

Tomography-based determination of effective heat and mass transport properties of complex multi-phase media

Doctoral Thesis

Author(s):

Haussener, Sophia

Publication date:

2010

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006334716>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 19365

TOMOGRAPHY-BASED DETERMINATION OF
EFFECTIVE HEAT AND MASS
TRANSPORT PROPERTIES
OF COMPLEX MULTI-PHASE MEDIA

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
SOPHIA HAUSSENER
MSc ETH ME

born March 22, 1983
citizen of Rüeggisberg (BE)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Aldo Steinfeld, examiner
Prof. Dr. Jean Taine, co-examiner

2010

Abstract

Transport phenomena in multi-phase media are of interest in a wide range of areas in science and industry chemical processing, combustion, nuclear and civil engineering, environmental and medical engineering, filtering and automotive applications, atmospheric sciences and solar engineering. Of special interest are solar thermal and thermochemical processes to generate electricity and (storable) solar fuels, solar materials and chemical commodities. In these processes multi-phase media serve as insulators, radiant absorbers, heat exchanges, catalyst carriers, reactant and reaction sites. The analysis of the complex interactions between multi-mode heat transfer, multiphase flow, and chemical reaction – on multiple scales – is fundamental to understanding and optimizing these processes. Volume averaging models for multi-phase media are commonly applied for process simulations. However, these models rely to a great extent on the accurate knowledge of the multi-phase media’s effective transport properties, which in turn depend on the morphology and single phase properties.

A combined experimental-numerical procedure is adopted in this thesis: the exact 3D geometry of the complex multi-phase media are experimentally determined by computed tomography and used in direct discrete-scale simulations for morphological characterization and determination of the effective heat and mass transport properties. Two-point correlation functions and mathematical morphology operations are calculated for morphological characterization and validated by weight, BET surface area and laser scattering measurements. Collision-based Monte Carlo is utilized to calculate distribution functions of attenuation path length and direction of incidence at the phase boundary which are used to determine effective radiative properties. Spectroscopic measurements are conducted for validation of the calculated radiative properties. Finite volume techniques are used to solve for mass, momentum and energy conservation allowing for conductive/convective heat transfer and flow characterization. The methodology is then applied to four multi-phase media relevant in solar material and fuel processing: (*i*) reticulate porous ceramics, (*ii*) anisotropic ce-

ramic foams, (*iii*) reacting packed beds and (*iv*) semitransparent-particle packed beds. A fifth medium relevant in the area of environmental sciences and climate modeling is investigated to show the wide applicability of the methodology: (*v*) layers of characteristic snow types.

Porosity, specific surface area, and pore-size distribution of a non-hollow SiSiC reticulate porous ceramic with nominal pore diameter of 1.27 mm are calculated. The determined extinction coefficient of 431 m^{-1} compares well to experimental estimates. The scattering phase function shows an enhanced fraction of backward scattering for assumed diffuse surface reflection. The ratio of effective conductivity to solid conductivity for small ratios of fluid to solid conductivities converges to 0.022. A Reynolds and Prandtl dependent Nusselt correlation is determined and converges to 6.8 for small Reynolds numbers. The numerically determined permeability and the Dupuit-Forchheimer coefficient compare well to values available in literature for materials with similar morphology. For neglected molecular dispersion, a Reynolds dependent dispersion tensor is calculated. Mean tortuosity is determined to be 1.07. The calculated effective properties are then incorporated in a continuum model of a solar evaporator/decomposer reactor. The reactor model is compared to experimentally measured temperatures at multiple locations within the reactor. Optimization of process parameters, reactor design and foam morphology is conducted; it shows a predominant influence of total acid solution flow rate and solar irradiation. Peak energetic and chemical efficiencies of 73% and 45%, respectively, are calculated for 2 ml/min acid inflow and 150 W solar power input.

Ceramic foams of ceria with structural anisotropy due to uniaxial pressing (along the z -direction) and anisotropic primary particles show enhanced extinction in z -direction because the pores are squeezed, which results in shorter attenuation paths. Effective conductivities in the x - and y -directions increase due to the more parallel alignment of the structures with the heat flux in these directions. Convective heat transfer in z -direction is larger because of the more tortuous path for fluid flow, increasing the accessible surface area for fluid-solid heat exchange. Reduced permeability and larger Dupuit-Forchheimer coefficient in z -direction are observed because of larger tortuosity along this direction. Preliminary studies on tailored foam designs, adjusted to the specific needs of the process in which the foam is applied, allow for foam engineering and consequently enhanced process performance.

A reacting packed bed is analyzed for heat and mass transfer. Gasification of waste tire shreds is chosen as model reaction. Porosity, specific surface and particle-size distribution are numerically calculated and compare to experimen-

tal data. Limitations in computerized tomography resolution shows to be the preliminary cause of discrepancies observed, especially at larger reaction extent where nanopores are formed. Larger extinction coefficients are calculated with increasing reaction extent due to particle shrinking and break-up, resulting in shorter attenuation path lengths. The scattering phase function shows to be independent of reaction extent for assumed diffusely reflecting particles. Effective conductivity, calculated by neglecting particle-particle contact resistances, decreases with reaction extent due to larger porosity and smaller particle size. The evolution of highly porous particles during pyrolysis and the subsequent shrinking and break-up of the particles cause a decrease and re-increase in convective heat exchange and Dupuit-Forchheimer coefficient. The largest permeability is calculated for the highly porous particles and decreases again for the final packed bed configuration. Comparison with heat and mass transfer properties available in the literature shows acceptable agreement for media with comparable morphology.

The derivation of the volume-averaged radiative transfer equations in multiphase media builds the basis for the radiative characterization of a semitransparent-particle packed bed. Nonspherical calcium carbonate particles are chosen as model particles and properties in the spectral range of 0.1 to 100 μm are calculated. The extinction coefficient for the transparent void phase solely depends on morphology, while the extinction coefficient for the semitransparent particles increases with increasing wavelength. The scattering coefficients in each phase are strongly influenced by the surface reflectivity of the boundary and show complementary behavior. The spectral scattering phase functions for diffusely reflecting particles show minor dependence on wavelength for both phases while they strongly depend on wavelength for specularly reflecting particles. Validation of the methodology by the analytical solutions for a diluted particle cloud of large opaque particles shows good agreement.

The morphological and radiative properties of snow layers composed of five characteristic snow types are numerically determined. Calculated extinction coefficients, scattering coefficients and scattering phase functions in the spectral range of 0.3 to 3 μm are then incorporated in a continuum model of a layer of snow composed of the different snow types and irradiated by a diffuse or collimated radiation flux. Overall reflectance, transmittance and absorptance are determined and compared to transmittance measured with a spectroscopic setup. Comparison of the calculated radiative properties based on the exact snow morphology, obtained by computerized tomography, with the one calculated based on simplified morphologies (packed beds of spheres) shows deviations

up to 24% in reflectance, implying a significant influence of snow morphology on the radiative behavior. Additionally, soot impurities in snow are modeled and show a reduction in the calculated reflectivity by up to 83%.

The determined morphological properties can be used for the determination of structural parameters needed in kinetic models. The calculated effective heat and mass transport properties can be incorporated in volume-averaged (continuum) models of processes accounting for coupled heat/mass transfer (including chemical reactions) and fluid flow. The continuum models, in turn, are used for process design, modeling, optimization and scale-up. Accurate modeling and an in-depth understanding of the processes involving the multi-phase media is achieved. Additionally, the influence of multi-phase media's morphology on heat and mass transfer and consequently process performance is understood. The tomography-based discrete-scale numerical simulations show to be widely applicable, also for nonsolar applications such as environmental science and medical engineering.

Zusammenfassung

Transportphänomene in Mehrphasenmedien sind von grossem Interesse in Wissenschaft und Industrie, beispielweise in Gebieten der chemischen Verarbeitung, Verbrennung, im Nuklear- und Bauingenieurwesen, in Umweltnaturwissenschaften und Medizintechnik, für Anwendungen als Filter und in der Automobilindustrie, für Atmosphären- und Solarforschung. Von speziellem Interesse sind dabei solar betriebene thermische und thermochemische Prozesse zur Erzeugung von Elektrizität und (lagerbaren) solaren Brennstoffen, solaren Materialien und chemischen Rohstoffen. In jenen Prozessen dienen die Mehrphasenmedien als Isolatoren, Strahlungsabsorber, Wärmetauscher, Katalysatorträger, Reaktanten und Reaktionsort. Die Analyse der komplexen Interaktionen zwischen mehrartigem Wärmetransport, mehrphasiger Strömung und chemischer Reaktion – alles auf mehreren Grössenskalen – ist fundamental für das Verständnis und die Optimierung der Prozesse. Diese Prozesse werden mehrheitlich mit volumengemittelten Modellen simuliert. Diese Modelle beruhen jedoch auf der genauen Bestimmung der effektiven Transporteigenschaften der Mehrphasenmedien. Diese Transporteigenschaften wiederum hängen von der Morphologie des Mehrphasenmediums und den Eigenschaften der einzelnen Komponenten ab.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode benützt, die numerische und experimentelle Verfahren kombiniert: Die exakte 3-D-Geometrie der komplexen Mehrphasenmedien wird mittels Computertomografie erlangt. Die exakte Geometrie wird dann in Simulationen auf den Grössenskalen der Poren angewendet und für die Berechnung der Morphologie sowie der effektiven Wärme- und Stofftransporteigenschaften benützt. Zweipunktkorrelationsfunktionen und mathematische Morphologie-Operationen werden berechnet um die Morphologie zu charakterisieren. Die experimentelle Validierung der Berechnungen erfolgt über Gewichtsmessung, Bestimmung der BET-Oberfläche und Laserstreuungsmessungen. Die kollisionsbasierte Monte-Carlo-Methode wird verwendet, um die Verteilungsfunktionen der Pfadlängen für Abschwächung und der Einfallrichtungen auf der Phasengrenze zu berechnen. Jene Verteilungsfunktionen werden für die Bestimmung der effektiven Strahlungseigenschaften verwendet und diese

mittels spektroskopischen Messungen validiert. Das Finite-Volumen-Verfahren wird für die Lösung der Massen-, Momenten- und Energieerhaltungsgleichungen benutzt und ermöglicht die Bestimmung der Wärmeleitungs- und Konvektionseigenschaften. Auf gleiche Weise wird die Strömung charakterisiert. Die beschriebene Methode wird dann auf vier Medien, welche in solarer Brennstoff- und Materialherstellung relevant sind, angewandt: (i) netzartige poröse Keramik, (ii) anisotrope poröse Schäume, (iii) reagierende Schüttschichten und (iv) Schüttschichten aus semitransparenten Partikeln. Ein fünftes Medium, relevant im Bereich der Umweltnaturwissenschaften und Klimamodellierung, wird untersucht und zeigt die breite Anwendbarkeit der Methode: (v) Schichten aus charakteristischen Schneetypen.

Die Porosität, die spezifische Oberfläche und die Porengrößenverteilung von einer gefüllten netzartigen porösen Keramik aus SiSiC mit einem nominalen Porendurchmesser von 1.27 mm werden berechnet. Der berechnete Extinktionskoeffizient ist 431 m^{-1} und steht in gutem Vergleich zu den experimentellen Messungen. Die Phasenfunktion für eine diffus reflektierende Oberfläche weist einen erhöhten Anteil von Rückwärtsstreuung auf. Der Quotient von effektiver Wärmeleitung zur Wärmeleitung der festen Phase konvergiert zu dem Wert 0.022 für kleine Verhältnisse von Wärmeleitungskoeffizienten der flüssigen zur festen Phase. Eine Reynolds- und Prandtl-Zahl-abhängige Nusselt-Korrelation wird berechnet und konvergiert zu 6.8 für kleine Reynolds-Zahlen. Die numerisch berechnete Permeabilität und der numerisch berechnete Dupuit-Forchheimer-Koeffizient sind vergleichbar mit Werten aus der Literatur für Medien mit ähnlicher Morphologie. Ein Dispersionstensor, abhängig von der Reynolds-Zahl, wird berechnet, wobei die molekulare Dispersion vernachlässigt wird. Die gemittelte Tortuosität ist 1.07. Die berechneten effektiven Eigenschaften werden in einem Kontinuummodell des solaren Reaktors zur Verdampfung und Spaltung verwendet. Das Reaktormodell wird mit Temperaturmessungen an verschiedenen Orten im Reaktor verglichen. Die Optimierung der Prozessparameter, des Reaktordesigns und der Schaummorphologie wird durchgeführt und lässt den Schluss zu, dass die totale Säurelösungsflussrate und die solare Einstrahlung die Parameter mit dem grössten Einfluss sind. Spitzenwerte der energetischen und chemischen Effizienzen von 73% und 45% bei 2 ml/min Säurezufluss und 150 W solarer Einstrahlleistung werden berechnet.

Der Extinktionskoeffizient von keramischem Schaum aus Ceroxid, welches durch einachsiges Pressen (entlang der z -Richtung) und der Anisotropie der Primärpartikel strukturelle Anisotropie aufweist, ist entlang der z -Richtung erhöht. Dies weil Poren in dieser Richtung zusammengequetscht werden, was

zu kürzeren Abschwächungslängen führt. Die effektiven Wärmeleitungen entlang der x - und y -Richtungen erhöhen sich, weil die Struktur sich parallel zu der Wärmeflussrichtung ausgerichtet hat. Der konvektive Wärmeübergang entlang der z -Richtung ist grösser, weil die Strömung grössere Windung erfährt und daher mehr Fläche für Wärmeaustausch zwischen Flüssigkeit und Feststoff zur Verfügung hat. Eine reduzierte Permeabilität und einen grösseren Dupuit-Forchheimer-Koeffizienten entlang der z -Richtung werden wegen der erhöhten Tortuosität entlang dieser Richtung beobachtet. Eine einleitenden Studie über massgeschneiderte Schaumdesigns, welche den spezifischen Bedürfnissen der Prozesse, in welchen der Schaum verwendet wird, angepasst werden, ermöglicht es, Schaumanpassungen zu machen, die konsequenterweise die Prozesseffizienz erhöhen.

Die effektiven Wärme- und Stoffübertragungseigenschaften einer reagierenden Schüttschicht werden analysiert. Die Vergasung von zerkleinertem Abfallneuen wird als Modellreaktion gewählt. Die Porosität, die spezifische Oberfläche und die Partikelgrössenverteilung werden numerisch berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Limitierte Auflösung der Computertomografie ist der Hauptgrund für die Unterschiede zwischen den Berechnungen und den Experimenten, welche vor allem für höhere Reaktionskonversionen, bei welchen Nanoporen entstehen, beobachtet werden. Der Extinktionskoeffizient erhöht sich mit der Reaktionskonversion, da die Partikel schrumpfen und auseinanderbrechen. Dies resultiert in verkürzten Abschwächungslängen. Die Phasenfunktion verhält sich unabhängig von der Reaktionskonversion für diffus reflektierende Partikel. Die effektive Wärmeleitung, welche für vernachlässigte Partikel-Partikel-Kontaktwiderstände berechnet wird, verkleinert sich mit erhöhter Reaktionskonversion, da die Porosität zunimmt und die Partikel kleiner werden. Die Abnahme und die Wiederrücknahme vom konvektiven Wärmeübergang und dem Dupuit-Forchheimer-Koeffizienten ist bedingt durch die Entstehung von hoch porösen Partikeln während der Pyrolyse und dem darauffolgenden Schrumpfen der Partikel und deren Auseinanderbrechen. Die grösste Permeabilität wird für die hoch porösen Partikel berechnet und nimmt wieder ab für die Konfiguration in der Schüttschicht am Ende der Reaktion. Vergleiche mit Wärme- und Stoffübertragungseigenschaften aus der Literatur zeigen akzeptable Übereinstimmung für ähnliche Morphologien.

Die Herleitung der volumengemittelten Strahlungsgleichungen in Mehrphasenmedien bilden die Basis für die Strahlungscharakterisierung einer Schüttschicht aus semitransparenten Partikeln. Nihtrunde Partikel aus Kalziumkarbonat werden als Modellpartikel gewählt. Die Eigenschaften werden in einem spek-

tralen Bereich von 0.1 bis 100 μm berechnet. Der Extinktionskoeffizient für die transparente Phase hängt nur von der Morphologie ab. Der Extinktionskoeffizient für die feste Phase nimmt mit steigender Wellenlänge zu. Die Streukoeffizienten in jeder Phase sind stark abhängig vom Reflektionsverhalten der Phasengrenze und weisen komplementäres Verhalten auf. Die spektrale Phasenfunktion für diffus reflektierende Partikel zeigt für beide Phasen minimale Abhängigkeit von der Wellenlänge. Für spekulär reflektierende Partikel sind sie stark wellenlängenabhängig. Validierung durch analytische Lösungen für verdünnte Partikelwolken, bestehend aus grossen undurchsichtigen Partikeln, weisen gute Übereinstimmung auf.

Die morphologischen und die Strahlungseigenschaften von Schneeschichten, bestehend je aus fünf charakteristischen Schneetypen, werden numerisch bestimmt. Die in einem spektralen Bereich von 0.3 bis 3 μm berechneten Extinktionskoeffizienten, Streukoeffizienten und Phasenfunktionen werden in einem Kontinuumsmodell einer Schneeschicht, welche aus verschiedenen Schneetypen besteht und mit diffuser oder kollimierter Strahlung beschienen wird, verwendet. Reflektivität, Transmission und Absorption der Strahlung werden bestimmt und mit Transmissionswerten, gemessen mit einer spektroskopischen Einrichtung, verglichen. Die Strahlungseigenschaften, welche basierend auf der exakten Morphologie, die mit Computertomografie ermittelt wird, berechnet werden, werden mit Strahlungseigenschaften verglichen, die basierend auf vereinfachter Morphologie (Schüttschicht von Kugeln) berechnet werden. Sie unterscheiden sich um bis zu 25% und zeigen auf, dass es einen signifikanten Einfluss der Schneemorphologie auf die Strahlungseigenschaften gibt. Zusätzlich werden Verunreinigungen aus Russ im Schnee modelliert und es wird gezeigt, dass diese Verunreinigungen die Reflektivität um bis zu 83% reduzieren können.

Die berechneten morphologischen Eigenschaften können für die Bestimmung von Strukturparametern verwendet werden, die in kinetischen Modellen benötigt werden. Die berechneten effektiven Wärme- und Stofftransporteigenschaften können in volumengemittelten Prozessmodellen verwendet werden, in welchen sie gekoppelten Wärme- und Stofftransport (mit chemischen Reaktionen) sowie Strömung berücksichtigen. Diese Kontinuumsmodelle werden dazu verwendet, die Prozesse zu dimensionieren, zu modellieren, zu optimieren und auf grössere Skalen auszulegen. Exakte Modellierung und ein detailliertes Verständnis der Prozesse, welche die Mehrphasenmedien beinhalten, wird im Verlaufe dieser Arbeit erzielt. Zusätzlich wird der Einfluss der Morphologie des Mehrphasenmediums auf die Wärme- und Stoffübertragungseigenschaften verstanden. Die tomografiebasierten Simulationen auf den Grössenskalen der Poren weisen eine

breite Anwendbarkeit auf. Dies ist der Fall sowohl für solare als auch für nichtsolare Anwendungen wie beispielsweise im Bereich der Umweltnaturwissenschaften und der Medizintechnik.