



Zerkleinerung von Biomassekoks beim Karlsruher bioliq®-Prozess

Diplomarbeit

von

cand. Dipl.-Ing. Marius Panzer

am

Institut für Katalysatorforschung und -Technologie

Aufgabensteller:

Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl

Koreferent:

Prof. Dr.-Ing. Clemens Posten

Betreuer:

Dr. rer. nat. Klaus Raffelt

Karlsruhe, Mai 2011

Erklärung

Hiermit erkläre ich, diese Arbeit selbstständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus anderen Arbeiten unverändert oder mit Änderungen übernommen wurde. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass die Arbeit in die Bibliothek der Institute für Katalysatorforschung und -technologie sowie Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Verfahrenstechnische Maschinen, eingestellt und kopiert werden darf.

Ort

Datum

Unterschrift

Danksagungen

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Verfahrenstechnische Maschinen, am Karlsruher Institut für Technologie, danke ich mich für die Fragestellung und die Übernahme des Erstreferats meiner Diplomarbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Clemens Posten danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Besonders herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Klaus Raffelt für die aktive Betreuung und Unterstützung bei allen Frage- und Problemstellungen im Laufe der Bearbeitung meines Themas.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern des IKFT für die tatkräftige Unterstützung, sowie eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre während der Durchführung dieser Diplomarbeit. Besonderen Dank sage ich dem Analyseteam, insbesondere Frau Katrin Biro welche mich stets bei Problemen und Unklarheiten vor allem im Bereich der Analytik unterstützt hat.

Weiterhin danke ich den Doktoranden und wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Verfahrenstechnische Maschinen die mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung während meines Studiums von Herzen.

Diplomarbeit Nr. 1292

für Herrn Marius Panzer

Thema: Zerkleinerung von Biomassekoks beim Karlsruher Bioliq Prozess

Aufgabenstellung

Der Karlsruher Bioliq Prozess ist ein mehrstufiges Verfahren zur Umwandlung von lignocellulosehaltiger trockener Biomasse in flüssige Motorkraftstoffe und andere Chemikalien. Im ersten thermochemischen Konversionsschritt wird in einer Schnellpyrolyse flüssiges Pyrolysekondensat und festes Kokspulver produziert, das zu einer fließfähigen Suspension verarbeitet wird und danach im Flugstrom zu Synthesegas umgewandelt wird, das vielfältige Möglichkeiten zur chemischen Synthese bietet.

In einer Pilotanlage mit dem Durchsatz von bis zu 500 kg/h wird gehäckselte Biomasse bei 500 °C pyrolysiert. Als Wärmeträger dient Sand mit einer Partikelgröße um 1 - 2 mm. Der leichte Pyrolysekoks wird mit den Dämpfen aus dem Reaktor gesaugt und der größere Teil in einem Heißzyklon abgetrennt, während ein kleinerer Teil in der ersten Kondensationsstufe zusammen mit den verflüssigten Dämpfen aufgefangen wird.

Das Partikelgrößenspektrum in beiden Pyrolysekoksfraktionen ist mit bis zu 1 mm noch nicht fein genug, um in der Flugstromvergasung umgesetzt zu werden (max. 100 µm).

Im Rahmen einer Diplomarbeit wird die notwendige Zerkleinerung von Pyrolysekoks im halbtechnischen Maßstab (kg Mengen) untersucht, um die Auslegung der Zerkleinerungsmaschinen der Pilotlinie zu unterstützen.

Zum Einsatz kommen eine Stabschwingmühle (trockene Mahlung und Nassmahlung einer Suspension mit mittlerem Feststoffgehalt) und eine Kolloidmühle (Nassmahlung bei mittlerem und hohem Feststoffgehalt). Im ersten Teil der Arbeit werden Energieeintrag und Mahlergebnis (Partikelgrößenverteilung) untersucht und auf den Durchsatz der Pilotlinie hochgerechnet. Als flüssige Phase bei den Suspensionen dient ein eher wasserhaltiges und ein eher organisches Pyrolysekondensat.

Bei den trockenen Kokspulvern werden die Schüttguteigenschaften vor und nach der Mahlung verglichen und untersucht, ob die vorhandenen Koks auffangbehälter optimiert werden können. Bei den Slurries wird untersucht, inwieweit sich die Partikelgröße und Feststoffkonzentration auf die Sedimentationsgeschwindigkeit und auf die Fließfähigkeit des Sediments auswirkt. Ziel der Diplomarbeit ist es, eine Empfehlung für die bioliq Pilotanlage zu erarbeiten, welcher Maschine der Vorzug gegeben werden soll und welche Partikelgröße sich günstig auf die mechanischen Eigenschaften der Slurries auswirkt.

Die Ergebnisse sind entsprechend übersichtlich darzustellen und in einem Seminarvortrag zu präsentieren. Die Arbeit ist 2-fach abzugeben. Alle Exemplare verbleiben am Institut.

Tag der Ausgabe: 15.11.2010
Tag der Abgabe: 15.05.2011
Aufgabensteller: Prof. Dr.-Ing. H. Nirschl
Betreuer: Dr. Raffelt (Institut für Technische Chemie – Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren)



Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl

Inhalt

Formelzeichen	III
Abkürzungen	IV
1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen	3
2.1. Der Karlsruher bioliq [®] -Prozess.....	3
2.1.1. Schnellpyrolyse.....	3
2.1.2. Herstellung und Eigenschaften von Pyrolyseöl/Pyrolysekoks Slurries.....	5
2.2. Zerkleinerungsmechanismen	5
2.2.1. Grundlagen der Zerkleinerung	5
2.2.2. Zerkleinerungsgleichungen	6
2.3. Partikelgrößenverteilungen.....	7
2.4. Interpartikuläre Wechselwirkungen in Fest-Flüssig-Systemen	8
2.4.1. DLVO-Theorie	8
2.4.2. Zetapotential und Stabilität.....	9
2.5. Sedimentation	10
2.6. Fließeigenschaften	12
2.6.1. Viskosität / Fließgrenze	13
2.6.2. Schüttguteigenschaften.....	14
3. Materialien und Methoden	17
3.1. Schnellpyrolyseprodukte.....	17
3.1.1. Flüssige Kondensate	17
3.1.2. Koksstaub	18
3.1.3. Bioslurryherstellung	20
3.2. Verwendete Zerkleinerungsmaschinen.....	21
3.2.1. Kolloidmühle.....	21
3.2.2. Exzenter-Stabschwingmühle (ESM).....	22
3.2.3. Rührwerkskugelmühle (RWK).....	24
3.3. Messtechnik	26
3.3.1. Partikelgrößenanalyse	26
3.3.2. Rheologische Untersuchung.....	26

3.3.3.	Sedimentationswaage	27
3.3.4.	LUMiFuge.....	28
3.3.5.	Fließfähigkeitsanalyse der Kokspulver	30
4.	Ergebnisse und Diskussion	32
4.1.	Partikelgrößenanalyse / Mahlergebnis	32
4.1.1.	Ultraschallbehandlung.....	32
4.1.2.	Kolloidmühle.....	34
4.1.3.	Exzenter-Stabschwingmühle (ESM).....	36
4.1.3.1.	Trockenmahlung.....	36
4.1.3.2.	Nassmahlung Batchversuche	38
4.1.3.3.	Nassmahlung ESM kontinuierlicher Betrieb.....	40
4.1.4.	Rührwerkskugelmühle.....	42
4.2.	Rheologische Untersuchungen.....	44
4.3.	Sedimentationsverhalten	50
4.4.	Fließfähigkeitsanalyse Kokspulver.....	54
4.5.	Vergleich, Scale-Up und Empfehlung	56
5.	Zusammenfassung und Ausblick	60
	Literaturverzeichnis.....	62
	Abbildungsverzeichnis.....	65
	Anhang	67
	Bond-Wang Beziehung	67
	Elementaranalyse Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	68
	Partikelgrößenverteilungen Kolloidmühle alle Mahlungen	71
	Partikelgrößenverteilungen ESM Batchversuche.....	72
	Partikelgrößenverteilungen ESM kontinuierliche Versuche	73
	Partikelgrößenverteilungen RWK kontinuierliche Versuche.....	73
	Empirisch berechnete Viskositätswerte	74
	Sedimentationsgeschwindigkeiten wässriger Slurry.....	75

Formelzeichen

Symbol	Parameter	Einheit
$c_{v,m}$	Konzentration (Index v: volumenbezogen; m: massebezogen)	Vol.-% ; Gew.-%
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
H	Hausnerzahl	-
$h_{\text{Füll, sed}}$	Höhe (Index Füll: Füllhöhe ; sed: Sedimenthöhe)	m
K_i	Kompressibilitätsindex	-
m_i	Mengenfraktion in Intervall i	-
n	Drehzahl	s^{-1}
$Q_R(x_i)$	Verteilungssummenfunktion	-
$q_R(\bar{x}_i)$	Verteilungsdichtefunktion	m^{-1}
r	Radius	m
Re_0	Reynoldszahl (Index 0: mit der Stokes-Geschwindigkeit w_{st} gebildet)	-
t_n	Zeit bis zum Ereignis n / Verweilzeit	s
u	Verformungsgeschwindigkeit	m/s
$V_{A,R,T,B,M}$	Partikelwechselwirkung (attraktiv, repulsiv, total, bornsche, maximal)	-
w_{R-Z}	Sinkgeschwindigkeit nach Richardson-Zaki	m/s
w_{st}	Stokes-Sinkgeschwindigkeit	m/s
x_c	x-Koordinate des Mittelpunkts der Strange Attractors (centroid)	s
$x_{i(A,P)}$	Partikelgröße in Intervall i (Index A: vor Mahlung; P: nach Mahlung)	m
y_c	y-Koordinate des Mittelpunkts der Strange Attractors (centroid)	s
Z	Zentrifugalbeschleunigung (Froude-Zahl)	m/s^2
z_i	Zerkleinerungsverhältnis in Intervall i	-
α_M	Böschungswinkel	°
ε	Steigung der relativen Viskositätsgerade	$(\text{min} \cdot \text{mNm})^{-1}$
ζ	Zetapotential	mV
η_i	Dynamische Viskosität	$\text{Kg}/(\text{m} \cdot \text{s}) = \text{Pa} \cdot \text{s}$

Abkürzungen

$\rho_{l,s,b,t}$	Dichte (Index l: Fluid; S: Feststoff-; b: Schütt-; t: Vibrations-)	kg/m ³
τ	Schubspannung	Kg/m*s ²
ω	Winkelgeschwindigkeit	Rad/s
\bar{x}_i	Arithmetische Mitte des Intervalls Δx_i	m
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	s ⁻¹

Abkürzungen

bioliq®	biomass to liquid
CCD	Charge-coupled Device
Dg	Mahlraumdurchgang
ESM	Exzenter-Stabschwingmühle
iep	Isoelektrischer Punkt
MtRÖE	Megatonne Rohöleinheiten
PDU	Process Demonstration Unit
RWK	Rührwerkskugelmühle
Sw.	Spaltweite
UpM	Umdrehung pro Minute
US	Ultraschall

1. Einleitung

Wir leben in einer Welt, in der die Nachfrage nach Energie bei gleichzeitiger Verknappung der Ressourcen immer weiter steigt. Einer Prognose der International Energy Agency von 2010 zufolge wird der Primärenergieverbrauch bei der aktuellen weltweiten Energiepolitik im Zeitraum von 2008 bis 2035 um 36% steigen, was einem Anstieg von 12.300 Mio. Tonnen Rohöleinheiten (MtRÖE) auf 16.700 MtRÖE entspricht. [1] Der aktuelle Energiebedarf wird zu 82% aus einem Mix fossiler Brennstoffe gedeckt. Darin hat Erdöl mit 33% den gewichtigsten Anteil.

Der hohe Anteil an fossilen Brennstoffen verursacht weltweit eine immense politische und ökonomische Abhängigkeit der Importländer von den Förderländern. Dabei wirkt sich sowohl die politische Instabilität in vielen Förderländern als auch die immer weiter fortschreitende Ressourcenverknappung auf den stetig steigenden Ölpreis aus und kann auch vom Endverbraucher in steigenden Benzinpreisen wahrgenommen werden. Doch nicht nur aus politischer und ökonomischer Sicht führt ein solch hoher Anteil an fossilen Energieträgern in eine Abhängigkeit, sondern auch vom ökologischen Standpunkt aus betrachtet ist eine Reduktion des Anteils an fossilen Brennstoffen am Energiemix langfristig zwingend erforderlich. Der übermäßige Verbrauch an fossilen Energieträgern und die damit verbundene CO₂ Emission führt zu einem globalen Klimawandel, dessen Konsequenzen bislang unabsehbar sind.

Auf internationalen Klimaschutzkonferenzen, wie zuletzt 2009 in Kopenhagen, wurden deshalb immer wieder Abkommen und Vereinbarungen zum Klimaschutz ausgehandelt. Eine dieser Vereinbarungen ist, dass die maximale Klimaerwärmung 2°C über dem Stand vor der Industrialisierung nicht überschreiten soll. Dies wird nur mit einer enormen Reduktion der CO₂-Emission zu erreichen sein, die mit großem Forschungsaufwand und riesigen finanziellen Investitionen verbunden sein wird. [2] Allerdings scheint dies auch die einzige Chance, unseren Planeten in seiner aktuellen Schönheit und mit all seiner Artenvielfalt für unsere Nachkommen zu bewahren.

Eine der wichtigsten Aufgaben für die Zukunft wird also die Verringerung der CO₂ Emission sein. Ein Ansatz zur CO₂-Reduktion ist die Erhöhung des Anteils an erneuerbaren Energien im Energiemix. Als eine erneuerbare Energiequelle stellt die pflanzliche Biomasse eine Alternative zu fossilen Brennstoffen dar. Ihre stoffliche und energetische Nutzung kann einen wichtigen Beitrag zur Energieversorgung sowie zur Entlastung der Umwelt leisten. Ein zukunftsweisender Prozess für die Gewinnung von Energie ist die stoffliche Umwandlung der Biomasse in einen flüssigen Kraftstoff, wie er im bioliq®-Prozess des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) realisiert wird. Dabei liegt die Vision und große Chance des bioliq®-Konzepts in der dezentralen, regionalen Verarbeitung der trockenen Biomasse durch eine Schnellpyrolyse zu einem Biomasseslurry. Dieser kann durch die anschließende zentrale Weiterverarbeitung über eine Flugstromvergasung und Gasreinigung zu Kraftstoff synthetisiert werden.

Die Anwendung des bioliq®-Verfahrens erlaubt es, die Syntheseleistung der Natur nachhaltig zu nutzen, indem die polymeren Lignocellulosestrukturen der Biomasse aufgebrochen und zu monomeren bis oligomeren Verbindungen abgebaut werden, die weiter zu Energieträgern umgewandelt werden

können. Die thermische Zersetzung der pflanzlichen Biomasse findet dabei unter Stickstoffgas-Atmosphäre statt, wobei als Hauptprodukte ein Pyrolysekondensat mit einer relativ hohen Energiedichte, sowie Pyrolysekoks entstehen. Diese Hauptprodukte werden anschließend zu einem energetisch hochwertigen Biomassebrei (Slurry) aufgeschlämmt und sind somit besser zum Transport zu den zentralen Aufbereitungsanlagen geeignet. Die zentrale Flugstromvergasung stellt wohldefinierte Anforderungen an die Qualität des Biomasseslurries, um einen problemlosen Vergasungsprozess zu garantieren. Eines der Hauptkriterien ist die maximal zulässige Partikelgröße im Biomasseslurry. Die Partikelgröße ist wegen der Verdüsung und der Reaktivität im Flugstromvergaser nach oben hin begrenzt, so dass die Zielvorgabe für eine problemlose Verdüsung und Umsetzung eine Partikelgröße von unter $100\mu\text{m}$ vorsieht ($x_{90}=100\mu\text{m}$). Des Weiteren ist zu beachten, dass die Biomasseslurries unproblematisch handhabbar bzw. pumpbar und vor allem möglichst lagerstabil sein sollten. Um die erwähnten Kriterien zu erfüllen, ist es notwendig, die Kokspartikel zu vermahlen, die je nach verwendeter Biomasse nach der Pyrolyse eine Größe von bis zu 1mm aufweisen können. Aus diesen Rahmenbedingungen ergibt sich die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit.

Aufgabe dieser Arbeit ist die praktische Untersuchung der Kokspartikelzerkleinerung mithilfe dreier unterschiedlicher Mühlen im Technikumsmaßstab, sowie die anschließende Empfehlung und das Scale-Up der geeignetsten Mühle auf Pilotanlagengröße. Des Weiteren wurde auf die damit unmittelbar zusammenhängende Fragestellung eingegangen, welchen Einfluss die Mahlung der im Slurry befindlichen Partikel auf die Lagerstabilität und die rheologischen Eigenschaften haben. Die Ergebnisse dieser Fragestellung sind im Folgenden dargestellt und diskutiert.

2. Grundlagen

2.1. Der Karlsruher bioliq®-Prozess

Der im Karlsruher Institut für Technologie entwickelte bioliq®-Prozess (zusammengesetzt aus dem Englischen: „Biomass to liquid“) ist ein spezielles Verfahren der Biomasseverflüssigung.

Die Vision, welche der Biomasseverflüssigung im Karlsruher bioliq®-Prozess zugrunde liegt, ist es, die Biomasse in dezentralen lokalen Anlagen durch Pyrolyse in einen pumpfähigen Brei (Bioslurry) zu überführen. Dieser besitzt eine höhere Energiedichte, kann in Tanks gelagert und leicht transportiert werden. In einem weiteren Prozessschritt wird der Bioslurry nach der Bereitstellung durch die Pyrolyse in einem Flugstrom-Druckvergaser zu Synthesegas transformiert. Die technisch anspruchsvolle Vergasung des Biomasseslurries wird in großen zentralen Vergasungsanlagen durchgeführt und ist dadurch deutlich effizienter, umweltverträglicher und wirtschaftlicher als in vielen einzelnen Kleinanlagen. Das Synthesegas wird aufgearbeitet und gereinigt und kann anschließend zur Herstellung von Kraftstoffen nach dem Fischer-Tropsch Verfahren dienen. [3]

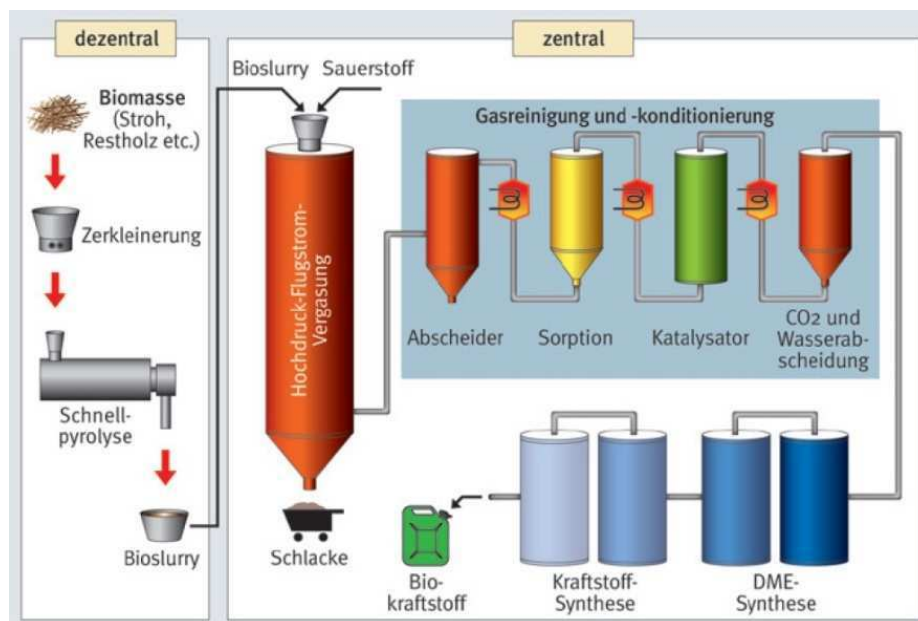


Abbildung 1: Verfahrensübersicht des zweistufigen Karlsruher bioliq®-Verfahrens [4]

In Abbildung 1 ist eine Verfahrensübersicht des bioliq®-Verfahrens abgebildet. Da die Produkte des dezentralen Pyrolyseschritts Thema dieser Diplomarbeit sind, wird im Folgenden vor allem auf diesen Prozessschritt und die anschließende Aufbereitung des Slurries eingegangen.

2.1.1. Schnellpyrolyse

In Abbildung 2 ist der Schnellpyrolyseschritt des Karlsruher bioliq®-Prozesses stark vereinfacht und schematisch dargestellt. Die trockene Biomasse z.B. Stroh wird zur Vorbereitung von einem landwirtschaftlich gebräuchlichen Häcksler und anschließend durch eine Hammermühle auf ein Maß von kleiner als 10mm zerkleinert [5].

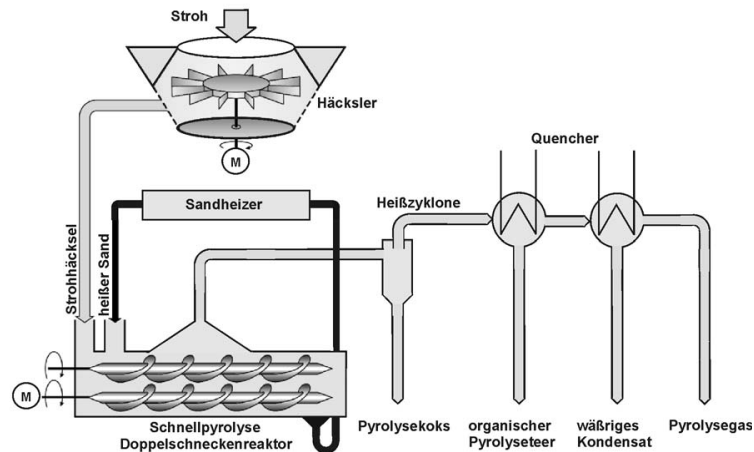
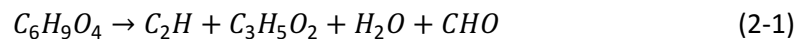


Abbildung 2: Stark vereinfachtes Schema der Schnellpyrolyse

Die Biomasse wird anschließend bei Umgebungsdruck unter Luftausschluss in einem Doppelschnecken-Mischreaktor mit 500°C heißem Sand als Wärmeträger im Verhältnis von kleiner 1:10 gemischt. Der Wärmeträger-Sand ist mechanisch fluidisiert und wird im Kreislauf geführt. Bei dieser Schnellpyrolyse erfolgen Aufheizung, pyrolytische Umsetzung der Biomassepartikel sowie die Kondensation der Pyrolyseprodukte innerhalb von Sekunden. [6]



Empirisch lässt sich die Schnellpyrolyse von Lignocellulose durch die Reaktionsgleichung (2-1) beschreiben. Die Reaktionsprodukte sind Koks (C_2H), Holzteer ($C_3H_5O_2$), Wasser (H_2O) und gasförmige Produkte (CHO). [7] Laborversuche haben gezeigt, dass die Pyrolyse von dünnwandigem Stroh schon nach ca. 1 s abgeschlossen ist. Die Feststoffverweilzeit von bis zu 10s ist erforderlich, damit evtl. vorhandene Bestandteile mit dickeren Halmwänden vollständig pyrolysiert werden und damit auch der entstandene Strohkoks im Feststoffdurchlauf durch Reibung mit dem Wärmeträger und den Reaktorwänden zerkleinert wird. [5] Wegen der zusätzlichen Zerkleinerung kann der Koksstaub zusammen mit den Pyrolysegasen abgesaugt und in einem Heißgaszyklon abgetrennt werden. Die niedriger siedenden Pyrolyseprodukte werden in konventionellen Wärmetauschern zweistufig auskondensiert und können abgezogen werden. Hierbei fällt im ersten Wärmeträger das höhersiedende organische Kondensat (Pyrolyseteer) an und im zweiten Wärmeträger das die stark wasserhaltige Kondensatfraktion des Schwelwassers an.

Eine Verfahrensalternative, welche sich in der Process Demonstration Unit (PDU) im Technikumsmaßstab mit 10kg/h Anwendung besteht, sieht vor, den Koksstaub nicht mehr in einem Zyklon abzuscheiden, sondern zusammen mit den etwas höher siedenden Teerdämpfen als sogenannten Krümelkoks abzuscheiden, bei dem der auskondensierte Teer einen Teil des Porensystems ausfüllt. Durch diese Verfahrensweise ist der Koks deutlich besser handhabbar, es kann die Feinstaubbelastung des Betriebspersonals und die Staubexplosionsgefahr deutlich verringert werden.

Die Qualität aber auch die Quantität der Pyrolyseprodukte hängen dabei stark von der Beschaffenheit der Biomasse und den Prozessparametern ab. Es entstehen ca. 40-70% Pyrolysekondensat und 15-40% Pyrolysekoks. Den Rest bildet das nicht kondensierbare Pyrolysegas, welches entweder allei-

ne oder mit einem Teil des anfallenden Kokes zum Aufheizen des Wärmeträgers oder zum Trocknen der Biomasse verwendet werden kann. [8]

2.1.2. Herstellung und Eigenschaften von Pyrolyseöl/Pyrolysekoks Slurries

Pyrolyseöle sind die überwiegend organischen Kondensate der Pyrolysedämpfe aus einer Schellpyrolyseanlage. Pyrolyseöle sind dunkelbraune, stark nach Räuchergut riechende Flüssigkeiten mit speiseölähnlicher Viskosität. Aufgrund der starken Schwankungen der Qualität der Pyrolyseöle kann man keine allgemein gültigen Eigenschaften festlegen. Die genauen Angaben zu den in dieser Studie verwendeten Pyrolyseölen und Kokspulver sind in Kapitel 3.1 aufgeführt. Im Allgemeinen kann man sagen, dass der Wassergehalt je nach Biomassefeuchte und Herstellungsbedingungen zwischen 15% und 30% beträgt. Der Rest ist ein Vielstoffgemisch aus organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen: Carbonsäuren, Pyrolyselignin, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Phenole etc. Der Heizwert von Pyrolyseölen schwankt zwischen ca. 15 und 20 MJ/kg. [3]

Die anfallenden Pyrolysekokse haben je nach Aschegehalt einen Heizwert zwischen 20 MJ/kg und über 30 MJ/kg und eine hohe Porosität von über 50%. [3] Die Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Pyrolysekokse sind in Kapitel 3.1.2 genauer beschrieben.

Die Pyrolysekokse müssen gemahlen und zusammen mit den Pyrolysekondensaten zu einer pumpbaren und lagerstabilen Suspension (BioSlurries – Bio Syncrude Oil) aufgeschlämmt werden. Dabei sind BioSlurries mit bis zu über 30 Gew.-% Pyrolysekoks erreichbar. Der Heizwert solcher BioSlurries ist geringfügig größer als derjenige der Ausgangsbiomasse und die Energiedichte erreicht in den günstigsten Fällen 60-65% der Energiedichte von Heizöl. Der Energieinhalt der Biomasseslurries kann bis zu 90% der ursprünglichen Biomasseenergie ausmachen und ist wegen des Koksanteils deutlich höher als der Energieinhalt der Pyrolyseöle alleine. [3]

2.2. Zerkleinerungsmechanismen

2.2.1. Grundlagen der Zerkleinerung

Die Zerkleinerung fester Stoffe dient der definierten Verringerung der Partikelgrößen fester Stoffe mit dem Ziel, bestimmte Materialeigenschaften zu verbessern, welche für die bessere Verarbeitung und Anwendung des Stoffes entscheidend sind. Die Zielsetzung der Zerkleinerung ist von der intendierten Stoffanwendung abhängig und kann von der Erzeugung einer bestimmten Partikelgröße über die Vergrößerung der Oberfläche bis zum Aufschluss heterogener Stoffe zur anschließenden Trennung reichen. [9]

Nach Rumpf [10] unterscheidet man grundsätzlich vier Beanspruchungsarten bei der Zerkleinerung:

- I. Beanspruchung zwischen mindestens zwei Zerkleinerungswerkzeugen. Die Zerkleinerungswirkung ist hierbei auf Druck-, Druck-Schub-, Schneid- und Schlagbeanspruchung oder Kombinationen der Belastungsarten zurückzuführen.
- II. Prallbeanspruchung an einem Zerkleinerungswerkzeug. Das zu zerkleinernde Partikel wird entweder gegen eine feststehende Prallfläche geschleudert oder die Werkzeugfläche bewegt

sich gegen das freistehende Partikel. Auch gegenseitige Partikelzusammenstöße können nach dieser Beanspruchungsart zu einer Zerkleinerung führen.

- III. Beanspruchung durch das umgebende Fluid. Die Teilchen werden hierbei unsymmetrischen Druck- und Zugbelastungen ausgesetzt, wie sie beispielsweise in Scherströmung auftritt. Auch durch Stoßwellen in Fluiden, wie Kavitation oder Druckstöße, können Partikel zerkleinert werden. Die wirkenden Zerkleinerungskräfte sind dabei allerdings generell geringer als bei den vorangegangenen Beanspruchungsarten I und II.
- IV. Beanspruchung durch nichtmechanische Energieeinleitung. Die zur Kornzerkleinerung benötigten hohen inneren Spannungen werden durch die Zufuhr oder Induktion von thermischer Energie hervorgerufen.

Weiterführend werden die Beanspruchungsarten noch in Einzelkorn-, Mehrkorn- und Gutbettbeanspruchung unterschieden, welche für die energetische Beurteilung des Zerkleinerungsvorganges von großem Nutzen sind. Dabei ist die Einzelkorn-Beanspruchung energetisch am günstigsten und kann daher zur Beurteilung der Effektivität einer maschinellen Zerkleinerung dienen. Sie ist umso leichter zu realisieren, je größer die Partikel sind. Die Mehrkorn-Beanspruchung ist durch die gleichzeitige Beanspruchung mehrerer Partikeln in einer Schicht energetisch auch noch günstig, aber sie ist schon abhängig von Partikel-Partikel Wechselwirkungen wie beispielsweise Abstützen oder Reibung. Bei der Gutbett-Beanspruchung wird die Zerkleinerungsenergie auf ein Partikelhaufwerk übertragen. Dabei ist die Energieeffizienz bei spröden Stoffen umso schlechter, je mehr Feingut vorhanden ist, da die kleineren Partikel die zu zerkleinernden großen Partikel abstützen und sich somit die Kontaktkraft über die Oberfläche verteilt. Auch tritt bei Überschreiten eines gewissen Grenzwertes des Pressdrucks (ca. 50 MPa) [9] makroskopisch Pressagglomeration auf.

2.2.2. Zerkleinerungsgleichungen

Zur vergleichenden Kennzeichnung von Korngrößen vor und nach einem Zerkleinerungsvorgang verwendet man das Zerkleinerungsverhältnis. Dazu setzt man typische, die Produktqualität charakterisierende Einzelwerte der Korngrößenverteilung vor (A) und nach (P) der Zerkleinerung ins Verhältnis.

$$z_{90} = \frac{x_{90,A}}{x_{90,P}} \quad (2-2)$$

Hierbei kennzeichnet x_{90} die Partikelgröße unterhalb derer 90% aller Partikel liegen. Auch die Verwendung anderer Partikelgrößen wie zum Beispiel x_{50} ist möglich, da das Zerkleinerungsverhältnis nicht grundsätzlich definiert ist. Für diese Arbeit ist der x_{90} -Wert gewählt worden, da die Qualitätsanforderungen an die Partikelgröße für die Verdüsung sehr hoch sind und nur wenige größere Partikel geduldet werden können. Bei zu großen Partikeln kann es zu Verstopfungen der Vergasungsdüsen kommen und der Umsetzungsgrad bei der Vergasung sinkt.

Um den Arbeitsaufwand für eine definierte Zerkleinerung mit dem Mahlergebnis in Zusammenhang zu bringen, verwendet man Zerkleinerungsgleichungen. Bond und Wang fanden bei der Auswertung zahlreicher Zerkleinerungen in Brechern und Mühlen eine Beziehung, mit welcher der spezifische Ar-

bedarfsbedarf für eine Mahlung mit hinreichender Genauigkeit [$\pm 50\%$] abgeschätzt werden kann. Mithilfe dieser Beziehung kann ein grober Anhaltswert für den zu erwartende spezifischen Arbeitsbedarf für eine vorgegebene Mahlleistung ermittelt werden. Nähere Angaben hierzu sowie das Diagramm nach Bond und Wang sind im Anhang zu finden.

2.3. Partikelgrößenverteilungen

Zur einheitlichen Charakterisierung von Partikelkollektiven werden diese nach Partikelmerkmalen eingeteilt. Mit der Vorgabe dieses Merkmals werden die dazugehörigen Mengenanteile und dadurch die Partikelgrößenverteilung ermittelt. Der Äquivalentdurchmesser x ist dabei das am häufigsten verwendete Partikelmerkmal und wird daher auch in dieser Arbeit verwendet.

Die angegebenen Mengenanteile können dabei unterschiedlichster Art sein. Die Mengengröße wird meist im Index ausgedrückt. Die Anzahl hat dabei den Index 0, die Oberfläche den Index 2 und das Partikelvolumen bzw. die –masse hat den Index 3. Unterschieden werden die zwei Mengenmaße Summenhäufigkeit $Q_r(x)$ und Anzahldichte $q_r(x)$. Die Summenhäufigkeit bezeichnet den Mengenanteil an Partikeln einer bestimmten Größe bezogen auf die Menge aller Partikeln und kann demnach Werte zwischen Null und eins annehmen. Das bedeutet, dass $Q_r(x_{min}) = 0$ und $Q_r(x_{max}) = 1$ gilt. [11]

$$Q_r(x_i) = \frac{\sum_{k=1}^i m_k}{\sum_{k=1}^{\infty} m_k} \quad (2-3)$$

m_i ist dabei die Mengengröße im Intervall i .

Der Mengenanteil, der einem bestimmten Partikelgrößenintervall bezogen auf die Intervallbreite zuzuordnen ist, ist die Anzahldichte $q_r(\bar{x}_i)$.

$$q_r(\bar{x}_i) = \frac{m_i}{\sum m_i \Delta x_i} \quad (2-4)$$

Hierbei steht \bar{x}_i für die Partikelgröße in der Mitte des Intervalls.

$$\bar{x}_i = \frac{x_i + x_{i+1}}{2} \quad (2-5)$$

Aus den Gleichungen ((2-3) und (2-4)) folgen die Zusammenhänge:

$$q_r(\bar{x}_i) = \frac{Q_r(x_{i+1}) - Q_r(x_i)}{\Delta x_i} \quad (2-6)$$

$$q_r(x) = \frac{dQ_r(x)}{dx} \quad (2-7)$$

Analog dazu kann durch Integration der Anzahldichtefunktion die Summenhäufigkeit erhalten werden. [11]

2.4. Interpartikuläre Wechselwirkungen in Fest-Flüssig-Systemen

Neben dispersen Eigenschaften sind die interpartikulären Wechselwirkungen entscheidend für die Struktur und die mechanischen Eigenschaften in Slurries. Sie beeinflussen das trenntechnische und rheologische Verhalten der Suspensionen und sind stark von physiko-chemischen Faktoren wie dem pH-Wert und der Ionenstärke abhängig.

2.4.1. DLVO-Theorie

Die nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek benannte DLVO-Theorie beschäftigt sich mit der Gesamtheit der interpartikulären Wechselwirkung. Die attraktiven (V_A) und repulsiven (V_R) Partikelwechselwirkungen werden dabei unter der Annahme der gegenseitigen Nichtbeeinflussung additiv überlagert.

$$V_T = V_A + V_R \quad (2-8)$$

Dabei sind die van der Waals (vdW) Wechselwirkungen maßgeblich für die interpartikuläre Anziehung von Teilchen verantwortlich. Die physikalische Wirksamkeit von vdW-Kräften beruht auf der Wechselwirkung von Dipolmomenten von Atomen oder Molekülen. Dabei kommen sowohl permanente als auch fluktuierende Dipolmomente vor, welche durch gegenseitige Beeinflussung der Elektronen benachbarter Atome hervorgerufen werden. [12] Des Weiteren können anziehende Ionen-Ionen-Korrelationen auftreten.

Die bedeutendsten repulsiven Wechselwirkungen entstehen in Fest-Flüssig Systemen aufgrund von elektrostatischen Abstoßungskräften zwischen gleichnamig geladenen Partikeloberflächen. Um die Partikel bildet sich eine Ionenatmosphäre, die sogenannte elektrostatische Doppelschicht, welche für die elektrostatische Abstoßung sorgt. Eine ausführliche Beschreibung der elektrostatischen Abstoßung findet man bei Lagaly et al. [13] Eine weitere repulsive Wechselwirkung zwischen Teilchen ist die bornsche Abstoßung (V_B) die aufgrund der gegenseitigen Durchdringung der Elektronenhüllen auftritt. Diese repulsiven Wechselwirkungen bewirken ein tief gelegtes primäres Minimum in der Gesamtwechselwirkungskurve (Abbildung 3), sind aber für die Stabilität von Suspensionen und die Redispersierung von sehr geringer Bedeutung. [13]

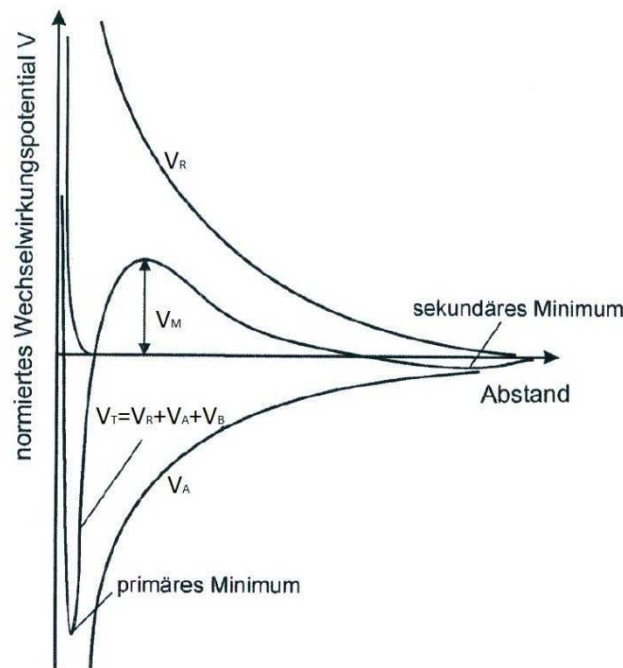


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Einzelpotentiale und Gesamtwechselwirkungspotential gemäß der DLVO Theorie [14]

In Abbildung 3 sind die Einzelpotentiale und das Gesamtwechselwirkungspotential gemäß der DLVO-Theorie schematisch dargestellt. Das normierte Wechselwirkungspotential ist über dem Partikelabstand qualitativ aufgetragen. Die Bornsche Abstoßung (V_B) ist aufgrund ihres großen Einflusses auf das primäre Minimum speziell berücksichtigt und nicht mit den übrigen repulsiven Wechselwirkungen zusammengefasst. Das Potentialmaximum V_M ist dabei entscheidend für die Suspensionsstabilität, welche in diesem Fall als Widerstand gegen eine Koagulation der Primärpartikel verstanden werden kann. Da das elektrostatische Potential stark von der Ionenstärke und somit auch von dem pH-Wert beeinflusst wird, lässt sich somit das Gesamtwechselwirkungspotential und das Agglomerationsverhalten der Suspension steuern.

2.4.2. Zetapotential und Stabilität

Das Zetapotential (ζ) ist das Maß für das Potential an der Scherfläche zwischen der starren Helmholtz-Doppelschicht und der diffusen Ionenschicht der Ionenatmosphäre eines Partikels welche für die elektrostatische Abstoßung verantwortlich ist. Das Zetapotential ist relative einfach zu bestimmen und dient häufig zur Charakterisierung der Koagulationsstabilität von Suspensionen.

Der Nullpunkt des Zetapotentials ist der sogenannte isoelektrische Punkt, welcher demjenigen pH-Wert entspricht, bei dem sich ein Teilchen in einem elektrischen Feld nicht mehr bewegt, d.h. die effektive Partikelladung Null ist. In Abbildung 4 sind Zetapotential und interpartikuläre Wechselwirkung in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Ionenstärke schematisch dargestellt.

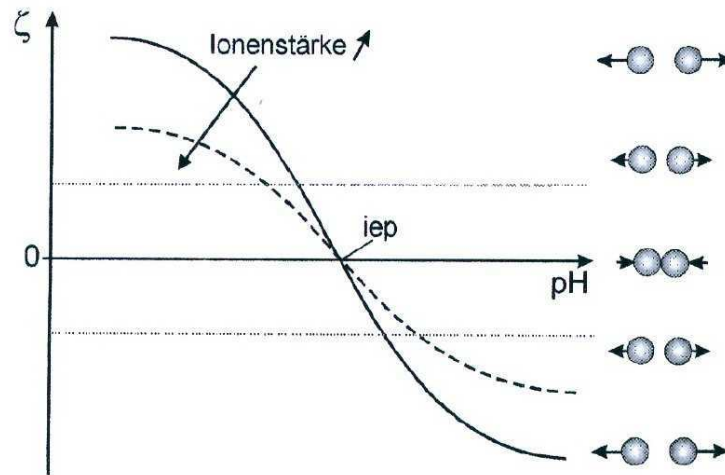


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Zetapotentials und der interpartikulären Wechselwirkungen als Funktion des pH-Wertes und der Ionenstärke [14]

Wie schon oben erwähnt, ist die effektive Ladung eines Teilchens (ausgedrückt durch das Zetapotential) in einem Fest-Flüssig System von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften des Systems (Agglomerationszustand, Rheologie, Mikrostruktur, Kompressibilität etc.). Durch Ihre planvolle Variation lassen sich gewünschte Stoffeigenschaften erzielen. Dies kann relativ einfach durch die Variation des pH-Wertes und des Elektrolytgehalts der Suspension realisiert werden (Abbildung 4). Mit steigendem pH-Wert nimmt die zunächst positive Oberflächenladung der Partikel bis zum isoelektrischen Punkt ab und wird dann mit weiter steigendem pH-Wert umgeladen. Der isoelektrische Punkt stellt dabei den Punkt der maximalen interpartikulären Anziehung und somit der maximalen Partikelagglomeration dar. Je höher der Betrag des Zetapotentials (ζ) ist, desto größer ist die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln, welche ab einem bestimmten Punkt die Gesamtwechselwirkung dominiert. Das Zetapotential erlaubt eine für praktische Zwecke häufig ausreichende Vorhersage des Wechselwirkungszustandes und der Suspensionsstabilität, es kann jedoch nicht als einziger Indikator herangezogen werden.

2.5. Sedimentation

Suspensionen neigen in stationärem Zustand zur Sedimentation bzw. Flotation, also zu einer Phasentrennung. Bei der Sedimentation überwiegen dabei die Abtriebskräfte, wie zum Beispiel die Erdanziehungs- oder die Zentrifugalkraft, bei der Flotation überwiegen die Auftriebskräfte. Neben Dichte, Größe und Form der Partikel hängt die Sedimentationsgeschwindigkeit, und damit auch die Suspensionsstabilität, von der Konzentration der Partikel in der Suspension ab. [15]

Bei einer Feststoffkonzentration von bis zu 0,5 Vol-% kann von Einzelkornsedimentation ausgegangen werden. [15] Dabei behindern sich die Partikel nicht gegenseitig und bewegen sich gemäß ihrer Form, Dichte und Größe mit einer unterschiedlichen voneinander unabhängigen Geschwindigkeit. Ist die Reynoldszahl

$$Re = \frac{x * \rho_L * w_{St}}{\eta_L} \leq 0,25 \quad (2-9)$$

so liegt laminare Umströmung vor. Der laminare Strömungsbereich wird als Stokes Bereich bezeichnet und die voneinander unabhängige Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel kann in diesem Fall wie für einzelne, schleichend umströmte, kugelförmige Partikel nach der Stokesformel

$$w_{St} = \frac{x^2 * (\rho_s - \rho_l) * g}{18 * \eta_l} \quad (2-10)$$

berechnet werden. Wobei η_l die dynamische Viskosität und ρ_l die Dichte der Flüssigkeit darstellt.

Werden Partikel in einem Zentrifugalfeld abgeschieden, so dient die Froude-Zahl, besser als Z-Wert bekannt, als Maß für die wirkenden Beschleunigungskräfte.

$$Z = \frac{\omega^2 * r}{g} \quad (2-11)$$

Sie setzt mit der Winkelbeschleunigung $\omega = 2\pi n$, dem Radius r und der Drehzahl n die Zentrifugalbeschleunigung und die Erdbeschleunigung ins Verhältnis. Im Zentrifugalfeld wird somit die Stokes Sinkgeschwindigkeit verändert.

$$w_{St}(r) = \frac{r^2 * \omega^2 * x^2 * (\rho_s - \rho_l)}{18 * \eta_c} \quad (2-12)$$

Bei hohen Feststoffkonzentrationen kommt es zu einer behinderten Sedimentation. Der bekannteste Ansatz zu deren empirischen Beschreibung die Richardson-Zaki-Gleichung [16]

$$w_{R-Z} = w_{St} * (1 - c_v)^{\alpha(Re_0)} \quad (2-13)$$

Re_0 ist dabei die mit der unbeeinflussten Sinkgeschwindigkeit w_{St} gebildete Partikel-Reynoldszahl. Die Richardson-Zaki-Gleichung ist bis zu einer Volumenkonzentration von 30% anwendbar. Im Stokesbereich ($Re_0 \leq 0,25$) stellten Richardson und Zaki für den Exponenten $\alpha(Re_0) = 4,56$ fest. Mit wachsender Reynoldszahl nimmt diese Funktion ab. Für rechnerische Auswertungen sind im VDI-Wärmeatlas für $\alpha(Re_0)$ bereichsabhängige Näherungsformeln angegeben [17].

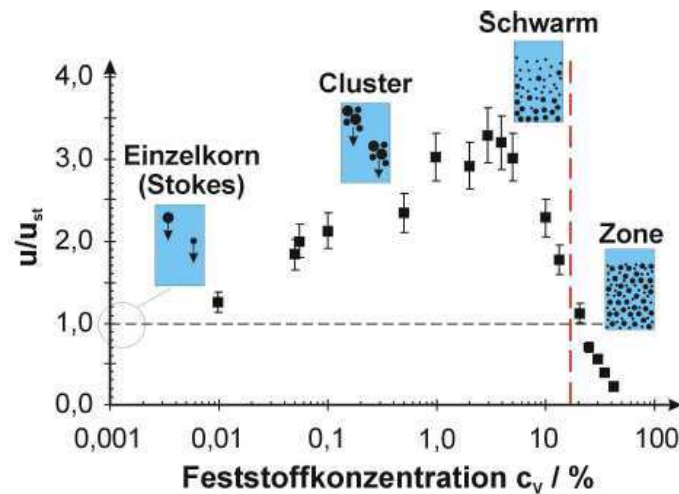


Abbildung 5: Sinkgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration [15]

In Abbildung 5 ist der Quotient aus der realen Sinkgeschwindigkeit und der Stokes-Sinkgeschwindigkeit über der Feststoffkonzentration c_v dargestellt. Dabei sind die Bereiche der unterschiedlichen Sedimentationsarten oberhalb der zugehörigen Feststoffkonzentration dargestellt. Bei erhöhter Feststoffkonzentration werden die sinkgeschwindigkeitsbestimmenden Faktoren Dichte, Größe und Form der Partikel von anderen Effekten überlagert. Dabei werden die erhöhten Sinkgeschwindigkeiten mit der Zunahme der Wahrscheinlichkeit, dass sich mehrere Teilchen in unmittelbarer Nachbarschaft befinden und dadurch einen gemeinsam sedimentierenden Cluster bilden können, begründet. [18] Bei weiter gesteigerter Feststoffkonzentration tritt in polydispersen Suspensionen zusätzlich ein Mitnahmeeffekt auf, welcher kleine Partikel aufgrund der hydrodynamischen Begünstigung durch größere Teilchen mit erhöhter Geschwindigkeit sedimentieren lässt. [19] Im Extremfall kann der Fluidgegenstrom zunächst eine Aufwärtsbewegung der kleinsten Teilchen bewirken. Solange trotz gemeinsam sedimentierender Partikeln eine breite Verteilung der Sinkgeschwindigkeiten (und somit ein deutlicher Klassiereffekt) vorliegt, spricht man von Schwarmsedimentation. Bei höheren Feststoffkonzentrationen sinken alle Teilchen mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit ab; man spricht von Zonensedimentation. [19]

2.6. Fließeigenschaften

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Suspensionsrheologie und der Schüttgutmechanik zur Beschreibung des Fließverhaltens der Slurries und des Kokspulvers eingeführt. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Fließgrenze sowie den statischen bzw. dynamischen Schüttwinkel gelegt. Für eine ausführliche Darstellung der Thematik sei auf das Vorlesungsskript „Rheologie disperser Systeme“ [20] verwiesen.

2.6.1. Viskosität / Fließgrenze

Abbildung 6 zeigt ein Probenelement welches sich zwischen einer festen Wand und einer mit der Geschwindigkeit u bewegten Platte befindet und mit der Normalspannung σ und der Schubspannung τ belastet wird. Dabei gilt zwischen dem Material und den Begrenzungswänden die Haftbedingung und somit gilt für die Deformation γ :

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad (2-14)$$

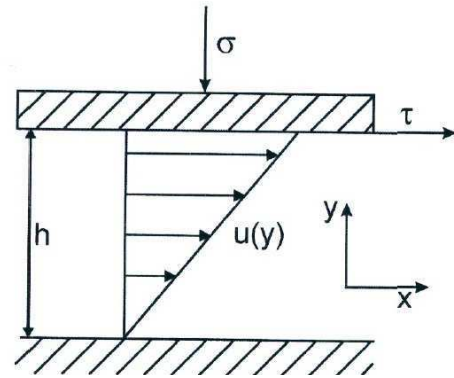


Abbildung 6: Fest-Flüssig System unter kombinierter Druck- und Schubbeanspruchung [14]

Unter der Annahme eines linearen Geschwindigkeitsprofils $u(y)$ entspricht der Quotient aus der Verformungsgeschwindigkeit u und der Höhe h der Scherrate

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dy} = \frac{u}{h} \quad (2-15)$$

Die Scherrate und die Schubspannung sind über die Fließfunktion verknüpft:

$$\tau = \eta * \dot{\gamma} \quad (2-16)$$

Dabei ist der Proportionalitätsfaktor η die dynamische Viskosität welche für nicht-newtonsche Suspensionen nicht konstant, sondern eine Funktion der Scherrate und ggf. der Zeit ist. Zur Beschreibung des Fließverhaltens von Suspensionen wird meistens die Fließfunktion $\tau(\dot{\gamma})$ und die Viskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ herangezogen. Abbildung 7 zeigt die Verläufe einiger idealer Fließkurven wie sie typischerweise bei Suspensionen auftreten können.

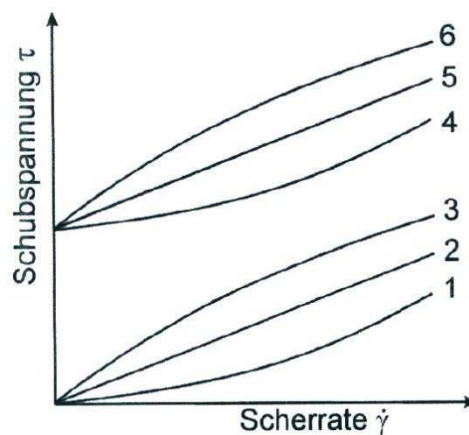


Abbildung 7: Verlauf typischer Fließkurven (1-dilatant; 2-newtonsch; 3-strukturviskos; 4-dilatant-plastisch; 5-plastisch (Binghamfluid); 6-strukturviskos-plastisch) [14]

Im Falle eines plastischen Materialverhaltens weist ein Material eine Fließgrenze τ_0 auf, d.h. Fließen tritt erst bei dem Überschreiten einer Mindestschubspannung auf. Diese Fließgrenze ist besonders für die Fördereigenschaften aber auch für die Lagerung der Suspension ein wichtiger Kennwert. Die

morphologische Ursache der Fließgrenze in Suspensionen ist die Bildung eines Haufwerks oder einer Feststoffgerüststruktur, für deren Zerstörung eine gewisse Mindestschubspannung aufgebracht werden muss. Für das Auftreten und die Höhe der Fließgrenze τ_0 ist die Mikrostruktur des Fest-Flüssig-Systems entscheidend. Die Haupteinflussparameter sind hierbei die Konzentration sowie die Eigenschaften der dispers vorliegenden festen Phase. Dazu gehören die Partikelgrößenverteilung, die spezifische Oberfläche, die Partikelform etc. Aber auch die Grenzflächeneigenschaften der suspendierten Partikel im Zusammenspiel mit dem umgebenden Medium und die daraus resultierende Größe und Reichweite der interpartikulären Wechselwirkungen spielen eine erhebliche Rolle. [14]

Bei der Vorgabe der Schubspannungsrampe wird derjenige Schubspannungswert als Fließgrenze bezeichnet, bei welchem das Messgerät gerade noch keine Bewegung detektiert. Die Fließgrenze ergibt sich also in einem $\tau - \dot{\gamma}$ -Diagramm mit linearem Maßstab als Achsenabschnitt auf der τ -Achse. Die Fließgrenze ist damit in der Praxis stark von der Messgerätempfindlichkeit und –auflösung abhängig. [21]

Die Berechnung von geräteunabhängigen rheologischen Parametern in absoluten Einheiten ist nur dann möglich, wenn genormte Absolut-Messsysteme verwendet werden. Gerade bei der Bestimmung der rheologischen Eigenschaften von Pasten mit großen Partikeln stoßen solche Absolut-Messsysteme allerdings an ihre Grenzen und es genügt in der Praxis auch oft, wenn eine vergleichende Relativmessung durchgeführt werden kann. Hierzu werden in der Praxis meistens „Spindeln“ mit Flügeln oder Stiften eingesetzt, welche als Relativ-Messsystem in einem Zylinder mit der zu untersuchenden Suspension rotieren. In Relativ-Systemem zeigen Flüssigkeiten, Pasten und Suspensionen oft ungleichmäßiges Fließverhalten. Es treten Sekundärströmungseffekte auf, wie zum Beispiel turbulente Strömung anstelle der geforderten ungestörten, laminaren Strömung, aber auch Wirbel oder zeitabhängige Effekte. Aufgrund dessen und aufgrund des Fehlens eines nach DIN- oder ISO-Normen verlangten Messspalts lassen sich keine absoluten Viskositätswerte mit einem solchen Messsystem berechnen, da keine definierten Scherratenwerte vorliegen. Die Messergebnisse solcher Systeme werden daher als Relativwerte dargestellt. Eine Möglichkeit der Darstellung, welche in dieser Arbeit Verwendung findet, ist die vergleichende Auftragung der Rohdaten, d.h. der Drehzahl [min^{-1}] über dem Drehmoment [mNm]. Eine andere Auftragungsmöglichkeit ist die Darstellung in Form von gerätespezifischen „Geräte- oder Messsystem-Einheiten“. [21].

2.6.2. Schüttguteigenschaften

Schüttgüter sind rieselfähige Produkte, die häufig in Silos gelagert werden. Für deren Auslegung ist es wichtig, dass man die Fließeigenschaften kennt. Da die Eigenschaften von Schüttgütern von sehr vielen Parametern wie Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Partikelform, Porosität, Feuchtigkeit Temperatur etc. abhängen, ist es mit großem Aufwand und vielen Versuchen verbunden, die Schüttguteigenschaften genau zu charakterisieren. Um mit relativ einfachen, schnellen Messmethoden praxisrelevante Aussagen über die Fließfähigkeit von Schüttgütern treffen zu können, findet in dieser Arbeit hauptsächlich der dynamische und statische Böschungswinkel und die Hausnerzahl bzw. der Kompressionsfaktor Anwendung.

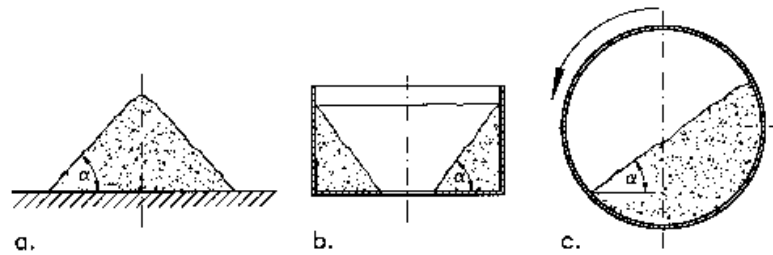


Abbildung 8: Messen des Böschungswinkels; a. Schüttkegel; b. Restmenge im Behälter, c. dynamischer Böschungswinkel (Avalanching) [22]

In Abbildung 8 sind die Messmethoden zur Bestimmung des Böschungswinkels α_M schematisch dargestellt. In der Praxis wird zwischen dem statischen und dem dynamischen Böschungswinkel unterschieden. Der statische Böschungswinkel wird dabei durch das Ausmessen eines losen Schüttkegels, welcher mithilfe eines Trichters auf eine definierte Bodenplatte aufgeschüttet wird, bestimmt. Eine alternative Methode stellt die Bestimmung des Böschungswinkels anhand der Restmenge dar, die in einem Behälter mit zentraler Öffnung verbleibt. Der dynamische Böschungswinkel kann mithilfe eines um eine horizontale Achse rotierenden Zylinders gemessen werden. Dieses Verfahren ist computergestützt und es werden die abgehenden Lawinen und der Böschungswinkel gemessen. Der Böschungswinkel ist ein einfacher Vergleichstest ohne quantitative Aussage hinsichtlich Fließfähigkeit und Zeitverfestigung. [22]

Neben dem Böschungswinkel werden auch die Zeit zwischen den Lawinen und die Kraft der abgehenden Lawinen gemessen, welche mit der Chaosforschungsmethode Methode der „strange attractors“ ausgewertet und in einem „phase space diagram“ aufgetragen werden kann. [23] [24] [25] Dabei wird die Zeit zwischen den Lawinen oder die Kraft der Lawinen gegeneinander aufgetragen (z.B.: $x=t_n$ gegen $y=t_{n+1}$, t in s). Die phase space Diagramme sind stark von den oben erwähnten Parametern abhängig und liefern zu jeder Schüttgutprobe ein charakteristisches Bild (fractal fingerprints). Eine genaue Beschreibung der Methode und deren Auswertung ist kompliziert und kann bei B.H. Kaye [23] gefunden werden. Durch eine Kalibrierung mit diesen „strange attractors“ eines wohl definierten Schüttgutes ist es möglich, einen schnellen in-situ Abgleich des zu untersuchenden Schüttgutes mit bekannten Schüttgut-Qualitäten zu erhalten. Ein Maß dafür kann der Mittelpunkt der strange attractors sein welcher durch die Formel (2-17) berechnet werden kann.

$$x_C = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-17)$$

Die y-Koordinate wird analog hierzu berechnet.

Weitere, empirische Fließfähigkeitsindices sind der Carr-Index bzw. der Kompressibilitätsindex K_i und die Hausner-Zahl, welche durch das Verhältnis zwischen der lockeren Schüttdichte ρ_b (engl.: bulk density) und der Klopfbzw. Vibrationsdichte des Schüttgutes ρ_t (engl.: tap density) definiert sind. In der vorliegenden Arbeit wird die Vibrationsschüttdichte verwendet, da diese weitaus besser reproduzierbar ist und innerhalb des bioliq®-Prozesses schon seit langer Zeit Anwendung findet.

$$K_i = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} * 100\% \quad (2-18)$$

$$H = \frac{\rho_t}{\rho_b} \quad (2-19)$$

$K_i=0$ bzw. $H=1$ wird erreicht, wenn sich das Schüttgut nicht verdichten lässt. Dies entspricht der besten Fließfähigkeit. Die Hausner-Zahl und der Kompressibilitätsindex basieren auf der Annahme, dass schlecht fließende Schüttgüter aufgrund der Haftkräfte zwischen den Partikeln in unverdichtetem Zustand sehr lockere Packungen aufbauen. Daher ist auch zu erwarten, dass sie sich stärker verdichten lassen als gut fließfähige Produkte, welche geringere interpartikuläre Wechselwirkungen aufweisen und schon in lockerem Zustand eine dichtere Packung bilden [22].

3. Materialien und Methoden

3.1. Schnellpyrolyseprodukte

3.1.1. Flüssige Kondensate

Als flüssige Phasen der Biomasselurries wurden für diese Arbeit die Kondensate aus der bioliq®-Kampagne vom September 2010 verwendet. Aufgrund der zweistufigen Kondensation fallen bei der Schnellpyrolyse wässrige und organische Kondensatfraktionen an. Die optimale Temperatur für eine möglichst hohe Ausbeute an flüssigen Kondensaten liegt bei 475°-525°C. [7] Die prozentuale Ausbeute an flüssigen Pyrolysekondensaten ist außerdem von der Verweilzeit im Reaktor abhängig und vom Anteil der anorganischen Komponenten in der Biomasse.

Wegen Ihres hohen Anteils an Sauerstoff-Komponenten (maximal 45% „O“) sind die Pyrolysekondensate hydrophil, was dazu führt das sie nicht mit anderen, konventionellen Kohlenwasserstoff-Brennstoffen mischbar sind. Horne *et al.* untersuchten entwässerte Schnellpyrolysekondensate basierend auf einer Schnellpyrolyse von Restholz. Diese Untersuchungswerte variieren natürlich unter den verschiedenen verwendeten Biomassen und dienen dazu, eine Übersicht über die Zusammensetzung der Pyrolysekondensate zu bekommen. Die Gruppe um Horne fand bei ihren Untersuchung einen Anteil an aliphatischen Kohlenwasserstoffen von unter 0,2% und an aromatische Kohlenwasserstoffen 0,4-0,5%. Die anteilmäßig größten Gruppen sind mit 36-40% sauerstoffhaltige Komponenten (Ester, Carbonyle, Phenole) und mit 55-58% polare Komponenten wie Alkohole und organische Säuren. [26]

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben entstammen Sammelbehältern, die während der bioliq®-Kampagne KW-36 2010 gesammelt wurden. Sie stellen einen guten Durchschnitt der wässrigen und organischen Pyrolysekondensate aus der gesamten Kampagnendauer dar. In Tabelle 1 sind die chemischen und mechanischen Eigenschaften der verwendeten Pyrolysekondensate dargestellt. Der hohe Ethylenglycolgehalt lässt sich durch die Kampagnen-Betriebsweise der bioliq®-Pilotanlage erklären. Diese wird mit in den Kreislauf eingespeistem Etylenglycol angefahren und aufgeheizt. Nach dem Pyrolysestart und dem Zuführen der Biomasse vermischen sich die Pyrolysekondensate immer mehr mit den Etylenglycol und ersetzen diesen Modellstoff nach und nach. Der TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) gibt den Anteil an organischem Kohlenstoff pro Liter Kondensat an.

Tabelle 1: Zusammenfassung der mechanischen und chemischen Eigenschaften der verwendeten Pyrolysekondensate

Pyrolysekondensat	Schwelwasser	Schwelteer
Dichte	1,01 g/cm ³	1,11g/cm ³
Ph-Wert	3	4,2
Ethylenglycolgehalt	11 ± 4 %	49,7 ± 19%
TOC	30484 mg/L	-

3.1.2. Koksstaub

Für die vorliegende Arbeit wurde der Koksstaub der Heißgaszyklone des bioliq®-Prozesses verwendet. Auch in diesem Fall wurde der Koksstaub der Kampagne KW-36 2010 verwendet, der in drei großen Fässern lagerte.

Um den Koksstaub näher zu charakterisieren wurde eine Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) der Kokspulver der drei vorhandenen Fässer durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst, hierbei sind allerdings nur die wichtigsten Komponenten angegeben (Element-Anteil > 1%). Eine detaillierte Aufstellung der chemischen Zusammensetzung findet sich im Anhang (Tabelle 22).

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung (Rohdaten der Elemente/Verbindungen > 1%) der für diese Arbeit verwendeten Koksstäube

Element-Anteil in %	Koksfass 1	Koksfass 2	Koksfass 3	Strohasche	Sand
Si	20,48	13,74	14,91	7,3	35,16
K	4,72	7,85	7,76	16,95	0,35
Ca	2,39	4,25	3,91	2,49	0,14
Cl	0,89	1,2	1,25	3,16	0

Vergleicht man die gewonnenen Daten aus Tabelle 2 mit Vergleichsproben von Wärmeträgersand und von Strohasche, so kann auf den Sandanteil der jeweiligen Probe zurückgerechnet werden. Dieser Sandanteil kommt durch die nicht hundertprozentige Abtrennung des Koksstaubes vom Wärmeträgersand durch den Heißgaszyklon zustande. Es konnte ein Sandanteil von 0,7% für Fass 1, 0,38% für Fass 2 und von 0,42% für Fass 3 ermittelt werden. Aufgrund dessen und aufgrund des höheren Kohlenstoffwerts wurde entschieden für diese Arbeit ausschließlich den Koksstaub aus Fass 2 zu verwenden. Die genaue Berechnung hierfür ist im Anhang dokumentiert (Tabelle 22 bis Tabelle 26).

In Tabelle 3 sind die chemischen und die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Koksfässer gegenübergestellt. Sind die Zellen unausgefüllt so liegt der Wert nicht vor.

Tabelle 3: Physikalische und chemische Eigenschaften der verschiedenen Pyrolysekoksstaub-Fässer der bioliq®-Kampagne KW-36 2010. Die Partikelgrößenangaben in Klammern entsprechen der Partikelgröße nach einer Ultraschallbehandlung einer sehr stark verdünnten Partikelsuspension mit einem Ultraschallstab bei 96J/ml (24KHz)

Pyrolyseprodukt	Koksstaub Fass 1	Koksstaub Fass 2	Koksstaub Fass 3
Schüttdichte	0,25 g/cm ³	0,20 g/cm ³	0,20 g/cm ³
Vibrationsdichte	0,41 g/cm ³	0,35 g/cm ³	0,35 g/cm ³
Wahre Dichte	-	1,87 g/cm ³	-
Sandanteil	0,7%	0,38%	0,42%
X ₁₀	18,23 ± 0,31 µm	19,26 ± 0,54 µm	19,56 ± 0,65 µm
X ₅₀	56,25 ± 2,99 µm	66,44 ± 5,77 µm	62,67 ± 2,83 µm
X ₉₀	227,25 ± 77 µm	241,39 ± 46,11 µm	238,31 ± 54,55 µm
X ₁₀ nach US	-	15,14 ± 1,16 µm	-
X ₅₀ nach US	-	39,03 ± 4,58 µm	-
X ₉₀ nach US	-	82,28 ± 6,75 µm	-

In Tabelle 3 sind auch die Partikelgrößen des Koksstaubes angeführt. Anhand der sehr großen Standardabweichungen besonders im Bereich von x₉₀ ist eine große Varianz in der Partikelgröße erkennbar. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass es sich hier um eine volumenbezogene Q₃-Verteilung handelt, so dass einige wenige große Partikel einen sehr großen Einfluss auf die Statistik haben, zum anderen tritt zwischen den Partikeln Agglomeration auf.

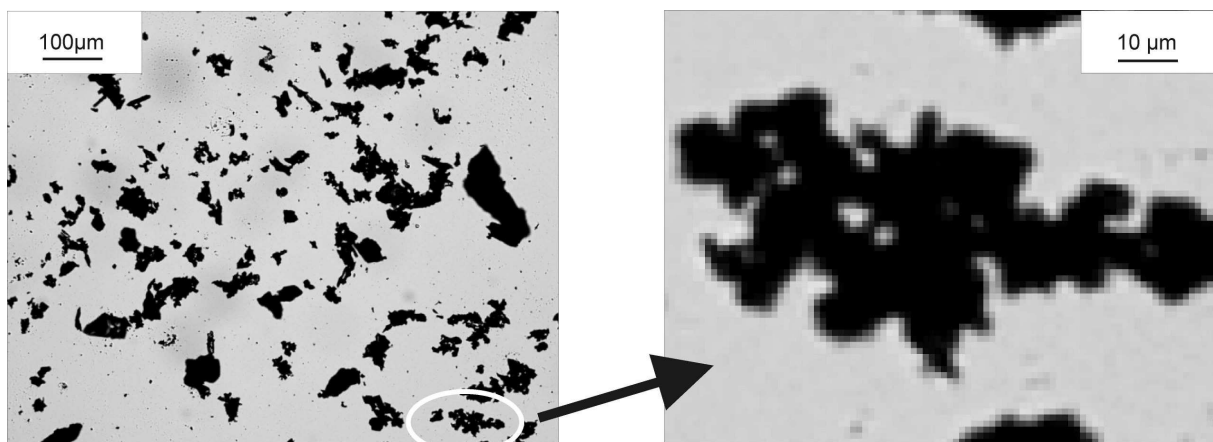


Abbildung 9: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kokspartikeln und -agglomeraten (Stroh) in Methanol für die Partikelgrößenbestimmung

Die Agglomerationsneigung der Kokspartikel wurde sowohl am IKFT als auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet und beschrieben. [27] In Abbildung 9 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme von in Methanol aufsuspendierten Weizenstrohkokspartikel und Agglomeraten abgebildet. Sehr deutlich

können agglomerierte Kokspartikel erkannt werden. Um einschätzen zu können, inwieweit die Mühlen nur die Agglomerate aufbrechen oder die Partikel zerstören, wurde nach einem Weg gesucht, die Agglomeration innerhalb der Partikel auszuschließen. Um die reine, unagglomerierte Partikelgröße zu bestimmen, wurden die stark verdünnten Proben vor der Analyse mit einem Ultraschallstab zur Dispergierung behandelt (siehe Kapitel 3.3.1). In Tabelle 3 sind daher in auch Klammern die Partikelgrößen nach der Ultraschallbehandlung bei 96 J/ml (24KHz) angegeben. Die Partikelgrößen nach der Ultraschallbehandlung wurden für den Koksstaub aus Fass2 ermittelt. Die Ultraschallbehandlung gibt klare Hinweise auf eine Agglomeration der Kokspartikel. Während die Partikelgröße x_{10} nahezu nicht durch den Ultraschall zerkleinert wird, findet ein deutlicher Anstieg in der Zerkleinerungswirkung der Kokspartikel über x_{50} bis hin zu den Partikelgrößen x_{90} statt. Besonders die Partikelgröße x_{90} wird sehr stark durch die Ultraschallbehandlung verringert, dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass es sich gerade bei den großen Partikeln um Agglomerate handelt. Ein weiteres Indiz dafür ist die hohe x_{90} -Standardabweichung der unbehandelten Kokspartikel, welche für die behandelten Kokspartikel sehr deutlich abnimmt. Nähere Details zu den Ergebnissen der Ultraschallbehandlung sind in Kapitel 4.1.1 zu finden.

3.1.3. Bioslurryherstellung

Biomasseslurries (BioSyncrude) sind Suspensionen aus Pyrolysekondensaten und Pyrolysekoksen. Werden der komplette Koksstaub sowie alle anfallenden Pyrolyseöle ausschließlich für die Slurryherstellung verwendet, so enthält der Biomasseslurry einen Energieinhalt von 90% der Original-Biomasse. [7] Die Biomasseslurries können wegen ihrer erhöhten Energiedichte effektiv von ihrem dezentralen Herstellungsort per Bahn zu den zentralen Synthesegaserzeugungsanlagen transportiert werden. Der für den Karlsruher bioliq®-Prozess erwünschte ideale Biomasseslurry hat einen Energieinhalt von ca. 18MJ/kg und eine hohe Dichte von ca. 1200 kg/m³. Um eine optimale Zerstäubung und eine optimale Homogenität in den physikochemischen Eigenschaften zu gewährleisten, ist eine Lagestabilität über einen Zeitraum von Wochen und eine Viskosität von <5000 mPas wünschenswert. [5]

Der im Heißzyklon gewonnene Pyrolysekoksstaub ist hochporös und leicht. Er kann bis zu 80 Gew-% Flüssigkeit aufnehmen, ohne fließfähig zu werden. Durch die Porosität der Kokspartikel wird die Flüssigkeit vor Erreichen der Fließfähigkeit der Suspension durch die Kapillarkräfte in die Poren der Partikel gesaugt bzw. wird in Hohlräumen der Agglomerate eingelagert. Ein wichtiger Parameter für die Anmischbarkeit von BioSlurries ist daher das Leerraumvolumen der lockeren Schüttung, denn wenn dieses mit Flüssigkeit ausgefüllt ist, so ist ein Slurry gerade noch fließfähig. [5]

Der Biomasseslurry, welcher für den Karlsruher bioliq®-Prozess verwendet wird, wird mithilfe eines 5l-Kolloidmischers (MAT – Mischanlagentechnik, Immenstadt) batchweise angerührt. In der bioliq®-Pilotanlage wird ein größer dimensionierter Kolloidmischer verwendet, mit welchem im Batchbetrieb 250kg bzw. im kontinuierlichen Betrieb 1000kg/h produziert werden können. In diesem Mischertyp drehen sich Paddel sehr schnell in einem Mischzylinder. Durch die Zentrifugalkraft wird der Slurry an die Behälterwand gedrückt und durch einen engen Spalt (1-3mm) gepresst. Dadurch entsteht eine Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} > 10^4 s^{-1}$ wodurch Koksstaubagglomerate aufgebrochen werden und es zu einer gewissen Mahlwirkung im Slurrymischer kommt, welche durch Erhöhung der Viskosität weiter verstärkt werden kann. Durch diese Mahlwirkung bzw. das Aufbrechen der Koksagglomerate ver-

ringert sich die Partikelgröße bereits durch die Mischung auf $210 \pm 53 \mu\text{m}$. Ob bei hoher Viskosität wirklich eine Einzelkornzerkleinerung stattfindet, wird nur vermutet und konnte bislang nicht bewiesen werden. Im Labormaßstab konnten hochviskose Biomasselurries bis zu einem Koksanteil von 40 Gew.-% hergestellt werden. Dieser war allerdings nur im warmen Zustand fließfähig. [5]

Für die in der vorliegenden Arbeit dargestellte Untersuchung wurden wässrige und organische Biomasselurries mit 10, 20 und 30 Gew.-% Kokspulveranteil angemischt und verwendet.

3.2. Verwendete Zerkleinerungsmaschinen

Die Grundaufgabe dieser Arbeit besteht darin, drei unterschiedliche Mahlsysteme für die Zerkleinerung der Kokspartikel im Biomasselurry zu vergleichen und zu beurteilen. Dabei kamen drei Mühlen-systeme zum Einsatz, welche drei unterschiedliche Zerkleinerungsmechanismen verwenden. Untersucht wurden eine Kolloidmühle, eine Exzenter-Stabschwingmühle und eine Rührwerkskugelmühle. Im Folgenden sind der Mühlenaufbau, die Wirkweise und der Versuchsaufbau aller verwendeten Mühlen näher beschrieben.

3.2.1. Kolloidmühle

Die verwendete Kolloidmühle wird im Institut seit längerer Zeit zur Behandlung von nasser Biomasse verwendet (z.B. Biotreber, Grünschnitt etc.). Es handelt sich um eine Mühle vom Typ K60/O/RD/1,85 kW der Firma Probst und Class GmbH, Rastatt. (Abbildung 10)

In Abbildung 10 ist der Einfülltrichter der Kolloidmühle zu erkennen, durch welchen das flüssige Mahlgut schwerkraftgetrieben in den darunter liegenden Mahlraum fließen kann. Alternativ kann durch eine Umpumpvorrichtung das Mahlgut den Mahlraum mehrmals passieren, bevor es die Mühle durch Öffnen eines Dreiwege-Kugelhahns verlässt.

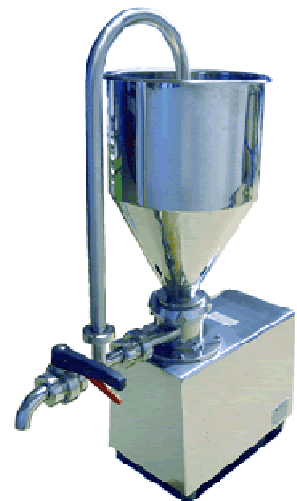


Abbildung 10: Kolloidmühle Typ 60; PuC [28]

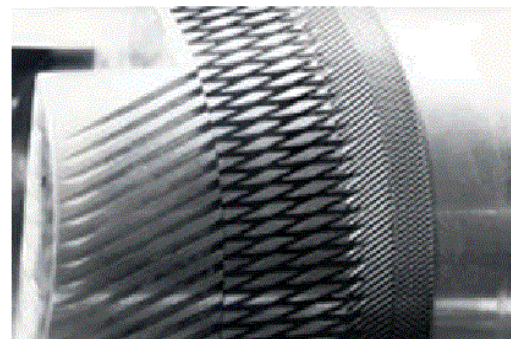
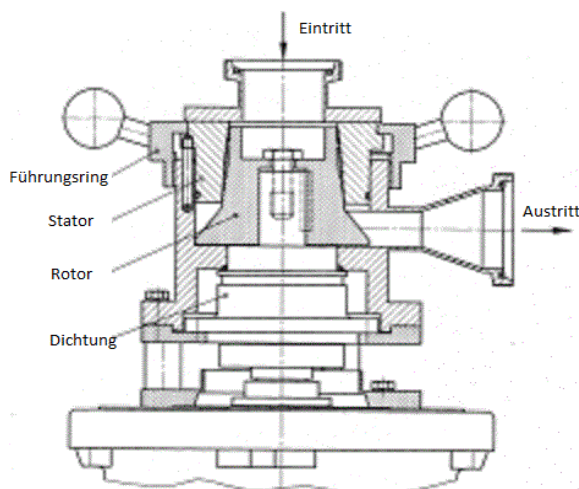


Abbildung 11: Darstellung des Mahlraums der Kolloidmühle PUC K60/O/RD/1,85kW (links) und der verzahnten Rotoroberfläche (rechts). [28]

In Abbildung 11 ist der schematische Mahlraum und die verzahnte Rotoroberfläche der Kolloidmühle dargestellt. Der Mahlsatz der Kolloidmühle besteht aus einem angetriebenen Rotorpaket und einem axial verschiebbaren und gegen Verdrehen gesicherten Statorpaket. Zwischen dem Rotor und dem Stator bildet sich ein verstellbarer Mahlspalt, welcher mithilfe eines Führungsringes durch axiales Verschieben des Statorpaketes im Drehwerksgehäuse eingestellt werden kann. [29] Die Spaltweite kann hierbei zwischen $45\mu\text{m}$ und 2mm eingestellt werden. Die Flächen der Rotor- und Statorpakete sind verzahnt (Abbildung 11, rechts) und rotieren mit 2850Upm gegeneinander. Durch die schnelle Drehung und die geringe Spaltweite entstehen sehr hohe Scherkräfte, welche für Zerkleinerung, Dispergierung und Homogenisierung des Mahlguts mitverantwortlich sind.

Um die Mahlwirkung der Kolloidmühle leichter bestimmen zu können, wurde die Umpumpvorrichtung ausgeschaltet und das Mahlgut manuell wieder oben in den Trichter eingefüllt. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass die Mahlgutproben jeweils eine definierte Durchgangszahl durch eine gegebene Spaltweite hatten. Als Mahlgut wurde jeweils 1l Biomasseslurry auf organischer und wässriger Basis mit 10 , 20 und 30 Gew.-% Kokspulver (Fass 2, Kampagne KW-36 2010) verwendet. In einer ersten Testphase wurden verschiedene Spaltweiten ($45\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$) mit jeweils vier Mahldurchgängen desselben Mahlguts getestet. Außerdem wurde eine Kombination der Spaltweiten (zuerst $200\mu\text{m}$ anschließend $100\mu\text{m}$ und zuletzt $45\mu\text{m}$) durchgeführt. Nach der Auswertung der Testversuche wurden, um die Versuchsmenge zu reduzieren, nur noch Versuche mit der geringsten Spaltweite $45\mu\text{m}$ durchgeführt. Die Slurries wurden 20 mal in den Mahlraum eingefüllt. Bei jedem zweiten Mahlraumdurchgang wurden Proben für die Partikelgrößenanalyse genommen und die Temperatur gemessen, um den effektiven Energieeintrag der Mühle zu bestimmen. Außerdem wurde nach 20 Durchgängen (20Dg) die Viskosität des Slurries bestimmt.

3.2.2. Exzenter-Stabschwingmühle (ESM)

Für die Mahlversuche mit der Exzenter-Stabschwingmühle wurde eine Leihmaschine (ESM 234) der Firma Siebtechnik verwendet. Die Exzenter-Stabschwingmühle ist eine modular aufgebaute Einrohrmühle (Abbildung 12). An einer Seite des federnd gelagerten Mahlrohres (1) befindet sich die Erregereinheit (2) bestehend aus Lagerbock (5) und Unwuchtmassen (6), die über eine Kardanwelle (8) mit dem Antriebsmotor (7) verbunden ist. Zum Massenausgleich ist gegenüber der Erregereinheit eine Ausgleichsmasse (3) angeordnet. Gegenüber herkömmlichen Rohrschwingmühlen, die einen zentralen Antrieb besitzen, führt die Mühle Ellipsen-, Kreis- und Linearschwingungen aus, die bisher nicht erreichte Schwingungsweiten von maximal 20mm möglich machen und zu einem hohen Auflockerungsgrad der Mahlkörperfüllung (4) führen. [30] Die Mühle ist mit Stahlstäben mit einem Durchmesser $d=12\text{mm}$ befüllt. In Abbildung 12 kann man den Einfüllstutzen und auch den Auslass der Mühle erkennen. Der Auslass kann für Batchversuche manuell verschlossen werden.

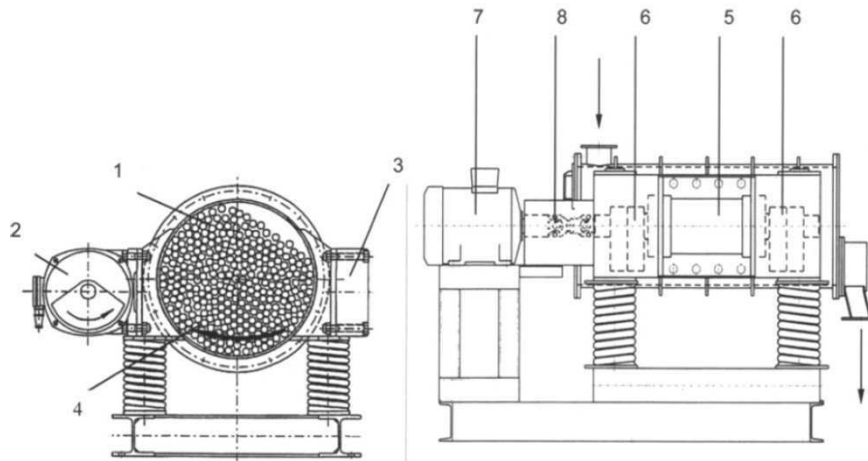


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Moduls einer Exzenter-Stabschwingmühle

Mithilfe der Exzenter-Stabschwingmühle wurden sowohl Batchversuche, als auch kontinuierliche Versuche realisiert. Für die Batchversuche wurden 3,5l Suspension mit 10, 20 und 30 Gew.-% Kokspulver bei geschlossenem Auslaufstutzen in die Mühle eingefüllt. Anschließend wurde die Mühle gestartet und im 30s Abstand eine Suspensionsprobe durch kurzzeitiges Öffnen des Auslaufstutzens entnommen um die Partikelgröße zu analysieren. Für die Trockenmahlung wurde ca. 1,5kg Kokspulver in den Mahlraum gefüllt. Die Intervalle der Probenentnahme waren dieselben wie bei der Nassmahlung.

Für die kontinuierlichen Nassmahlversuche wurde der Einfüllstutzen der Mühle über einen Schlauch mit einer Exzentrerschneckenpumpe der Firma PCM Deutschland GmbH (PCM MR2) verbunden, welche pro Versuch ca. 12kg Suspension (20, 30 Gew.-% Kokspulver) kontinuierlich durch den Mahlraum beförderte. Am Auslauf wurde ein zweiter, flexibler Schlauch befestigt und die gemahlene Suspension wurde in einem Behälter aufgefangen. Die Menge der ausgelaufenen Suspension und damit auch die Verweilzeit wurde über eine Waage kontinuierlich aufgenommen und gemessen

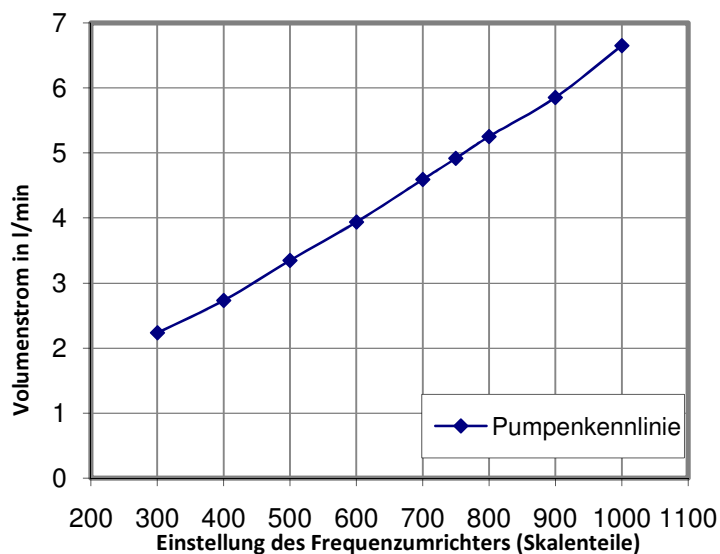


Abbildung 13: Kennlinie der Exzentrerschneckenpumpe PCM MR2 der Firma PCM GmbH

In Abbildung 13 ist die Pumpenkennlinie der verwendeten Exzentrerschneckenpumpe PCM MR2 dargestellt. Der Volumenstrom in l/min ist dabei über Pumpenleistung aufgetragen, welche mit einem Frequenzumrichter eingestellt wurde. Die kontinuierlichen Versuche wurden bei einer Pumpenleistung von 300, 550 und 750 Skalenteilen durchgeführt, Dies entspricht Volumenströmen von 2,24 bzw. 3,7 und 4,9 l/min. Die in der Mühle vorhandene Slurrymenge wurde auf 2kg geschätzt. Dabei wurde die Zeit zwischen dem ersten Mühleneintritt und dem ersten Materialaustritt gemessen und angenommen, dass die Mühle zuvor vollständig entleert war, sowie, dass sich schnell ein stationärer Zustand einstellt. Die Messungen im stationären Zustand ergaben eine Verweilzeit von 50s (Durchsatz = 2,24l/min), 32s (3,7l/min) bzw. 23s (4,9l/min).

In Tabelle 4 sind die wichtigen Mühlen und Pumpenkennwerte zusammengefasst.

Tabelle 4: Mühlenkennwerte Exzenter Stabschwingmühle (Siebtechnik GmbH)

Mühlentyp	Exzenter Stabschwingmühle ESM-234 (Fa. Siebtechnik GmbH)	
Mahlkörper	Stangen, Stahl, $\varnothing=12\text{mm}$	
Mahlraumabmessungen	Innendurchmesser D_{Mi}	235mm
	Mahlrohrlänge L_M	450mm
Schwingkreisdurchmesser	6-8mm	
Motorleistung	1,1kW	
Pumpenart	Exzentrerschneckenpumpe PCM MR2 (PCM GmbH)	

3.2.3. Rührwerkskugelmühle (RWK)

Für die Mahlversuche mit einer Rührwerkskugelmühle (RWK) wurde die CoBall®-Mill MSZ-12 von Romaco (Fryma-Koruma) verwendet.

In Abbildung 14 ist der Arbeitsbehälter der Rührwerkskugelmühle MSZ-12 schematisch dargestellt. Der Arbeitsbehälter hat einen unten zentral angeordneten Produkt-einlassstutzen (1). Das gemahlene Produkt wird oben ausgetragen (2). Der Mitnahmekörper (Rotor) (3) taucht in den Arbeitsbehälter (Stator) ein und bildet mit ihm den Mahlspace (4), welcher zu einem definierten Füllgrad mit Mahlkörpern gefüllt ist. Die Breite des Mahlspace kann den verwendeten Mahlkugeln angepasst werden. Die Mahlkugeln werden durch ein internes Rücklaufsystem im Kreis geführt (6). Der Arbeitsbehälter sowie der Mitnahmekörper können bei Bedarf gekühlt werden (5). Die Mühle wird von einem 2,5kW Motor über einen Rie-

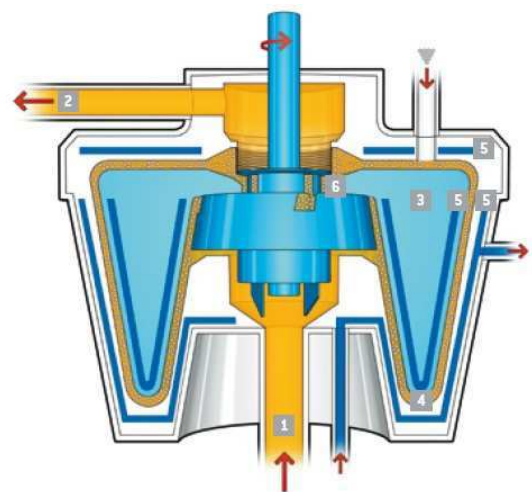


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Mahlraumes der Rührwerkskugelmühle MSZ-12 (Romaco / Fryma-Koruma) [38]

menantrieb angetrieben. Der Mahlraum ist gegen den Antrieb mit einer verschleißarmen Gleitringdichtung abgedichtet. Die Temperatur im Mahlraum kann mit Hilfe eines Thermometers am Mühlenauslauf kontrolliert und überwacht werden. [31] In Tabelle 5 sind die Grunddaten der verwendeten Rührwerkskugelmühle zusammengefasst.

Tabelle 5: Technische Daten der verwendeten Rührwerkskugelmühle MSZ-12 (FrymaKoruma)

Mühlentyp	MSZ-12 (1986)
Größter Rotordurchmesser	129,2mm
Mahlspalt (4)	6,5mm
Mahlkörperdurchmesser	2mm
Theoretisches Mahlraumvolumen	472 cm ³
Mahlkörpermaterial	Edelstahl
Pumpenart	Zahnradpumpe / KRACHT

Für die vorliegende Arbeit wurde der Mahlraum mit 300cm³ Stahlkugeln (Durchmesser 2mm) befüllt, was einem Füllungsgrad von ca. 60% entspricht. Damit verbleibt ein freies Mahlraumvolumen von ca. 212cm³ im Mühlenraum. Durch die Bauweise der Rührwerkskugelmühle sind nur kontinuierliche versuche möglich. In Abbildung 15 ist die lineare Pumpenkennlinie der verbauten Zahnradpumpe dargestellt. Sie ist nicht ansaugend, daher muss der Vorlagebehälter erhöht positioniert werden.

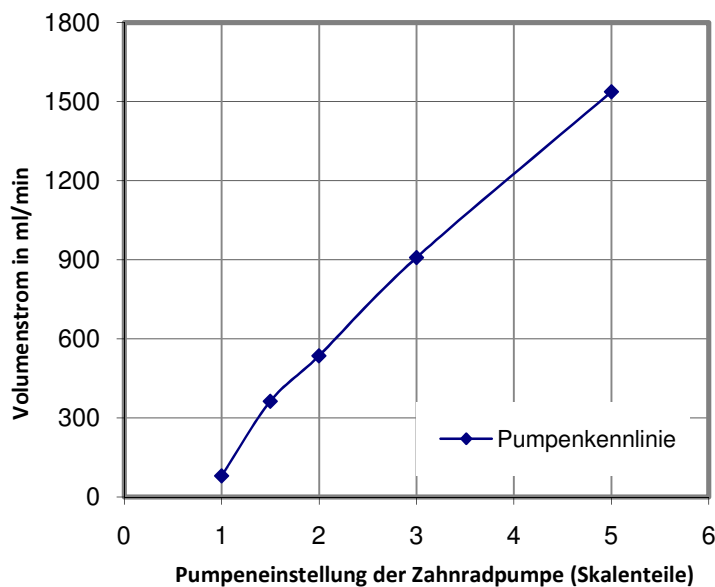


Abbildung 15: Pumpenkennlinie der in der Rührwerkskugelmühle verbauten Zahnradpumpe

Um die kontinuierlichen Mahlergebnisse mit denen der Exzenter-Stabschwingmühle vergleichen zu können wurde dieselbe Verweilzeit innerhalb des Mahlraumes eingestellt. Bei den Versuchen wur-

den Pumpeneinstellungen von 1,3 1,7 und 2,15 Skalenteilen gewählt. Das entspricht einem Volumenstrom von 260ml/min, 400ml/min und 560ml/min. Pro Mahlversuch wurden 700ml Slurry mit 20 Gew.-% Koks verwendet. Höhere Konzentrationen konnten leider aufgrund der zu geringen Pumpleistung nicht verwendet werden. Die Probe für die Partikelgrößenanalyse wurde im stationären Betriebszustand entnommen. Anschließend wurde die Viskosität und die Sedimentationsgeschwindigkeit des gemahlenden Slurries ermittelt

3.3. Messtechnik

3.3.1. Partikelgrößenanalyse

Für die Partikelgrößenanalysen in dieser Arbeit wurde ein optisches Partikel-Analysesystem vom Typ XPT-C der PS-Prozesstechnik GmbH, Basel, verwendet. Dieses System ermöglicht eine schnelle Analyse der Partikel in einer Suspension. In Abbildung 16 ist das Funktionsprinzip des Partikelgrößenmessgeräts schematisch dargestellt. Die stark verdünnte Partikelsuspension wird durch die außen am Gerät angebrachte Durchflusszelle gepumpt, dort hinterleuchtet und mit einer CCD Kamera (Flea 2 14S3) wird alle 200ms ein Bild mit einer Auflösung von 1392x1032 Pixel gemacht. Die von der eingebauten Kamera aufgenommenen Bilder werden sofort und kontinuierlich ausgewertet und die Ergebnisse laufend in der Software dargestellt und dokumentiert [32]. Dabei wird der schwarz-weiß Unterschied zwischen den schwarzen Partikeln und dem weißen beleuchteten Hintergrund ausgewertet.

XPT-C mit Durchflusszelle

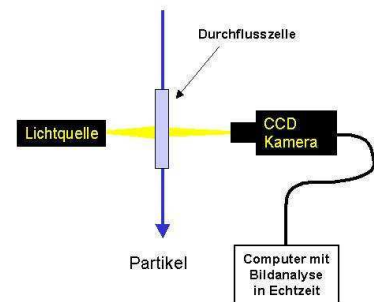


Abbildung 16: Schematische Darstellung des optischen Partikelgrößenmessgeräts XPT-C (PS Prozesstechnik, Basel) [39]

Um die Partikelgrößenanalyse mithilfe dieses optischen Systems fehlerfrei auswerten zu können, ist es wichtig, dass die Partikel in möglichst starker Verdünnung in einer ansonsten klaren Suspension vorliegen. Dazu wurden die zu untersuchenden Partikel bzw. Slurries in sehr geringer Konzentration (wenige mg bzw. ein Tropfen auf 80ml Methanol) in Methanol aufgerührt. Dadurch werden eine Überlastung des Systems und vor allem eine räumliche Überlappung zweier Partikel verhindert. Diese Überlappung würde nämlich als großer Einzelpartikel detektiert.

Um zu verhindern, dass auch in der verdünnten Suspension noch stabile Agglomerate (Kapitel 3.1.2) vermessen werden, wurde die stark verdünnte Suspension zusätzlich mit Ultraschall behandelt. Dabei kam ein Ultraschallstabs (UP200S, 200 Watt, 24kHz, Hielscher GmbH) bei ca. 96 J/ml zum Einsatz. Die Ergebnisse der systematischen Untersuchung der Ultraschalldeagglomeration sind in Kapitel 4.1.1 dargestellt.

3.3.2. Rheologische Untersuchung

Für die rheologischen Untersuchungen der behandelten und unbehandelten Biomasseslurries wurde ein R/S⁺ Rheometer der Brookfield GmbH mit zwei unterschiedlichen Messsystemen verwendet. Die Ergebnisse wurden mit dem Programm Rheo3000 der Brookfield GmbH aufgenommen und ausgewertet. Als relatives Messsystem diente für diese Arbeit eine Kreuzspindel (V76_38_10to9 / Brookfield

GmbH). Darüber hinaus wurde ein Doppelspalt-Messsystem (PN 80 RT / Brookfield GmbH) auf die Verwendbarkeit bei Slurries getestet.

Um eine relative Aussage über die Viskositätsänderung der Biomass slurries vor und nach der Mischung zu erhalten, wurden die Slurries mithilfe der Kreuzspindel untersucht. Hierfür wurden jeweils ca. 200ml Suspension in den Probenzylinder eingefüllt und bei Raumtemperatur computergestützt vermessen. Als Messprogramm (Rheo3000) wurde hierbei eine Momenten-Rampe eingestellt, die von 0 mNm bis zu einem voreingestellte Endmoment in einer definierten Zeit linear abgefahren wird. Das Endmoment wurde dabei je nach Feststoffgehalt von 2mNm bis 50mNm variiert. Aufgrund der bereits in Absatz 2.6.1 beschriebenen Problematik der relativen Messsysteme wurden in dieser Arbeit nur die Rohdaten verglichen und die Drehzahl [rpm] über dem Drehmoment [mNm] aufgetragen. Um einen Eindruck von Viskosität zu erhalten, wurden Standardproben mit der Kreuzspindel vermessen und mit den gemessenen Slurries verglichen. Als absolutes Messsystem wurde ein Zylinder-Doppelspalt (PN80RT) verwendet.

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen sind in Kapitel 4.2 genauer ausgewertet und beschrieben.

3.3.3. Sedimentationswaage

Um die Sedimentation der organischen Slurries zu betrachten, wurde eine DIN 66116 entsprechende Sedimentationswaage benutzt [33]. Abbildung 17 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Sedimentationswaage. Um die aus einer Suspension aussedimentierende Feststoffmasse kontinuierlich über die Zeit zu wiegen, wird eine Messplatte in der Suspension aufgehängt, welche über eine Balkenwaage mit einem Gegengewicht verbunden ist. Das Gegengewicht liegt auf einer Laborwaage (Satorius CPA3202S) welche automatisch das aktuelle Gewicht an ein angeschlossenes Messprogramm (SartoCollect 1.0) sendet. Durch die Sedimentation der Partikel auf die Sedimentationsplatte wird die Laborwaage entlastet. Dadurch kann die auf der Platte abgelagerte Feststoffmasse ermittelt werden.

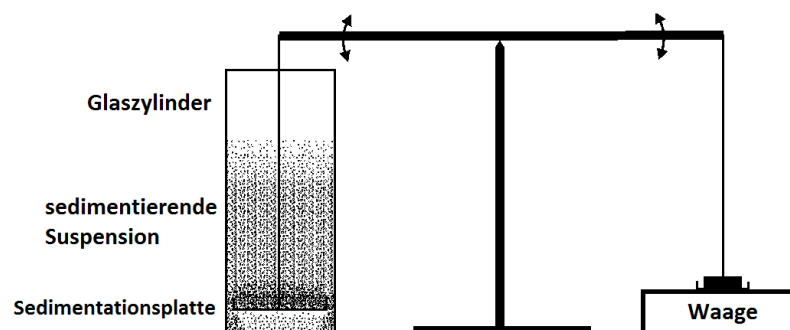


Abbildung 17: Sedimentationswaage nach DIN 66116 (Schematische Darstellung)

Um Luftblasen unter der Messplatte und an der Aufhängung möglichst zu vermeiden, wird die Suspension bestmöglich entgast in den Messzylinder eingefüllt. Deshalb kann die Suspension nach dem Mischen oder der Mahlung nicht direkt in den Messzylinder eingefüllt werden, sondern erst nachdem die Probe weitestgehend entgast und anschließend erneut vorsichtig homogenisiert wurde. Um ein

Verdunsten der flüssigen Phase zu unterdrücken wird der Messzylinder direkt nach dem Einfüllen der Suspension mit Parafilm abgedeckt.

Da für die Suspensionsstabilität für feststoffreiche Slurries des bioliq®-Prozesses die Einzelkornsedimentation nicht aussagekräftig ist, wurden rein empirische Sedimentationsversuche mit einer Feststoffkonzentration von 10, 20 und 30 Gew-% gemacht. Dabei überschreitet man die zulässige Höchstkonzentration des Feststoffes nach DIN 66116 [33] deutlich, erhält aber wichtige Informationen für die praktische Anwendung.

3.3.4. LUMiFuge

Um die Zeit zu reduzieren, welche für die Untersuchungen zum Sedimentationsverhalten benötigt wird, ist für die Slurries mit Schwelwasser als flüssiger Phase ein alternatives Analyseverfahren angewendet worden. Es kann beobachtet werden, dass die vorher bräunlich-trübe Schwelwasserphase nach der Zugabe von Kokspartikeln und anschließender Sedimentation der Teilchen aufklart und lichtdurchlässig wird. Die Messzeit konnte durch Anwendung einer analytischen Zentrifuge erheblich verkürzt werden. Leider ist dieses schnellere Verfahren aber für Slurries mit ligninhaltigen organischen Kondensaten nicht anwendbar, weil der Überstand über dem Sediment in diesem Fall nicht lichtdurchlässig ist.

Die zur Sedimentationsanalyse der wässrigen Slurries verwendete LUMiFuge (Lum GmbH, Berlin) detektiert mithilfe der STEP-Technologie die Intensität des transmittierten Lichts zeit- und ortsabhängig. In Abbildung 18 ist die genaue Funktionsweise der verwendeten analytischen Zentrifuge dargestellt. Im Verlauf einer Messung wird dabei die Transmission über die gesamte Messzelle in vorgeählten Zeitabständen aufgezeichnet und die lokale Konzentration der dispergierten Teilchen wird durch die unterschiedlich starke Schwächung des Lichts dargestellt. Bildet sich ein schlagartiger Übergang von sehr hoher zu sehr geringer Transmission aus, so hat sich eine scharfe Sedimentationsfront ausgebildet. Das Wandern dieser Sedimentationsfront stellt die Sedimentationsgeschwindigkeit dar und wird von einer Software namens Sepview berechnet und ausgegeben. Somit kann die Sedimentationskinetik, der Zusammenhang zwischen dem von den Partikeln zurückgelegten Weg und der Zeit, effektiv ermittelt werden. Mithilfe des Geräts können bis 8 Proben gleichzeitig mit bis zu 2300-facher Erdbeschleunigung untersucht werden. Die Beschleunigungswerte sind hierbei stufenlos regelbar [34].

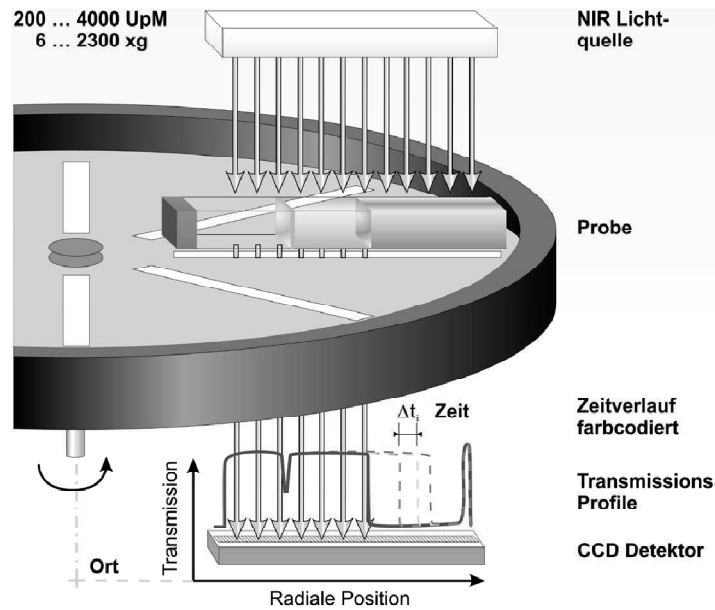


Abbildung 18: Messprinzip der analytischen Multiprobenphotozentrifuge (LUMiFuge) [34].

Abbildung 19 zeigt als Beispiel ein typisches Transmissionsprofil welches durch Sepwiev bei der Zentrifugation von 20 Gew-% wässrigem Slurry aufgezeichnet wurde. Hierbei ist die normalisierte Transmission in % über der Probenposition, als Abstand von der Rotormitte, in mm aufgetragen. Anhand solcher Transmissionsprofile lassen sich Rückschlüsse auf das Sedimentationsverhalten und die Partikelgrößenverteilung ziehen [34] [35].

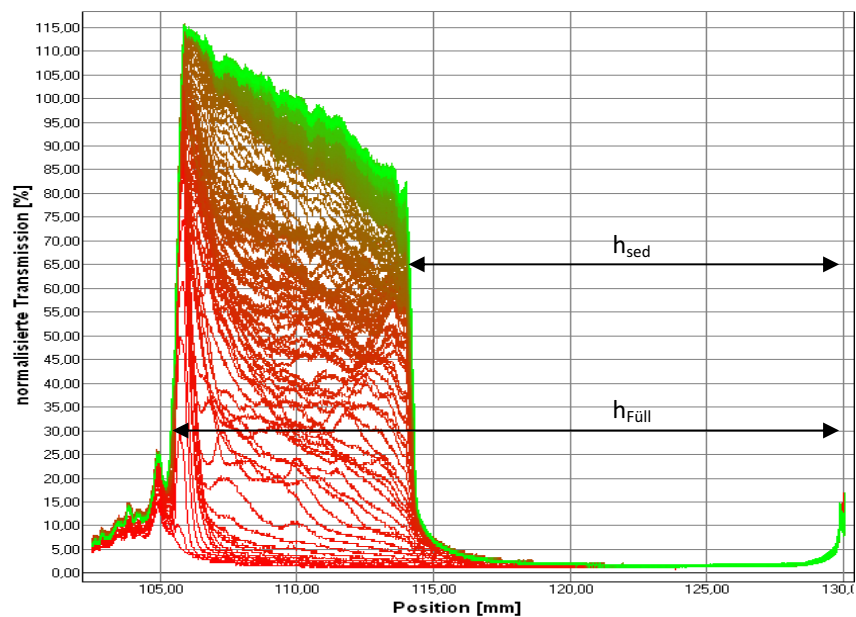


Abbildung 19: Verlauf der Transmissionsprofile während der Zentrifugation eines unbehandelten wässrigen Biomasse-Slurries (20 Gew-%) bei 290g für 13 min.

Die Transmissionsprofile sind im Abstand von 4s aufgezeichnet. Die Farbe der Transmissionsprofile ändert sich dabei von rot (erste Messung) zu grün (letzte Messung). Der Einschnitt bei ca. 106mm markiert die Füllhöhe der Probeküvette. Der Boden der Küvette ist bei 130mm und der leichte Anstieg der Transmission dort ist auf den transparenten Küvettenboden zurückzuführen. Die Transmissionsprofile verschieben sich mit zunehmender Zentrifugationsdauer in Richtung Boden der

Messküvette, wobei sich kein scharfer Trennspiegel ausbildet. Der Bereich zwischen ca. 115 und 130mm stellt dabei das Sediment als den Bereich niedrigster Transmission dar. Wird die Sedimentationszeit über dem Weg aufgetragen so gibt die Steigung der Kurve die Sedimentationsgeschwindigkeit an.

Für die Auswertung der Transmissionsprofile ist es wichtig, dass ein einheitlicher Transmissionswert ermittelt wird, anhand dessen die Sinkgeschwindigkeit ermittelt wird. Der Transmissionswellwert kann dabei variiert werden und dient einer Definition des Übergangs zwischen der Sedimentationszone zur Klarflüssigkeit da dieser nur bei ideal monodispersen Suspensionen eine scharfe Front ausbildet und in der Realität durch die Partikelgrößenverteilung ein Dichtegradient darstellt. Der Transmissionswert wurde für die Arbeit auf 70% festgelegt. Ein weiterer praxisrelevanter Parameter ist das Verhältnis von Sedimentationshöhe (h_{sed}) zur Füllstandshöhe ($h_{Füll}$). Anhand dieses Verhältnisses in % kann auf die Packungsdichte im Sediment geschlossen werden.

3.3.5. Fließfähigkeitsanalyse der Kokspulver

Für die Fließfähigkeitsanalysen des trockenen Kokspulvers wurden grundlegende Untersuchungen anhand des statischen und dynamischen Böschungswinkels (Schüttwinkel) durchgeführt.

Der statische Schüttwinkel wurde mithilfe des in Abbildung 20 dargestellten Trichters bestimmt. Die Schüttwinkelbestimmung wurde nach DIN ISO 2324 [36] durchgeführt. Das zu untersuchende Schüttgut wird dabei in den unten verschlossenen Trichter gegeben und nach dem Öffnen des Trichters fließt das auslaufende Pulver auf die darunterliegende, zentral angebrachte runde Platte (Durchmesser 100mm) und bildet einen Schüttkegel. Dies kann bei Bedarf mithilfe eines Rührers unterstützt werden. Nachdem die Platte vollständig bedeckt ist, wird nach einer Setzzeit von 2min die Höhe (h) des aufgeschütteten Pulvers bestimmt und der Winkel α_M wird nach der Formel (3-1) bestimmt.

$$\tan \alpha_M = \frac{h}{50} \quad (3-1)$$

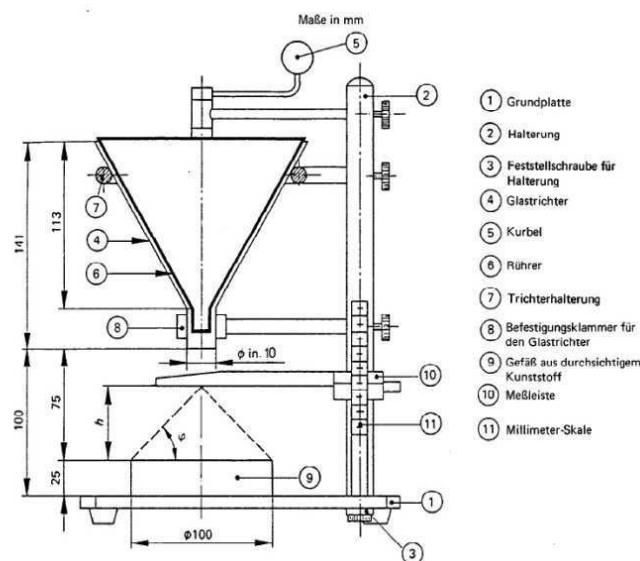


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung des statischen Schüttwinkels [36]

Der dynamische Schüttwinkel wurde in dieser Arbeit mit dem Revolution Powder Analyzer (PS Prozesstechnik, Basel) bestimmt. Für die Analyse wurde eine Pulverprobe mit definiertem Volumen und definierter Masse in eine schmale Glastrommel eingefüllt. Diese Glastrommel dreht sich mit einer einstellbaren Drehzahl und wird von hinten durchleuchtet. Eine CCD-Kamera nimmt einen Film der durchleuchteten Trommel auf. Das Pulver ist im Gegenlicht dunkel und der Belichtungsunterschied zwischen dem dunklen Pulver und dem hellen Schirm wird detektiert. Somit kann durch Auswertung der einzelnen Filmbilder das Fließverhalten mithilfe der „Avalanche-Detektion“ (engl. Avalanche = Lawine) ermittelt werden. Durch die Drehung der Trommel steigt das Schüttgut auf und bricht bei Erreichen eines schüttgutspezifischen Winkels wie eine Lawine ab. Aufgrund des letzten Winkels vor der Lawine und des ersten Winkels danach können mithilfe der bekannten Parameter Drehzahl, Probengewicht, Trommelabmessungen und Zeit der dynamische Schüttwinkel und andere Stoffwerte bestimmt werden. Des Weiteren kann mithilfe der bereits erwähnten „strange attractors“ ein charakteristisches Bild des Schüttguts erstellt werden (fractal fingerprint). Diese Strange Attractors sind von vielen Produktparametern wie Feuchtigkeit, Agglomeration etc. abhängig und somit kann diese Analyseverfahren für eine schnelle Onlineüberprüfung der Schüttgutqualität eingesetzt werden.

In Kapitel 4.4 sind die Ergebnisse der Fließigenschaften der Schüttgüter dargestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Partikelgrößenanalyse / Mahlergebnis

Um das Mahlergebnis der drei untersuchten Mühlen beurteilen zu können, wurde die Partikelgröße vor und nach einem definierten Mahlvorgang bestimmt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mahlungen als Partikelgrößenverteilung beschrieben und diskutiert. Vorab wird die Auswirkung der Ultraschallbehandlung auf die Partikelgrößenverteilung dargestellt. Die Daten aller durchgeführten Versuche sind im Anhang als Tabellen angefügt.

4.1.1. Ultraschallbehandlung

Um Koksagglomerate von der optischen Partikelmessung auszuschließen, wurde untersucht, inwieweit sich die Agglomerate mithilfe eines Ultraschallstabs zerstören lassen. Sollten durch die Ultraschallbehandlung auch Einzelkörner zerstört werden, könnte man das mit dieser Methode allerdings nicht unterscheiden.

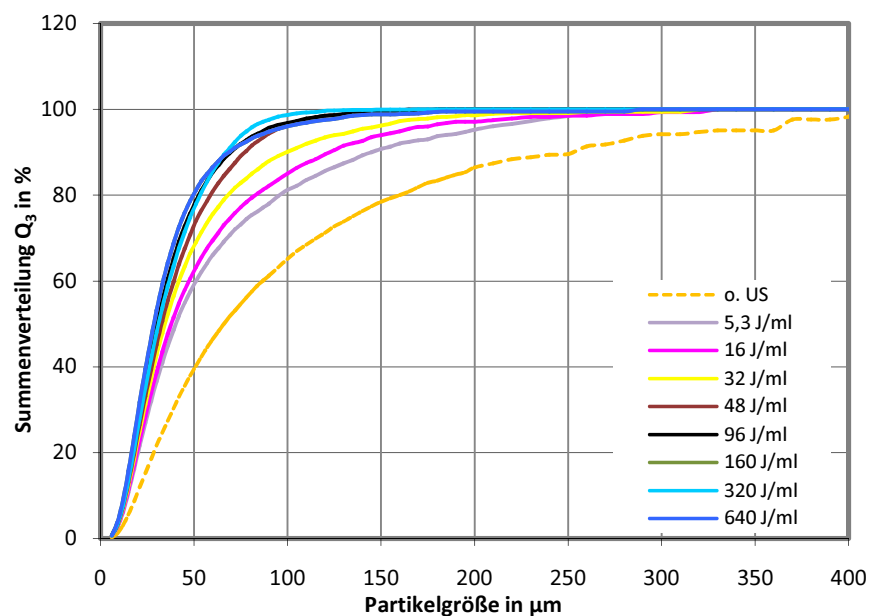


Abbildung 21: Q3 Summenverteilung des unbehandelten Kokspulvers Fass 2 vor und nach der Behandlung mit dem Ultraschallstab bei verschiedenen Energieeinträgen in (J/ml) bei 24kHz

In Abbildung 21 sind die Ergebnisse der Ultraschallbehandlung dargestellt. Es ist die volumengewichtete Summenverteilung Q_3 als prozentuale Darstellung über der Partikelgröße in μm aufgetragen. Die gestrichelt dargestellte Datenlinie kennzeichnet dabei die Partikelverteilung des unbehandelten Kokses. Die Datenlinie von der 96 J/ml Ultraschallbehandlung ist in schwarz hervorgehoben. Wird der für diese Arbeit aussagekräftige Äquivalentdurchmesser x_{90} betrachtet, so kann eine starke Partikelgrößenabnahme schon bei geringen Energieeinträgen durch den Ultraschallstab beobachtet werden. Diese Größenabnahme setzt sich fort, bis sie sich auf einen Wert von x_{90} um ca. $70\mu\text{m}$ einpendelt. Dieser Wert wird schon bei einem Energieeintrag von 48 J/ml erreicht und auch bei weiterer starker Erhöhung des Energieeintrages bis auf 640 J/ml nur wenig weiter abgesenkt.

Tabelle 6: Partikelgrößen als Äquivalentdurchmesser von x_{10} , x_{50} und x_{90} in μm nach der Behandlung mit dem Ultraschallstab (24kHz) bei unterschiedlichen Energieeinträgen in J/ml.

Energieeintrag [J/ml]	0	5,3	16	32	48	96	160	320	640
x_{10} [μm]	15,11	14,55	14,22	13,73	14,22	12,89	12,51	13,21	12,64
x_{50} [μm]	44,79	40,32	37,83	34,47	33,89	30,18	28,53	31,04	29,60
x_{90} [μm]	210,89	145,13	122,63	99,47	75,90	69,66	68,65	67,20	64,37

In Tabelle 6 sind die Partikelgrößen der Äquivalentdurchmesser von x_{10} , x_{50} und x_{90} nach der Behandlung mit dem Ultraschallstab bei unterschiedlichen Energieeinträgen dargestellt. Bei Durchführung mehrerer Messungen wurde eine Standardabweichung (x_{90}) von ca. $6,0\mu\text{m}$ für die einzelnen Energieeinträge ermittelt. Daher kann man die x_{90} Werte bei Energieeinträgen von 48 J/ml bis zu 640 J/ml wegen statistischer Schwankungen nicht mehr voneinander unterscheiden. Diese Interpretation wird auch durch zusätzliche Messungen mit dazwischen liegenden Energieeinträgen gestützt, welche hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt sind. Davon ausgehend, dass Ultraschall lediglich Koksagglomerate aufbricht, kann man eine Primärpartikelgröße x_{90} von ca. $70\mu\text{m}$ annehmen. Leider lässt sich dies nicht zweifelsfrei belegen.

Werden zur Unterstützung der Agglomerat-Hypothese die Zerkleinerungsverhältnisse z_{90} , z_{50} und z_{10} (0 J/ml und 96 J/ml) betrachtet, so nimmt dieses von $z_{90}=3$ über $z_{50}=1,48$ bis hin zu $z_{10}=1,23$ ab. Die geringere Zerkleinerung z_{50} und z_{10} deutet darauf hin, dass es sich bei Partikelgrößen bis $50\mu\text{m}$ um Einzelpartikel handelt, wohingegen die Absenkung der Partikelgröße x_{90} um den Faktor 3 aufzeigt, dass Partikel größer als $70\mu\text{m}$ Agglomerate sind, die durch Ultraschall aufgebrochen werden. Diese Annahme lässt sich auch durch die deutlich größere Standardabweichung der Originalkokspartikel von $\sigma(x_{90,\text{Originalkok}})=\pm 53,6\mu\text{m}$ gegenüber einer Standardabweichung von $\sigma(x_{90,100\text{J/ml}})=6\mu\text{m}$ nach der Behandlung mit der Ultraschallmethode zusätzlich stützen.

Der Energieeintrag von 96 J/ml wurde für alle weiteren Untersuchungen verwendet, da es sich auf diese Weise die beste Annäherung an den Mittelwert $70\mu\text{m}$ erzielen lässt.

Da der Ultraschallstab nur auf ein sehr kleines Volumen in direkter Umgebung des Stabes wirkt, ist der Einsatz des Ultraschallstabes zur Zerkleinerung der Kokspartikel nur im Labormaßstab interessant. Die Ultraschallanalysen wurden in kleinen Volumina (80ml) einer Koks-Methanol-Suspension mit sehr geringen Koksanteilen durchgeführt, so dass der Energieeintrag sehr konzentriert auftrat und alle Partikel/Agglomerate gleichmäßig behandelt wurden. In der Praxis sollen Biomasseslurries mit einem Koksanteil von 30-40 Gew.-% zum Einsatz kommen. In solchen hochviskosen Suspensionen können Partikel aufgrund des zu geringen Flüssigkeitsanteils nicht deagglomerieren. Die Ultraschallbehandlung eignet sich daher nur für die Partikelgrößenanalyse.

4.1.2. Kolloidmühle

Aufgrund der positiven Erfahrungen, die mit der Kolloidmühle bei feuchter Biomasse gemacht worden sind, wurde die Kolloidmühle in dieser Arbeit auch für den Einsatz mit den bioliq®-Slurries getestet.

In Vorversuchen wurden die Spaltweiten 100µm und die minimale Spaltweite von 45µm und auch eine Kombinationsreihe mit unterschiedlichen Spaltweiten nacheinander (200µm, 100µm, 45µm) auf ihre Mahlwirkung hin untersucht.

Tabelle 7: x_{50} und x_{90} Datenwerte der Mahlung von 30 Gew.-% wässrigem Slurry bei Spaltweiten (Sw.) von 45µm und 100µm bei bis zu 20 Durchgängen (Dg) des Slurries durch den Mahlraum.

Durchgänge		0. Dg	4. Dg	8. Dg	12. Dg	16. Dg	20. Dg	
30 Gew.-% Slurry wässrig	Sw.: 45µm	x_{50} in µm	51,54	49,89	48,89	46,25	44,14	46,17
		x_{90} in µm	209,11	163,06	164,07	142,83	133,57	130,84
	Sw.: 100µm	x_{50} in µm	51,54	46,09	44,45	46,49	47,19	45,19
		x_{90} in µm	209,11	144,69	137,29	150,06	150,73	145,28

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Vorversuche für einen wässrigen Biomassenslurry mit einem Koksgehalt von 30 Gew.-% dargestellt. Dabei sind die Äquivalentdurchmesser x_{50} und x_{90} nach der Mahlung mit der Kolloidmühle bei den Spaltweiten 45 und 100µm und nach unterschiedlicher Anzahl von Durchgängen (Dg) durch den Mahlraum angegeben. Bei einer Mahlspaltweite von 100µm ist keine klare Mahltendenz erkennbar. Zwar werden die sehr großen Agglomerate bzw. Partikel problemlos zerkleinert, was an dem Abfall des x_{90} -Werts von 209µm auf ca. 145µm erkennbar ist. Aber anschließend schwanken alle Messergebnisse um diesen Wert. Die Kolloidmühle hat bei einem Mahlsplatt von 100µm also nur im ersten Mahlgang Einfluss. Die Schwankungen um die Partikelgröße von $x_{90}=145µm$ kann als ein statistisches Auswertproblem interpretiert werden. Im Gegensatz dazu zeichnet sich bei einer Spaltweite von 45µm eine klare Tendenz in der Mahlwirkung im Bereich von x_{90} ab und es wird eine konstante Abnahme des Äquivalentdurchmessers bis hin zum 16. Mahlraumdurchgang beobachtet. Auch hierbei wird deutlich, dass die großen Partikel/Agglomerate schon nach den ersten Mahlraumdurchgängen zerkleinert sind. Wegen des geringen Zerkleinerungsverhältnisses bei einer Spaltweite von 100µm und 20 Durchgängen von $z_{90}=1,44$ und der Tatsache, dass keine klare Mahltendenz zu sehen war, wurde nach den Vorversuchen entschieden, die Untersuchungen auf die minimale Spaltweiteneinstellung von 45µm zu beschränken. Auch eine Spaltweitenkaskade mit einer Anfangssplattweite von 200µm und der darauffolgenden Spaltweitenverengung über 100µm auf 45µm brachte keine zufriedenstellenden Mahlergebnisse im Vorversuch und wurde daher wieder verworfen.

Wird die Mahlung in der Kolloidmühle bei einer Spaltweite von 45µm genauer betrachtet so ist zu beobachten, dass die Mahlwirkung hauptsächlich bei den großen Partikeln eintritt. Dies kann sowohl an den x_{50} Werten in Tabelle 7 aber auch in den Graphen der einzelnen Messungen erkannt werden.

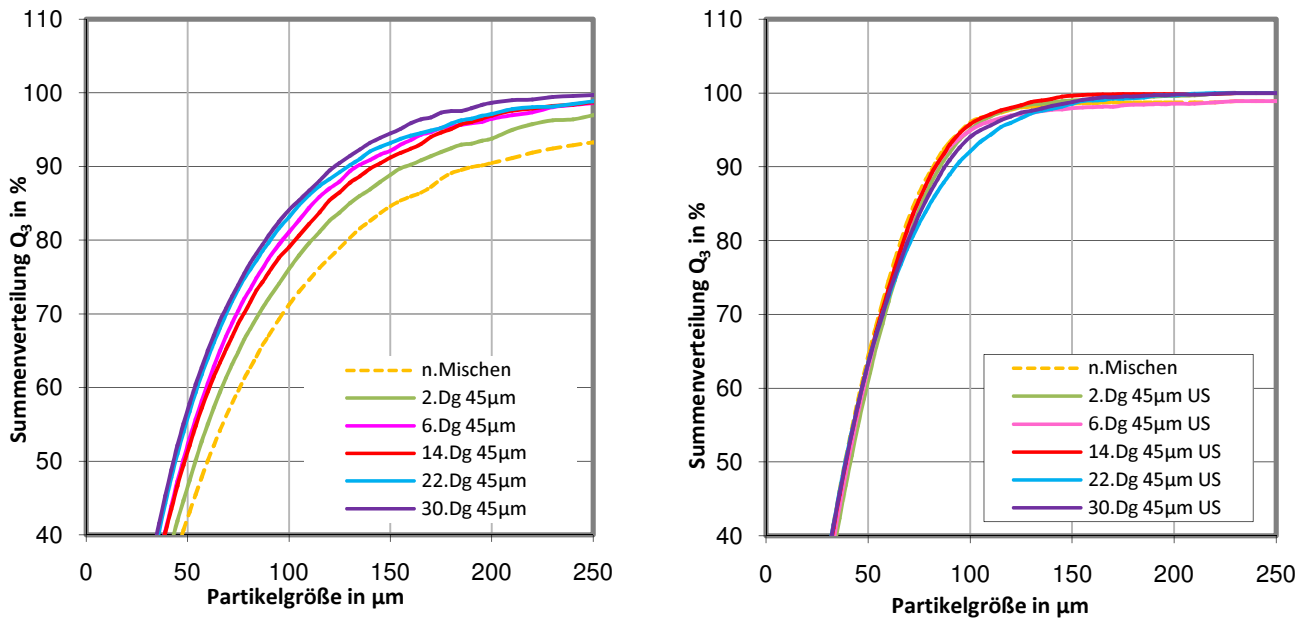


Abbildung 22:Partikelgrößenanalyse 20Gew.-% Slurry wässrig nach bis zu 30Dg durch die Kolloidmühle, Spaltweite 45µm (links) nach Ultraschallbehandlung (24kHz, 96J/ml) (rechts)

In Abbildung 22 ist die Partikelgrößenverteilung einer Mahlung von 20Gew.-% wässrigem Biomasse-slurry mit der Kolloidmühle bei einer Spaltweite von 45µm und bis zu 30 Durchgängen exemplarisch für die Mahlung von wässrigem Biomasse-slurry mit einem Feststoffgehalt von 20Gew.-% dargestellt, indem die Summenverteilung in % über der Partikelgröße in µm aufgetragen ist. Die Achsenformatierung ist aufgrund der besseren Übersichtlichkeit auf die wichtigen Bereiche zugeschnitten. Auch in dieser Auftragsweise ist eine klare Zerkleinerung im Bereich des Äquivalentdurchmessers x_{90} zu erkennen. Die Zerkleinerungswirkung nimmt mit zunehmender Durchgangszahl ab. Eine Zerkleinerung in die Größenordnung des Mahlspalts scheint nicht möglich zu sein. Betrachtet man den Verlauf des Zerkleinerungsverhältnisses z_{90} beim 45µm Spalt, lässt sich eine Steigerung bei höheren Durchgangszahlen vermuten, weil z als Funktion der Durchgangszahl eine klare Tendenz hat. Um dieses zu bestätigen wurden die Untersuchungen mit positivem Ergebnis ($x_{90;0.Dg}=192\mu\text{m}$; $x_{90;30.Dg}=122\mu\text{m} \rightarrow z_{90}=1,57$) auf bis zu 30 Durchgänge erweitert, wie Tabelle 8 zeigt.

Diese Tendenz wird relativiert wenn man sich die mithilfe der Ultraschallmethode deagglomerierte Proben betrachtet. In Abbildung 22 (rechts) ist die Partikelgrößenverteilung einer Mahlung von 20Gew.-% wässrigem Biomasse-slurry mit der Kolloidmühle bei einer Spaltweite von 45µm und bis zu 30 Durchgängen dargestellt. Es sei betont, dass es sich hierbei um dieselbe Mahlung und dieselben Proben handelt, welche lediglich durch die Ultraschallmethode deagglomeriert sind. In diesem Fall wurden die Proben allerdings in stark verdünntem Zustand mit dem Ultraschallstab bei 96 J/ml (24kHz) nachbehandelt. Es wird dabei deutlich, dass sich die in Abbildung 22 (links) erkennbare Mahltendenz vollständig aufhebt und man sehr ähnliche Partikelgrößenverteilungen findet, die lediglich statistisch nach oben und unten schwanken. Dieses Ergebnis legt nahe, dass man nicht von einer

ernstzunehmenden Zerkleinerung der Primärpartikel durch die Kolloidmühle sprechen kann, sondern dass lediglich Partikelagglomerate durch die Kolloidmühle zerstört werden.

Tabelle 8: Partikelgrößenanalyse bei 20Gew.-% Slurry wässrig und bis zu 30Dg durch die Kolloidmühle (Spaltweite 45µm) mit und ohne Ultraschallbehandlung

Durchgänge		0. Dg	2. Dg	6. Dg	14. Dg	22. Dg	30. Dg	z_i	
20Gew.-% Slurry	wässrig	X_{50} [µm]	59,92	53,92	47,80	48,61	44,08	43,10	1,37
		X_{90} [µm]	192,08	157,65	133,76	142,07	129,19	122,75	1,57
	wässrig	X_{50} US [µm]	39,71	41,37	40,13	39,13	38,82	39,02	-
		X_{90} US [µm]	82,48	85,17	83,07	82,94	92,91	87,64	-

In Tabelle 8 sind die Zahlenwerte der Partikelgrößenanalyse 20Gew.-% Slurry wässrig nach bis zu 30Dg Kolloidmühle (Spaltweite 45µm) mit und ohne Ultraschallbehandlung mit 96J/ml (24kHz) aufgeführt. Beim Vergleich von Tabelle 8 und Tabelle 7 ist es auch möglich, den Einfluss der Viskosität auf die Mahlwirkung zu analysieren. Slurry mit 30Gew.-% Feststoff hat eine höhere Viskosität als solche mit 20Gew.-%. Deshalb scheint eine bessere Übertragung von Scherkräften und folglich eine erhöhte Zerkleinerungswirkung erwartbar. Unter den gegebenen Randbedingungen erfüllt sich diese Erwartung im direkten Vergleich allerdings nicht und es ist dieselbe Zerkleinerungswirkung zu beobachten.

Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich festhalten, dass sich die Zerkleinerungswirkung der Kolloidmühle lediglich auf die größeren Agglomerate und Partikel beschränkt. Dieses Ergebnis kann auch durch Deagglomerierung mithilfe eines Ultraschallstabes erreicht werden. Die Kolloidmühle ist daher für den spezifischen Einsatz und den Bedarf der bioliq®-Anlage aufgrund der ungenügenden Mahlleistung nicht geeignet.

4.1.3. Exzenter-Stabschwingmühle (ESM)

Mit der untersuchten Exzenter-Stabschwingmühle ist es möglich, sowohl Nassmahlungen als auch Trockenmahlungen durchzuführen. Im Nachfolgenden wird zuerst auf die Trockenmahlung und anschließend auf die Nassmahlungen sowohl in Batchversuchen als auch im kontinuierlichen Betrieb eingegangen.

4.1.3.1. Trockenmahlung

Grundsätzlich ist es mit einer Exzenter-Stabschwingmühle möglich sowohl trockene Schüttgüter zu vermahlen als auch aufgeschlämmte Suspensionen. Um die Mahlwirkung der ESM auf das trockene Kokspulver mit dem Ergebnis der Nassmahlung vergleichen zu können, wurden Trockenmahlungen mit ca. 850g Kokspulver im Batchbetrieb durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse sollen in diesem Kapitel dargelegt und diskutiert werden.

Tabelle 9: Partikelgrößenanalyse der Koksstaub Trockenmahlung mit der Exzenter-Stabschwingmühle mit und ohne Probenbehandlung mit dem Ultraschallstab

Mahlzeit		0 min	0,5min	1min	2,5min	3,5min	5min	6,5min	z_i
Trockenmahlung	x_{50} [μm]	55,71	46,23	37,86	26,78	22,79	20,07	17,85	3,12
	x_{90} [μm]	204,82	123,38	103,97	62,75	48,11	42,13	38,74	5,28
	x_{50} US [μm]	40,67	35,81	31,19	23,60	21,38	18,45	17,12	2.37
	x_{90} US [μm]	82,05	75,10	65,53	48,06	42,39	36,58	35,43	2.31

In Tabelle 9 sind die Zahlenwerte der Partikelgrößenanalyse der durchgeführten Trockenmahlung mit der Exzenter-Stabschwingmühle und das Zerkleinerungsverhältnis z_i aufgelistet, wobei sich der Index i immer auf den jeweiligen Äquivalentdurchmesser x_{50} bzw. x_{90} und 6,5min Mahldauer bezieht. Dabei sind sowohl die Werte mit als auch ohne Probenbehandlung durch den Ultraschallstab angegeben. Es ist eine sehr gute Mahlwirkung der Exzenter-Stabschwingmühle schon bei sehr kurzen Mahlzeiten festzustellen. Bereits ab einer Mahlzeit von etwas über 1min ($x_{90,1\text{min}}=104\mu\text{m}$) wird im Batchbetrieb der geforderte x_{90} -Wert von $100\mu\text{m}$ erreicht und unterschritten. Das Zerkleinerungsverhältnis z_{90} von 5,28 bezieht sich auf das Mahlergebnis nach 6,5min. Durch eine Verlängerung der Mahlzeit auf 15min konnte im Versuch eine x_{90} -Partikelgröße von $21,64\mu\text{m}$ erreicht werden, was einem Zerkleinerungsverhältnis von 9,27 entspricht. Die Partikel sind bereits nach kurzer Mahlzeit (ca. 2min) derart zerkleinert, dass sie unter der in Kapitel 4.1.1 definierten Primärpartikelgröße nach der Ultraschallbehandlung von $x_{90}=70\mu\text{m}$ liegen. Diese Partikelgröße lässt sich durch eine Mahlzeitverlängerung noch weiter stark absenken, wie der Versuch mit 15min Mahldauer zeigt.

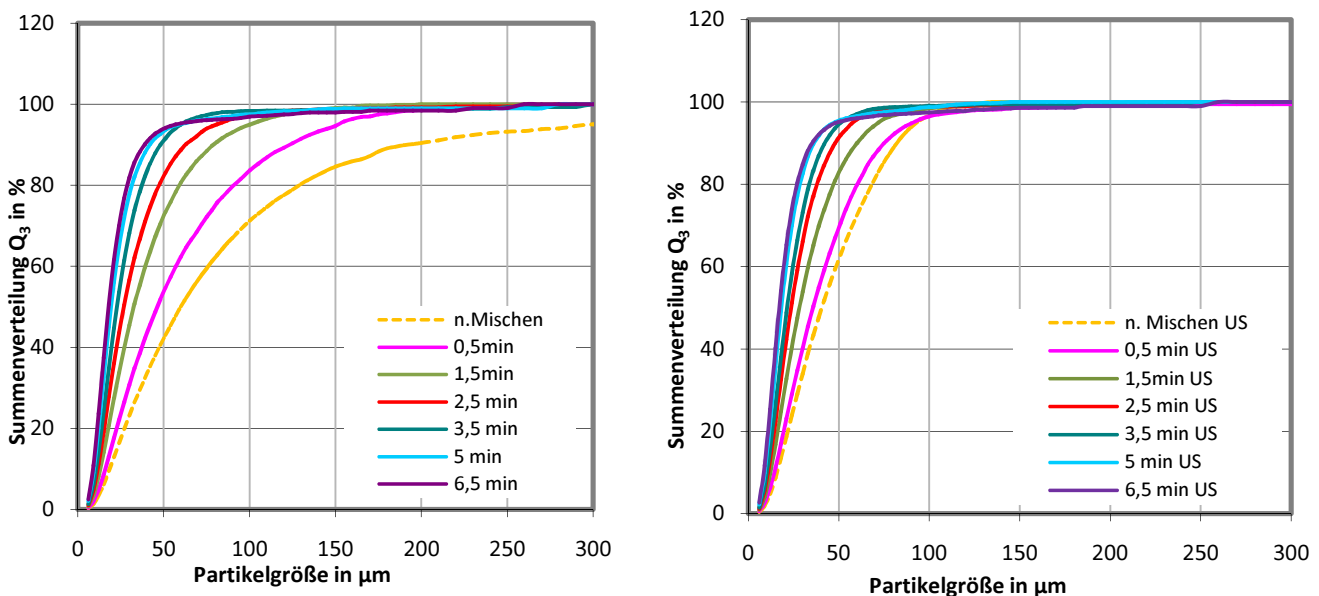


Abbildung 23: Partikelgrößenverteilung der ESM Trockenmahlung unbehandelt (links) und nach der Ultraschallbehandlung(rechts)

In Abbildung 23 (links) ist die Partikelgrößenverteilung der Trockenmahlung des Koksstaubpulvers mit der Exzenter-Stabschwingmühle noch einmal als Q_3 -Summenverteilung über der Partikelgröße in μm auf-

getragen. Im Gegensatz zu der Mahlung mit der Kolloidmühle ist bei der Mahlung mit der Exzenter-Stabschwingmühle die Zerkleinerungsleistung nicht nur auf das Aufbrechen der großen Agglomerate beschränkt, sondern auch die kleineren Partikel werden zuverlässig weiter zerkleinert. Dies ist an der stetig wachsenden Steigung der Summenkurven abzulesen, eine steile Summenkurve weist auch auf eine immer enger werdende Partikelgrößenverteilung hin. Zieht man zusätzlich noch die Ergebnisse der Ultraschallbehandlung (Abbildung 23 rechts) hinzu, so sind selbst nach der Probenbehandlung durch den Ultraschallstab die Zerkleinerungsverhältnisse von über 2,3 sehr gut. Im Gegensatz zu der Mahlung mit der Kolloidmühle ist die Mahlwirkung der Exzenter-Stabschwingmühle nicht nur als vage Tendenz nachweisbar, sondern auch nach der Deagglomeration als echte Zerkleinerung deutlich zu erkennen.

Die Trockenmahlvorsuche mit der ESM waren sehr vielversprechend. Aufgrund der schwierigeren Handhabung von Schüttgütern wäre es aber erstrebenswert die Kokspartikel in einer Nassmahlung zu zerkleinern. Im nächsten Schritt wurde daher geklärt, ob diese positiven Ergebnisse auch bei einer Nassmahlung zu erreichen sind.

4.1.3.2. Nassmahlung Batchversuche

Um die für die Praxis hauptsächlich interessanten Nassmahlungen zu untersuchen, wurden Batchversuche mit der Exzenter Stabschwingmühle mit jeweils 3,5l Slurry pro Mahlung durchgeführt.

Tabelle 10: Partikelgrößenanalyse der Nassmahlung mit der Exzenter-Stabschwingmühle von wässrigem Slurry mit 20Gew.-% Koksstaubanteil mit und ohne Probenbehandlung mit dem Ultraschallstab

	Mahlzeit	n. Mischen	0,5min	1,5min	2,5min	3,5min	5min	6,5min	z_i	
20Gew.-% Slurry	wässrig	X_{50} [μm]	59,92	50,90	41,45	36,16	32,04	28,34	25,79	2,32
		X_{90} [μm]	192,08	142,46	103,78	83,04	69,98	58,38	53,60	3,58
	wässrig	X_{50} US [μm]	39,95	37,67	34,88	25,24	28,23	27,06	23,97	1,67
		X_{90} US [μm]	89,30	75,81	72,41	51,63	56,33	50,68	47,34	1,88

In Tabelle 10 sind die Zahlenwerte der Partikelgrößenanalyse der ESM Nassmahlung von Biomasse-slurry mit einem Feststoffgehalt von 20Gew.-% (875g Kokspulver auf 3500g wässriges Kondensat) aufgetragen. Es ist erkennbar, dass auch im Falle einer Nassmahlung die Partikelgröße schon nach kurzer Mahlzeit stark reduziert wird. Bereits nach ca. 1,5min Mahlzeit wird die x_{90} -Partikelgröße von 100 μm erreicht. Werden die Partikelgrößen der Nassmahlung mit den Daten der Trockenmahlung (Tabelle 9) bei derselben Mahlzeit verglichen, stellt man fest, dass die Zerkleinerungswirkung der ESM bei der Nassmahlung deutlich verringert ist. Dies wirkt sich auch auf das Zerkleinerungsverhältnis z_{90} aus, welches mit $z_{90}=3,58$ nur noch ca. 2/3 des Zerkleinerungsverhältnisses der Trockenmahlung im selben Mahlzeitraum und bei derselben Koksmenge entspricht, aber immer noch eine sehr gute Mahlleistung darstellt. Dieser Mahlleistungsverlust ist mit Sicherheit auf die Nassmahlung, zurückzuführen bei der die Mahlkörper durch den Slurry in ihrer Wucht gedämpft werden, bzw. die Partikel an den Mahlkörpern haften bleiben können und daher weniger Schläge erhalten. Eine gedämpf-

te Wirkung kann schon anhand der geringeren Lautstärke der Mühle akustisch registriert werden. Eine andere Erklärung für dieses Phänomen könnte sein, dass Proben durch kurzes Öffnen der Mühle entnommen wurden. Dieser Auslass ist nur schwer zu reinigen und hat gerade direkt am Mahlraumauslass Toträume, die von außen nicht gereinigt werden können. So kann eine Kontamination der Proben mit größeren Partikeln, welche aus früheren Probenahmen stammen, als potentielle Fehlerquelle nicht ausgeschlossen werden. Die Mühle wurde nach jedem Batchversuch gründlich gereinigt und gespült, um einer Probenverfälschung über mehrere Mahlversuche hinweg vorzubeugen.

In Abbildung 24 (links) sind die Q_3 -Summenverteilungen der unbehandelten Probe, welche auch als Zahlenwerte in Tabelle 10 dargestellt sind, noch einmal über der Partikelgröße aufgetragen. Dadurch wird die konstante Partikelzerkleinerung noch einmal sehr anschaulich.

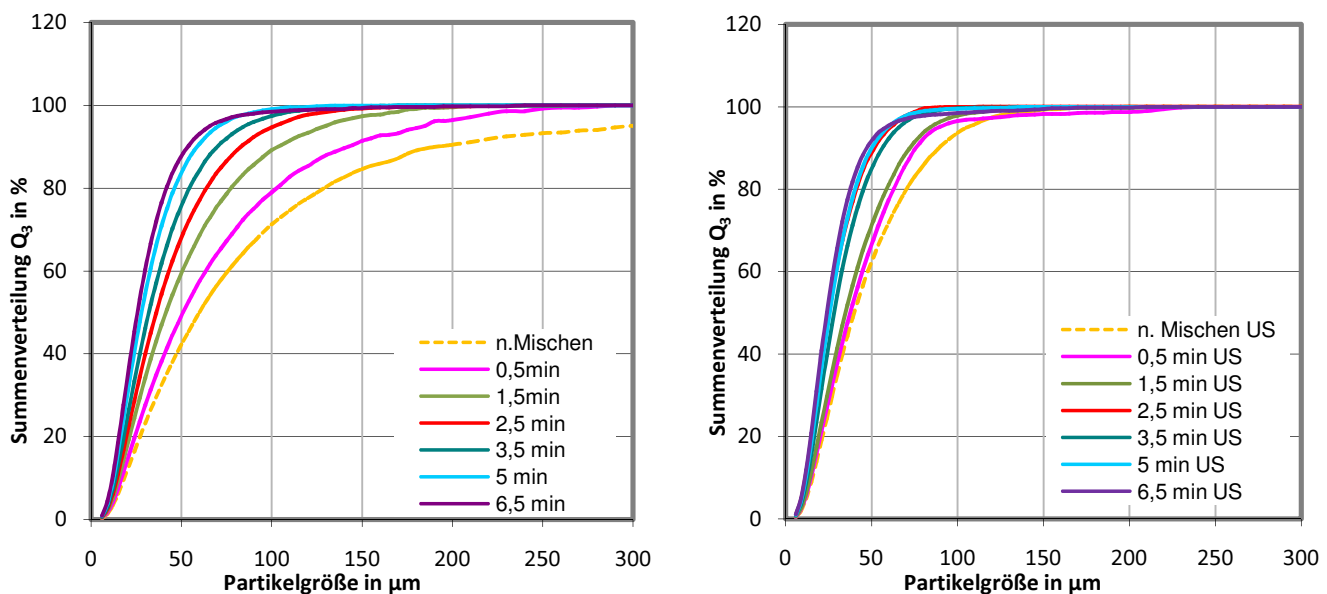


Abbildung 24: Partikelgrößenverteilung der ESM Nassmahlung von Biomasseslurry mit 20Gew.-% Koksstaub bei unterschiedlichen Mahlzeiten im Batchbetrieb unbehandelt (links) und nach der Probenbehandlung mit Ultraschall (rechts)

Werden zusätzlich die Partikelgrößen nach der Behandlung der Proben mit dem Ultraschallstab (Abbildung 24 rechts / Tabelle 10) betrachtet, so zeigt sich, dass es sich auch hierbei um eine konstante Mahlung der Primärpartikel und nicht nur um ein Aufbrechen der Agglomerate handelt. Durch die Ultraschallbehandlung verringern sich die gemessenen Partikelgrößen in allen Größenbereichen, was auf die gute Deagglomeration der gemahlten Partikel durch die Ultraschallbehandlung hinweist.

Auch wenn lediglich die Daten der ultraschallbehandelten Proben herangezogen werden, bleiben auch in diesem Fall die Zerkleinerungsverhältnisse mit $z_{50}=1,67$ bzw. $z_{90}=1,88$ um einen Faktor von ca. 2/3 unter den Werten der Trockenmahlung. Dies bestätigt die Annahme, dass die Mahlergebnisse auch nach der Probenbehandlung mit dem Ultraschallstab noch gut vergleichbar sind.

Die geringere aber trotzdem reproduzierbar gute Zerkleinerungsleistung der Nassmahlung legt es nahe, bei der Beurteilung, ob Nass- oder Trockenmahlung zu bevorzugen ist, auch andere Aspekte als Mahlwirkung und Energieeintrag heran zu ziehen, um ein aussagekräftiges Bild zu bekommen.

Um zu ermitteln, wieweit sich Parameter wie Viskosität, Feststoffgehalt oder die Wahl des Kondensats auf die Mahlwirkung der Exzenter-Stabschwingmühle auswirken, wurden die Mahlungen mit einem Feststoffgehalt von 10, 20 und 30Gew.-% Koksstaub sowie dem wässrigen und organischen Kondensat durchgeführt. Dabei wirken sich sowohl der Feststoffgehalt als auch die Wahl des Kondensats auf die Viskosität des unbehandelten Biomasseslurrys aus. In Tabelle 11 sind die Zahlenwerte der Partikelanalyse der ESM Nassmahlungen von Biomasseslurry mit 30Gew.-% Feststoffanteil in organischem und wässrigem Kondensat aufgetragen.

Tabelle 11: Partikelgrößenanalyse der ESM Nassmahlungen eines 30Gew.-% Slurries auf wässriger und organischer Kondensatbasis

		Mahlzeit	n. Mischen	0,5min	1,5min	2,5min	3,5min	5min	6,5min	z_i
30% Slurry	wässrig	X_{50} [μm]	64,03	48,47	43,76	33,93	31,51	29,91	25,53	2,50
		X_{90} [μm]	210,54	148,30	117,67	87,25	71,79	64,76	54,47	3,88
	wässrig	X_{50} US [μm]	43,39	40,16	26,08	30,07	28,18	27,17	23,90	1,81
		X_{90} US [μm]	85,71	88,16	53,73	64,85	60,44	56,47	48,64	1,76
	organisch	X_{50} US [μm]	44,93	41,87	43,00	40,81	36,43	33,11	30,25	1,48
		X_{90} US [μm]	111,74	88,36	91,13	80,95	73,35	63,50	57,98	1,92

In Tabelle 10 und Tabelle 11 ist zu erkennen, dass sich weder eine Erhöhung des Feststoffgehalts noch die Verwendung des organischen Kondensats positiv oder negativ auf die Mahlleistung auswirkt. Die geringen Unterschiede im Zerkleinerungsverhältnis können auf statistische Schwankungen der Auswertungsmethode zurückgeführt werden, wie es an der Variation in der Partikelgröße der ungemahlten Kokspartikel (n. Mischen) sehr anschaulich wird (Tabelle 10 und Tabelle 11).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass alle durchgeführten Batchversuche mit der Exzenter-Stabschwingmühle auch bei der Nassmahlung mit einem Zerkleinerungsverhältnis $z_{90} > 3,5$ bei einer Mahlzeit von 6,5min sehr zufriedenstellende Mahlergebnisse lieferten. Dabei ist besonders zu erwähnen, dass der geforderte x_{90} -Wert von kleiner $100\mu\text{m}$ nach spätestens 2min erreicht wurde. Des Weiteren wurde bestätigt, dass die Ultraschallbehandlung der Proben die Mahlergebnisse in ihrer Aussage nicht verfälschen. Um diese Werte allerdings auf die Praxis übertragen zu können, ist es notwendig, zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen die guten Mahlergebnisse auch im kontinuierlichen Mahlbetrieb erreicht werden können.

4.1.3.3. Nassmahlung ESM kontinuierlicher Betrieb

Um die Exzenter-Stabschwingmühle auch unter praxisnahen Bedingungen zu untersuchen, wurde Slurry mit einer Exzenter-schneckenpumpe kontinuierlich in die Mühle geführt. Dabei wurden in dieser Arbeit nur die praxisrelevanten Slurries mit einem Feststoffanteil von 20Gew.-% und 30Gew.-% untersucht und das Augenmerk auf die Ermittlung der Betriebsbedingungen gelegt, unter welchen

eine kontinuierliche Mahlung mit der Exzenter-Stabschwingmühle das vorgegebene Partikelgrößenziel von $x_{90} = 100\mu\text{m}$ erreicht.

Ausgehend von den vorliegenden Daten aus den Batchversuchen wurde eine Verweilzeit des Slurries von mehr als 90s angestrebt. Da allerdings die Verweilzeit in der Exzenter-Stabschwingmühle stark vom zu mahlenden Medium abhängt, mussten zuerst geeignete Pumpeneinstellungen ermittelt werden. Anhand der Pumpenkennlinie (Kapitel 3.2.2) wurden die verwendeten Volumenströme auf 2,24 bzw. 3,7 und 4,9 l/min festgelegt, wobei der Volumenstrom von 2,24l/min der kleinstmöglichen Einstellung der Exzenter-schneckenpumpe entspricht. Durch die aufgenommene Zeit zwischen dem ersten Materialeintritt und dem ersten Materialaustritt konnte das effektive nutzbare Mahlraumvolumen auf ca. 2kg ermittelt werden, was 1,7-2l Slurry entspricht. Dabei wurde angenommen, dass die Mühle zuvor vollständig entleert war und dass sich sehr schnell ein stationärer Zustand einstellt.

Leider konnte lediglich organischer und wässriger Biomassenslurry mit 20Gew.-% und wässriger Slurry mit 30Gew.-% Kokspulver untersucht werden. Organischer Slurry mit 30Gew.-% Kokspulver war zu viskos, wurde nicht in die Pumpe gesaugt und daher auch nicht in die Mühle gepumpt.

Tabelle 12: Partikelgrößenanalyse der kontinuierlichen ESM Mahlversuche mit und ohne Probenbehandlung mit dem Ultraschallstab bei 96J/ml (24kHz)

		Volumenstrom								
		n. Mischen	2,24 l/min	$z_i(2,24)$	3,7 l/min	$z_i(3,7)$	4,9 l/min	$z_i(4,9)$		
20Gew.-% Slurry	wässrig	X_{50} [μm]	64,03	38,98	1,64	45,10	1,42	43,27	1,48	
		X_{90} [μm]	210,54	92,24	2,27	103,31	2,03	101,92	2,05	
	wässrig	X_{50} US [μm]	43,39	32,27	1,34	34,80	1,24	31,97	1,35	
		X_{90} US [μm]	85,71	65,52	1,31	68,00	1,26	63,46	1,35	
	organisch	X_{50} [μm]		62,03	43,32	1,44	44,01	1,41	50,05	1,24
				206,71	99,03	2,08	99,95	2,07	117,36	1,77
		X_{50} US [μm]		41,27	31,47	1,31	36,75	1,12	37,86	1,10
				82,52	62,18	1,32	71,14	1,15	71,59	1,14
	30Gew.-% Slurry	wässrig	X_{50} [μm]	64,03	40,98	1,60	50,02	1,28	48,46	1,31
			X_{90} [μm]	210,54	99,46	2,11	122,36	1,72	126,12	1,66
wässrig		X_{50} US [μm]	43,39	34,91	1,23	42,11	1,03	38,34	1,13	
		X_{90} US [μm]	85,71	67,91	1,26	83,31	1,02	73,78	1,16	

In Tabelle 12 sind die Werte der Partikelgrößenanalyse der kontinuierlichen Mahlversuche mit der Exzenter-Stabschwingmühle sowohl mit als auch ohne Probenbehandlung dargestellt. Die Proben wurden nach dem raschen Einstellen des stationären Mahlbetriebs nach 2 min genommen. Es zeigte

sich, dass lediglich bei dem geringsten Volumenstrom von 2,24l/min der Zielvorgabewert $x_{90}=100\mu\text{m}$ zuverlässig unterschritten wird. Bei einem Volumenstrom von 2,24l/min und einem durchschnittlich effektiv genutzten Mahlraum von 1,85l entspricht das einer Verweilzeit im Mahlraum von 50s. Die Verweilzeit ist somit deutlich unter dem Wert für die Mahlzeit, welcher nach den Ergebnissen der Batchversuche zu erwarten war (ca. 90s). Diese Tatsache lässt sich mit statistischen Schwankungen, oder auch auf die bereits angesprochene Verunreinigung der Proben bei den Batchversuchen erklären. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist die verbesserte Durchmischung, welche durch den konstanten Suspensionsfluss durch den Mahlraum hervorgerufen wird. Mit Zerkleinerungsverhältnissen von $z_{90} > 2,1$ ist die Mahlung bei einem Volumenstrom von 2,24l/min bei allen Mahlversuchen als sehr gut einzuschätzen. Sowohl bei wässrigem und organischem Pyrolyseslurry mit 20Gew.-% Koksanteil als auch bei einem gesteigerten Feststoffanteil von 30Gew.-% wird die angestrebte maximale x_{90} -Partikelgröße von 100 μm unterschritten.

Bei den anderen untersuchten Pumpeneinstellungen ist die Zielvorgabe nicht erreicht worden. Die eingestellte Verweilzeit von 30s bzw. von 23s reicht nicht aus, um eine Partikelgröße x_{90} von 100 μm bei allen Mahlversuchen zu erreichen.

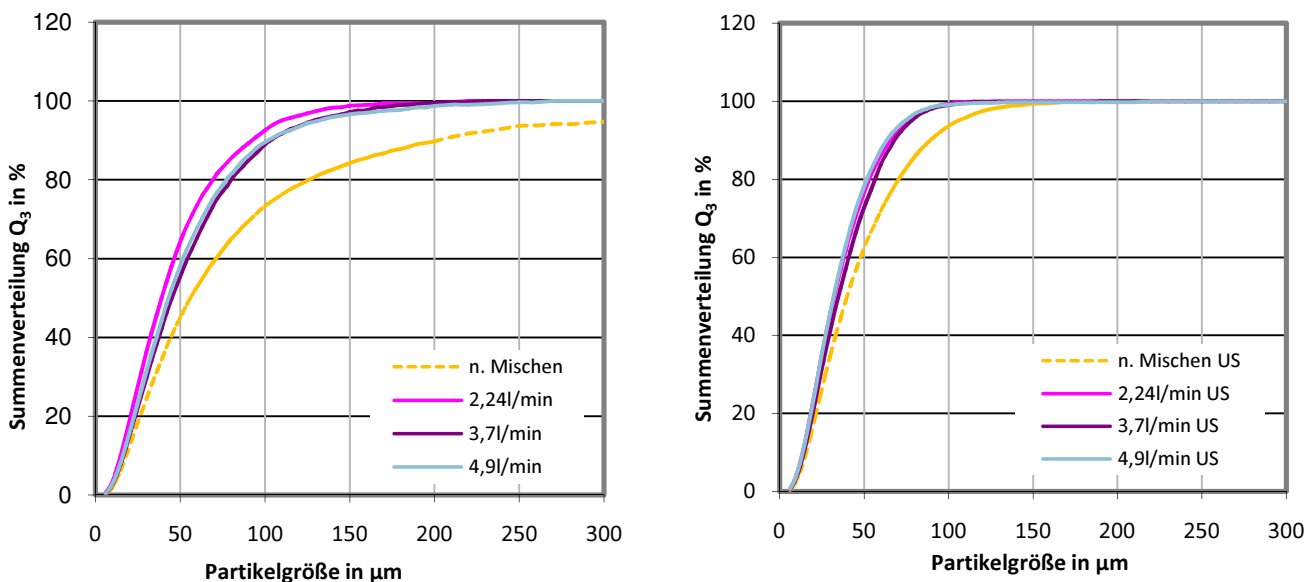


Abbildung 25: Partikelgrößenverteilung der kontinuierlichen ESM Nassmahlung von wässrigem Biomasselurry mit 20Gew.-% Koksstaub bei unterschiedlichen Mahlzeiten unbehandelt (links) und nach der Probenbehandlung mit Ultraschall (rechts)

In Abbildung 25 ist die Mahlwirkung mit der kontinuierlichen ESM-Versuchen als Q_3 Summenverteilung über der Partikelgröße des wässrigen Biomasselurries mit einem Feststoffgehalt von 20Gew.-% graphisch dargestellt.

4.1.4. Rührwerkskugelmühle

Um die Ergebnisse der kontinuierlichen Mahlung mit der ESM mit einer anderen kontinuierlichen Mühle zu vergleichen, wurden einige Untersuchungen mit einer Rührwerkskugelmühle gemacht. Aufgrund der Tatsache, dass die dort integrierte Zahnradpumpe nicht für hochviskose Medien ausgelegt ist, konnte nur wässriger und organischer Pyrolyseslurry mit 20Gew.-% Koksstaub untersucht werden.

Wie schon in Kapitel 3.2.3 beschrieben, wurde die Verweilzeit in der Rührwerkskugelmühle so eingestellt, dass sie der Verweilzeit in der Exzenter-Stabschwingmühle entspricht. Bei einem nutzbaren Mahlraumvolumen in der MSZ-12 von 212ml und Volumenströmen von 260ml/min, 400ml/min und 560ml/min ergeben sich die Verweilzeiten von 50s, 32s und 23s, die auch in der Exzenter-Stabschwingmühle eingestellt waren.

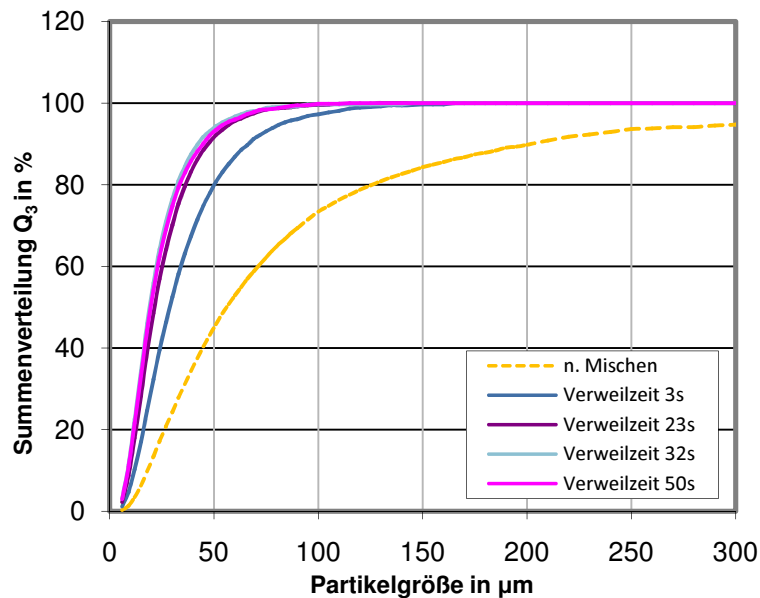


Abbildung 26: Partikelgrößenanalyse der Kugelmühlen-Nassmahlung von organischem Slurry mit 20Gew.-% Feststoff

In Abbildung 26 ist die Q_3 -Summenverteilung über der Partikelgröße in μm für eine Mahlung mit der Kugelmühle bei den unterschiedlichen untersuchten Verweilzeiten für einen organischen Biomasse-slurry mit 20Gew.-% Koksstaubgehalt aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass bei allen eingestellten Durchsätzen die Zielvorgabe von $x_{90}=100\mu\text{m}$ mit einer Partikelgröße kleiner $50\mu\text{m}$ sehr deutlich unterschritten wurde.

Um festzustellen ob auch bei maximal möglichem Durchsatz ein ähnlich gutes Mahlergebnis erzielt wird, wurde der Durchsatz auf 3,7 l/min erhöht, was einer Verweilzeit im Mahlraum von ca. 3s entspricht. Auch bei einem solch hohen Durchsatz konnte mit der Kugelmühle die Zielvorgabe klar unterschritten werden und es wurde ein sehr gutes Mahlergebnis beobachtet (Tabelle 13).

Tabelle 13: Zahlenwerte der Partikelgrößenanalyse der Kugelmühlenmahlvorsuche von organischem und wässrigem Biomassenslurry mit 20Gew.-% Feststoffanteil bei unterschiedlichen Durchsätzen

Volumenstrom		n. Mischen	0,26l/min	$z_i(0,26)$	0,4l/min	$z_i(0,4)$	0,56l/min	$z_i(0,56)$	3,7l/min	$z_i(3,7)$	
20Gew.-% Slurry	wässrig	X_{50} [μm]	64,03	21,90	2,9	22,87	2,8	22,41	2,9	-	-
		X_{90} [μm]	210,54	51,02	4,1	51,82	4,0	50,53	4,1	-	-
	organisch	X_{50} [μm]	64,03	19,72	3,2	21,74	2,9	21,53	2,9	28,81	2,2
		X_{90} [μm]	210,54	44,89	4,7	42,23	5,0	47,28	4,5	66,54	3,2

In Tabelle 13 sind die Partikelgrößenanalysen der durchgeführten Mahlversuche mit der Rührwerkskugelmühle aufgeführt. Für die gewählten Verweilzeiten werden sehr gute Zerkleinerungsverhältnisse von $z_{90} > 4$ erzielt. Betrachtet man mit 3,7l/min denselben Durchsatz wie er bei der ESM mit der mittleren Pumpeneinstellungen erreicht wird, so fällt auf, dass bei demselben Durchsatz die Zerkleinerungsverhältnisse mit $z_{90,Kugel}=3,2$ dem fast 1,5fachen des Zerkleinerungsverhältnisses der ESM mit $z_{90,ESM}=2,2$ entsprechen. Die Rührwerkskugelmühle hat also bezogen auf die gleiche Verweilzeit und Durchsatz die deutlich bessere Mahlwirkung.

Es wird anhand der Tabelle 13 offensichtlich, dass in organischem Slurry eine bessere Mahlwirkung als bei wässrigem Slurry erzielt wird. Allerdings müssten, um eine generelle Aussage über eine Korrelation zwischen Mahlwirkung und flüssiger Phase machen zu können, noch weitere Versuche folgen.

4.2. Rheologische Untersuchungen

Die rheologischen Eigenschaften einer Suspension sind von vielen Faktoren abhängig, unter anderem von Temperatur, mittlerer Partikelgröße und der Breite der Partikelgrößenverteilung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem untersucht, inwieweit sich die Partikelzerkleinerung auf die Fließeigenschaften des Biomasseslurries auswirkt. Hierfür wurde eine Kreuzspindel als relatives Messsystem verwendet und untersucht ob sich ein Doppelspaltmesssystem für eine absolute Aussage und als Analyseverfahren für die eher hochviskosen Slurries eignet.

Im Allgemeinen lässt sich festhalten, dass während der Mahlungen durch die auftretenden Reibungs- und Schlagereignisse eine beachtliche Energiemenge in Form von Wärme in das Slurrysystem eingetragen wird. Folglich steigt die Temperatur während der Mahlung und die Viskosität am Mühlenausgang ist niedriger, als beim Mühleneintritt. Beim kontinuierlichen Mahlen ist dieser Effekt schwächer, da immer neuer Slurry bei Raumtemperatur eingetragen wird. Die verbesserte Fließfähigkeit und Verpumpbarkeit nach dem Mahlen ist im bioliq®-Prozess durchaus erwünscht, auf der anderen Seite möchte man den Energieeintrag begrenzen. Durch jede der untersuchten Mühlen wurden die Slurries unterschiedlich stark erwärmt, allerdings wurden keine Langzeitversuche durchgeführt, daher kann man über den sich irgendwann einstellenden stationären Temperaturzustand und den energetischen Mahlaufwand hier keine abschließende Aussage machen. Es wurde festgestellt, dass der Temperatureintrag bei Anwendung der Kolloidmühle nur moderat ist (ca. 1,4°C pro Durchgang) und die Proben nach der Mahlung maximal „handwarm“ waren. Der Temperatureintrag in der Kugelmühle ist schon bei den kurzen Verweilzeiten so, dass bei einem dauerhaften kontinuierlichen Betrieb eine Kühlung des Rotor-Stator-Pakets erforderlich wäre (ca. 25°C). Dabei ist zu beachten, dass die Kugelmühle auch ohne Mahlgut (zur Reinigung / vor dem Befüllen mit der Zahnradschleuse bzw. zwischen den Versuchen) länger gelaufen ist und sich so aufheizen konnte, ohne dass Wärme durch den Slurry ausgetragen wurde. Aufgrund dieser Komplexität des Temperatureinflusses und um eine bessere Vergleichbarkeit herzustellen wurden die rheologischen Untersuchungen ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt.

Um einen Überblick über die Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoffgehalt des Biomasseslurries zu erhalten, wurden wässrige und organische Slurries mit Feststoffgehalten von 10%, 20% und 30% in ungemahlenem Zustand angemischt und mithilfe der Kreuzspindel vermessen.

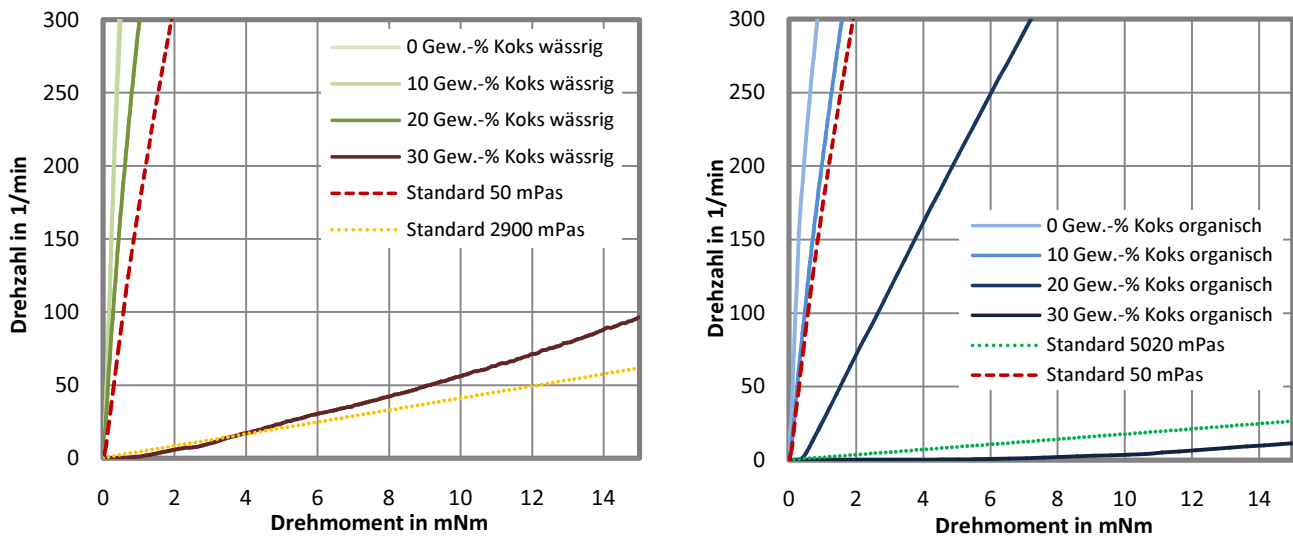


Abbildung 27: Relativer Vergleich der Viskosität von wässrigem (links) und organischem (rechts) Biomasseslurry nach der Mischung bei verschiedenen Feststoffkonzentrationen

In Abbildung 27 sind Drehzahl und Drehmoment von wässrigen und organischen Biomasseslurries bei variierten Koksanteilen von 0-30Gew.-% dargestellt, dabei ist die Drehzahl in 1/min über dem Drehmoment in mNm aufgetragen. Die Messung mit der Kreuzspindel ist eine empirische und relative Messung. Aus der Steigung und dem Vergleich mit Kalibrierflüssigkeiten kann man die Viskosität der vermessenen Slurries aber gut aus den Rohdaten abschätzen. [21] Es ist allerdings nicht möglich die Viskosität als absolute Messgröße zu bestimmen, da keine eindeutig definierte und laminare Strömung vorliegt, wie sie Bedingung für die Viskositätsberechnung nach der Fließgleichung (Gleichung 1-16) ist. Daher wurden zusätzlich zu den Pyrolyseslurries noch verschiedene newtonsche Kalibrierstandards (Silikonöle) mit unterschiedlichen Viskositäten vermessen und eingetragen (gestrichelte Linien). Bei der Auftragung der Drehzahl gegen das Drehmoment kann die Viskosität anhand des Moments abgeschätzt werden, welches zum Erreichen einer gewissen Drehzahl nötig ist. Praktisch ausgedrückt: Zum Erreichen der gleichen Drehzahl in höherviskosen Medien ist ein höheres Drehmoment erforderlich. Anschaulich kann dies an der Steigung im Diagramm betrachtet werden. Je höherviskos die entsprechende Suspension ist, desto geringer ist die Steigung der Geraden im Drehzahl-Drehmoment-Diagramm.

Um eine mögliche Korrelation zwischen der Geradensteigung und der Viskosität der Biomasseslurries zu ermitteln, wurden Standards mit bekannten Viskositäten mit dem Kreuzspindel-Messsystem vermessen. Die newtonschen Standards haben eine von Drehzahl und Drehmoment unabhängige gleichbleibende Steigung ϵ , welche gemittelt werden kann und zusammen mit der bekannten Viskosität in Abbildung 28 doppeltlogarithmisch aufgetragen ist.

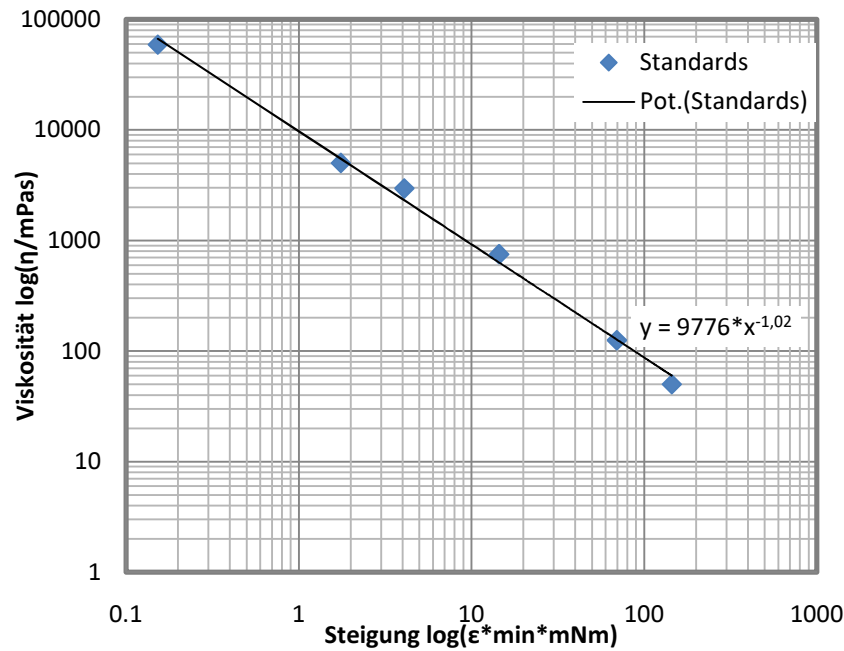


Abbildung 28: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität über der Geradensteigung (aus dem relativen Drehzahl-Drehmoment-Diagramm) verschiedener newtonscher Kalibrierstandards (Silikonöle) mit dazugehöriger Potenzgleichsgerade

Werden die Messpunkte in der doppeltlogarithmischen Auftragung betrachtet und eine Potenzgleichsgerade durch die Messpunkte gelegt, so ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Geradensteigung ϵ (in $(\text{mNm} \cdot \text{min})^{-1}$) und Viskosität η (in mPas) die empirische Formel:

$$\eta = 9776 * \epsilon^{-1,02} \quad (4-1)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Gleichung nur für einen Bereich gilt, in dem das zu untersuchende Fluid newtonsches Fließverhalten aufweist und somit im Drehmoment-Drehzahl-Diagramm eine Gerade ergibt. Des Weiteren sei betont, dass diese empirische Gleichung stark gerätespezifisch (geometrieabhängig) ist und aus einem relativen Messsystem stammt. Sie kann daher nur als Anhaltswert für die Viskosität der Biomasselurries dienen und kann dort eingesetzt werden, wo das absolute Doppelspaltmesssystem an seine Grenzen stößt.

In Abbildung 27 (links) fällt auf, dass ein Feststoffgehalt bis zu 20Gew.-% bei wässrigem Kondensat nahezu keinen Einfluss auf die Viskosität des Biomasselurries hat. Erst ein Feststoffgehalt von 30Gew.-% bewirkt eine deutliche Viskositätszunahme, allerdings liegt hierbei die Viskosität des unbehandelten Slurries noch deutlich unter dem maximal tolerierten Viskositätswert, welcher für die bioliq®-Pilotanlage wegen der Pumpbarkeit auf 5000mPas festgelegt wurde. Im Gegensatz dazu kann eine deutliche Viskositätszunahme der organischen Biomasselurries (Abbildung 27 rechts) mit zunehmendem Feststoffgehalt beobachtet werden, bei einem Koksgehalt von 30Gew.-% in organischem Kondensat wird die maximal tolerierte Viskosität von 5000mPas fast erreicht.

Tabelle 14: Nach der empirischen Formel bei Drehzahlen um 50min^{-1} berechnete Slurryviskositäten bei Raumtemperatur

Slurry (unbehandelt)	ϵ [[$\text{min} \cdot \text{mNm}^{-1}$] ⁻¹]	Viskosität n. Gl. (4-1) [mPas]	Slurry (unbehandelt)	ϵ [[$\text{min} \cdot \text{mNm}^{-1}$] ⁻¹]	Viskosität n. Gl. (4-1) [mPas]
0% wässrig	683,18	12,56	0% organisch	567,79	15,17
10% wässrig	669,24	12,83	10% organisch	243,13	36,03
20% wässrig	386,67	22,44	20% organisch	45,90	197,30
30% wässrig	6,64	1418,39	30% organisch	2,10	4590,89

In Tabelle 14 sind die Viskositäten der unbehandelten Biomasseslurries (Abbildung 27) aufgeführt welche mithilfe der empirischen Gleichung (4-1) bei Drehzahlen um 50min^{-1} ermittelt wurden. Werden die Zahlenwerte mit den in Abbildung 27 und Abbildung 29 dargestellten Viskositätsgraphen verglichen, so lässt sich eine gute Annäherung an die zu erwartenden und gemessenen Werte feststellen. Gerade für die höherviskosen Slurries lässt sich so ein Anhaltswert für die Viskosität bestimmen.

Werden die absoluten Viskositätswerte, welche mithilfe des Doppelspaltmesssystems ermittelt wurden und in Abbildung 29 logarithmisch über der Schergeschwindigkeit in $1/\text{s}$ aufgetragen sind, mit den Werten aus und den Graphen aus Abbildung 27 verglichen, so ist auch hier die Schlussfolgerung zu ziehen, dass eine deutliche Viskositätserhöhung erst bei einem Feststoffgehalt von 30Gew.-% bei wässrigem Kondensat, bei organischem Kondensat aber bereits bei 20Gew.-% beobachtet wird. Leider kommt das Doppelspaltmesssystem bei der Probe mit organischem Kondensat und 30Gew.-% Feststoffgehalt an seine Grenzen und kann nur bei niedrigem Schergefälle gemessen werden. Das verwendete Doppelspaltmesssystem eignet sich also lediglich für die niederviskosen Biomasseslurries. Als Nebenaspekt sei erwähnt, dass das Doppelspaltmesssystem wesentlich aufwendiger zu reinigen ist als das Kreuzspindel-Messsystem.

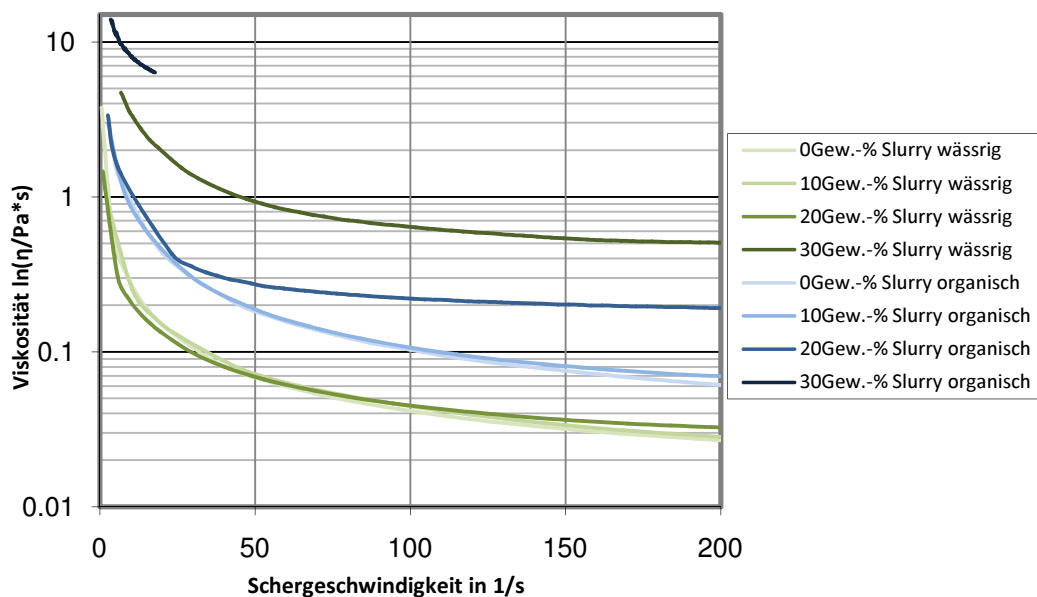


Abbildung 29: Mit dem Doppelspaltmesssystem ermittelte absolute Slurryviskosität bei verschiedenen Feststoffgehalten und Kondensaten

Um zu untersuchen, inwieweit sich die Nassmahlungen auf die Slurryviskosität auswirkt, wurden die Viskositäten des organischen Biomassesslurrys mit 20% Feststoffgehalt vor und nach der Mahlung mit allen getesteten Mahlsystemen verglichen. In Abbildung 30 ist die Drehzahl in min^{-1} über dem Drehmoment in mNm der verschiedenen Nassgemahlungen von Biomassesslurry mit 20Gew.-% Feststoffanteil aufgetragen.

Es wird offensichtlich, dass die Viskosität mit der Zerkleinerung der Partikel abnimmt, was überrascht. Häufig wird der umgekehrte Effekt beobachtet: Aufgrund der Vergrößerung der Partikelzahl nehmen die interpartikulären Wechselwirkungen zu und die Viskosität steigt. Der für diese Arbeit verwendete Koksstaub ist allerdings hochporös und neigt zu Agglomeration. In den Poren und innerhalb der Agglomerate wird ein großer Teil der Dispersionsflüssigkeit gebunden und wird somit immobilisiert. Durch die Mahlung werden gerade diese großen porösen Partikel und Agglomerate zerkleinert, wobei gerade die Poren als Bruchstelle zu erwarten sind, da dort die die Feststoffdichte am geringsten ist. Die in den Partikel- und Agglomeraträumen gespeicherte Dispersionsflüssigkeit wird durch die Mahlung frei und sorgt so für eine niedrigere Viskosität.

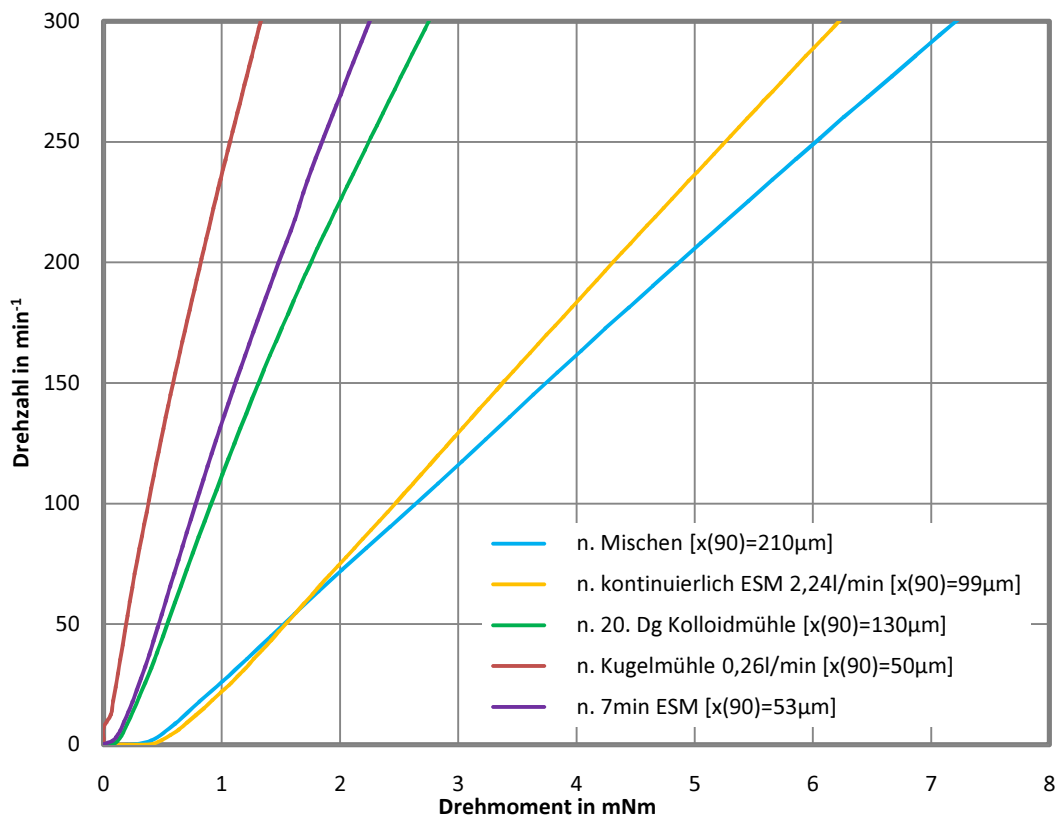


Abbildung 30: Relativer Vergleich der Viskositäten von 20Gew.-% organischem Biomassesslurry nach der Mahlung mit den unterschiedlichen Mahlsystemen

Aus Abbildung 30 wird ersichtlich das die Viskositätsabnahme durch die Nassmahlung sich nicht einfach mit der x_{90} Partikelgröße nach der Mahlung korrelieren lässt. Zwar kann festgestellt werden, dass die Viskosität durch die Zerkleinerung der Partikel und Agglomerate abnimmt, allerdings lässt sich kein direkter Zusammenhang zwischen Mahlwirkung und Viskositätsabnahme beobachten. Dies kann sehr gut anhand eines Vergleichs der Kurven für die Mahlung „n. 20 Dg Kolloidmühle [x(90)=130µm]“ und „n. kontinuierlich ESM 2,24l/min [x(90)=99µm]“ anschaulich gemacht werden.

Trotz eines Unterschiedes in der x_{90} -Partikelgröße von $30\mu\text{m}$ kann bei der kontinuierlichen Mahlung mit der ESM nur eine geringe Viskositätsabnahme festgestellt werden, wohingegen eine deutliche Viskositätsabnahme durch die Kolloidmühle auftritt. Um auszuschließen, dass Feststofferniedrigungen durch die Mahlungen auftreten und die Ursache für die Unregelmäßigkeiten sind, wurde der Feststoffgehalt vor und nach den Mahlversuchen für den Biomasselurry mit 20Gew.-% Feststoffgehalt bestimmt. Mit gemessenen $19,2 \pm 1,7\%$ konnten dabei keine gravierenden Feststoffverluste nachgewiesen werden.

Tabelle 15: Nach der empirischen Formel (4-1) bei Drehzahlen um 50min^{-1} aus den relativen Rohdaten berechnete Slurryviskositäten für organischen Biomasselurry mit 20Gew.-% Feststoffgehalt und für wässrigen Slurry mit 30% Feststoffgehalt

		ϵ [(min*mNm) ⁻¹]	Viskosität n. Gl. (4-1) [mPas]	
20Gew.-% Slurry	organisch	n. Mischen	45,89	197,35
		n. ESM 2,24l/min	54,28	166,29
		n. 20.Dg Kolloid	137,82	64,28
		n. 7min ESM	158,19	55,85
		n. Kugelm. 0,26l/min	299,59	29,11
30Gew.-% Slurry	wässrig	n. Mischen	7,22	1300,98
		n. ESM 2,24l/min	86,26	103,66
		n. 20.Dg Kolloid	141,92	62,38
		n. 7min ESM	204,27	43,03
		n. Kugelm. 0,26l/min	-	-

In Tabelle 15 sind die nach der empirischen Gleichung (4-1) berechneten Viskositäten für einen organischen Biomasselurry mit einem Feststoffgehalt von 20Gew.-% und für einen wässrigen Slurry mit 30Gew.-% Kokspulver vor und nach ihrer Nassmahlung mit den unterschiedlichen Mühlen aufgetragen. Die berechneten Viskositäten sind dabei allerdings nur ein Anhaltswert und sollen einen Überblick über die Größenverhältnisse der Viskositätsabnahme geben. Auch im Fall wässriger Pyrolyseslurries mit 30Gew.-% Feststoff findet man eine Viskositätserniedrigung durch Mahlung, aber keine Korrelation mit der Partikelgröße.

Im Anhang ist eine Tabelle mit den nach Gleichung (4-1) berechneten Steigungs- und Viskositätswerten aller vermahlenden Biomasselurries abgedruckt.

4.3. Sedimentationsverhalten

Der Biomasseslurry wird dezentral hergestellt und muss anschließend transportiert und gelagert werden. Deshalb ist es notwendig die Suspensionsstabilität der Biomasseslurries näher zu betrachten. Eine Aussage darüber lässt sich anhand der Sedimentationsgeschwindigkeit treffen, welche mithilfe einer Sedimentationswaage aber auch durch eine analytische Zentrifuge ermittelt wurde. Im Folgenden werden die Ergebnisse der zwei Systeme verglichen und diskutiert sowie der Einfluss der Mahlarten auf das Sedimentationsverhalten betrachtet.

Das Sedimentationsverhalten der organischen Slurries wurde mithilfe einer in 3.3.3 beschriebenen Sedimentationswaage untersucht

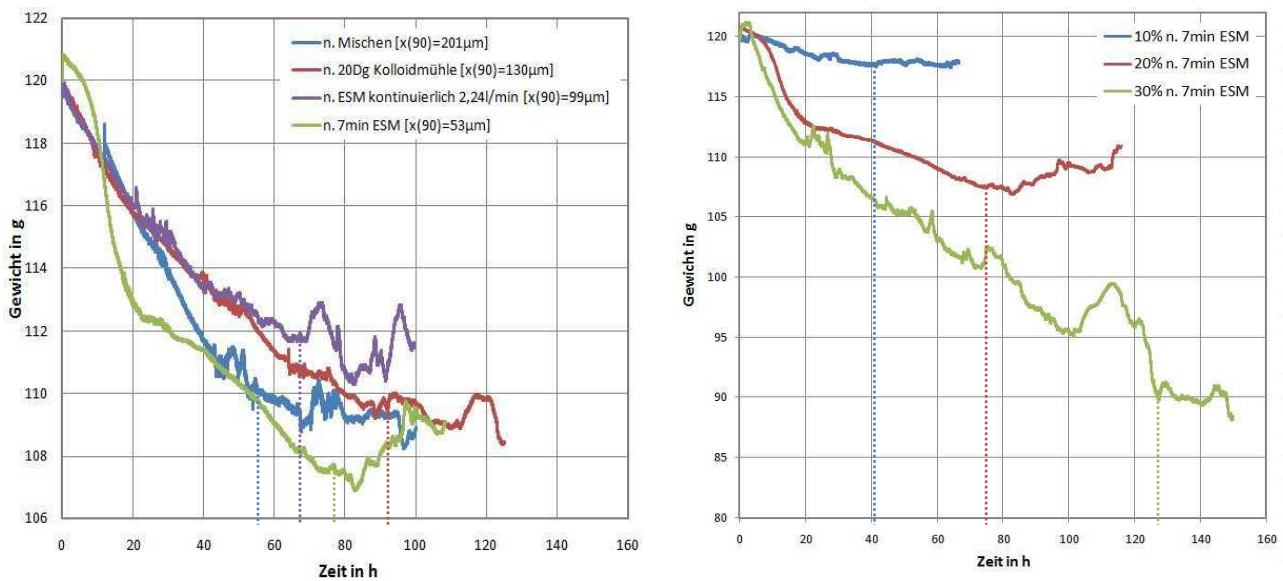


Abbildung 31: Einfluss der Mahlarten bzw. der Partikelgröße in 20Gew.-% Slurry (links) und Einfluss des Feststoffgehalts (rechts) auf die Sedimentationsgeschwindigkeit und den Kompressionspunkt K_p (gestrichelte Linien)

In Abbildung 31 ist die Sedimentationsanalyse des organischen Biomasseslurries als sedimentiertes Gewicht in g über der Zeit in h aufgetragen. Dabei entspricht der Startwert von 120g dem auf der Aufnahmewaage befindlichen Startgewicht, welches sich wegen der Ablagerung von Sediment auf die in die Suspension getauchte Platte reduziert. Es ist an der linearen Gewichtsabnahme anfangs erkennbar, dass es sich um eine für diese Feststoffkonzentrationen übliche Schwarm bzw. Zonensedimentation handelt. Bei der Zonen- bzw. Schwarmsedimentation behindern sich die Partikel gegenseitig bzw. die größeren Teilchen reißen die kleineren Teilchen mit, was dazu führt, dass alle Partikel unabhängig von Größe und Form mit derselben Geschwindigkeit sedimentieren. Wird der Kompressionspunkt K_p (gestrichelte Linien) betrachtet, welcher als Abschluss der Sedimentationsphase definiert ist und nach dessen Erreichen nur noch die reine Sedimentkonsolidierung beobachtet wird, so kann man indirekt auf die Sedimentationsgeschwindigkeit schließen.

Wird der Einfluss des Feststoffgehalts betrachtet (Abbildung 31 rechts), so kann man an der Zeit bis zum Erreichen des Kompressionspunkts einen sehr starken und in erster Näherung umgekehrt proportionalen Zusammenhang zwischen der Sinkgeschwindigkeit und dem Feststoffgehalt beobachten. Die Sedimentationsgeschwindigkeit sinkt mit der Zunahme des Feststoffgehalts deutlich. Vergleicht man die Zeiten bei Erreichen des Kompressionspunkts mit den Partikelgrößen (x_{90} in Abbildung 31

links) so erkennt man, dass der Sedimentationszeit auch mit der Partikelgröße korreliert und eine kleinere Partikelgröße zu längeren Sedimentationszeiten, wie man nach der Theorie von Richardson-Zaki (Gleichung (2-13)) erwarten kann. Eine Ausnahme bildet der Kompressionspunkt der Sedimentationskurve des Slurrys der Kolloidmühle: Er tritt später auf, als man es nach der Theorie erwarten würde. Ursache könnte ein Messfehler sein oder ein zusätzlicher Einfluss auf die Sedimentationsgeschwindigkeit, der den Einfluss von Partikelgröße und Feststoffgehalt überlagert. Ein möglicher Erklärungsansatz dieses Phänomens ist die Theorie nach Ekdawi und Hunter [37]), die die veränderten Suspensionseigenschaften bei erhöhter Feststoffkonzentration berücksichtigt. Diese Theorie geht von der Vorstellung aus, dass ein Teilchen nicht in reiner Suspensionsflüssigkeit absinkt, sondern in einer Umgebung, die maßgeblich durch andere Partikeln beeinflusst ist. Deshalb modifizieren Ekdawi und Hunter die Stokes'sche Gleichung, indem sowohl die Fluidichte als auch die Fluidviskosität durch die entsprechenden Stoffwerte der Suspension ersetzt und gleichzeitig die Fluidgegenströmung berücksichtigt wird. Eine eingehende Prüfung, ob ihre Theorie dieses Phänomen erklärt, konnte hier zwar aufgrund der komplexen Theorie und der Kürze der Zeit nicht durchgeführt werden, jedoch macht ihre Annahmen für feststoffreiche Suspensionen Sinn, dass die Fluidviskosität vom Feststoff beeinflusst wird.

In der Praxis ist eine starke Konsolidierung des Sediments unerwünscht, da sich Probleme mit der Redispergierung ergeben. Eine langsame Sedimentation ist von Vorteil, da der Slurry während eines kurzzeitigen Stillstands und auch längeren Transports fließfähig bleiben sollte. Sollte doch eine Sedimentation und Konsolidierung stattgefunden haben, so ist es entscheidend, dass der Biomasseslurry anschließend wieder ohne Probleme aufrührbar ist. Aufgrund des Fehlens einer allgemeingültigen Definition oder DIN-Norm, wurde die Aufrührbarkeit manuell rein empirisch untersucht und anhand von Vergleichen untereinander bewertet. Dafür wurde mithilfe eines Handspatels versucht die sedimentierten Slurrys wiederaufzurühren. Generell ließ sich dabei feststellen, dass sich organische Biomasseslurrys deutlich einfacher aufrühren lassen als wässrige. In Tabelle 16 ist die empirisch ermittelte Wiederaufrührbarkeit für eine Feststoffkonzentration von 20Gew.-% aufgetragen.

Tabelle 16: Empirische Wiederaufrührbarkeit von wässrigem und organischem Biomasseslurry mit 20Gew.-% Feststoffanteil. (- - = nicht von Hand aufrührbar; - = nur sehr aufwendig aufrührbar; + = locker sedimentiert, aber gut aufrührbar; ++ = kein Sediment erkennbar)

	n. Mischen	20. Dg Kolloid	ESM Batch 7min	ESM 2,25l/min	RWK 0,24l/min
wässrig	- - (stichfest)	-	- - (stichfest)	-	+
organisch	-	-	+	+	++

Betrachtet man die sedimentierten wässrigen Biomasseslurrys so erkennt man, dass die vorher trübbräunliche flüssige Phase nun einen klaren durchsichtigen Überstand gebildet hat. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die organischen Trübstoffe an der Kokspartikeloberfläche adsorbiert werden. Aufgrund des sich ausbildenden klaren Überstands ist es möglich das Suspensionsverhalten der wässrigen Biomasseslurrys mithilfe eine analytische Zentrifuge zu untersuchen. Durch die wirkende Zentrifugalkraft lassen sich Sedimentationsvorgänge in einem Bruchteil der real benötigten Zeit untersuchen. Durch den in Gleichung (2-12) beschriebenen Zusammenhang zwischen Stokes-

Sinkgeschwindigkeit und der Froude-Zahl lässt sich die gemessene Sinkgeschwindigkeit auf die unter Erdbeschleunigung zu erwartende Geschwindigkeit zurückrechnen.

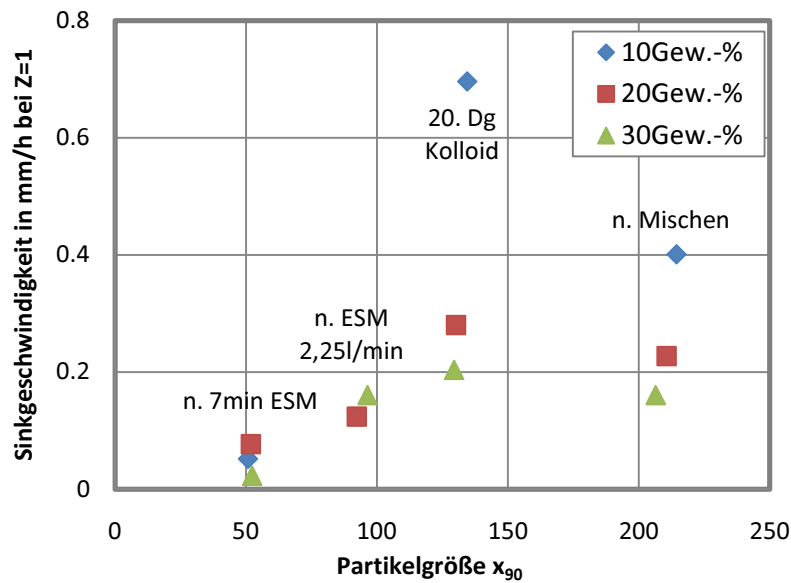


Abbildung 32: Einfluss von Feststoffgehalt und Partikelgröße auf die Sedimentationsgeschwindigkeiten (in mm/h) in wässrigen Biomasselurries bei Erdbeschleunigung (d.h. Z=1)

In Abbildung 32 ist die Sinkgeschwindigkeit in mm/h bei Erdbeschleunigung (d.h. Z=1) über der x_{90} Partikelgröße aufgetragen. Anhand dieser Grafik ist der Einfluss der Partikelgröße sowie der Feststoffkonzentration auf die Sinkgeschwindigkeit der Partikel in wässrigem Biomasselurry beobachtbar. Bei einer x_{90} Partikelgröße von ca. 140 μm durchläuft die gemessene Sedimentationsgeschwindigkeit bei allen Feststoffkonzentrationen ein Maximum. Es lässt sich allerdings nicht zweifelsfrei sagen, ob dieses Maximum allein auf die Partikelgröße zurückzuführen ist, oder ob die andersartige Mahlmethode der Kolloidmühle für das Maximum verantwortlich ist. Allgemein lässt sich festhalten, dass auch in wässrigen Biomasselurries sowohl bei Erhöhung der Feststoffkonzentration als auch bei Partikelgrößenreduktion die Sedimentationsgeschwindigkeit abnimmt, dies wirkt sich positiv auf die Lagerstabilität der Biomasselurries aus. Im Anhang sind die Zahlenwerte aller gemessenen Sinkgeschwindigkeiten tabellarisch dargestellt.

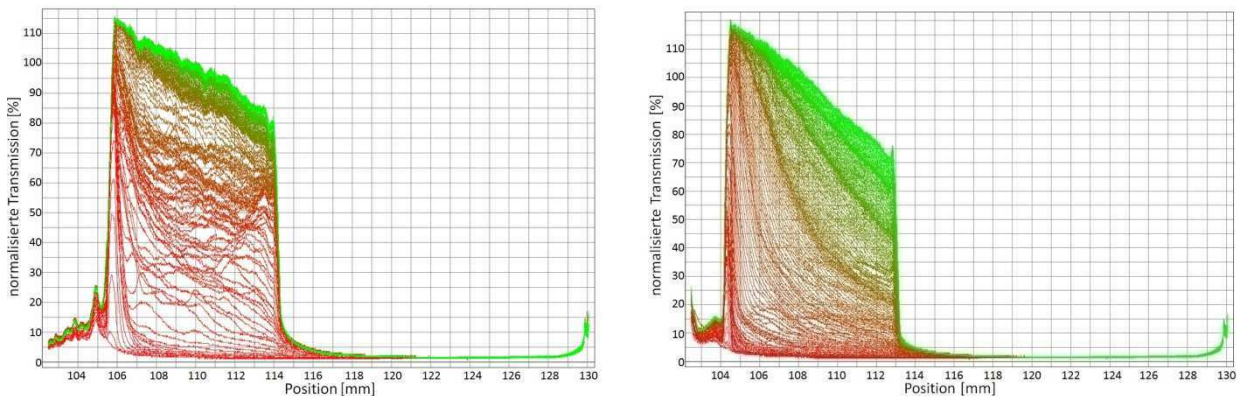


Abbildung 33: Transmissionsprofile von wässrigem Biomasselurry mit 20Gew.-% Feststoffanteil n. Mischen $x_{90}=210\mu\text{m}$ (links) und nach ESM 2,25l/min $x_{90}=99\mu\text{m}$ (rechts) bei 1500rpm und einer 4s Periode (Farbcodierung: rot – Anfang der Messung; grün - Messende)

Werden die Transmissionsprofile (Abbildung 33) betrachtet, so lassen sich noch weitere Aussagen über die Sedimentation treffen. Die Transmissionsprofile sind als normalisierte Transmission in % über der Rotorposition in mm dargestellt mit dem Rotormittelpunkt als 0mm-Wert. Vergleicht man exemplarisch die Sedimentationskinetik von 20Gew.-% wässrigem Biomassesslurrys nach dem Mischen (links) und die nach der kontinuierlichen ESM-Mahlung 2,25l/min (rechts), so fällt die regelmäßige Struktur der Kurven rechts auf. Ohne Mahlung (links) ist der Abstand zwischen den einzelnen Transmissionsprofilen (Farbcodierung rot=erste Messung, grün=letzte Messung) trotz konstanter und gleicher Aufnahmeperiode von 4s deutlich unregelmäßiger. Die anfangs noch stark abfallenden Transmissionsprofile flachen sehr schnell ab, verlaufen anschließend nach kurzem Abfall fast horizontal. Ein flacher Abfall der gemessenen Transmission deutet auf eine stark polydisperse Suspension hin, wohingegen eine ideal monodisperse Suspension ein senkrecht von 100% auf 0% abfallendes Transmissionsprofil aufweist welches sich gleichbleibend regelmäßig in Richtung des Küvettenbodens (Position=130mm) verschiebt bis das Sediment (Transmission auf dem niedrigsten Wert) erreicht ist. Die rechte Abbildungsseite zeigt, dass der Slurry nach der praxisrelevanten kontinuierlichen ESM Mahlung bei 2,25l/min ein deutlich monodisperseres Sedimentationsverhalten aufweisen und sich erst gegen Ende der Sedimentation (grüner Bereich) ein diffuser Trennspegel ausbildet.

Betrachtet man das sich bildende Sediment und somit den Bereich der niedrigsten Transmission in Abbildung 33, so ist es möglich, durch das genaue Bestimmen der Füllhöhe ($h_{\text{füll}}$) und der Sedimenthöhe (h_{sed}) Rückschlüsse auf die Sedimentdichte zu ziehen.

Tabelle 17: Füll- und Sedimenthöhe für 20Gew.-% wässrigen Biomassesslurry nach unterschiedlicher Behandlung

	Behandlung	Füllhöhe	Sedimenthöhe	h_{sed}/H	Feststoffgehalt Sediment $c_{m,\text{sed}}$ in Gew.-%
		$h_{\text{füll}}$ in mm	h_{sed} in mm		
20Gew.-% Slurry wässrig	n. Mischen	24,4	15,85	0,65	30,78
	n. 20.Dg Kolloid	25,7	15,3	0,60	33,59
	n. 7min ESM	25,4	14,5	0,57	35,03
	n. ESM 2,24l/min	25,6	17,1	0,67	29,94
	n. Kugelm. 0,26l/min	24,8	10,5	0,42	47,23

In Tabelle 17 sind die Füll- und Sedimenthöhen exemplarisch für einen wässrigen Slurry mit 20Gew.-% dargestellt. Es ist eine immer dichter werdende Sedimentpackung mit abnehmender Partikelgröße zu erkennen. Dies ist durch die enger werdende Partikelgrößenverteilung erklärbar wie sie bei immer feinerer Mahlung auftritt. Durch die kleinen Partikel werden die Zwischenräume kleiner und die Sedimentpackung wird dichter.

Zusammenfassend lässt sich für die Praxis festhalten das, ein möglichst hoher Feststoffgehalt mit möglichst kleinen Partikelgrößen für eine möglichst langsame Sedimentation und somit lagerstabile Suspension anzustreben ist. Bei organischen Slurrys erhält man durch die Mahlung ein gut aufrührba-

res Sediment, für wässrige Slurries gilt das nur im Fall der Rührwerkskugemühle. Alternativ ist es auch möglich die Viskosität des Slurrys durch Additive wie Stärke zu erhöhen bzw. durch Aerosil eine Gerüststruktur aufzubauen durch welche die Sedimentation weiter verlangsamt wird.

4.4. Fließfähigkeitsanalyse Kokspulver

Um zu beurteilen, inwieweit die Fließeigenschaften des trockenen Kokspulvers durch die Trockenmahlung beeinflusst werden, wurden der dynamische und der statische Böschungswinkel α_M gemessen und verglichen. Des Weiteren wurde über die Bestimmung der Hausnerzahl eine Abschätzung für die Fließfähigkeit getroffen.

Tabelle 18: Partikelgrößen x_{10} , x_{90} , Schütt-, Vibrationsdichte, Hausnerzahl und Kompressibilitätsindex von unbehandeltem und trockengemahlenem Kokspulver

	x_{10} [μm]	x_{90} [μm]	Schüttdichte ρ_s in g/cm^3	Vibrationsdichte ρ_t in g/cm^3	Hausnerzahl H	K_f in %
Koks unbehandelt	19,26	241,39	0,20	0,35	1,75	42,86%
Koks nach 15min ESM	6,38	21,64	0,33	0,48	1,45	31,25%

In Tabelle 18 sind die Hausnerzahl und der Kompressionsindex als Stoffwerte angegeben, die die Fließfähigkeit beeinflussen. Mit der extremen Partikelgrößenverkleinerung durch die Trockenmahlung steigt die Schütt- und die Vibrationsdichte, während der Kompressibilitätsindex um 11,6% sinkt und die Hausnerzahl um ca. 18% reduziert wird. Davon ausgehend, dass Schüttgüter bei einer Hausnerzahl von 1 (inkompressibles Schüttgut) ein optimales Fließverhalten aufweist, lässt sich eine Verbesserung des Fließverhaltens durch die Zerkleinerung erwarten.

Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der Fließfähigkeit von Schüttgütern ist der Böschungswinkel.

Tabelle 19: Statischer und dynamischer Böschungswinkel von unbehandeltem Kokspulver und nach der ESM Trockenmahlung für 15min

	x_{10} [μm]	x_{90} [μm]	Böschungswinkel		
			statisch	dynamisch	centroid
Koks unbehandelt	19,26	241,39	77,5°	71, 3°	2,81
Koks nach 15min ESM	6,38	21,64	85,9°	54, 1°	2,64

In Tabelle 19 sind der statische und der dynamische Böschungswinkel für den unbehandelten Koksstaub und den 15min in der ESM gemahlene Koks aufgetragen. Es ist dabei ein großer Unterschied zwischen dem statisch und dem dynamisch gemessenen Böschungswinkel erkennbar.

Desweiteren wird beim Vergleich der Zahlenwerte eine Umkehrung der Winkeltendenz erkennbar. Während der statische Schüttwinkel für den gemahlene Koks ansteigt, sinkt der dynamische Schüttwinkel durch die Mahlung. Es ist während der statischen Bestimmung des Schüttwinkels beo-

bachtbar, dass die geringe mechanische Belastung (Einfüllvorgang in den Trichter, herausrühren mit der Rieselhilfe) ausreicht um die sehr feinen Partikel ($x_{90}=22\mu\text{m}$) zusammenzupressen und zu agglomerieren. Dadurch entsteht ein grobkörnigeres, agglomeriertes Schüttgut, welches nicht mehr viel mit den Rieseigenschaften des gemahlene Kokspulvers zu tun hat. Die mit lediglich 6° eher geringe Abweichung zwischen dem statischen und dynamischen Böschungswinkel des unbehandelten Kokspulvers zeigt hierbei, dass die Partikel durch den geringen mechanischen Energieeintrag der statischen Messung nicht so stark agglomeriert werden und ihre ursprünglichen Schüttguteigenschaften nahezu vollständig beibehalten. Ein gegenläufiger Effekt ist bei der Messung mit dem rotierenden System beobachtet, bei welchem die Probe durch die ständige Rotation mit Luft durchsetzt wird und somit eher den ursprünglichen Schüttguteigenschaften entspricht. Dies entspricht eher dem nach der Bestimmung der Hausnerzahl erwarteten theoretischen Wert der Fließeigenschaften und entspricht nach Kaye [23] sehr gut dem Böschungswinkel des ursprünglichen Schüttguts.

Aufgrund der unterschiedlichen Bestimmungsart des Böschungswinkels ist es daher nicht möglich, den statischen und dynamischen Böschungswinkel direkt zu vergleichen und für die Aussage der Fließfähigkeit heranzuziehen. Einzeln betrachtet können die Böschungswinkel allerdings verglichen werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass die Bestimmung des Böschungswinkels immer unter exakt denselben Bedingungen durchgeführt wird, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

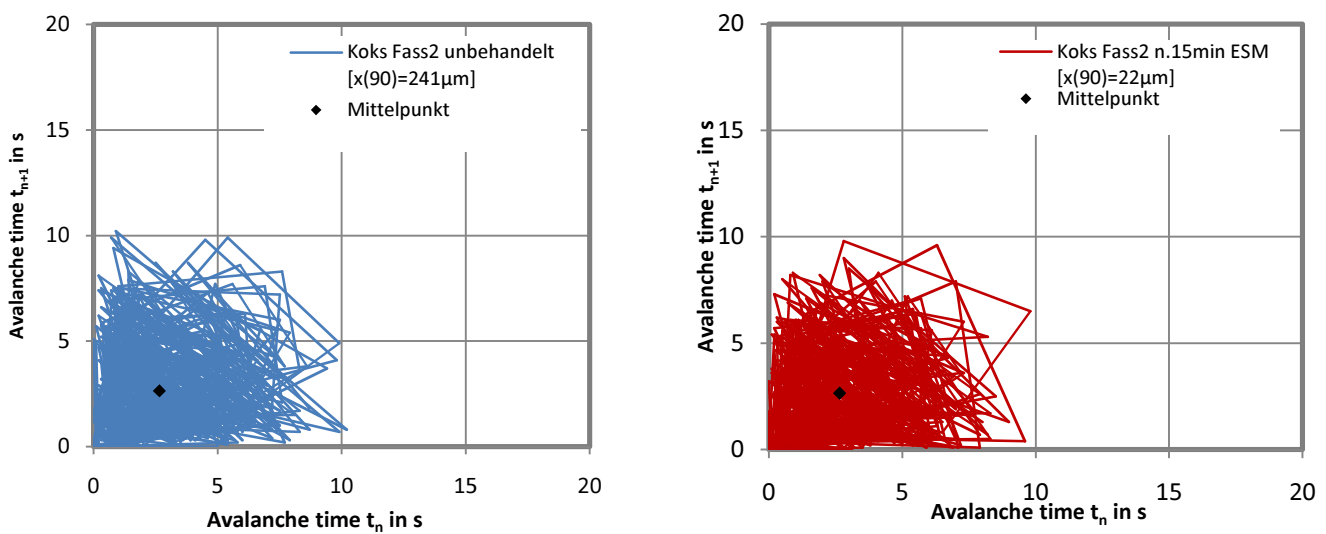


Abbildung 34: Phase space diagram (fractal fingerprints) von unbehandeltem Kokspulver (links) und nach 15min ESM Trockenmahlung (rechts)

In Abbildung 34 sind die charakteristischen „fractal fingerprints“ für den unbehandelten Koksstaub aus Fass2 (links) und den Koksstaub Fass2 nach einer Trockenmahlung mit der ESM für 15min dargestellt. Dabei ist die Zeit zwischen den einzelnen auftretenden Lawinen gegeneinander verschoben aufgetragen (t_{n+1} gegen t_n , wobei der Index n für die Lawinennummer steht). Mithilfe dieser Auftragung ist die Theorie der „strange attractors“ sehr anschaulich darstellbar. Werden die Graphen der beiden Koksfraktionen miteinander verglichen, so lässt sich anhand des Mittelpunkts („centroid“) der Unterschied der Fließfähigkeit auch im phase space diagram visualisieren. Betrachtet man die Zahlenwerte der Mittelpunkte so ergibt sich mit einem Mittelpunkt von 2,81s für den unbehandelten Koksstaub und von 2,64s für den Koksstaub nach 15min ESM Trockenmahlung ein Unterschied von

7%, was einer Verbesserung der Fließfähigkeit durch Mahlung entspricht. Ideal fließende Schüttgüter haben dabei einen sehr dichten Fingerprint bei kleinen Zeiten zwischen den einzeln auftretenden Lawinenereignissen und somit einen Mittelpunkt eng am Nulldurchgang. Nicht fließende Schüttgüter hingegen haben bei derselben Rotationsgeschwindigkeit eine breitere Ereigniszeitverteilung mit einem Mittelpunkt bei größeren Zeiten und somit weiter vom Nulldurchgang entfernt. Da die strange attractors ein für ein Schüttgut bekannter Qualität gut reproduzierbares Diagramm liefern, lässt sich mithilfe dieser Phase-Space Diagramme eine schnelle Qualitätskontrolle des Kokspulvers im bioliq®-Prozess realisieren.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Fließeigenschaften durch den Trockenmahlprozess verbessert werden. Da sich durch diese Arbeit ergeben hat, dass eine Trockenmahlung im bioliq®-Prozess nicht realisierbar und sinnvoll ist, war die Erfordernis der Lagersilooptimierung nicht mehr gegeben.

4.5. Vergleich, Scale-Up und Empfehlung

Um eine abschließende Empfehlung für eine Mühle geben zu können und sie auf eine Anwendung in der Pilotanlage auszulegen, ist es notwendig, alle ermittelten Ergebnisse zu vergleichen und auch wirtschaftliche Gesichtspunkte hinzuzuziehen. In Tabelle 20 sind alle wichtigen Ergebnisse für die drei untersuchten Mühlen zusammengetragen. Da sich herausgestellt hat, dass einzig eine kontinuierliche Mahlung Praxisrelevanz hat, sind lediglich die nach Verweilzeit t vergleichbaren Mahlergebnisse aufgeführt.

Wegen der ungenügenden Mahlleistung kann die Kolloidmühle nicht innerhalb der Pilotanlage eingesetzt werden.

Die Zielvorgabe von $x_{90} < 100\mu\text{m}$ wird sowohl bei der Exzenter-Stabschwingmühle (ESM) als auch bei der Rührwerkskugelmühle (RWK) bei einer vergleichbaren Verweilzeit von $t=50\text{s}$ erreicht. Hierbei besticht die RWK durch ein ausgezeichnetes Mahlergebnis, das einer Verdoppelung der Mahlleistung im direkten Vergleich mit der ESM entspricht. Auch in anderen Kategorien, wie beispielsweise bei der Viskositätserniedrigung, erzielt die RWK bessere Ergebnisse wird sie mit der ESM verglichen. Des Weiteren verbessert sich die Wiederaufrührbarkeit des Sediments in organischen Slurries durch die Mahlung sowohl mit der ESM als auch mit der RWK wesentlich, ein Effekt der bei wässrigen Slurries nur durch die Mahlung mit der RWK gefunden wurde. Lediglich in der gemessenen Sedimentationsgeschwindigkeit erzielt die RWK ein mit $0,299\text{mm/h}$ deutlich höheren Wert als die ESM ($0,124\text{mm/h}$).

Vergleicht man den Energieverbrauch der beiden Mühlen, so ist festzustellen, dass bei demselben Durchsatz die Mühlen einen beinahe identischen Energieverbrauch aufweisen und die RWK im Verhältnis dazu eine bessere Mahlwirkung vorweisen kann.

Tabelle 20: Vergleich der Mahlergebnisse und wirtschaftliche Betrachtung.

	n. Mischen	Kolloidm. 20. Dg	ESM tro- cken t=7min	ESM konti. t _{ESM} =50s 2,24kg/min	RWK konti. t _{RWK} =50s 0,24kg/min	RWK konti. t _{RWK} =3s 3,7kg/min	RWK theor. ⁶⁾ t _{RWK} =5,6s 2,24kg/min
x_{90,20%,wässrig} in µm	210,54	130,84	37,53	92,24	51,02	-	≈ 60
x_{90,20%,org} in µm	204,26	127,72	-	99,03	44,89	66,45	-
z_{90,Mittelwert}	-	1,61	6,39	2,2	4,4	3,18	≈ 3,5
Wirkleistung in kW	-	1,12	1,31	1,31	1,69	1,69	1,69
Energieverbrauch in kWh/kg	-	-	-	0,009	0,112	0,007	0,012
z₉₀/(Energieverbrauch)	-	-	-	200	36	544	≈ 291
Viskosität¹⁾ η in mPas	197	64	-	166	29	-	-
Sedimentationszeit²⁾ in h	53	88	-	65	-	-	-
w_{sed}³⁾ bei Z=1 in mm/h	0,227	0,280	-	0,124	0,299	-	-
Wiederaufrührbarkeit wässrig	--	-	-	--	+	-	-
Wiederaufrührbarkeit organisch	--	-	-	+	++	-	-
Hausnerzahl H	H _{Originalkoks,unbeh.} =1,75 ; H _{ESM,15min} =1,45						
h_{sed}/H_{füll}⁵⁾	0,65	0,6	-	0,67	0,42	-	-
C_{m,sed}⁵⁾ in Gew.-%	30,87	33,59	-	29,94	47,23	-	-

- 1) Exemplarisch für 20Gew.-% organischen Slurry, berechnet durch die Kreuzspindelmessung bei einer Drehzahl von 50min⁻¹
- 2) Exemplarisch für die Sedimentation von 20Gew.-% organischem Slurry
- 3) Exemplarisch für 20Gew.-% wässrigen Biomassesslurry, gemessen mit LUMiFuge bei 1500rpm, 70%Transmission, Periode 4s
- 4) Theoretische Berechnung für den Energieverbrauchsvergleich

Um diese im Labormaßstab erzielten Werte nun auf den Pilotanlagenmaßstab hochzurechnen und um eine wirtschaftliche Betrachtung in diesem größeren Maßstab machen zu können, wurde eng mit den Firmen Siebtechnik GmbH (Dr. Betgovargez / ESM) und FrymaKaruma (Herr Brogli / RWK) zusammengearbeitet.

Bei der Hochrechnung der RWK lag dabei das Hauptaugenmerk auf dem Erreichen des angestrebten Durchsatzes von 1000kg/h. Da dies aufgrund der Baugrößenbeschränkung der Rührwerkskugelmühlen mit einer Verweilzeit von 50s nicht erreichbar ist, wurde mit dem maximal erreichten Durchsatz 220kg/h hochgerechnet. Dieser wurde, wie schon in Kapitel 4.1.4 beschrieben, getestet und es zeigte sich, dass mit $x_{90}=66\mu\text{m}$ noch immer sehr gute Mahlergebnisse erhält. Die Umrechnung auf einen höheren Durchsatz erfolgt danach einfach über den Vergleich des theoretischen Mahlraumvolumens. Der theoretische Mahlraum der RWK MSZ-12 hat dabei ein Volumen von 500ml, was einem Größenumrechnungsfaktor von 0,5 entspricht. Bei einem erreichten Durchsatz von ca. 200kg/h ist also ein 5-fach größerer Mahlraum (d.h. mindestens Faktor 2,5) erforderlich um auf einen Durchsatz von 1000kg/h zu kommen. In der vergleichbaren Baureihe kommen daher die baugrößten Mühlen MS-32 (Faktor 3) und MS-50 (Faktor 6) in Frage. Beim Einsatz der gleichen Mahlkörper kann man von einer sehr guten Vergleichbarkeit der Mahlergebnisse auch bei der Hochrechnung auf große Dimensionen ausgehen. Durch die spezielle Bauweise (keine Mitnahmeelemente d.h. glatte Rotor und Statorflächen) und die schmierenden Eigenschaften des öligen Pyrolyseslurrys ist hierbei nicht mit großem Verschleiß zu rechnen. In den Mühlen ist jeweils ein 45kW Motor eingesetzt. Die einzelnen Kennwerte der möglichen Rührwerkskugelmühlen sind in Tabelle 21 noch einmal zusammengefasst.

Die Auslegung der Exzenter-Stabschwingmühle auf den Pilotanlagen Maßstab erfolgte eher nach dem Kriterium des Erreichens der Zielvorgabe $x_{90}<100\mu\text{m}$. Mithilfe der langjährigen Erfahrung des Siebtechnik-Laborleiters Dr. Betgovargez wurde das Hochrechnen der Laborwerte auf den Pilotanlagenmaßstab von 1000kg/h vorgenommen. Um ein vergleichbares Mahlergebnis zu gewährleisten, ist dabei die konstante Verweilzeit von 50s einzuhalten, was in der Praxis auf eine Minute aufgerundet wurde, um einen Sicherheitspuffer zu haben. Ein Durchsatz von 1000kg/h (17kg/min) entspricht somit dem 7,5fachen des im Versuch eingesetzten Durchsatzes von 2,25kg/min, mit welchem ein ausreichendes Mahlergebnis erzielt wurde. Somit sollte der verfügbare Nutzinhalt mindestens 7,5mal dem Nutzinhalt der eingesetzten ESM 234 (5l) entsprechen. Betrachtet man die angebotenen Exzenterstabschwingmühlen, so kommen mit einem Nutzvolumen von >70l alle Mühlen oberhalb der 504er Baureihe in Frage. Mit einem Nutzvolumen von 70l ergibt sich bei der 504-Baureihe ein Faktor von 14 des Nutzinhalts der ESM 234. Durch den Einsatz von Mahlstäben und die Nassmahlung wird die Verweilzeit in der ESM herabgesetzt, daher muss dieser Faktor allerdings auf 11 korrigiert werden. Dennoch ist die Mühle der Baureihe 504 noch immer für den Mahleinsatz des bioliq®-Prozesses ausreichend groß gewählt. Positiv an der ESM ist zu vermerken, dass sie sehr flexibel einsetzbar ist: Man kann Trocken- und Nassmahlung realisieren, die Größe der Mahlkörper variieren, Stäbe durch Kugeln ersetzen usw. Wegen der guten Erfahrungen, welche die Firma Siebtechnik GmbH beim Langzeitbetrieb ihrer Exzenter-Stabschwingmühlen haben ist davon auszugehen, dass der Verschleiß gering ausfällt. Bei einer Trockenmahlung von hartem Material ist mit einem Materialverschleiß der Mahlkörper von 100-150g pro Tonne Mahlgut als Faustformel zu rechnen. Eine turnusmäßige halbjährliche Überprüfung der Mahlstäben sollte ausreichen, um ein konstant gleichbleibendes Mahlergebnis zu erhalten. Auch in diesem Fall wirken die schmierende Wirkung des Biomasseslurrys und die Weichheit der Kokspartikel dem Verschleiß entgegen. Dabei ist, wie auch im Fall der Rührwerkskugelmühle ein möglichst geringer Sandanteil anzustreben, welcher zwar nur in

Spuren im Koks enthalten ist, aber viel abrasiver ist als das Kokspulver. In Tabelle 21 sind alle wichtigen Mühlendaten noch einmal dargestellt.

Tabelle 21: Vergleich der für den Pilotanlagenmaßstab (1000kg/h) geeigneten praxisrelevanten Mühlen

	ESM 504	MS 32	MS 52
Hersteller	Siebtechnik GmbH	FrymaKoruma	FrymaKoruma
Richtpreis	121.500€	75-80.000€	105-110.000€
Nutzhalt	70l	2l	4,7l
Motorleistung	30kW	30-45kW	45kW
Mahlkörper	Stangen $\varnothing=12\text{mm}$	Kugeln $\varnothing=2\text{mm}$	Kugeln $\varnothing=2\text{mm}$
Schwingkreis-Durchmesser	6mm	-	-
Gewicht	2500kg	800kg	1750kg

Betrachtet man die Mühlen aus rein wirtschaftlichen Gesichtspunkten, so ist aus Tabelle 20 und Tabelle 21 erkennbar, dass die Mühlen beide die Zielwertvorgabe von $x_{90}=100\mu\text{m}$ erreichen bei ungefähr demselben Energieverbrauch pro kg Suspension. Des Weiteren ist die RWK MS-32 für den kontinuierlichen Durchsatz von 1000kg/h mit einem 30%-Durchsatzpuffer geeignet, es ist aber zu bedenken, dass eine weitere Steigerung des Durchsatzes nur mit der größeren Mühle MS-50 praktikabel ist, welche auch die größtmögliche Maschine dieser Baureihe darstellt. Die ESM-504 hat einen 50%-Durchsatzpuffer nach oben hin, welcher durch den Einsatz von Kugeln als Mahlkörpern noch deutlich gesteigert werden kann. Durch ihren Modularen Aufbau kann sie erweitert werden und es stehen zusätzlich noch zwei größere Mühlen derselben Baureihe zur Verfügung, so dass der Durchsatz bei Bedarf noch deutlich gesteigert werden kann. Wie schon vorher erwähnt stellt die ESM das deutlich flexiblere System dar.

De facto kann man beide Mühlen in der Pilotanlage des bioliq®-Prozess einsetzen. Die RWK sollte man wählen, wenn man über die geforderte Feinheit der Partikel hinausgehen möchte, weil man dadurch Verbesserungen im Sedimentationsverhalten, in der Viskosität und in der Aufrührbarkeit erreicht. Die ESM wird man wählen, wenn der Schwerpunkt darauf liegt, energieeffizient einen Großen Durchsatz an Slurry zu vermahlen und möglichst flexibel auf Änderungen im Betrieb reagieren zu können.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war ein Vergleich der Mahlung von Pyrolysekokspartikeln des Karlsruher bioliq®-Prozesses durch drei verschiedene Mahlsysteme. Dabei kamen eine Kolloidmühle, eine Exzenter-Stabschwingmühle und eine Rührwerkskugelmühle zum Einsatz. Die Partikelgröße in dem für die Vergasung verwendeten Pyrolyseslurry, einer Mischung aus den zwei Pyrolysekondensaten und Koksstaub, ist entscheidend für den Kohlenstoffumsatz des Flugstromvergasers und ist auf einen Richtwert von $x_{90} < 100 \mu\text{m}$ festgelegt. Des Weiteren wurde untersucht, inwieweit sich die Mahlung auf die Slurreeigenschaften wie Viskosität und Sinkgeschwindigkeit, sowie auf die Fließeigenschaften des Schüttguts auswirkt. Für alle Untersuchungen in dieser Arbeit wurden die Pyrolyseprodukte verwendet, welche während der Pilotanlagenkampagne im September 2011 (KW36/11) produziert wurden.

Um die Wirkung der Mahlsysteme einordnen zu können, wurde zunächst das unbehandelte Kokspulver auf Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung hin untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Originalkokspartikel einen Äquivalentdurchmesser x_{90} von ca. $240 \mu\text{m}$ besitzen und zur Agglomeratbildung neigen. Um die Zerkleinerungswirkung der Mühlen auf die Primärpartikel zu untersuchen, wurde das in Methanol hochverdünnte Kokspulver mit einem Ultraschallstab behandelt um die Partikelgrößenverteilung der Primärpartikel zu erhalten. Ab einem Energieeintrag durch den Ultraschallstab von ca. 50 J/ml war eine optimale Deagglomeration zu erkennen und man konnte einen Äquivalentdurchmesser x_{90} von ca. $70 \mu\text{m}$ für die Primärkokspartikel messen. Dieser Wert ist allerdings nicht praxisrelevant, da eine Anwendung der Ultraschallmethode im dichten Slurry nicht möglich ist. Er diente lediglich dazu, die Mahlwirkung auf die Primärpartikel in stark verdünnter Suspension zu untersuchen.

Die Kokspartikel wurden mit einem Kolloidmischer in dem verwendeten organischen und wässrigen Pyrolysekondensat aufgeschlämmt. In dieser Arbeit wurden wässrige und organische Pyrolyseslurries mit einem Koksgehalt von 10Gew.-%, 20Gew.-% und 30Gew.-% für die Untersuchung der Mahlungen verwendet. Durch die im Kolloidmischer wirkenden Scherkräfte wurde bereits eine erste Partikelgrößenverringerng auf ca. $x_{90} = 210 \mu\text{m}$ festgestellt, welche auf das Aufbrechen von vorhandenen Agglomeraten zurückzuführen ist.

Bei den Mahlversuchen mit der Kolloidmühle war festzustellen, dass sich bei der minimalen Spaltweitereinstellung eine Mahltendenz einstellt. Durch die Kreislaufführung des Pyrolyseslurries war es möglich, nach 30 Mahlraumdurchgängen ein Mahlverhältnis von $z_{90} = 1,57$ zu erreichen. Dies entspricht einem Äquivalentdurchmesser $x_{90} = 122 \mu\text{m}$. Nach der Deagglomeration der Proben war erkennbar, dass die Mahlung keinerlei Primärpartikelzerkleinerung bewirkt. Aufgrund des nicht erreichten Richtwerts für die maximale Partikelgröße konnte die Kolloidmühle wegen ungenügender Mahlleistung als Alternative für den Praxisgebrauch ausgeschlossen werden.

Desweiteren wurde die Mahlleistung der Exzenter-Stabschwingmühle beurteilt. Aufgrund der Flexibilität der ESM wurden hierbei sowohl Trockenmahlversuche als auch Nassmahlungen durchgeführt. Die Trockenmahlungen wurden im Batchbetrieb mit 850g Koksstaub ausgeführt. Nach einer Verweilzeit in der Mühle von 6,5min wurde ein Mahlverhältnis von $z_{90} = 5,3$ beobachtet, was einem $x_{90} = 35 \mu\text{m}$ entspricht. Bereits nach einer Verweilzeit von 1min wurde der x_{90} -Richtwert erreicht und es war er-

kennbar, dass auch bei den Primärpartikeln eine deutliche Zerkleinerung auftritt. Um zu überprüfen, ob sich die positiven Mahlergebnisse auch auf die Slurrymahlung übertragen lassen, wurden batchweise Mahlversuche mit 3,5l Slurry durchgeführt. Dabei wurde ermittelt, dass unabhängig von Viskosität, Koksgehalt und verwendetem Kondensat gute Mahlergebnisse erzielt werden. Nach einer Verweilzeit von 6,5min wurden Zerkleinerungsverhältnisse von $x_{90} > 3,5$ ermittelt und der x_{90} -Richtwert wurde nach maximal 2min Mahlung im Batchbetrieb unterschritten. Weitergehend wurden mit der ESM kontinuierliche Mahlversuche durchgeführt, welche für den bioliq®-Prozess praxisrelevant sind. Hierbei wurde ein nutzbares Mahlraumvolumen der ESM von ca. 1,85l ermittelt, was bei einem untersuchten Durchsatz von 2,24kg/min einer Verweilzeit von 50s entspricht. Bei diesen gewählten Einstellungen wurde der x_{90} -Richtwert unabhängig von Viskosität, Feststoffgehalt und Kondensatwahl unterschritten und ein mit $x_{90} > 2,1$ gutes Mahlergebnis erzielt.

Um die ermittelten Daten mit einem weiteren kontinuierlichen Mahlsystem zu vergleichen, wurden zusätzlich kontinuierliche Mahlversuche mit einer Rührwerkskugelmühle durchgeführt. Dabei ergab sich bei einer Verweilzeit von 50s ein sehr gutes Zerkleinerungsverhältnis von $x_{90} > 4,1$ bei einem Durchsatz von 0,26kg/min. Der Durchsatz konnte mit gleichbleibend guten Mahlergebnissen bis auf 3,7l/min gesteigert werden.

Bei der rheologischen Untersuchung der gemahlten Pyrolyseslurries wurde ermittelt, dass die Viskosität des gemahlten Slurries durch die Mahlbehandlung deutlich abnimmt. Dies ist auf die Porosität der Kokspartikel und die Koksagglomerate zurückzuführen, in denen Flüssigkeit gespeichert und somit immobilisiert wird. Durch das Aufbrechen dieser Strukturen beim Mahlen wird die Flüssigkeit wieder verfügbar. Um eine Aussage über die Suspensionsstabilität treffen zu können, wurde die Sedimentationsgeschwindigkeit der Slurries untersucht. Dabei wurde ermittelt, dass eine für die Praxis erwünschte Abnahme der Sinkgeschwindigkeit durch die Partikelzerkleinerung und vor allem durch die Feststoffgehalterhöhung eintritt. Desweiteren konnten mahllartsabhängige Unterschiede in der Festigkeit, dem Wiederaufrührverhalten und der Dichte des Sediments beobachtet werden. Die Fließeigenschaften des gemahlten und ungemahlten Kokspulvers wurden anhand der Hausnerzahl, des statischen und dynamischen Böschungswinkels verglichen. Dabei konnte eine Verbesserung der Fließeigenschaften durch die Mahlung nachgewiesen werden. Desweiteren wurde die Auswertmethode der „strange attractors“ für die Beurteilung der Fließeigenschaften von Schüttgütern angewandt.

Abschließend wurden die Mühlen nach technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten verglichen und sowohl die Exzenter Stabschwingmühle als auch die Rührwerkskugelmühle für einen Durchsatz von 1000kg/h ausgelegt. Dabei wurde festgestellt, dass die beiden Mühlen ungefähr dieselbe Energieeffizienz besitzen, allerdings die Rührwerkskugelmühlen in ihrem Durchsatz beschränkt sind. Der Durchsatz der Exzenter-Stabschwingmühlen hingegen kann deutlich über die durchgerechneten 1000kg/h gesteigert werden, wie es in einer Demonstrationsanlage nötig wäre. Aufgrund dieser Ergebnisse wird der Einsatz einer Exzenter-Stabschwingmühle vom Typ ESM-504 für eine kontinuierliche Nassmahlung des Pyrolyseslurries bei einer Verweilzeit von mindestens 50s empfohlen. Eine solche Mühlenkonfiguration erfüllt alle durch den bioliq®-Prozess vorgegebenen Mahlaufgaben zuverlässig und ist gleichzeitig so flexibel, dass sie durchaus auch für ein in Zukunft geändertes Anwendungsspektrum geeignet ist.

Literaturverzeichnis

- [1]. **International Energy Agency.** *World Energy Outlook 2010.* Paris, France : International Energy Agency, 2010.
- [2]. **UN - Framework Convention on Climate Change.** Report of the Conference of the Parties on its fifteenth session, held in Copenhagen from 7 to 19 December 2009.
- [3]. **E. Henrich, E. Dinjus.** Das FZK Konzept zur Kraftstoffherstellung aus Biomasse. *Schriftenreihe "Nachwachsende Rohstoffe" - Band 24.* 2003
- [4]. **T. Ewe.** Sprit aus Stroh. *Bild der Wissenschaft plus.* 2010
- [5]. **K. Raffelt, E. Henrich and C. Kornmayer, C. Renck, R. Stahl, J. Steinhardt, E. Dinjus.** *Produktion von Synthesegas aus Schlämmen pyrolysierter Strohhäcksel - Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung.* Velen 2006.
- [6]. **A.V. Bridgwater.** *Fast Pyrolysis of Biomass.* London : cplpress, 2002.
- [7]. **N. Dahmen, E. Henrich, A. Kruse, K. Raffelt.** Biomass Liquefaction and Gasification. N. Qureshi, H. Yukawa A. Vertes. [book eds.] *Biomass to Biofuels: Strategies for global Industries.* John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [8]. **E. Henrich, E. Dinjus.** Die Pyrolyseslurry-Vergasung des Forschungszentrum Karlsruhe. Schriftenreihe "Nachwachsende Rohstoffe". *Synthetische Biokraftstoffe Techniken-Potenziale-Perspektiven.* Münster : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V, 2005.
- [9]. **M. Stieß.** *Mechanische Verfahrenstechnik 2.* Heidelberg : Springer Verlag, 1994.
- [10]. **H. Rumpf.** Die Einzelkornzerkleinerung als Grundlage einer technischen Zerkleinerungswissenschaft. *Chemie-ingenieur-Technik.,* Vol. 37, 3. 1965.
- [11]. **G. Kasper.** *Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik - Vorlesungsskript.* Karlsruhe : s.n., 2004.
- [12]. **P.W. Atkins.** *Physikalische Chemie, 2. Auflage.* Weinheim : VCH, 1996.
- [13]. **G. Lagaly, D. Schulze, R. Zimehl.** *Dispersionen und Emulsionen.* Darmstadt : Steinkopf-Verlag, 1997.
- [14]. **A. Erk.** *Rheologische Eigenschaften feindisperser Suspensionen während ihrer Fest-Flüssig Trennung in Filtern und Zentrifugen - Dissertation.* Karlsruhe , 2006.
- [15]. **H. Anlauf.** *Einführung in die mechanische Fest-Flüssig-Trennung.* Universität Karlsruhe (TH) : Vorlesungsskript Wintersemester 2008.
- [16]. **J. F. Richardson, W. N. Zaki.** Sedimentation and fluidisation: Part 1. *TRANS. INSTN CHEM. ENGRS,* Vol. 32, 1954.
- [17]. **VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen.** *VDI-Wärmeatlas - 10., bearb. und erw. Aufl.* Berlin : Springer, 2006.

- [18]. **B.H. Kaye, R.P. Boardman.** Cluster Formation in Dilute Suspensions. *3rd Congr. Europ. Fed. Chem. Eng. London.* 1962.
- [19]. **G. Bickert.** Sedimentation feinsten suspendierter Partikeln im Zentrifugalfeld. Dissertation Universität Karlsruhe (TH) 1997.
- [20]. **H. Buggisch.** *Rheologie disperser Systeme - Skriptum zum Hochschulkurs.* Karlsruhe 2002.
- [21]. **T.G.Mezger.** *Das Rheologie Handbuch - 3.Auflage.* Hannover : Vincentz Network, 2010.
- [22]. **D. Schulze.** *Pulver und Schüttgüter.* Berlin Heidelberg : Springer, 2006.
- [23]. **B.H. Kaye.** Characterizing of the flowability of a powder using the concepts of fractal geometry and chaos theory. *part. part. syst. charact.*14. 1997.
- [24]. **B.H. Kaye, J. Gratton-Liimatainen, N. Faddis.** Studying the Avalanching behaviour of a powder in a rotating disc. *Particle & Particle Systems Characterization.* Volume 12, Issue 5. 1995
- [25]. **S. Rastogi, G. E. Klinzing.** Characterizing the Rheology of Powders by Studying Dynamic Avalanching of the Powder. *Part. Part. Syst. Charact.* Vol. 11. 1994
- [26]. **P.A. Horne.** Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel.* Volume 75, Vol. Issue 9. 1996
- [27]. **F. A. Agblevor, S. Besler.** Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks. 1. Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils. *Energy & Fuels.* 1996.
- [28]. **Probst & Class GmbH & Co KG.** www.probst-class.com [Cited: 6.5.2011]
- [29]. **Probst & Class GmbH & Co KG.** *Bedienungsanleitung - PuC Kolloidmühle - Typ 60 - Baureihe O/E.* Rastatt : 2007.
- [30]. **E. Gock, J. Corell.** Schwingmühlen. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte.* Vol. 151. 2006
- [31]. **FrymaKoruma.** *MS 4.04 - Technische Beschreibung - Rührwerkskugelmühle CoBall®-Mill.* Rheinfelden (CH) : FrymaKoruma, 1986.
- [32]. **ps-prozesstechnik GmbH.** *XPT-C Flyer.* [Cited: 11.4.2011.] <http://www.ps-prozesstechnik.com/images/images/XptBilder/xpt-c-d.pdf>.
- [33]. **Deutsches Institut für Normung.** DIN 66116 - Sedimentationsanalyse im Schwerfeld. Berlin : Beuth, 1973.
- [34]. **T. Sobisch, D. Lerche.** Charakterisierung interpartikulärer Kräfte für Fest/Flüssig-Trennverfahren mittels Analytischer Zentrifugation. *Chemie Ingenieur Technik.* Vols. 80, No. 3. 2008
- [35]. **D.Lerche.** Dispersion Stability and Particle Characterization by Sedimentation Kinetics in a Centrifugal Field. *Journal of Dispersion Science and Technology,* 23: 5, 699 — 709. 2002.

- [36]. **Deutsches Institut für Normung.** *DIN ISO 2324 - Pulver und Granulate, Bestimmung des Schüttwinkels.* 1983.
- [37]. **N. Ekdawi, R. Hunter.** Sedimentation of Disperse and Coagulated Suspensions at High Particle Concentrations. *Colloid and Surfaces 15, S. 147-159.* 1985.
- [38]. **Fryma-Karuma.** www.frymakaruma.com. [Cited: 30.4.2011.]
<http://www.frymakaruma.com/gb/products/mills/stirrer-bead-mill.html>.
- [39]. **PS Prozesstechnik GmbH & Co KG.** www.ps-prozesstechnik.com. [Cited: 7.5.2011.]
<http://www.ps-prozesstechnik.com/de/partikelmessstechnik/partikelmessgeraete-partikelgrosse-partikelform/77-xpt-partikelgroessenmessung-funktionsprinzip.html>.
- [40]. **JF Richardson, Zaki WN.** Sedimentation and Fluidization. *Trans. Inst. Chem. Eng., Vols. 2:35-53.* 1954

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensübersicht des zweistufigen Karlsruher bioliq®-Verfahrens [4]	3
Abbildung 2: Stark vereinfachtes Schema der Schnellpyrolyse	4
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Einzelpotentiale und Gesamtwechselwirkungspotential gemäß der DLVO Theorie [14]	9
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Zetapotentials und der interpartikulären Wechselwirkungen als Funktion des pH-Wertes und der Ionenstärke [14]	10
Abbildung 5: Sinkgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration [15]	12
Abbildung 7: Verlauf typischer Fließkurven (1-dilatant; 2-newtonsch; 3-strukturviskos; 4-dilatant-plastisch; 5-plastisch (Binghamfluid); 6-strukturviskos-plastisch) [14]	13
Abbildung 6: Fest-Flüssig System unter kombinierter Druck- und Schubbeanspruchung [14]	13
Abbildung 8: Messen des Böschungswinkels; a. Schüttkegel; b. Restmenge im Behälter, c. dynamischer Böschungswinkelwinkel (Avalanching) [22]	15
Abbildung 9: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kokspartikeln und -agglomeraten (Stroh) in Methanol für die Partikel-größenbestimmung.....	19
Abbildung 11: Darstellung des Mahlraums der Kolloidmühle PUC K60/0/RD/1,85kW (links) und der verzahnten Rotoroberfläche (rechts). [28].....	21
Abbildung 10: Kolloidmühle Typ 60; PuC [28]	21
Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Moduls einer Exzenter-Stabschwingmühle	23
Abbildung 13: Kennlinie der Exzenter-schneckenpumpe PCM MR2 der Firma PCM GmbH	23
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Mahlraumes der Rührwerkskugelmühle MSZ-12 (Romaco / Fryma-Koruma) [38]	24
Abbildung 15: Pumpenkennlinie der in der Rührwerkskugelmühle verbauten Zahnradpumpe.....	25
Abbildung 16: Schematische Darstellung des optischen Partikelgrößenmessgeräts XPT-C (PS Prozesstechnik, Basel) [39].....	26
Abbildung 17: Sedimentationswaage nach DIN 66116 (Schematische Darstellung).....	27
Abbildung 18: Messprinzip der analytischen Multiprobenphotozentrifuge (LUMiFuge) [34].	29
Abbildung 19: Verlauf der Transmissionsprofile während der Zentrifugation eines unbehandelten wässrigen Biomasse-Slurries (20 Gew-%) bei 290g für 13 min.	29
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung des statischen Schüttwinkels [36].....	30
Abbildung 21: Q3 Summenverteilung des unbehandelten Kokspulvers Fass 2 vor und nach der Behandlung mit dem Ultraschallstab bei verschiedenen Energieeinträgen in (J/ml) bei 24kHz	32
Abbildung 22: Partikelgrößenanalyse 20Gew.-% Slurry wässrig nach bis zu 30Dg durch die Kolloidmühle, Spaltweite 45µm (links) nach Ultraschallbehandlung (24kHz, 96J/ml) (rechts).....	35
Abbildung 23: Partikelgrößenverteilung der ESM Trockenmahlung unbehandelt (links) und nach der Ultraschallbehandlung(rechts)	37
Abbildung 24: Partikelgrößenverteilung der ESM Nassmahlung von Biomasseslurry mit 20Gew.-% Koksstaub bei unterschiedlichen Mahlzeiten im Batchbetrieb unbehandelt (links) und nach der Probenbehandlung mit Ultraschall (rechts)	39
Abbildung 25: Partikelgrößenverteilung der kontinuierlichen ESM Nassmahlung von wässrigem Biomasseslurry mit 20Gew.-% Koksstaub bei unterschiedlichen Mahlzeiten unbehandelt (links) und nach der Probenbehandlung mit Ultraschall (rechts)	42
Abbildung 26: Partikelgrößenanalyse der Kugelmühlen-Nassmahlung von organischem Slurry mit 20Gew.-% Feststoff.....	43

Abbildung 28: Relativer Vergleich der Viskosität von wässrigem (links) und organischem (rechts) Biomasseslurry nach der Mischung bei verschiedenen Feststoffkonzentrationen	45
Abbildung 29: Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität über der Geradensteigung (aus dem relativen Drehzahl-Drehmoment-Diagramm) verschiedener newtonscher Kalibrierstandards (Silikonöle) mit dazugehöriger Potenzausgleichsgerade	46
Abbildung 30: Mit dem Doppelspaltmesssystem ermittelte absolute Slurryviskosität bei verschiedenen Feststoffgehalten und Kondensaten	47
Abbildung 31: Relativer Vergleich der Viskositäten von 20Gew.-% organischem Biomasseslurry nach der Mahlung mit den unterschiedlichen Mahlsystemen.....	48
Abbildung 32: Einfluss der Mahlarten bzw. der Partikelgröße in 20Gew.-% Slurry (links) und Einfluss des Feststoffgehalts (rechts) auf die Sedimentationsgeschwindigkeit und den Kompressionspunkt K_p (gestrichelte Linien).....	50
Abbildung 33: Einfluss von Feststoffgehalt und Partikelgröße auf die Sedimentationsgeschwindigkeiten (in mm/h) in wässrigen Biomasseslurries bei Erdbeschleunigung (d.h. $Z=1$)	52
Abbildung 34: Transmissionsprofile von wässrigem Biomasseslurry mit 20Gew.-% Feststoffanteil n. Mischen $x_{90}=210\mu\text{m}$ (links) und nach ESM 2,25l/min $x_{90}=99\mu\text{m}$ (rechts) bei 1500rpm und einer 4s Periode (Farbcodierung: rot – Anfang der Messung; grün - Messende)	52
Abbildung 35: Phase space diagram (fractal fingerprints) von unbehandeltem Kokspulver (links) und nach 15min ESM Trockenmahlung (rechts)	55
Abbildung 36: Bond-Wang-Beziehung zwischen spezifischer Zerkleinerungsarbeit und Zerkleinerungsgrad [9]	67

Anhang

Bond-Wang Beziehung

Um den Arbeitsaufwand für eine definierte Zerkleinerung mit dem Mahlergebnis in Zusammenhang zu bringen, verwendet man Zerkleinerungsgleichungen. Bond und Wang fanden bei der Auswertung zahlreicher Zerkleinerungen in Brechern und Mühlen eine Beziehung, mit welcher der spezifische Arbeitsbedarf für eine Mahlung mit hinreichender Genauigkeit [$\pm 50\%$] abgeschätzt werden kann. [9]

$$W_m = k * \left(\frac{\sqrt{z_{80}}}{x_{80,P}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (0-1)$$

Dabei stellt W_m den spezifischen Arbeitsbedarf in (kWh/t) und k einen empirischen Proportionalitätsfaktor dar. Dieser kann durch $W_m^* * \sqrt{x^*}$ ausgedrückt werden kann. Trägt man W_m über $\left(\frac{\sqrt{z_{80}}}{x_{80,P}} \right)$ doppeltlogarithmisch auf so kann man für $W_m^* * \sqrt{x^*}$ den Zahlenwertbereich von 0,3 bis 1,3 $\left(\frac{kWh}{t} * \sqrt{cm} \right)$ angeben. Dabei gelten höhere Werte für „harte“, schwerer mahlbare und die niedrigeren Werte für „weiche“, leichter mahlbare Materialien [9]. In Abbildung 35 ist die Bond-Wang-Beziehung als Diagramm aufgetragen. Damit kann ein grober Anhaltswert für den zu erwartende spezifischen Arbeitsbedarf für eine vorgegebene Mahlleistung ermittelt werden.

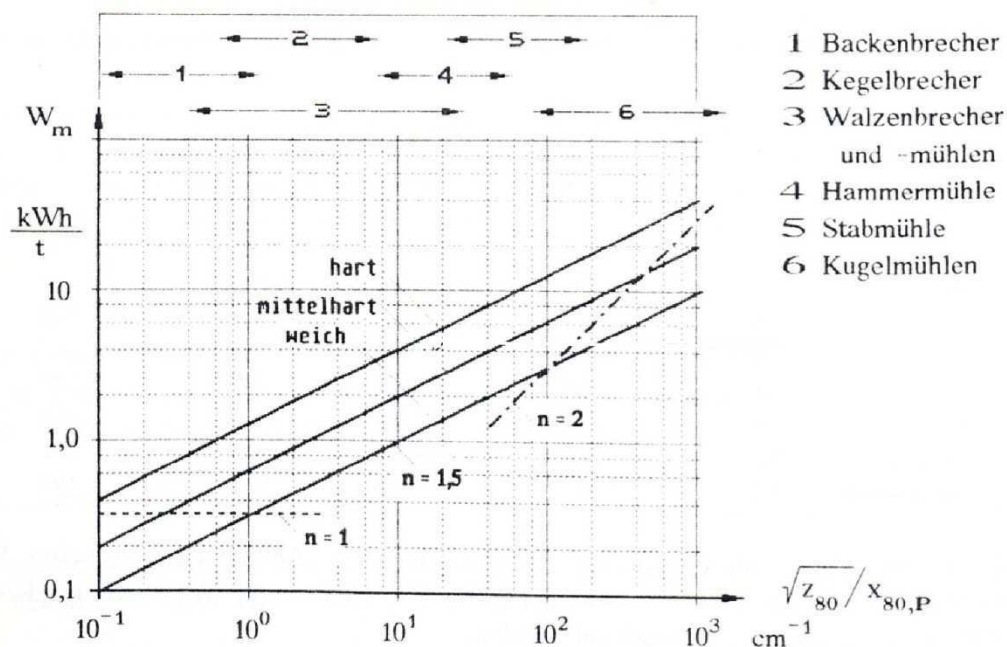


Abbildung 35: Bond-Wang-Beziehung zwischen spezifischer Zerkleinerungsarbeit und Zerkleinerungsgrad [9]

Elementaranalyse Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Tabelle 22: Analysewerte der Atomabsorptionsspektroskopie (Rohdaten)

	Sand	Strohasche	Koksfass1	Koksfass2	Koksfass3
Mg	0	0,336	0,241	0,343	0,339
Al	0,273	0	0,189	0,164	0,165
Si	35,16	7,299	20,48	13,75	14,91
P	0,0754	0,224	0,255	0,3474	0,3432
S	0,007	0,5284	0,232	0,334	0,33
Cl	0	3,16	0,888	1,2	1,25
K	0,357	16,95	4,718	7,854	7,763
Ca	0,144	2,492	2,239	4,245	3,91
Mn	0	0,0339	0,0223	0,0539	0,0458
Cr	0,028	0	0,0969	0,231	0,195
Fe	0,0474	0,0836	0,202	0,4208	0,3671
Ni	0,0528	0,008	0,209	0,3376	0,2811
Zn	0	0,0116	0,017	0,0359	0,0307
Summe	36,18	31,1532	29,8245	29,3572	29,9706

Tabelle 23: Analysewerte der Atomabsorptionsspektroskopie (nach der Normierung der Anorganik auf 100%)

	Sand	Strohasche	Koksfass1	Koksfass2	Koksfass3
Mg	0,000	1,079	0,808	1,168	1,131
Al	0,755	0,000	0,634	0,559	0,551
Si	97,181	23,429	68,668	46,837	49,749
P	0,208	0,719	0,855	1,183	1,145
S	0,019	1,696	0,778	1,138	1,101
Cl	0,000	10,143	2,977	4,088	4,171
K	0,987	54,409	15,819	26,753	25,902
Ca	0,398	7,999	7,507	14,460	13,046
Mn	0,000	0,109	0,075	0,184	0,153
Cr	0,077	0,000	0,325	0,787	0,651
Fe	0,131	0,268	0,677	1,433	1,225
Ni	0,146	0,026	0,701	1,150	0,938
Zn	0,000	0,037	0,057	0,122	0,102
Summe	100	100	100	100	100

Tabelle 24: Analysewerte der Atomabsorptionsspektroskopie (nach der Umrechnung auf die Oxide)

	Sand	Strohasche	Koksfass1	Koksfass2	Koksfass3
Mg	0,000	0,557	0,400	0,569	0,562
Al₂O₃	0,516	0,000	0,357	0,310	0,312
SiO₂	75,214	15,614	43,811	29,414	31,895
P₂O₅	0,173	0,513	0,584	0,796	0,786
SO₃	0,017	1,319	0,579	0,834	0,824
KCl	0,000	6,645	1,867	2,524	2,629
Krest	0,357	13,465	3,739	6,530	6,384
K₂O	0,430	16,220	4,503	7,867	7,691
CaO	0,201	3,487	3,133	5,940	5,471
MnO₂	0,000	0,054	0,035	0,085	0,072
Cr₂O₃	0,041	0,000	0,142	0,338	0,285
Fe	0,068	0,120	0,289	0,602	0,525
NiO	0,067	0,008	0,209	0,338	0,281
ZnO	0,000	0,014	0,021	0,045	0,038
Summe	76,779	44,580	55,986	49,722	51,435
Rest = C	23,221	55,420	44,014	50,278	48,565

Tabelle 25: Analysewerte der Atomabsorptionsspektroskopie (nach der Umrechnung auf die Oxide und anschließender Normierung der Anorganik auf 100%)

	Sand	Strohasche	Koksfass1	Koksfass2	Koksfass3
MgO	0,000	1,250	0,714	1,144	1,093
Al₂O₃	0,672	0,000	0,638	0,623	0,606
SiO₂	97,962	35,024	78,253	59,156	62,011
P₂O₅	0,225	1,151	1,044	1,601	1,529
SO₃	0,023	2,960	1,035	1,677	1,602
KCl	0,000	14,906	3,336	5,075	5,111
K₂O	0,560	36,383	8,044	15,821	14,952
CaO	0,262	7,821	5,596	11,946	10,637
MnO₂	0,000	0,120	0,063	0,172	0,141
Cr₂O₃	0,053	0,000	0,253	0,679	0,554
Fe	0,088	0,268	0,516	1,210	1,020
Summe	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Tabelle 26: Analysewerte der Atomabsorptionsspektroskopie (auf reine Elemente zurückgerechnet)

	Sand	Strohasche	Koksfass1	Koksfass2	Koksfass3
Mg	0,000	0,754	0,430	0,690	0,659
Al	0,356	0,000	0,338	0,330	0,321
Si	45,794	16,373	36,581	27,654	28,988
P	0,098	0,502	0,455	0,699	0,667
S	0,009	1,185	0,414	0,672	0,642
K1	0,000	7,818	1,749	2,662	2,680
Cl	0,000	7,088	1,586	2,413	2,430
K2	0,465	30,203	6,678	13,134	12,412
CaO	0,188	5,590	3,999	8,537	7,602
MnO2	0,000	0,076	0,040	0,108	0,089
Cr2O3	0,036	0,000	0,173	0,465	0,379
Fe	0,062	0,188	0,361	0,846	0,714
NiO	0,069	0,014	0,293	0,534	0,429
Kgesamt	0,465	38,021	8,427	15,796	15,093
Summe	47,119	100,000	100,000	100,000	100,000
Sandanteil:			0,687	0,383	0,429

Partikelgrößenverteilungen Kolloidmühle alle Mahlungen

		n. Mischen	4. Dg	8. Dg	12. Dg	16. Dg	20. Dg	Z _{i,20.Dg}	
10% Slurry	wässrig	X ₅₀ [µm]	54,88	57,47	-	-	-	-	-
		X ₉₀ [µm]	262,29	183,38	-	-	-	-	-
	organisch	X ₅₀ nach US [µm]	33,85	34,66	36,87	32,44	31,81	35,34	-
		X ₉₀ nach US [µm]	66,27	67,76	70,91	69,57	68,90	64,90	-
20% Slurry o. US	wässrig	X ₅₀ [µm]	59,92	47,80	48,61	44,08	45,47	43,10	1,39
		X ₉₀ [µm]	192,08	157,65	140,06	130,80	134,19	129,19	1,48
	organisch	X ₅₀ [µm]	-	-	-	-	-	-	-
		X ₉₀ [µm]	-	-	-	-	-	-	-
20% Slurry	wässrig	X ₅₀ nach US [µm]	39,71	41,37	40,13	39,13	38,82	39,02	-
		X ₉₀ nach US [µm]	82,48	85,17	83,07	82,94	92,91	87,64	-
	organisch	X ₅₀ nach US [µm]	38,69	39,34	43,84	37,94	36,78	40,16	-
		X ₉₀ nach US [µm]	81,86	79,15	91,93	85,42	82,62	82,16	-
30% Slurry	wässrig	X ₅₀ [µm]	59,92	49,89	48,89	46,25	44,14	46,17	1,29
		X ₉₀ [µm]	192,08	163,06	164,07	142,14	134,81	130,84	1,47
	organisch	X ₅₀ nach US [µm]	44,93	45,24	48,95	43,42	43,84	56,26	-
		X ₉₀ nach US [µm]	111,74	99,00	116,45	91,24	105,99	120,48	-

Partikelgrößenverteilungen ESM Batchversuche

		n. Mischen	0,5min	1,5min	2,5min	3,5min	5min	6,5min	z_i	
Trockenmahlung	X_{50} [μm]	55,71	46,23	32,61	26,78	22,79	20,07	17,85	3,12	
	X_{90} [μm]	204,82	123,38	78,83	62,75	48,11	42,13	38,74	5,28	
	X_{50} US [μm]	40,67	35,81	28,17	23,60	21,38	18,45	17,12	2,37	
	X_{90} US [μm]	82,05	75,10	60,02	48,06	42,39	36,58	35,43	2,31	
10% Slurry	wässrig	X_{50} [μm]	64,03	50,30	40,61	34,59	30,32	28,21	25,21	2,65
		X_{90} [μm]	210,54	134,86	97,13	75,68	65,52	58,50	51,91	4,11
	wässrig	X_{50} US [μm]	40,67	37,28	32,67	31,58	25,81	25,08	22,08	1,81
		X_{90} US [μm]	82,05	74,27	66,88	82,15	49,99	45,64	40,43	2,05
	organisch	X_{50} US [μm]	35,24	32,29	31,01	28,65	26,11	26,94	22,45	1,59
		X_{90} US [μm]	70,56	63,50	58,31	55,33	49,61	45,36	41,87	1,71
20% Slurry	wässrig	X_{50} [μm]	59,92	50,90	41,45	36,16	32,04	28,34	25,79	2,32
		X_{90} [μm]	192,08	142,46	103,78	83,04	69,98	58,38	53,60	3,58
	wässrig	X_{50} US [μm]	40,67	35,81	28,17	23,60	21,38	18,45	17,12	2,37
		X_{90} US [μm]	82,05	75,10	60,02	48,06	42,39	36,58	35,43	2,31
	organisch	X_{50} US [μm]	33,85	32,65	30,44	27,33	24,92	26,95	22,25	1,51
		X_{90} US [μm]	66,27	66,71	67,20	57,12	49,48	44,80	42,68	1,57
30% Slurry	wässrig	X_{50} [μm]	64,03	48,47	43,76	33,93	31,51	29,91	25,53	2,50
		X_{90} [μm]	210,54	148,30	117,67	87,25	71,79	64,76	54,47	3,88
	wässrig	X_{50} US [μm]	43,39	40,16	26,08	30,07	28,18	27,17	23,90	1,81
		X_{90} US [μm]	85,71	88,16	53,73	64,85	60,44	56,47	48,64	1,76
	organisch	X_{50} US [μm]	44,93	41,87	43,00	40,81	36,43	33,11	30,25	1,48
		X_{90} US [μm]	111,74	88,36	91,13	80,95	73,35	63,50	57,98	1,92

Partikelgrößenverteilungen ESM kontinuierliche Versuche

		Volumenstrom							
		n. Mischen	2,24 l/min	$z_i(2,24)$	3,7 l/min	$z_i(3,7)$	4,9 l/min	$z_i(4,9)$	
20Gew.-% Slurry	wässrig	X_{50} [μm]	64,03	38,98	1,64	45,10	1,42	43,27	1,48
		X_{90} [μm]	210,54	92,24	2,27	103,31	2,03	101,92	2,05
	wässrig	X_{50} US [μm]	43,39	32,27	1,34	34,80	1,24	31,97	1,35
		X_{90} US [μm]	85,71	65,52	1,31	68,00	1,26	63,46	1,35
	organisch	X_{50} [μm]	62,03	43,32	1,44	44,01	1,41	50,05	1,24
		X_{90} [μm]	206,71	99,03	2,08	99,95	2,07	117,36	1,77
	organisch	X_{50} US [μm]	41,27	31,47	1,31	36,75	1,12	37,86	1,10
		X_{90} US [μm]	82,52	62,18	1,32	71,14	1,15	71,59	1,14
30Gew.-% Slurry	wässrig	X_{50} [μm]	64,03	40,98	1,60	50,02	1,28	48,46	1,31
		X_{90} [μm]	210,54	99,46	2,11	122,36	1,72	126,12	1,66
	wässrig	X_{50} US [μm]	43,39	34,91	1,23	42,11	1,03	38,34	1,13
		X_{90} US [μm]	85,71	67,91	1,26	83,31	1,02	73,78	1,16

Partikelgrößenverteilungen RWK kontinuierliche Versuche

Volumenstrom		n. Mischen	0,26l/min	$z_i(0,26)$	0,4l/min	$z_i(0,4)$	0,56l/min	$z_i(0,56)$	3,7l/min	$z_i(3,7)$	
20Gew.-% Slurry	wässrig	X_{50} [μm]	64,03	21,90	2,9	22,87	2,8	22,41	2,9	-	-
		X_{90} [μm]	210,54	51,02	4,1	51,82	4,0	50,53	4,1	-	-
	organisch	X_{50} [μm]	64,03	19,72	3,2	21,74	2,9	21,53	2,9	28,81	2,2
		X_{90} [μm]	210,54	44,89	4,7	42,23	5,0	47,28	4,5	66,54	3,2

Empirisch berechnete Viskositätswerte

		ϵ [(min*mNm) ⁻¹]	Viskosität n. Gl. (4-1) [mPas]	
10Gew.-% Slurry	wässrig	n. Mischen	668,4	12,86
		n. 20.Dg Kolloid	291,38	8,5
		n. 7min ESM	246,44	10,08
	organisch	n. Mischen	239,72	36,66
		n. 20.Dg Kolloid	291,38	29,99
		n. 7min ESM	246,44	35,59
20Gew.-% Slurry	wässrig	n. Mischen	392,12	22,12
		n. ESM 2,24l/min	333,34	26,10
		n. 20.Dg Kolloid	644,59	13,32
		n. 7min ESM	399,04	21,73
		n. Kugelm. 0,26l/min	174	49,45
20Gew.-% Slurry	organisch	n. Mischen	45,89	197,35
		n. ESM 2,24l/min	54,28	166,29
		n. 20.Dg Kolloid	137,82	64,28
		n. 7min ESM	158,19	55,85
		n. Kugelm. 0,26l/min	299,59	29,11
30Gew.-% Slurry	wässrig	n. Mischen	7,22	1300,98
		n. ESM 2,24l/min	86,26	103,66
		n. 20.Dg Kolloid	141,92	62,38
		n. 7min ESM	204,27	43,03
		n. Kugelm. 0,26l/min	-	-
30Gew.-% Slurry	organisch	n. Mischen	2,9	934,41
		n. ESM 2,24l/min	-	-
		n. 20.Dg Kolloid	26,73	342,25
		n. 7min ESM	26,00	352,15
		n. Kugelm. 0,26l/min	-	-

Sedimentationsgeschwindigkeiten wässriger Slurry

Behandlung		X ₁₀	X ₉₀	w _{sed} Z=290	w _{sed} Z=1	w _{sed} Z=1	h _{sed} /h _{Füll}	c _{m,neu}
		in µm	in µm	[mm/s]	[mm/s]	[mm/h]		[Gew.-%]
10Gew.-% Slurry	n. Mischen	18,7	214,36	0,0323	11,1*10 ⁻⁰⁵	0,401	0,22	44,91
	wässrig n. 20.Dg Kolloid	16,1	134,42	0,0561	19,3*10 ⁻⁰⁵	0,696	0,23	44
	n. 7min Batch ESM	10,8	50,73	0,0042	1,44*10 ⁻⁰⁵	0,052	-	-
20Gew.-% Slurry	n. Mischen	18,5	210,56	0,0183	6,38*10 ⁻⁰⁵	0,227	0,65	30,78
	n. 20.Dg Kolloid	15,8	130,12	0,0226	7,78*10 ⁻⁰⁵	0,280	0,60	33,59
	n. 7min Batch ESM	11,6	51,83	0,0062	2,13*10 ⁻⁰⁵	0,077	0,57	35,34
	wässrig n. ESM 2,24l/min	15,5	92,24	0,0100	3,45*10 ⁻⁰⁵	0,124	0,67	29,94
	n. ESM 3,7l/min	16,5	103,31	0,0096	3,31*10 ⁻⁰⁵	0,119	0,62	32,10
	n. ESM 4,9l/min	16,6	101,92	0,0130	4,52*10 ⁻⁰⁵	0,163	0,65	30,77
	n. RWK 0,26l/min	9,9	51,82	0,0241	8,31*10 ⁻⁰⁵	0,299	0,42	47,23
	n. RWK 0,4l/min	9,0	51,00	0,0277	9,55*10 ⁻⁰⁵	0,344	0,50	39,68
	n. RWK 0,56l/min	9,7	50,53	0,0326	11,3*10 ⁻⁰⁵	0,410	0,51	38,67
30Gew.-% Slurry	n. Mischen	18,6	206,46	0,0130	4,47*10 ⁻⁰⁵	0,161	0,74	40,56
	n. 20.Dg Kolloid	16,3	129,52	0,0165	6,58*10 ⁻⁰⁵	0,204	0,84	35,62
	wässrig n. 7min Batch ESM	10,9	52,43	0,0019	0,65*10 ⁻⁰⁵	0,023	-	-
	n. ESM 2,24l/min	15,3	96,44	0,0129	4,46*10 ⁻⁰⁵	0,161	0,83	36,23
	n. ESM 3,7l/min	16,7	102,81	0,0157	5,42*10 ⁻⁰⁵	0,195	0,88	34,24
	n. ESM 4,9l/min	16,4	107,62	0,0118	4,07*10 ⁻⁰⁵	0,147	0,86	34,85