomena during the fluidized bed combustion of a commercial refuse-derived fuel“. In: *Proceedings of the 13th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Orlando, May 7-10, 1995*. Bd. 2. American Society of Mechanical Engineers, S. 943–995.
- Arena, U., A. Cammarota und R. Chirone (1995). „Fragmentation and attrition during the fluidized bed combustion of two waste-derived fuels“. In: *Fluidization VIII*, S. 437–444.
- Arena, U., R. Chirone und P. Salatino (1996). „The fate of fixed carbon during the fluidized-bed combustion of a coal and two waste-derived fuels“. In: *Symposium (International) on Combustion*. Bd. 26, S. 3243–3251.
- Grønli, M. G. (1996). „A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass“. Doktorarbeit. Trondheim: Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet.
- Milosavljevic, I., V. Oja und E. M. Suuberg (1996). „Thermal Effects in Cellulose Pyrolysis: Relationship to Char Formation Processes“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35.3, S. 653–662. DOI: 10.1021/ie950438l.
- DIN 51719 (1997). *Prüfung fester Brennstoffe: Bestimmung des Aschegehaltes*. Beuth Verlag GmbH.
- Molerus, O. und K.-E. Wirth (1997). *Heat Transfer in Fluidized Beds*. Dordrecht: Springer Netherlands. DOI: 10.1007/978-94-011-5842-8.
- Gil, J., J. Corella, M. P. Aznar und M. A. Caballero (1999). „Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution“. In: *Biomass and Bioenergy* 17.5, S. 389–403. DOI: 10.1016/S0961-9534(99)00055-0.
- Miccio, F., O. Moersch, H. Spliethoff und K. R. Hein (1999). „Generation and conversion of carbonaceous fine particles during bubbling fluidised bed gasification of a biomass fuel“. In: *Fuel* 78.12, S. 1473–1481.

- Tsoungui, O., D. Vallet und J.-C. Charmet (1999). „Numerical model of crushing of grains inside two-dimensional granular materials“. In: *Powder Technology* 105.1-3, S. 190–198. DOI: 10.1016/S0032-5910(99)00137-0.
- Werther, J. und J. Reppenhagen (1999). „Catalyst attrition in fluidized-bed systems“. In: *AIChE Journal* 45.9, S. 2001–2010. DOI: 10.1002/aic.690450916.
- Camborde, F., C. Mariotti und F. V. Donzé (2000). „Numerical study of rock and concrete behaviour by discrete element modelling“. In: *Computers and Geotechnics* 27.4, S. 225–247. DOI: 10.1016/S0266-352X(00)00013-6.
- Di Blasi, C. (2000). „Modelling the fast pyrolysis of cellulosic particles in fluid-bed reactors“. In: *Chemical Engineering Science* 55.24, S. 5999–6013. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00406-1.
- Feng, B. und S. K. Bhatia (2000). „Percolative fragmentation of char particles during gasification“. In: *Energy & Fuels* 14.2, S. 297–307.
- DIN 51720 (2001). *Prüfung fester Brennstoffe: Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen*. Beuth Verlag GmbH.
- D’Addetta, G. A., F. Kun und E. Ramm (2002). „On the application of a discrete model to the fracture process of cohesive granular materials“. In: *Granular Matter* 4.2, S. 77–90. DOI: 10.1007/s10035-002-0103-9.
- DIN 51718 (2002). *Prüfung fester Brennstoffe: Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit*. Beuth Verlag GmbH.
- Gupta, M., J. Yang und C. Roy (2003). „Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles“. In: *Fuel* 82.8, S. 919–927. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00398-8.
- Müller, W. H. und F. Ferber (2003). *Technische Mechanik für Ingenieure*. München: Fachbuchverl. Leipzig im Hanser-Verl.
- Rath, J. (2003). „Heat of wood pyrolysis“. In: *Fuel* 82.1, S. 81–91. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00138-2.
- Smoot, L. und L. L. Baxter (2003). „Fossil Fuel Power Stations—Coal Utilization“. In: *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Elsevier, S. 121–144. DOI: 10.1016/B0-12-227410-5/00257-X.
- Abdelmounaim, B. und V. J. Pierre (2004). „The impact of thermal pre-treatment on oil shale attrition and fragmentation in fluidized bed combustion“. In: *Experimental thermal and fluid science* 28.7, S. 677–682.
- Knoll, D. A. und D. E. Keyes (2004). „Jacobian-free Newton–Krylov methods: a survey of approaches and applications“. In: *Journal of Computational Physics* 193.2, S. 357–397. DOI: 10.1016/j.jcp.2003.08.010.

- Potyondy, D. O. und P. A. Cundall (2004). „A bonded-particle model for rock“. In: *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 41.8, S. 1329–1364. DOI: 10.1016/j.ijrmms.2004.09.011.
- Thornton, C., M. Ciomocos und M. Adams (2004). „Numerical simulations of diametrical compression tests on agglomerates“. In: *Powder Technology* 140.3, S. 258–267. DOI: 10.1016/j.powtec.2004.01.022.
- Eriksson, M. und M. R. Golriz (2005). „Radiation heat transfer in circulating fluidized bed combustors“. In: *International Journal of Thermal Sciences* 44.4, S. 399–409. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2004.11.006.
- Lim, W. L. und G. R. McDowell (2005). „Discrete element modelling of railway ballast“. In: *Granular Matter* 7.1, S. 19–29. DOI: 10.1007/s10035-004-0189-3.
- Pöschel, T. und T. Schwager (2005). *Computational granular dynamics: Models and algorithms*. Berlin und New York: Springer-Verlag.
- Asaf, Z., D. Rubinstein und I. Shmulevich (2006). „Evaluation of link-track performances using DEM“. In: *Journal of Terramechanics* 43.2, S. 141–161. DOI: 10.1016/j.jterra.2004.10.004.
- Lobo-Guerrero, S. und L. E. Vallejo (2006). „Discrete Element Method Analysis of Railtrack Ballast Degradation during Cyclic Loading“. In: *Granular Matter* 8.3-4, S. 195–204. DOI: 10.1007/s10035-006-0006-2.
- Scala, F., R. Chirone und P. Salatino (2006). „Combustion and attrition of biomass chars in a fluidized bed“. In: *Energy & Fuels* 20.1, S. 91–102.
- Cho, N., C. D. Martin und D. C. Segro (2007). „A clumped particle model for rock“. In: *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 44.7, S. 997–1010. DOI: 10.1016/j.ijrmms.2007.02.002.
- Senneca, O. (2007). „Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels“. In: *Fuel Processing Technology* 88.1, S. 87–97. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.09.002.
- Yoon, J. (2007). „Application of experimental design and optimization to PFC model calibration in uniaxial compression simulation“. In: *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 44.6, S. 871–889. DOI: 10.1016/j.ijrmms.2007.01.004.
- Bäckström, A., J. Antikainen, T. Backers, X. Feng, L. Jing, A. Kobayashi, T. Koyama, P. Pan, M. Rinne, B. Shen und J. A. Hudson (2008). „Numerical modelling of uniaxial compressive failure of granite with and without saline porewater“. In: *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 45.7, S. 1126–1142. DOI: 10.1016/j.ijrmms.2007.12.001.
- Bergström, D., S. Israelsson, M. Öhman, S.-A. Dahlqvist, R. Gref, C. Boman und I. Wästerlund (2008). „Effects of raw material particle size distribution on the

- characteristics of Scots pine sawdust fuel pellets“. In: *Fuel Processing Technology* 89.12, S. 1324–1329. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.06.001.
- Chirone, R., P. Salatino, F. Scala, R. Solimene und M. Urciuolo (2008). „Fluidized bed combustion of pelletized biomass and waste-derived fuels“. In: *Combustion and Flame* 155.1-2, S. 21–36. DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.05.013.
- Di Blasi, C. (2008). „Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 34.1, S. 47–90. DOI: 10.1016/j.peccs.2006.12.001.
- DIN 51734 (2008). *Prüfung fester Brennstoffe: Immediatanalyse und Berechnung des Fixen Kohlenstoffs*. Beuth Verlag GmbH.
- Higman, C. und M. van der Burgt (2008). *Gasification*. 2. Auflage. Oxford: Gulf Professional Publishing.
- Shen, L., Y. Gao und J. Xiao (2008). „Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds“. In: *Biomass and Bioenergy* 32.2, S. 120–127. DOI: 10.1016/j.biombioe.2007.08.002.
- Sreekanth, M., D. R. Sudhakar, B. Prasad, A. K. Kolar und B. Leckner (2008). „Modelling and experimental investigation of devolatilizing wood in a fluidized bed combustor“. In: *Fuel* 87.12, S. 2698–2712. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.02.005.
- Sudhakar, D. R., K. S. Reddy, A. K. Kolar und B. Leckner (2008). „Fragmentation of wood char in a laboratory scale fluidized bed combustor“. In: *Fuel Processing Technology* 89.11, S. 1121–1134.
- Yang, Y. B., V. N. Sharifi, J. Swithenbank, L. Ma, L. I. Darvell, J. M. Jones, M. Pourkashanian und A. Williams (2008). „Combustion of a Single Particle of Biomass“. In: *Energy & Fuels* 22.1, S. 306–316. DOI: 10.1021/ef700305r.
- Zhu, H. P., Z. Y. Zhou, R. Y. Yang und A. B. Yu (2008). „Discrete particle simulation of particulate systems: A review of major applications and findings“. In: *Chemical Engineering Science* 63.23, S. 5728–5770. DOI: 10.1016/j.ces.2008.08.006.
- Igathinathane, C., J. S. Tumuluru, S. Sokhansanj, X. Bi, C. J. Lim und S. Melin (2009). „Simple and inexpensive method of wood pellets macro-porosity measurement“. In: *2009 Reno, Nevada, June 21 - June 24, 2009*. St. Joseph, MI: American Society of Agricultural and Biological Engineers. DOI: 10.13031/2013.27174.
- Kaliyan, N. und R. Vance Morey (2009). „Factors affecting strength and durability of densified biomass products“. In: *Biomass and Bioenergy* 33.3, S. 337–359. DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.08.005.
- Oevermann, M., S. Gerber und F. Behrendt (2009). „Euler–Lagrange/DEM simulation of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor“. In: *Particuology* 7.4, S. 307–316. DOI: 10.1016/j.partic.2009.04.004.

- Tan, Y., D. Yang und Y. Sheng (2009). „Discrete element method (DEM) modeling of fracture and damage in the machining process of polycrystalline SiC“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 29.6, S. 1029–1037. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.060.
- Park, W. C., A. Atreya und H. R. Baum (2010). „Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis“. In: *Combustion and Flame* 157.3, S. 481–494. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.10.006.
- Abad, A., J. Adánez, A. Cuadrat, F. García-Labiano, P. Gayán und L. F. de Diego (2011). „Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion“. In: *Chemical Engineering Science* 66.4, S. 689–702. DOI: 10.1016/j.ces.2010.11.010.
- Ammendola, P., R. Chirone, F. Miccio, G. Ruoppolo und F. Scala (2011). „Devolatilization and Attrition Behavior of Fuel Pellets during Fluidized-Bed Gasification“. In: *Energy & Fuels* 25.3, S. 1260–1266. DOI: 10.1021/ef101614j.
- Chum, H., A. Faaij, J. Moreira, G. Berndes, P. Dhamija, H. Dong, B. Gabrielle, A. G. Eng, W. Lucht, M. Mapako, O. M. Cerutti, T. McIntyre, T. Minowa, K. Pingoud, R. Bain, R. Chiang, D. Dawe, G. Heath, M. Junginger, M. Patel, J. Yang, E. Warner, D. Paré und S. K. Ribeiro (2011). „Bioenergy“. In: *Renewable energy sources and climate change mitigation*. Hrsg. von O. Edenhofer, R. P. Madruga und Y. Sokona. Cambridge: Cambridge University Press, S. 209–332. DOI: 10.1017/CBO9781139151153.006.
- González-Montellano, C., Á. Ramírez, E. Gallego und F. Ayuga (2011). „Validation and experimental calibration of 3D discrete element models for the simulation of the discharge flow in silos“. In: *Chemical Engineering Science* 66.21, S. 5116–5126. DOI: 10.1016/j.ces.2011.07.009.
- Hanley, K. J., C. O’Sullivan, J. C. Oliveira, K. Cronin und E. P. Byrne (2011). „Application of Taguchi methods to DEM calibration of bonded agglomerates“. In: *Powder Technology* 210.3, S. 230–240. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.03.023.
- Haseli, Y., J. A. van Oijen und L. de Goey (2011). „Modeling biomass particle pyrolysis with temperature-dependent heat of reactions“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 90.2, S. 140–154. DOI: 10.1016/j.jaap.2010.11.006.
- Jensen, P. D., M. Temmerman und S. Westborg (2011). „Internal particle size distribution of biofuel pellets“. In: *Fuel* 90.3, S. 980–986. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.11.029.
- Lyngfelt, A. (2011). „Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion - 4 000 h of Operational Experience“. In: *Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP Energies nouvelles* 66.2, S. 161–172. DOI: 10.2516/ogst/2010038.
- Mendiara, T., J. M. Johansen, R. Utrilla, A. D. Jensen und P. Glarborg (2011). „Evaluation of different oxygen carriers for biomass tar reforming (II): Carbon deposition in experiments with methane and other gases“. In: *Fuel* 90.4, S. 1370–1382. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.12.034.

- Plötze, M. und P. Niemz (2011). „Porosity and pore size distribution of different wood types as determined by mercury intrusion porosimetry“. In: *European Journal of Wood and Wood Products* 69.4, S. 649–657. DOI: 10.1007/s00107-010-0504-0.
- Serrano, C., E. Monedero, M. Lapuerta und H. Portero (2011). „Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets“. In: *Fuel Processing Technology* 92.3, S. 699–706. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.11.031.
- Stelte, W., J. K. Holm, A. R. Sanadi, S. Barsberg, J. Ahrenfeldt und U. B. Henriksen (2011). „A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources“. In: *Biomass and Bioenergy* 35.2, S. 910–918. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.11.003.
- Adanez, J., A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan und L. F. de Diego (2012). „Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 38.2, S. 215–282. DOI: 10.1016/j.pecs.2011.09.001.
- Ammendola, P. und F. Scala (2012). „Attrition of lignite char during fluidized bed gasification“. In: *Experimental thermal and fluid science* 43, S. 9–12.
- Anca-Couce, A. und N. Zobel (2012). „Numerical analysis of a biomass pyrolysis particle model: Solution method optimized for the coupling to reactor models“. In: *Fuel* 97, S. 80–88. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.02.033.
- Carroll, J. P. und J. Finnan (2012). „Physical and chemical properties of pellets from energy crops and cereal straws“. In: *Biosystems Engineering* 112.2, S. 151–159. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2012.03.012.
- Ergenzinger, C., R. Seifried und P. Eberhard (2012). „A discrete element model predicting the strength of ballast stones“. In: *Computers & Structures* 108-109, S. 3–13. DOI: 10.1016/j.compstruc.2012.02.006.
- Kruggel-Emden, H., F. Sudbrock, S. Wirtz und V. Scherer (2012). „Experimental and numerical investigation of the bulk behavior of wood pellets on a model type grate“. In: *Granular Matter* 14.6, S. 681–693. DOI: 10.1007/s10035-012-0376-6.
- Mettler, M. S., A. D. Paulsen, D. G. Vlachos und P. J. Dauenhauer (2012). „Pyrolytic conversion of cellulose to fuels: levoglucosan deoxygenation via elimination and cyclization within molten biomass“. In: *Energy & Environmental Science* 5.7, S. 7864. DOI: 10.1039/C2EE21305B.
- Stelte, W., A. R. Sanadi, L. Shang, J. K. Holm, J. Ahrenfeldt und U. B. Henriksen (2012). „Recent developments in biomass pelletization – A review“. In: *BioResources* 7.3, S. 4451–4490. DOI: 10.15376/biores.7.3.4451-4490.
- Ammendola, P., R. Chirone, G. Ruoppolo und F. Scala (2013). „The effect of pelletization on the attrition of wood under fluidized bed combustion and gasification conditions“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34.2, S. 2735–2740. DOI: 10.1016/j.proci.2012.06.008.

- André, D., M. Jebahi, I. Iordanoff, J.-l. Charles und J. Néauport (2013). „Using the discrete element method to simulate brittle fracture in the indentation of a silica glass with a blunt indenter“. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 265, S. 136–147. DOI: 10.1016/j.cma.2013.06.008.
- Azis, M. M., H. Leion, E. Jerndal, B.-M. Steenari, T. Mattisson und A. Lyngfelt (2013). „The Effect of Bituminous and Lignite Ash on the Performance of Ilmenite as Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion“. In: *Chemical Engineering & Technology* 36.9, S. 1460–1468. DOI: 10.1002/ceat.201200608.
- Huang, Z., F. He, A. Zheng, K. Zhao, S. Chang, Z. Zhao und H. Li (2013). „Synthesis gas production from biomass gasification using steam coupling with natural hematite as oxygen carrier“. In: *Energy* 53, S. 244–251. DOI: 10.1016/j.energy.2013.02.068.
- Lind, F., N. Berguerand, M. Seemann und H. Thunman (2013). „Ilmenite and Nickel as Catalysts for Upgrading of Raw Gas Derived from Biomass Gasification“. In: *Energy & Fuels* 27.2, S. 997–1007. DOI: 10.1021/ef302091w.
- Oveisi, E., A. Lau, S. Sokhansanj, C. J. Lim, X. Bi, S. H. Larsson und S. Melin (2013). „Breakage behavior of wood pellets due to free fall“. In: *Powder Technology* 235, S. 493–499. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.10.022.
- Pfeifer, C. (2013). „Sorptions-enhanced gasification“. In: *Fluidized bed technologies for near-zero emission combustion and gasification*. Hrsg. von F. Scala. Woodhead publishing series in energy. Oxford und Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, S. 971–1001. DOI: 10.1533/9780857098801.4.971.
- Scala, F., R. Chirone und P. Salatino, Hrsg. (2013). *Attrition phenomena relevant to fluidized bed combustion and gasification systems*. Elsevier. DOI: 10.1533/9780857098801.1.254.
- Shen, Y. und K. Yoshikawa (2013). „Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21, S. 371–392. DOI: 10.1016/j.rser.2012.12.062.
- Ström, H. und H. Thunman (2013). „CFD simulations of biofuel bed conversion: A submodel for the drying and devolatilization of thermally thick wood particles“. In: *Combustion and Flame* 160.2, S. 417–431. DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.10.005.
- Sun, M.-j., H.-m. Tang, X.-l. Hu, Y.-f. Ge und S. Lu (2013). „Microparameter Prediction for a Triaxial Compression PFC3D Model of Rock Using Full Factorial Designs and Artificial Neural Networks“. In: *Geotechnical and Geological Engineering* 31.4, S. 1249–1259. DOI: 10.1007/s10706-013-9647-1.
- Terreros, I., I. Iordanoff und J. L. Charles (2013). „Simulation of continuum heat conduction using DEM domains“. In: *Computational Materials Science* 69, S. 46–52. DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.11.021.

- Troiano, M., P. Ammendola und F. Scala (2013). „Attrition of lignite char under fluidized bed gasification conditions: The effect of carbon conversion“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34.2, S. 2741–2747.
- Aghababarnejad, M., G. S. Patience und J. Chaouki (2014). „TGA and kinetic modelling of Co, Mn and Cu oxides for chemical looping gasification (CLG)“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 92.11, S. 1903–1910. DOI: 10.1002/cjce.22046.
- Keller, M., M. Arjmand, H. Leion und T. Mattisson (2014). „Interaction of mineral matter of coal with oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC)“. In: *Chemical Engineering Research and Design* 92.9, S. 1753–1770. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.12.006.
- Kruyt, N. P. (2014). „Micromechanical study of elastic moduli of three-dimensional granular assemblies“. In: *International Journal of Solids and Structures* 51.13, S. 2336–2344. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2014.03.002.
- Matuttis, H.-G. und J. Chen (2014). *Understanding the Discrete Element Method*. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte. Ltd. DOI: 10.1002/9781118567210.
- Rauch, R., J. Hrbek und H. Hofbauer (2014). „Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas“. In: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* 3.4, S. 343–362. DOI: 10.1002/wene.97.
- Sjöström, J. und P. Blomqvist (2014). „Direct measurements of thermal properties of wood pellets: Elevated temperatures, fine fractions and moisture content“. In: *Fuel* 134, S. 460–466. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.088.
- Vassilev, S. V., D. Baxter und C. G. Vassileva (2014). „An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types“. In: *Fuel* 117, S. 152–183. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.024.
- Biswas, A. K. und K. Umeki (2015). „Simplification of devolatilization models for thermally-thick particles: Differences between wood logs and pellets“. In: *Chemical Engineering Journal* 274, S. 181–191. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.131.
- Gu, H., L. Shen, Z. Zhong, Y. Zhou, W. Liu, X. Niu, H. Ge, S. Jiang und L. Wang (2015). „Interaction between biomass ash and iron ore oxygen carrier during chemical looping combustion“. In: *Chemical Engineering Journal* 277, S. 70–78. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.105.
- Kozhar, S., M. Dosta, S. Antonyuk, S. Heinrich und U. Bröckel (2015). „DEM simulations of amorphous irregular shaped micrometer-sized titania agglomerates at compression“. In: *Advanced Powder Technology* 26.3, S. 767–777. DOI: 10.1016/j.appt.2015.05.005.
- Maheo, L., F. Dau, D. André, J. L. Charles und I. Iordanoff (2015). „A promising way to model cracks in composite using Discrete Element Method“. In: *Composites Part B: Engineering* 71, S. 193–202. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.11.032.

- Maione, R., S. Kiesgen De Richter, G. Mauviel und G. Wild (2015). „DEM investigation of granular flow and binary mixture segregation in a rotating tumbler: Influence of particle shape and internal baffles“. In: *Powder Technology* 286, S. 732–739. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.09.011.
- Nitka, M. und J. Tejchman (2015). „Modelling of concrete behaviour in uniaxial compression and tension with DEM“. In: *Granular Matter* 17.1, S. 145–164. DOI: 10.1007/s10035-015-0546-4.
- Pavlou, D. G. (2015). *Essentials of the Finite Element Method*. Elsevier. DOI: 10.1016/C2014-0-03143-7.
- Pröll, T. (2015). „Fundamentals of chemical looping combustion and introduction to CLC reactor design“. In: *Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture*. Elsevier, S. 197–219. DOI: 10.1016/B978-0-85709-243-4.00010-0.
- Reschmeier, R. (2015). „Kinetik der thermochemischen Konversion von holzartiger Biomasse in Wirbelschichten“. Doktorarbeit. Erlangen-Nürnberg: Friedrich-Alexander-Universität.
- Ronneberger, O., P. Fischer und T. Brox (2015). *U-Net: Convolutional Networks for Biomedical Image Segmentation*. DOI: 10.48550/arXiv.1505.04597.
- Wei, G., F. He, Z. Huang, A. Zheng, K. Zhao und H. Li (2015). „Continuous Operation of a 10 kW th Chemical Looping Integrated Fluidized Bed Reactor for Gasifying Biomass Using an Iron-Based Oxygen Carrier“. In: *Energy & Fuels* 29.1, S. 233–241. DOI: 10.1021/ef5021457.
- Anca-Couce, A. und I. Obernberger (2016). „Application of a detailed biomass pyrolysis kinetic scheme to hardwood and softwood torrefaction“. In: *Fuel* 167, S. 158–167. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.11.062.
- Baumbach, G., H. Hartmann, I. Höfer, H. Hofbauer, T. Hülsmann, M. Kaltschmitt, V. Lenz, U. Neuling, T. Nussbaumer, I. Obernberger, A.-L. Schulze, V. Wilk und F. Winter (2016). „Grundlagen der thermo-chemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe“. In: *Energie aus Biomasse*. Hrsg. von M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer. Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg.
- Bloche, K.-D., H. Hartmann, H. Hofbauer, M. Kaltschmitt, D. Pfeiffer, L. Thormann und D. Thrän (2016). „Einleitung und Zielsetzung“. In: *Energie aus Biomasse*. Hrsg. von M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer. Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg.
- DIN EN ISO 17830 (2016). *Biogene Festbrennstoffe: Partikelgrößenverteilung von Pellet-Ausgangsmaterial*. Beuth Verlag GmbH.
- Dosta, M., S. Dale, S. Antonyuk, C. Wassgren, S. Heinrich und J. D. Litster (2016). „Numerical and experimental analysis of influence of granule microstruc-

- ture on its compression breakage“. In: *Powder Technology* 299, S. 87–97. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.05.005.
- Englisch, M., H. Hartmann und M. Kaltschmitt (2016). „Mechanische Aufbereitung“. In: *Energie aus Biomasse*. Hrsg. von M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer. Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg.
- Ge, H., W. Guo, L. Shen, T. Song und J. Xiao (2016). „Biomass gasification using chemical looping in a 25 kW th reactor with natural hematite as oxygen carrier“. In: *Chemical Engineering Journal* 286, S. 174–183. DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.092.
- Govender, N., D. N. Wilke und S. Kok (2016). „Blaze-DEMGPU: Modular high performance DEM framework for the GPU architecture“. In: *SoftwareX* 5, S. 62–66. DOI: 10.1016/j.softx.2016.04.004.
- Hofbauer, H., M. Kaltschmitt, F. Keil, U. Neuling und H. Wagner (2016). „Vergasung in der Gasatmosphäre“. In: *Energie aus Biomasse*. Hrsg. von M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer. Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg.
- Horton, S. R., R. J. Mohr, Y. Zhang, F. P. Petrocelli und M. T. Klein (2016). „Molecular-Level Kinetic Modeling of Biomass Gasification“. In: *Energy & Fuels* 30.3, S. 1647–1661. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01988.
- Hou, Q. F., Z. Y. Zhou und A. B. Yu (2016). „Gas–solid flow and heat transfer in fluidized beds with tubes: Effects of material properties and tube array settings“. In: *Powder Technology* 296, S. 59–71. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.03.028.
- Keller, M., J. Fung, H. Leion und T. Mattisson (2016). „Cu-impregnated alumina/silica bed materials for Chemical Looping Reforming of biomass gasification gas“. In: *Fuel* 180, S. 448–456. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.04.024.
- Lundberg, L., P. A. Tchoffor, D. Pallarès, R. Johansson, H. Thunman und K. Davidsson (2016). „Influence of surrounding conditions and fuel size on the gasification rate of biomass char in a fluidized bed“. In: *Fuel Processing Technology* 144, S. 323–333. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.01.002.
- Mason, P. E., L. I. Darvell, J. M. Jones und A. Williams (2016). „Comparative Study of the Thermal Conductivity of Solid Biomass Fuels“. In: *Energy & Fuels* 30.3, S. 2158–2163. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02261.
- Molino, A., S. Chianese und D. Musmarra (2016). „Biomass gasification technology: The state of the art overview“. In: *Journal of Energy Chemistry* 25.1, S. 10–25. DOI: 10.1016/j.jechem.2015.11.005.
- Morin, M., S. Pécate, M. Hémati und Y. Kara (2016). „Pyrolysis of biomass in a batch fluidized bed reactor: Effect of the pyrolysis conditions and the nature of the biomass on the physicochemical properties and the reactivity of char“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 122, S. 511–523. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.10.002.

- Reschmeier, R. und J. Karl (2016). „Experimental study of wood char gasification kinetics in fluidized beds“. In: *Biomass and Bioenergy* 85, S. 288–299. DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.05.029.
- Schott, D. L., R. Tans, I. Dafnomilis, V. Hancock und G. Lodewijks (2016). „Assessing a durability test for wood pellets by discrete element simulation“. In: *FME Transactions* 44.3, S. 279–284. DOI: 10.5937/fmet1603279S.
- Sikarwar, V. S., M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M. Z. Memon, N. Shah, E. J. Anthony und P. S. Fennell (2016). „An overview of advances in biomass gasification“. In: *Energy & Environmental Science* 9.10, S. 2939–2977. DOI: 10.1039/C6EE00935B.
- Siriwardane, R., J. Riley, H. Tian und G. Richards (2016). „Chemical looping coal gasification with calcium ferrite and barium ferrite via solid–solid reactions“. In: *Applied Energy* 165, S. 952–966. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.12.085.
- Spettl, A., S. Bachstein, M. Dosta, M. Goslinska, S. Heinrich und V. Schmidt (2016). „Bonded-particle extraction and stochastic modeling of internal agglomerate structures“. In: *Advanced Powder Technology* 27.4, S. 1761–1774. DOI: 10.1016/j.apert.2016.06.007.
- Williams, O., G. Newbolt, C. Eastwick, S. Kingman, D. Giddings, S. Lormor und E. Lester (2016). „Influence of mill type on densified biomass comminution“. In: *Applied Energy* 182, S. 219–231. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.08.111.
- Anca-Couce, A. und R. Scharler (2017). „Modelling heat of reaction in biomass pyrolysis with detailed reaction schemes“. In: *Fuel* 206, S. 572–579. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.06.011.
- Anca-Couce, A., P. Sommersacher und R. Scharler (2017). „Online experiments and modeling with a detailed reaction scheme of single particle biomass pyrolysis“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 127, S. 411–425. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.07.008.
- Chehrehghani, S., M. Noaparast, B. Rezai und S. Z. Shafaei (2017). „Bonded-particle model calibration using response surface methodology“. In: *Particuology* 32, S. 141–152. DOI: 10.1016/j.partic.2016.07.012.
- Ciesielski, P. N., G. M. Wiggins, J. E. Jakes und S. C. Daw (2017). „Simulating biomass fast pyrolysis at the single particle scale“. In: *In: Brown, RC; Wang, K., eds. Fast pyrolysis of biomass: advances in science and technology. The Royal Society of Chemistry: 231-252. Chapter 11.*, S. 231–252.
- do Rosário, J. J., J. B. Berger, E. T. Lilleodden, R. M. McMeeking und G. A. Schneider (2017). „The stiffness and strength of metamaterials based on the inverse opal architecture“. In: *Extreme Mechanics Letters* 12, S. 86–96. DOI: 10.1016/j.eml.2016.07.006.
- Estay, D., F. Chacana, J. Ibarra, L. Pérez und S. Lascano (2017). „Bond calibration method for Young’s modulus determination in the discrete element method framework“. In: *Granular Matter* 19.3, S. 997. DOI: 10.1007/s10035-017-0734-5.

- Frodeson, S., G. Henriksson und J. Berghel (2017). „Pelletizing Pure Biomass Substances to Investigate the Mechanical Properties and Bonding Mechanisms“. In: *BioResources* 13.1. DOI: 10.15376/biores.13.1.1202-1222.
- Huang, Z., Z. Deng, D. Chen, F. He, S. Liu, K. Zhao, G. Wei, A. Zheng, Z. Zhao und H. Li (2017). „Thermodynamic analysis and kinetic investigations on biomass char chemical looping gasification using Fe-Ni bimetallic oxygen carrier“. In: *Energy* 141, S. 1836–1844. DOI: 10.1016/j.energy.2017.11.127.
- Kraft, S., F. Kirnbauer und H. Hofbauer (2017). „CPFD simulations of an industrial-sized dual fluidized bed steam gasification system of biomass with 8 MW fuel input“. In: *Applied Energy* 190, S. 408–420. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.12.113.
- Larsson, S. H. und R. Samuelsson (2017). „Prediction of ISO 17831-1:2015 mechanical biofuel pellet durability from single pellet characterization“. In: *Fuel Processing Technology* 163, S. 8–15. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.04.004.
- Liu, H., R. J. Cattolica und R. Seiser (2017). „Operating parameter effects on the solids circulation rate in the CFD simulation of a dual fluidized-bed gasification system“. In: *Chemical Engineering Science* 169, S. 235–245. DOI: 10.1016/j.ces.2016.11.040.
- Michel Bellais (2017). „Modelling of the pyrolysis of large wood particles“. Doktorarbeit. Stockholm: KTH - Royal Institute of Technology.
- Nguyen, N. H., H. H. Bui, G. D. Nguyen und J. Kodikara (2017). „A cohesive damage-plasticity model for DEM and its application for numerical investigation of soft rock fracture properties“. In: *International Journal of Plasticity* 98, S. 175–196. DOI: 10.1016/j.ijplas.2017.07.008.
- Pereira, E. G. und M. A. Martins (2017). „Gasification Technologies“. In: *Encyclopedia of Sustainable Technologies*. Elsevier, S. 315–325. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10133-2.
- Sansaniwal, S. K., K. Pal, M. A. Rosen und S. K. Tyagi (2017). „Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72, S. 363–384. DOI: 10.1016/j.rser.2017.01.038.
- Sikarwar, V. S., M. Zhao, P. S. Fennell, N. Shah und E. J. Anthony (2017). „Progress in biofuel production from gasification“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 61, S. 189–248. DOI: 10.1016/j.pecs.2017.04.001.
- van der Westen, R., P. K. Sharma, H. de Raedt, I. Vermue, H. C. van der Mei und H. J. Busscher (2017). „Elastic and viscous bond components in the adhesion of colloidal particles and fibrillated streptococci to QCM-D crystal surfaces with different hydrophobicities using Kelvin–Voigt and Maxwell models“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.37, S. 25391–25400. DOI: 10.1039/C7CP04676F.
- Whittaker, C. und I. Shield (2017). „Factors affecting wood, energy grass and straw pellet durability – A review“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 71, S. 1–11. DOI: 10.1016/j.rser.2016.12.119.

- Zhao, X., H. Zhou, V. S. Sikarwar, M. Zhao, A.-H. A. Park, P. S. Fennell, L. Shen und L.-S. Fan (2017). „Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future“. In: *Energy & Environmental Science* 10.9, S. 1885–1910. DOI: 10.1039/C6EE03718F.
- Adánez, J., A. Abad, T. Mendiara, P. Gayán, L. F. de Diego und F. García-Labiano (2018). „Chemical looping combustion of solid fuels“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 65, S. 6–66. DOI: 10.1016/j.peccs.2017.07.005.
- Carmignato, S., W. Dewulf und R. Leach (2018). *Industrial X-Ray Computed Tomography*. Cham: Springer International Publishing. DOI: 10.1007/978-3-319-59573-3.
- Debiagi, P., G. Gentile, A. Cuoci, A. Frassoldati, E. Ranzi und T. Faravelli (2018). „A predictive model of biochar formation and characterization“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 134, S. 326–335. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.06.022.
- Jauffrès, D., C. L. Martin und R. K. Bordia (2018). „Design of strain tolerant porous microstructures – A case for controlled imperfection“. In: *Acta Materialia* 148, S. 193–201. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.12.039.
- Molino, A., V. Larocca, S. Chianese und D. Musmarra (2018). „Biofuels Production by Biomass Gasification: A Review“. In: *Energies* 11.4, S. 811. DOI: 10.3390/en11040811.
- Okereke, M. und S. Keates (2018). *Finite Element Applications*. Cham: Springer International Publishing. DOI: 10.1007/978-3-319-67125-3.
- Pecha, M. B., E. Ramirez, G. M. Wiggins, D. Carpenter, B. Kappes, S. Daw und P. N. Ciesielski (2018). „Integrated Particle- and Reactor-Scale Simulation of Pine Pyrolysis in a Fluidized Bed“. In: *Energy & Fuels* 32.10, S. 10683–10694. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02309.
- Strandberg, A., M. Thyrel, N. Skoglund, T. A. Lestander, M. Broström und R. Backman (2018). „Biomass pellet combustion: Cavities and ash formation characterized by synchrotron X-ray micro-tomography“. In: *Fuel Processing Technology* 176, S. 211–220. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.03.023.
- Tian, X., P. Niu, Y. Ma und H. Zhao (2018). „Chemical-looping gasification of biomass: Part II. Tar yields and distributions“. In: *Biomass and Bioenergy* 108, S. 178–189. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.11.007.
- Yin, S., L. Shen, M. Dosta, E.-U. Hartge, S. Heinrich, P. Lu, J. Werther und T. Song (2018). „Chemical Looping Gasification of a Biomass Pellet with a Manganese Ore as an Oxygen Carrier in the Fluidized Bed“. In: *Energy & Fuels* 32.11, S. 11674–11682. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02849.
- Dosta, M., K. Jarolin und P. Gurikov (2019). „Modelling of Mechanical Behavior of Biopolymer Alginate Aerogels Using the Bonded-Particle Model“. In: *Molecules (Basel, Switzerland)* 24.14. DOI: 10.3390/molecules24142543.

- Dosta, M., M. Weber, V. Schmidt und S. Antonyuk (2019). „DEM Analysis of Breakage Behavior of Bicomponent Agglomerates“. In: *Particles in Contact*. Hrsg. von S. Antonyuk. Bd. 52. Cham: Springer International Publishing, S. 165–183. DOI: 10.1007/978-3-030-15899-6_6.
- Fuchs, J., J. C. Schmid, S. Müller, A. M. Mauerhofer, F. Benedikt und H. Hofbauer (2019). „The impact of gasification temperature on the process characteristics of sorption enhanced reforming of biomass“. In: *Biomass Conversion and Biorefinery* 31, S. 205. DOI: 10.1007/s13399-019-00439-9.
- Ge, H., H. Zhang, W. Guo, T. Song und L. Shen (2019). „System simulation and experimental verification: Biomass-based integrated gasification combined cycle (BIGCC) coupling with chemical looping gasification (CLG) for power generation“. In: *Fuel* 241, S. 118–128. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.091.
- Haus, J., M. Goltzsche, E.-U. Hartge, S. Heinrich und J. Werther (2019). „Gasification kinetics of lignite char in a fluidized bed of reactive oxygen carrier particles“. In: *Fuel* 236, S. 166–178. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.08.151.
- Li, Z., H. Xu, W. Yang, A. Zhou und M. Xu (2019). „CFD simulation of a fluidized bed reactor for biomass chemical looping gasification with continuous feedstock“. In: *Energy Conversion and Management* 201, S. 112143. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.112143.
- Masche, M., M. Puig-Arnavat, P. A. Jensen, J. K. Holm, S. Clausen, J. Ahrenfeldt und U. B. Henriksen (2019). „From wood chips to pellets to milled pellets: The mechanical processing pathway of Austrian pine and European beech“. In: *Powder Technology* 350, S. 134–145. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.03.002.
- Ostermeier, P., F. Fischer, S. Fendt, S. DeYoung und H. Spliethoff (2019). „Coarse-grained CFD-DEM simulation of biomass gasification in a fluidized bed reactor“. In: *Fuel* 255. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115790.
- Pachón-Morales, J., H. Do, J. Colin, F. Puel, P. Perré und D. Schott (2019). „DEM modelling for flow of cohesive lignocellulosic biomass powders: Model calibration using bulk tests“. In: *Advanced Powder Technology* 30.4, S. 732–750. DOI: 10.1016/j.appt.2019.01.003.
- Pérez-Astray, A., I. Adánez-Rubio, T. Mendiara, M. T. Izquierdo, A. Abad, P. Gayán, L. F. de Diego, F. García-Labiano und J. Adánez (2019). „Comparative study of fuel-N and tar evolution in chemical looping combustion of biomass under both iG-CLC and CLOU modes“. In: *Fuel* 236, S. 598–607. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.09.003.
- Qi, T., T. Lei, B. Yan, G. Chen, Z. Li, H. Fatehi, Z. Wang und X.-S. Bai (2019). „Biomass steam gasification in bubbling fluidized bed for higher-H₂ syngas: CFD simulation with coarse grain model“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.13, S. 6448–6460. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.146.

- Radi, K., D. Jauffrès, S. Deville und C. L. Martin (2019). „Elasticity and fracture of brick and mortar materials using discrete element simulations“. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 126, S. 101–116. DOI: 10.1016/j.jmps.2019.02.009.
- Rozbroj, J., J. Zegzulka, J. Necas und L. Jezerska (2019). „Discrete Element Method Model Optimization of Cylindrical Pellet Size“. In: *Processes* 7.2, S. 101. DOI: 10.3390/pr7020101.
- Shan, J., Y. Du, D. Fan und L. Guo (2019). „Determination of Parameters of the Discrete Element Bond Model for Asphalt Mixture Based on Splitting Test“. In: *Advances in Civil Engineering* 2019.1, S. 1–12. DOI: 10.1155/2019/5047214.
- Simone, M. de, L. M. Souza und D. Roehl (2019). „Estimating DEM microparameters for uniaxial compression simulation with genetic programming“. In: *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 118, S. 33–41. DOI: 10.1016/j.ijrmms.2019.03.024.
- Spura, C. (2019). *Einführung in die Balkentheorie nach Timoshenko und Euler-Bernoulli*. Essentials. Wiesbaden, Germany: Springer Vieweg.
- Xia, Y., Z. Lai, T. Westover, J. Klinger, H. Huang und Q. Chen (2019). „Discrete element modeling of deformable pinewood chips in cyclic loading test“. In: *Powder Technology* 345, S. 1–14. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.12.072.
- Zhang, J. und X. Zhang (2019). „The thermochemical conversion of biomass into biofuels“. In: *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy*. Elsevier, S. 327–368. DOI: 10.1016/B978-0-08-102426-3.00015-1.
- Zhang, S., H. Gu, J. Zhao, L. Shen und L. Wang (2019). „Development of iron ore oxygen carrier modified with biomass ash for chemical looping combustion“. In: *Energy* 186, S. 115893. DOI: 10.1016/j.energy.2019.115893.
- Berg, L. von, A. Soria-Verdugo, C. Hochenauer, R. Scharler und A. Anca-Couce (2020). „Evaluation of heat transfer models at various fluidization velocities for biomass pyrolysis conducted in a bubbling fluidized bed“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 160, S. 120–175. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120175.
- Dosta, M. und V. Skorych (2020). „MUSEN: An open-source framework for GPU-accelerated DEM simulations“. In: *SoftwareX* 12. DOI: 10.1016/j.softx.2020.100618.
- Haus, J., L. Lindmüller, T. Dymala, K. Jarolin, Y. Feng, E.-U. Hartge, S. Heinrich und J. Werther (2020). „Increasing the efficiency of chemical looping combustion of biomass by a dual-stage fuel reactor design to reduce carbon capture costs“. In: *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 25.6, S. 969–986. DOI: 10.1007/s11027-020-09917-2.
- Jägers, J., S. Wirtz und V. Scherer (2020). „An automated and continuous method for the optical measurement of wood pellet size distribution and the gravimetric determination of fines“. In: *Powder Technology* 367, S. 681–688. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.04.023.

- Jägers, J., S. Wirtz, V. Scherer und M. Behr (2020). „Experimental analysis of wood pellet degradation during pneumatic conveying processes“. In: *00325910* 359, S. 282–291. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.10.004.
- Jarolin, K. und M. Dosta (2020). „Linearization-based methods for the calibration of bonded-particle models“. In: *Computational Particle Mechanics* 265.3, S. 136. DOI: 10.1007/s40571-020-00348-z.
- Peng, Z., E. Doroodchi und B. Moghtaderi (2020). „Heat transfer modelling in Discrete Element Method (DEM)-based simulations of thermal processes: Theory and model development“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 79, S. 100847. DOI: 10.1016/j.pecs.2020.100847.
- Wang, T., D. Meng, J. Zhu und X. Chen (2020). „Effects of pelletizing conditions on the structure of rice straw-pellet pyrolysis char“. In: *Fuel* 264, S. 116909. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116909.
- Wriggers, P. und B. Avci (2020). „Discrete Element Methods: Basics and Applications in Engineering“. In: *Modeling in Engineering Using Innovative Numerical Methods for Solids and Fluids*. Hrsg. von L. de Lorenzis und A. Düster. Cham: Springer International Publishing, S. 1–30. DOI: 10.1007/978-3-030-37518-8_1.
- Wu, R., J. Beutler, C. Price und L. L. Baxter (2020). „Biomass char particle surface area and porosity dynamics during gasification“. In: *Fuel* 264. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116833.
- Wytrwat, T., M. Yazdanpanah und S. Heinrich (2020). „Bubble Properties in Bubbling and Turbulent Fluidized Beds for Particles of Geldart’s Group B“. In: *Processes* 8.9, S. 1098. DOI: 10.3390/pr8091098.
- Zhang, L., S. Qi, L. Ma, S. Guo, Z. Li, G. Li, J. Yang, Y. Zou, T. Li und X. Hou (2020). „Three-dimensional pore characterization of intact loess and compacted loess with micron scale computed tomography and mercury intrusion porosimetry“. In: *Scientific reports* 10.1, S. 8511. DOI: 10.1038/s41598-020-65302-8.
- Condori, O., F. García-Labiano, L. F. de Diego, M. T. Izquierdo, A. Abad und J. Adánez (2021). „Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit“. In: *Chemical Engineering Journal* 405. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126679.
- Cutz, L., U. Tiringer, H. Gilvari, D. Schott, A. Mol und W. de Jong (2021). „Microstructural degradation during the storage of biomass pellets“. In: *Communications Materials* 2.1. DOI: 10.1038/s43246-020-00113-y.
- DIN EN ISO 17225 (2021). *Biogene Festbrennstoffe: Brennstoffspezifikationen und -klassen*. Beuth Verlag GmbH.
- Dosta, M., K. Bistreck, V. Skorych und G. A. Schneider (2021). „Mesh-free micromechanical modeling of inverse opal structures“. In: *International Journal of Mechanical Sciences* 204, S. 106577. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2021.106577.

- Dymala, T., T. Wytrwat und S. Heinrich (2021). „MP-PIC simulation of circulating fluidized beds using an EMMS based drag model for Geldart B particles“. In: *Particuology* 59, S. 76–90. DOI: 10.1016/j.partic.2021.07.002.
- Gilvari, H., W. de Jong und D. L. Schott (2021). „Breakage behavior of biomass pellets: an experimental and numerical study“. In: *Computational Particle Mechanics* 8.5, S. 1047–1060. DOI: 10.1007/s40571-020-00352-3.
- Guo, Y., Q. Chen, Y. Xia, J. Klinger und V. Thompson (2021). „A nonlinear elasto-plastic bond model for the discrete element modeling of woody biomass particles“. In: *Powder Technology* 385, S. 557–571. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.03.008.
- Horabik, J., M. Bańda, G. Józefaciuk, A. Adamczuk, C. Polakowski, M. Stasiak, P. Parafiniuk, J. Wiącek, R. Kobyłka und M. Molenda (2021). „Breakage Strength of Wood Sawdust Pellets: Measurements and Modelling“. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 14.12. DOI: 10.3390/ma14123273.
- Jägers, J., M. Brömmer, E. Illana, S. Wirtz und V. Scherer (2021). „DEM-CFD simulation of wood pellet degradation by particle-wall impact during pneumatic conveying“. In: *00325910* 391, S. 385–402. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.06.037.
- Jägers, J., P. Spatz, S. Wirtz und V. Scherer (2021). „Analysis of wood pellet degradation characteristics based on single particle impact tests“. In: *00325910* 378, S. 704–715. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.10.017.
- Jarolin, K., S. Wang, T. Dymala, T. Song, S. Heinrich, L. Shen und M. Dosta (2021a). „Characterizing devolatilized wood pellets for fluidized bed applications“. In: *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- Jarolin, K., S. Wang, T. Dymala, T. Song, S. Heinrich, L. Shen und M. Dosta (2021b). *Data for characterizing devolatilized wood pellets for fluidized bed applications*. DOI: 10.15480/336.3265.
- Lu, L., X. Gao, M. Shahnam und W. A. Rogers (2021). „Simulations of biomass pyrolysis using glued-sphere CFD-DEM with 3-D intra-particle models“. In: *Chemical Engineering Journal* 419, S. 129564. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129564.
- Marx, F., P. Dieringer, J. Ströhle und B. Eppe (2021). „Design of a 1 MWth Pilot Plant for Chemical Looping Gasification of Biogenic Residues“. In: *Energies* 14.9. DOI: 10.3390/en14092581.
- Siyal, A. A., Y. Liu, X. Mao, B. Ali, S. Husaain, J. Dai, T. Zhang, J. Fu und G. Liu (2021). „Characterization and quality analysis of wood pellets: effect of pelletization and torrefaction process variables on quality of pellets“. In: *Biomass Conversion and Biorefinery*. DOI: 10.1007/s13399-020-01235-6.
- Srocke, F., L. Han, P. Dutilleul, X. Xiao, D. L. Smith und O. Mašek (2021). „Synchrotron X-ray microtomography and multifractal analysis for the characterization of pore structure and distribution in softwood pellet biochar“. In: *Biochar* 3.4, S. 671–686. DOI: 10.1007/s42773-021-00104-3.

- Wang, S., X. Yin, K. Jarolin, T. Dymala, J. Xu, S. Yin, M. Dosta, T. Song, S. Heinrich und L. Shen (2021). „Mechanical strength evolution of biomass pellet during chemical looping gasification in fluidized bed“. In: *Fuel Processing Technology* 221. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.106951.
- Xia, Y., F. Chen, J. L. Klinger, J. J. Kane, T. Bhattacharjee, R. Seifert, O. O. Ajayi und Q. Chen (2021). „Assessment of a tomography-informed polyhedral discrete element modelling approach for complex-shaped granular woody biomass in stress consolidation“. In: *Biosystems Engineering* 205, S. 187–211. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2021.03.007.
- Xu, D., A. Tong und L.-S. Fan (2021). „State of Scale-Up Development in Chemical Looping Technology for Biomass Conversions: A Review and Perspectives“. In: *Waste and Biomass Valorization*. DOI: 10.1007/s12649-021-01563-2.
- Dymala, T., S. Wang, K. Jarolin, T. Song, L. Shen, M. Dosta und S. Heinrich (2022). „MP-PIC Simulation of Biomass Steam Gasification Using Ilmenite as an Oxygen Carrier“. In: *Atmosphere* 13.7, S. 1009. DOI: 10.3390/atmos13071009.
- Jarolin, K., T. Dymala, S. Heinrich und M. Dosta (2022). „Modeling the devolatilization and fragmentation of biomass pellets with the bonded particle method for fluidized bed applications“. In: *Computational Particle Mechanics*. DOI: 10.1007/s40571-022-00467-9.
- Kamperidou, V. (2022). „Quality Analysis of Commercially Available Wood Pellets and Correlations between Pellets Characteristics“. In: *Energies* 15.8, S. 2865. DOI: 10.3390/en15082865.
- Lu, L., M. Brennan Pecha, G. M. Wiggins, Y. Xu, X. Gao, B. Hughes, M. Shahnam, W. A. Rogers, D. Carpenter und J. E. Parks (2022). „Multiscale CFD simulation of biomass fast pyrolysis with a machine learning derived intra-particle model and detailed pyrolysis kinetics“. In: *Chemical Engineering Journal* 431, S. 133853. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133853.
- Mack, R., C. Schön, D. Kuptz, H. Hartmann, T. Brunner, I. Obernberger und H. M. Behr (2022). „Influence of pellet length, content of fines, and moisture content on emission behavior of wood pellets in a residential pellet stove and pellet boiler“. In: *Biomass Conversion and Biorefinery*. DOI: 10.1007/s13399-022-03302-6.
- Rybczyński, S., M. Dosta, G. Schaan, M. Ritter und F. Schmidt–Döhl (2022). „Numerical study on the mechanical behavior of ultrahigh performance concrete using a three-phase discrete element model“. In: *Structural Concrete* 23.1, S. 548–563. DOI: 10.1002/suco.202000435.
- Wang, S., T. Song, K. Jarolin, T. Dymala, M. Dosta, S. Heinrich und L. Shen (2022). „Mixing evolution behavior of raw and gasified biomass pellets in a fluidized bed reactor“. In: *Chemical Engineering Science* 264. DOI: 10.1016/j.ces.2022.118161.