



Institut für Angewandte Materialien
- Keramik im Maschinenbau -



Prof. Dr.-Ing. Michael J. Hoffmann
Diplomarbeit Nr. 284

Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von hochviskosen Pyrolysekokksuspensionen

Diplomarbeit
von
Thomas Nicoleit

Betreuer: Dr. Klaus Raffelt

Februar 2012

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis im Karlsruher Institut für Technologie (KIT) in der derzeit gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, 13. Februar 2012

Inhaltsverzeichnis

Abbildungen	iv
Liste der Tabellen	vii
Symbole	ix
Danksagung	x
1 Einleitung	1
2 Verfahrenstechnische Grundlagen	4
2.1 Vorstellung verschiedener Vergasungsprozesse	5
2.1.1 Verdampfen	5
2.1.2 Pyrolyse	6
2.1.3 Hochdruck-Flugstromvergasung	6
2.2 Grundlagen der Rheologie	7
2.3 Sedimentation	8
2.3.1 Sinkgeschwindigkeit einzelner Partikel	8
2.3.2 Sinkgeschwindigkeit bei höherer Partikelkonzentration	9
2.3.3 Absinken von geflockten Suspensionen	9
2.4 Umrechnung von Massen-% in Volumen-%	11
2.5 Grundlagen der Rührtechnik	11
2.5.1 Berechnung der Rührleistung	12
2.5.2 Vorstellung verschiedener Mischprozesse	13
2.5.3 Berechnungen zum stationären Rühren am Beispiel eines Wendelrührers	14
2.5.4 Aufwirbeln	15
2.5.5 Berechnungen zum Aufwirbeln am Beispiel eines Wendelrührers	16
2.5.6 Berechnung des Energieeintrags mit der Mischzeit	17
3 Das Karlsruher bioliq[®]-Verfahren	18
3.1 Schnellpyrolyse	18
3.2 Hochdruck-Flugstromvergasung	20
3.3 Gasreinigung und -konditionierung	20

3.4	Kraftstoffsynthese	21
3.5	Gesamtbetrachtung	22
4	Versuchsvorbereitung	23
4.1	Kokspulver	23
4.1.1	Messung der Partikelverteilung	23
4.1.2	Zerkleinerung von Kokspartikeln	25
4.1.3	Einfluss des Aschegehalts im Kokspulver	25
4.2	Einsatz von Ethylenglykol als Ersatz für Pyrolysekondensat	26
4.3	Slurryherstellung	27
4.4	Messung der Koksbeladung	29
5	Versuchsdurchführung	30
5.1	Messtechnik zur Erfassung der Sedimentationsdichte	30
5.1.1	Sedimentationswaage	31
5.1.2	Mikrowellensensor	31
5.1.3	Modular aufgebaute Sedimentationszylinder	33
5.2	Aufrührversuche	35
6	Ergebnisse	38
6.1	Charakterisierung des Sedimentationsverhaltens	38
6.1.1	Feststoffbeladung als Funktion der Probenhöhe	38
6.1.2	Standardabweichung und statistische Bewertungen	40
6.1.3	Einfluss der Feststoffkonzentration	41
6.1.4	Einfluss der Partikelgröße	43
6.1.5	Vergleich des bioliq [®] -Kokses mit einem Holzkoks	44
6.1.6	Maximale Sedimentationsdichte	44
6.2	Modellierung des Sedimentationsverhaltens	45
6.2.1	Modellfunktion	45
6.2.2	Berechnung einer kritischen Sedimentdichte mit der Modellfunktion	46
6.2.3	Berechnung einer theoretischen Sedimentationsgeschwindigkeit zur Konzentrationshalbierung mit der Modellfunktion	47
6.2.4	Zusammenfassende Charakterisierung der Sedimentationsmechanismen	48
6.3	Wiederaufrührbarkeit sedimentierter Suspensionen	49

6.3.1	Charakteristisches Aufrührverhalten und zeitliche Eingrenzung	50
6.3.2	Einfluss der Sedimentationszeit auf den Drehmomentenverlauf	51
6.3.3	Einfluss der Feststoffkonzentration auf den Drehmomentenverlauf	51
7	Zusammenfassung und Ausblick	54
	Anhang	56
A.1	Sedimentationswerte des ungemahlene Kokses	56
A.2	Sedimentationswerte des gemahlene Kokses	58
A.3	Sedimentationswerte des Holzkokses	60
A.4	Erstellung der Modellfunktion	61
A.5	Ergänzende Grafiken zu den Aufrührversuchen	62
A.5.1	Ergänzende Grafiken zum Einfluss der Sedimentationszeit auf den Drehmomentenverlauf	62
A.5.2	Ergänzende Grafiken zum Einfluss der Feststoffkonzentration auf den Drehmomentenverlauf	64
	Literatur	66

Abbildungsverzeichnis

1.1	Verwendungsmöglichkeiten von biomasse-basiertem Synthesegas	2
1.2	Transportkonzept von Biomasse im bioliq [®] -Prozess	3
2.1	Phasenübergang eines reinen Stoffes bei isobarer Zustandsänderung	5
2.2	Herleitung der Schubspannung $\tau \sim \frac{F}{A}$ mittels einer Skizze des Bewegungs- und Kräfteprofils einer Flüssigkeit zwischen zwei Platten	7
2.3	Schubspannung τ für nicht-Newtonsche Fluide	8
2.4	Zonensedimentation	10
2.5	Zeitlicher Verlauf der Zonensedimentation mit Kompressionspunkt K_0	10
2.6	Leistungscharakteristiken von verschiedenen Rührertypen	13
2.7	Bezeichnungen der Mischaufgaben bei unterschiedlichem Aggregatzustand	14
2.8	Wendelrührer	14
2.9	Drehmoment beim Anfahren aus abgesetzter Suspension	15
2.10	Leistungscharakteristik beim Anfahren einer Suspension mit verschiedenen Feststoffpartikeln	16
3.1	Schema der Schnellpyrolyse mit Doppelschneckenmischreaktor zur Erzeugung von Pyrolyseöl und -koks	18
3.2	Schnellpyrolyse bei 500 °C: Koks-, Kondensat- und Gasausbeuten verschiedener Biomassen	20
3.3	Flugstromvergaser zur Produktion von Rohsynthesegas	21
3.4	Energiebilanz beim bioliq [®] -Prozess	22
4.1	Schematische Darstellung des optischen Partikelgrößenmessgeräts XPT-C (PS Prozesstechnik, Basel)	24
4.2	Partikelsummenverteilung über Partikeldurchmesser	24
4.3	Schematische Darstellung einer Exzentrerschwingmühle	25
4.4	Optische Mikroskopaufnahmen von Slurries aus Pyrolysekoks und -kondensat mit Methanol verdünnt	27
4.5	Filtration der Suspension, stark verdünnt mit Ethanol	29
5.1	Sedimentationswaage	31
5.2	Reflexionsverhältnis bei unterschiedlichen Beladungen	32

5.3	Ausschnitt des Tiefpunktbereichs als charakteristisches Kurvenmerkmal der Kurven von Abbildung 5.2	33
5.4	Erfassung der Sedimentationsdichte mittels abschnittsweiser Feststoffanalyse .	34
5.5	Software <i>Watch & Control</i> zur Drehmomentauswertung	35
5.6	Aufbau des Rührversuches	36
6.1	Feststoffbeladung als Funktion der Probenhöhe bei einem Sedimentationszylinder mit der Höhe $h = 190$ mm nach unterschiedlichen Zeitabständen in einer Suspension mit 8,6 % ungemahlenem Koks	38
6.2	Feststoffbeladung als Funktion der Zeit bei einem Sedimentationszylinder mit der Höhe $h = 190$ mm bei unterschiedlichen Höhen in einer Suspension mit 8,6 % ungemahlenem Koks	39
6.3	Feststoffbeladung als Funktion der Probenhöhe bei einem Sedimentationszylinder mit der Höhe $h = 380$ mm nach unterschiedlichen Zeitabständen in einer Suspension mit 9,8 % ungemahlenem Koks	40
6.4	statistische Bewertbarkeit bei vierfacher Durchführung einer Sedimentationsanalyse bei 15 % ungemahlenem Koks nach einer Sedimentationszeit von 3 Tagen	41
6.5	Einfluss der Anfangsbeladung als Funktion der Zeit bei Betrachtung einer konstanten Probenhöhe von $h = 171$ mm	42
6.6	Einfluss der Anfangsbeladung als Funktion der Zeit bei Betrachtung einer konstanten Probenhöhe von $h = 19$ mm	42
6.7	Vergleich der Sedimentationsdichten von gemahlenem und ungemahlenem Koks bei Suspensionen mit 14,7 % Koks und unterschiedlichen Sedimentationszeiten	43
6.8	Sedimentationsverlauf als Funktion des Aschegehalts bei konstanter Feststoffkonzentration von ~ 14 %	45
6.9	Sedimentationsdichte als Funktion von Zeit und normierter Höhe bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 20$ %	47
6.10	theoretische Sedimentationsgeschwindigkeit c als Funktion der Anfangsbeladung σ_{Start} im obersten Fünftel ($h = 171$ mm)	48
6.11	Exemplarischer Langzeitauführversuch einer Suspension mit 25 % ungemahlenem Koks über 4 Tage (ca. 350000 s)	50
6.12	Einfluss der Sedimentationszeit auf das Aufrühdrehmoment bei einem Feststoffgehalt von 30 %	51
6.13	Einfluss des Feststoffgehalts auf das Aufrühdrehmoment bei einwöchiger Sedimentationszeit	52
6.14	Maximales Aufrühdrehmoment als Funktion von Sedimentationszeit und Feststoffbeladung	53

6.15	Maximales Aufrühdrehmoment pro Sedimentvolumen (in Liter) als Funktion von Sedimentationszeit und Feststoffbeladung	53
A.1	<i>Maple</i> -Code zur Plot-Erstellung und Werteberechnung	61
A.2	Einfluss der Sedimentationszeit auf das Aufrühdrehmoment bei einem Feststoffgehalt von 5%	62
A.3	Einfluss der Sedimentationszeit auf das Aufrühdrehmoment bei einem Feststoffgehalt von 10%	63
A.4	Einfluss der Sedimentationszeit auf das Aufrühdrehmoment bei einem Feststoffgehalt von 20%	63
A.5	Einfluss des Feststoffgehalts auf das Aufrühdrehmoment bei dreiwöchiger Sedimentationszeit	64
A.6	Einfluss des 20 und 30 %-Feststoffgehalts auf das Aufrühdrehmoment bei dreitägiger Sedimentationszeit	65
A.7	Einfluss des 5 und 10 %-Feststoffgehalts auf das Aufrühdrehmoment bei dreitägiger Sedimentationszeit	65

Tabellenverzeichnis

2.1	Vorstellung ausgewählter Substanzen	4
2.2	Umrechnungstabelle für Massen- und Volumen-%	11
4.1	Partikeldurchmesser von ungemahlenem und gemahlenem Koks	25
4.2	Partikeldurchmesser nach dem Mischen von ungemahlenem und gemahlenem Koks	28
6.1	Vergleich von Slurrys mit gemahlenem bioliq [®] -Koks und mit Holzkoks	44
6.2	Zeiten für das Erreichen verschiedener Feststoffkonzentrationen in Bodennähe für verschiedene Anfangsbeladungen	47
6.3	Aufzurührendes Sedimentvolumen als Funktion der Feststoffkonzentration bei konstantem Suspensionsvolumen von zwei Liter, sowie sich einstellende Sedimentationsdichten σ (in Ma.-%) im Sediment als Funktion der Zeit	49
A.1	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 4,78\%$ ungemahlenem Koks	56
A.2	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 8,57\%$ ungemahlenem Koks	56
A.3	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 14,57\%$ ungemahlenem Koks	56
A.4	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 9,80\%$ ungemahlenem Koks und doppelter Höhe	57
A.5	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 18,47\%$ ungemahlenem Koks	57
A.6	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 24,63\%$ ungemahlenem Koks	57
A.7	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 28,54\%$ ungemahlenem Koks	58
A.8	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 4,78\%$ gemahlenem Koks	58
A.9	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 10,44\%$ gemahlenem Koks	58
A.10	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 14,74\%$ gemahlenem Koks	59
A.11	Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 19,42\%$ gemahlenem Koks	59

A.12 Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 23,80\%$ gemahlenem Koks	59
A.13 Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 29,28\%$ gemahlenem Koks	60
A.14 Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 13,29\%$ Holzkoks	60

Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
<i>Lateinische Symbole</i>		
g	g	Gramm
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
D, d	m	Durchmesser
Hz	Hz	Frequenz
M	mNm	Drehmoment
n	min^{-1}	Drehzahl
Ne	–	Newtonzahl
Re	–	Reynoldszahl
p	bar	Druck
r	m	Radius
s	–	Steigung der Wendel beim Wendelrührer
t	s, h	Zeit
T	$^{\circ}C$	Temperatur
V	m^3, l	Volumen
p	J/s	Leistung in Watt
W	J	Arbeit
w	mm/h	Sinkgeschwindigkeit eines Partikels
H, h	m	Höhe
y_0	mm	Eintauchtiefe des Wendelrührers beim Rühren in das Rührgut
z	–	Wendelzahl beim Wendelrührer
<i>Griechische Symbole</i>		
ξ	–	Wirkungsgrad
η	$(N \cdot s)/m^2$	dynamische Viskosität
ρ	kg/m^3	Dichte
σ	%	Sedimentationsdichte, Feststoffbeladung in Suspension

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen meines Maschinenbau-Studiums als Diplomarbeit angefertigt. Mein Dank gilt daher dem Institut für Angewandte Materialien für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit. Insbesondere danke ich Herrn Prof. Michael J. Hoffmann und Herrn Dr. Rainer Oberacker vom Teilinstitut Keramik im Maschinenbau für die kritische Durchsicht.

Desweiteren danke ich dem Institut für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT) für die spannende Aufgabenstellung. Insbesondere geht ein großes Dankeschön an meinen Betreuer Dr. Klaus Raffelt, der mich mit seinem Fachwissen und den zahlreichen fruchtbaren Diskussionen entscheidend unterstützte.

Ebenso danke ich meinen Bürokollegen Franz-Peter Girke und Kim-Daniel Struwe für die tatkräftige Unterstützung beim Planen und Durchführen der Untersuchungen.

Mein Dank gilt auch Herrn Kehrwecker und seinem Werkstattteam für die Unterstützung beim Versuchsaufbau, sowie der Analytik um Frau Pia Griesheimer für die Bereitstellung zahlreicher Analysewerte.

Schließlich möchte ich für die Unterstützung ganz besonders meiner Familie danken, der ich diese Arbeit widme.

1 Einleitung

Fossile Energieträger sind mit einem Anteil von 81 % die Basis der heutigen weltweiten Energieversorgung (International Energy Agency, 2011). Die Prognosen über den Zeitraum des vollständigen Verbrauchs der fossilen Energieträger weichen stark voneinander ab, aber die aktuellen Entwicklungen der Weltmarktpreise von Erdöl und Gas erfordern zwingend ein nachhaltiges Umdenken, was sich auch in der internationalen Politik niederschlägt: mit der EU-Richtlinie „Erneuerbare Energien“ soll bis 2020 ein Fünftel des Endenergieverbrauchs aus erneuerbaren Energien erreicht werden, sowie ein Mindestanteil von 10 % erneuerbare Energien im Verkehrssektor (Europäische Union, 2009).

Neben den ökologischen Vorteilen von erneuerbaren Energien bietet sich vor allem für Schwellen- und Entwicklungsländer über eine landesinnere regenerative Energiewirtschaft die Chance auf mehr politische und ökonomische Unabhängigkeit. Ein großes Potential liegt hierfür in Energie aus Biomasse, denn sie ist unter allen erneuerbaren Energien die einzige, die neben Strom und Wärme auch einen Kraft- bzw. Brennstoff liefern kann (Nicolaus Dahmen, 2007b).

Hierbei kann je nach Herstellungstechnologie zwischen Biokraftstoffen erster und zweiter Generation unterschieden werden (Ayhan Demirbas, 2010). Biokraftstoffe der ersten Generation werden durch Auspressen von öl- oder zuckerhaltigen Pflanzen gewonnen und anschließend zu Dieselkraftstoff oder Ethanol weiterverarbeitet.

Bei Biokraftstoffen zweiter Generation wird die komplette Substanz der Biomasse verwendet. Zunächst wird die getrocknete und zerkleinerte Biomasse mit einer Schnellpyrolyse unter Sauerstoffausschluss sehr schnell erhitzt. Hierbei entsteht ein Pyrolysegas und ein Kohlepulver, der sogenannte Pyrolysekoks. Anschließend werden die Pyrolyseprodukte in einer Hochdruck-Flugstromvergasung bei Temperaturen oberhalb 1200 °C mit Sauerstoff zerstäubt und zur Reaktion gebracht (Nicolaus Dahmen, 2010b). Das entstehende Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff wird Synthesegas genannt, welches mit dem Stand der Technik einen großtechnischen Zugang zu einer Vielzahl wichtiger chemischer Grundprodukte ermöglicht, die in Abbildung 1.1 aufgezeigt sind.

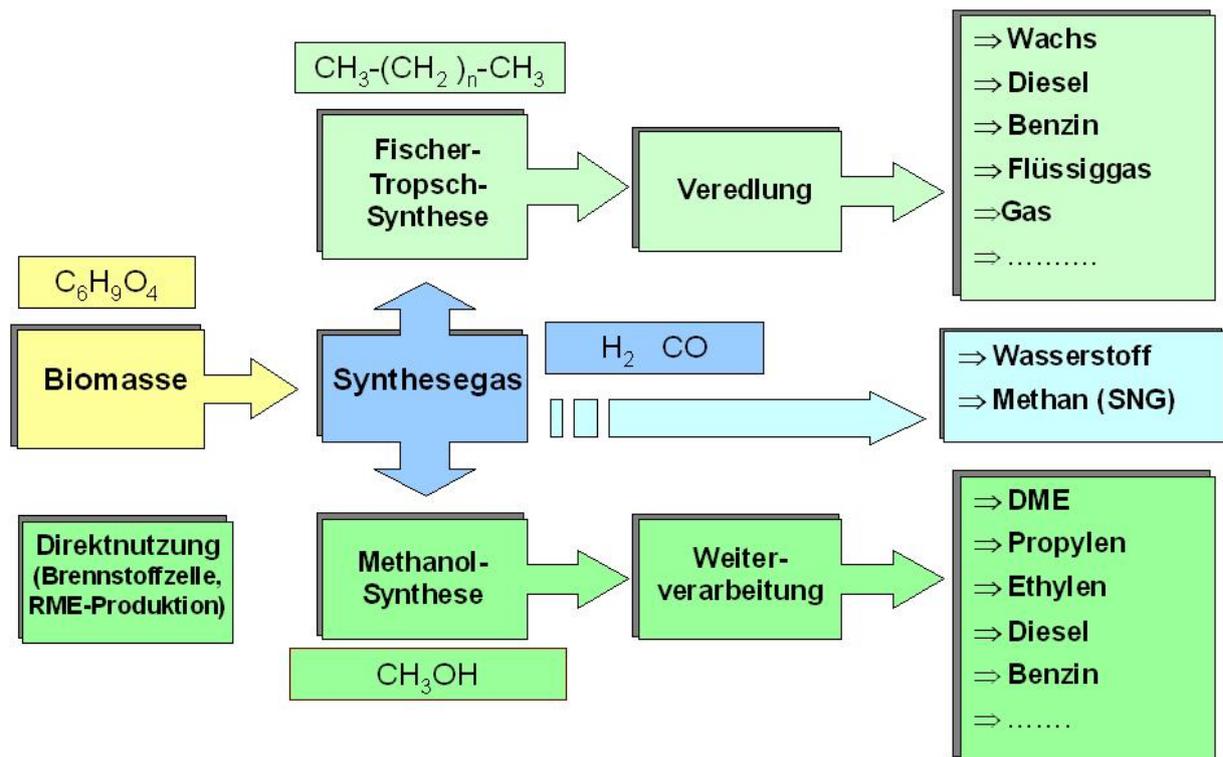


Abbildung 1.1: Verwendungsmöglichkeiten von biomasse-basiertem Synthesegas (Nicolaus Dahmen, 2010b)

Kraftstoffe aus der Umwandlung von fester Biomasse zu einer Flüssigkeit („biomass to liquid“) werden als BtL-Kraftstoff bezeichnet. Der Prozess lehnt sich an die Technologie „Coal-to-Liquid“ (CtL) an, mit der bereits während des zweiten Weltkrieges aus Braun- und Steinkohle Benzin hergestellt wurde (Rainer Karlsch, 2003).

BtL-Kraftstoffe sind verglichen mit erdölstämmigen Kraftstoffen reiner und umweltverträglicher, und können als Kraftstoffbeimischung bereits heute zur Umsetzung der EU-Ziele beitragen. Hierdurch sind in Zukunft auch sozioökonomische Veränderungen zu erwarten, da die Acker-, Grünland- und Forstwirtschaft in ihrer neuen Rolle als Lieferant oder Verarbeiter von Energierohstoffen neue Logistik-, Einkommens- und Arbeitsstrukturen aufbauen muss (Nicolaus Dahmen, 2007b).

Für diese logistischen und technischen Herausforderungen wurde am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) das bioliq[®]-Verfahren entwickelt. Hierbei werden die Pyrolysegease nicht direkt in die Flugstromvergasung gefördert, sondern vorher kondensiert, wobei man nach der Vermischung der Kondensate mit dem Kokspulver eine hochviskose Suspension erhält. Dieser sogenannte Bio-Slurry hat eine Energiedichte von ca. 20 GJ/m^3 und ist als energiereiches Zwischenprodukt wirtschaftlich über größere Strecken transportierbar. Zum Vergleich: die Energiedichte des Einsatzstoffs liegt z.B. im Falle von Ballenstroh bei etwa 2 GJ/m^3 ; die von Dieselkraftstoff beträgt 36 GJ/m^3 (Nicolaus Dahmen, 2007b).

Mit dezentral gelegenen Schnellpyrolyse-Anlagen erhalten die zentral aufzustellenden Flugstromvergaser dank der Slurrys ein wirtschaftliches Einzugsgebiet von etwa $r_{\text{Einzug}} = 250 \text{ km}$,

während der Transport von regional verteilter Biomasse mit niedrigerer Energiedichte bereits ab einem Einzugsradius von etwa $r_{\text{Einzug}} = 25 \text{ km}$ nicht mehr wirtschaftlich wäre (Nicolaus Dahmen, 2007b). Das Transportkonzept zur Bereitstellung und Verarbeitung der Biomasse ist in Abbildung 1.2 veranschaulicht. Der bioliq[®]-Prozess wird somit auch den logistischen Anforderungen des räumlich verteilten Biomasseaufkommens in der Landwirtschaft gerecht (Nicolaus Dahmen, 2007a).

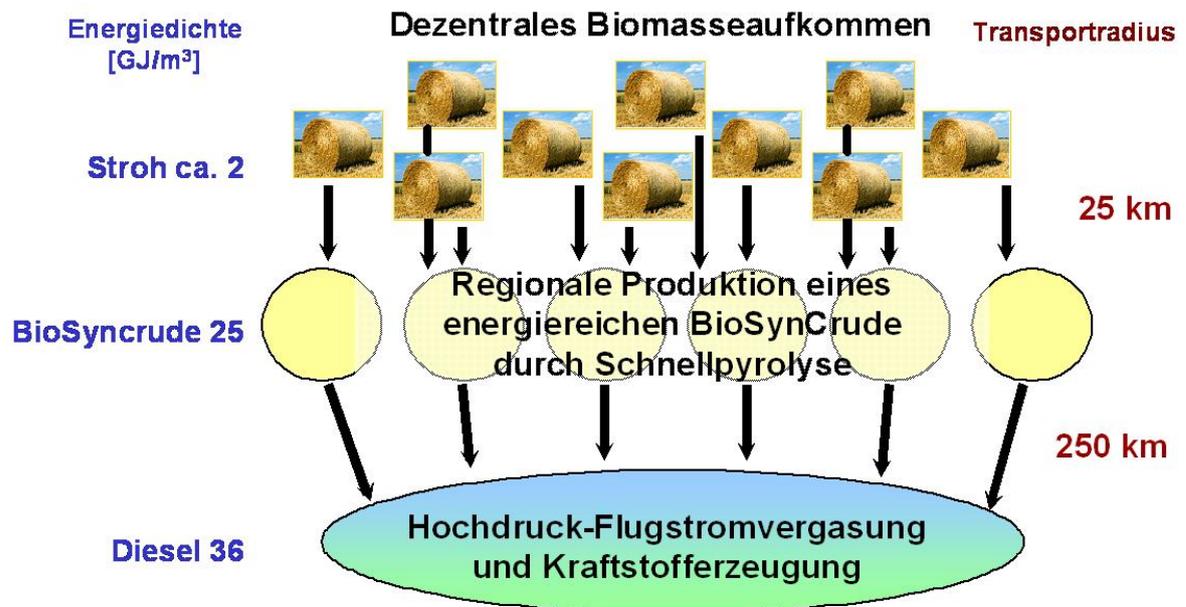


Abbildung 1.2: Transportkonzept von Biomasse im bioliq[®]-Prozess (Nicolaus Dahmen, 2007b)

In der Karlsruher Pilotanlage wird der Slurry in Tanks gelagert und transportiert, in denen Umwälzpumpen die Suspension am Sedimentieren hindern. Für die Dimensionierung der Umwälzpumpen, sowie zur Kenntnis der maximal möglichen Stillstandszeit der Pumpen wird im Rahmen dieser Arbeit die Sedimentation des Kokspulvers in der Suspension quantifiziert. Desweiteren wird untersucht, welche Energie in einen sedimentierten Slurry eingetragen werden muss, um eine Stoffhomogenität bzw. Pumpfähigkeit sicherzustellen.

2 Verfahrenstechnische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die verfahrenstechnischen Grundlagen eingeführt, die für das Verständnis des bioliq[®]-Prozesses vorausgesetzt werden. Zunächst werden relevante Vergasungsschritte vorgestellt. Anschließend werden die Grundlagen der Rheologie, der Sedimentation und der Rührtechnik eingeführt, damit das Fließverhalten von Fluiden näher charakterisiert werden kann. Eine Auswahl wichtiger Substanzen aus der Verfahrenstechnik ist in Tabelle 2.1 aufgelistet (Hillen-Maske, 1990).

Tabelle 2.1 – Vorstellung ausgewählter Substanzen

Name	Beschreibung	Dichte	Sdp.	Heizwert
Asche	Bezeichnung für die bei der restlosen Verbrennung von organischen Substanzen zurückbleibenden anorganischen Bestandteile	~0,6 g/cm ³ (Schüttdichte)	k.A.	0 MJ/kg
Lignocellulose $C_6H_9O_4$	entsteht bei der Verholzung von Cellulose und bildet die Zellwand verholzter Pflanzen	~0,1 – 1,2 g/cm ³	k.A.	~15 MJ/kg
Ethylenglykol $C_2H_6O_2$	Farblose, viskose, süß schmeckende, stark hygroskope ¹ Flüssigkeit, u.a. mit Wasser und Alkoholen mischbar	1,11 g/cm ³	198 °C	16,6 MJ/kg
Öl am Beispiel Pyrolyseöl	Öle sind prinzipiell Flüssigkeiten, die sich nicht mit Wasser mischen lassen. Die chemische Zusammensetzung kann sehr unterschiedlich sein; für wasserfreie Pyrolyseöle (Buchenholz, Ulrike Santo (2007)) beträgt sie ~ $C_3H_5O_2$	~1,1 g/cm ³	k.A.	~19 MJ/kg
Ethanol C_2H_6O	Klare, farblose, würzig riechende und brennend schmeckende, leicht entzündliche, hygroskope Flüssigkeit, u.a. mit Wasser und Ethylenglykol mischbar	0,79 g/cm ³	78,3 °C	26,8 MJ/kg
Methanol CH_4O	farblose, leichtbewegliche, brennfähige, brennend schmeckende Flüssigkeit, kann in exothermen Reaktionen katalytisch aus Synthesegas hergestellt werden, welches im Rahmen des bioliq [®] -Verfahrens produziert wird (siehe Kapitel 3)	0,79 g/cm ³	-64,5 °C	19 MJ/kg
Dimethylether CH_3OCH_3	farbloses, schwach narkotisch wirkendes, gefährliches Gas, das man aus Methanol herstellen kann	2,11 g/l unter Normalbed.	-23 °C	28,4 MJ/kg

¹hygroskope Stoffe binden Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft

2.1 Vorstellung verschiedener Vergasungsprozesse

Während in der chemischen Branche unter Vergasungsprozessen verschiedene thermochemische Schritte verstanden werden, werden in den Ingenieurwissenschaften unter Vergasen sämtliche Prozesse zusammengefasst, welche sich mit dem Phasenübergang von fest nach flüssig befassen. Nachfolgend werden die im bioliq[®]-Verfahren eingesetzten Prozesse Verdampfung, Pyrolyse und Hochdruck-Flugstromvergasung vorgestellt.

2.1.1 Verdampfen

Unter Verdampfen wird der Phasenübergang einer Flüssigkeit in den gasförmigen Aggregatzustand bezeichnet. Für diesen Prozess gibt es zwei Formen: das Sieden und das Verdunsten.

Möchte man einen Liter Wasser schnell verdampfen (also zum Sieden bringen), so muss zunächst die nötige Wärmemenge zur Aufheizung auf 100°C hinzugefügt werden. Bei dieser Temperatur hat der sogenannte Dampfdruck des Wassers den atmosphärischen Druck erreicht und sobald dieser Druck überschritten wird, siedet das Wasser und verdampft. Während des Siedeprozesses bleibt die Temperatur der Flüssigkeit konstant, da die eingebrachte Wärme als Verdampfungsenthalpie für die Phasenumwandlung gebraucht wird. Erst nach der vollständigen Umwandlung in Dampf kann die Temperatur weiter ansteigen (Ernst Doering, 2005). Der sich ergebende Temperaturverlauf ist in Abbildung 2.1 aufgezeigt.

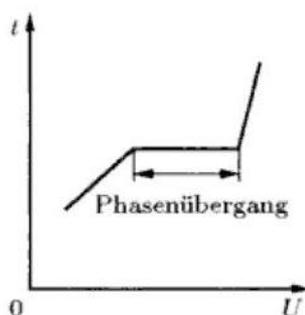


Abbildung 2.1: Phasenübergang eines reinen Stoffes bei isobarer Zustandsänderung (Ernst Doering, 2005)

Im Gegensatz zum Sieden muss beim Verdunsten keine Wärme zugeführt werden, da hierbei die Flüssigkeit aufgrund von diffusiven Prozessen langsam verdampft. Das Verdunsten von Wasser in die Umgebungsluft ist beispielsweise dafür verantwortlich, dass Zimmerpflanzen regelmäßig mit neuem Wasser versorgt werden müssen.

2.1.2 Pyrolyse

Die thermochemische Spaltung unter Sauerstoffausschluss von organischen Verbindungen in einfachere Moleküle wird als Pyrolyse bezeichnet. Hierbei wird der Einsatzstoff auf höhere Temperaturen erhitzt und zersetzt sich dort zu einem Pyrolysegas und einem Feststoffanteil. Das Pyrolysegas besteht aus einem großen Anteil von Dampf, der bei geeigneten Temperaturen kondensiert werden kann und einem geringen Teil kleiner Moleküle, die auch bei Raumtemperatur oder darunter noch gasförmig sind. Die Aufteilung des Gas- und des Koksanteils hängt im Wesentlichen von der Pyrolysetemperatur und -dauer ab.

Biomasse wird optimalerweise bei etwa 500 °C pyrolysiert, da darunter der Pyrolyseprozess zu langsam abläuft und sich oberhalb von 600 °C die Pyrolysedämpfe zu schnell zersetzen (Nicolaus Dahmen, 2007a). Um diese Zersetzungsreaktionen zu vermeiden, muss der Einsatzstoff innerhalb weniger Sekunden pyrolysiert und abgekühlt werden. Dieses Vorgehen nennt man Schnellpyrolyse, und muss beispielsweise wegen des hohen Sauerstoffanteils bei Biomasse angewandt werden wenn man einen hohen Anteil an Pyrolysegasen erhalten möchte (Hillen-Maske, 1990).

2.1.3 Hochdruck-Flugstromvergasung

Die Flugstromvergasung findet innerhalb eines zylindrischen Reaktionsraumes statt, dessen Mantel durch eine wassergekühlte Rohrwand gebildet wird. Das Einsatzmaterial muss in fluidisierter Form vorliegen und darf eine maximale Partikelgröße von $d = 0,1$ mm nicht überschreiten. Über den am Kopf des Reaktors sitzenden Vergasungsbrenner wird das Einsatzmaterial mit technisch reinem Sauerstoff als Vergasungsmittel zerstäubt, sowie Brenngas für die Pilotflamme zugeführt. Der Sauerstoff wird in unterstöchiometrischen Menge zugesetzt, damit die Einsatzstoffe nicht verbrennen. Die organischen Substanzen werden über eine Flammenreaktion zu einem CO - und H_2 -reichem Synthesegas umgesetzt (W. Senger, 1998).

In der Verbrennungstechnik wird das Verhältnis von tatsächlich eingesetzter Luft zu der für eine rückstandsfreie und vollständige Einsatzverbrennung benötigten Luft als λ_v bezeichnet (Deutsches Institut für Normung, 1976). Bei der Flugstromvergasung ist zwar keine Luft, sondern reiner Sauerstoff im Einsatz, aber das Verbrennungsluftverhältnis kann hierbei trotzdem zu $\lambda_v \approx 0,3$ bestimmt werden (W. Senger, 1998).

2.2 Grundlagen der Rheologie

Betrachtet man eine Flüssigkeit zwischen zwei planparallelen Platten mit dem Abstand H , welche sich mit der relativen Geschwindigkeit U zueinander bewegen, so stellt sich das in Abbildung 2.2 skizzierte Geschwindigkeitsprofil $u(z)$ ein:

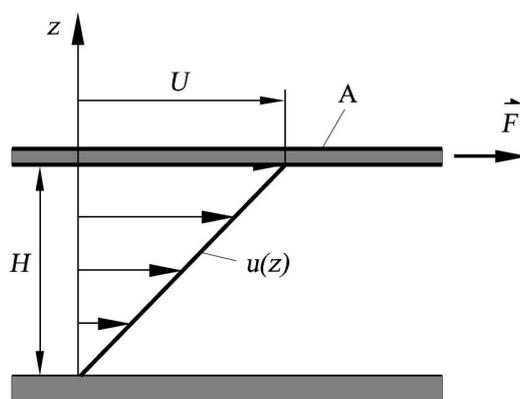


Abbildung 2.2: Herleitung der Schubspannung $\tau \sim \frac{F}{A}$ mittels einer Skizze des Bewegungs- und Kräfteprofils einer Flüssigkeit zwischen zwei Platten (Herbert Oertel, 2009)

Für die Aufrechterhaltung der Geschwindigkeiten ist die konstante Kraft F erforderlich, die zur Fläche A und zum Verhältnis U/H bzw. Geschwindigkeitsgradienten $\frac{du(z)}{dz}$ proportional ist: $F = \eta \cdot \frac{du(z)}{dz}$. Der Proportionalitätsfaktor η ist die dynamische Viskosität als reziprokes Maß für die Fließfähigkeit eines Fluids. Je fließfähiger („dünnflüssiger“) ein Fluid, desto kleiner ist die Viskosität. In zähen („hochviskosen“) Flüssigkeiten üben die Moleküle stärkere gegenseitige Wechselwirkungen aus, weswegen man beim Fließen auch von erhöhter innerer Reibung sprechen kann. Mit der Schubspannung τ folgt aus den obigen Zusammenhängen das Newtonsche Reibungsgesetz:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du(z)}{dz} \quad (2.1)$$

Sind die Schubspannung τ und der Geschwindigkeitsgradient $\frac{du(z)}{dz}$ wie in Abbildung 2.2 illustriert linear proportional, so ist die dynamische Viskosität η eine lediglich temperaturabhängige Stoffkonstante und man spricht von einem Newtonschen Fluid. Bei nicht-Newtonschen Medien hingegen hängt die Viskosität neben der Temperatur auch vom Geschwindigkeitsgradienten $\frac{du(z)}{dz}$ oder auch von der Belastungszeit t ab. In Abbildung 2.3 sind die gängigen Schubspannungsverläufe τ als Folge verschiedener nicht-linearer Viskositäten als Funktion des Geschwindigkeitsgradienten $\frac{du(z)}{dz}$ vorgestellt.

Wenn sich ein Fluid im Laufe der Zeit durch den Eintrag von Scherkräften ver- oder entfestigt, so liegt eine zeitabhängige Viskosität vor. Sich mit der Zeit verfestigende Fluide werden „rheopex“ genannt, während sich „thixotrope“ Fluide durch Scherkräfte entfestigen. Nach Abbruch der Belastung kann sich nach einiger Zeit der ursprünglich Viskositätswert wieder einstellen.

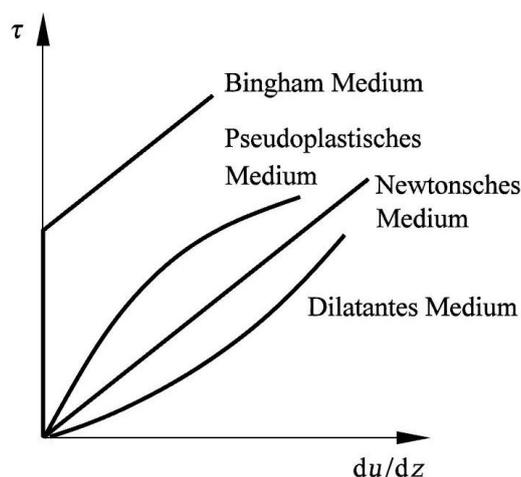


Abbildung 2.3: Schubspannung τ für nicht-Newton'sche Fluide (Herbert Oertel, 2009)

2.3 Sedimentation

Lässt man eine Suspension (Mischung aus Flüssigkeit und fein darin verteilten Festkörpern) stehen, so stellt sich unter Wirkung der Schwerkraft eine Phasentrennung ein. Die Feststoffpartikel sinken in Folge der höheren Dichte ab und bilden ein festkörperähnliches Sediment (Zogg, 1993). Die darüber liegende Flüssigkeit wird als Dekantat bezeichnet. Um das Sedimentationsverhalten hochbelasteter Suspensionen verstehen zu können, werden zunächst die Sedimentationsmechanismen eines einzelnen Partikels erläutert.

2.3.1 Sinkgeschwindigkeit einzelner Partikel

Für die Berechnung der Absinkgeschwindigkeit eines einzelnen Partikels muss zunächst die für die Sedimentation entscheidende Größe bestimmt werden. Zur Klassifizierung von Strömungen wird die Reynoldszahl herangezogen, welche ein Verhältnis von Trägheitskräften zu Reibungskräften im Fluid darstellt und sich definiert als:

$$Re_p = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{w \cdot d \cdot \rho_p}{\eta} \quad (2.2)$$

mit der Partikelgeschwindigkeit w , dem Partikeldurchmesser d , sowie der dynamischen Viskosität η des Fluids und der Dichte des Partikels ρ_p .

Im „Stokesbereich“ sind die Reibungswiderstände der als Kugeln genäherten Partikel entscheidend, während der „Newtonbereich“ hauptsächlich von den Trägheitskräften des hinter den Partikeln verwirbelten Fluids herrührt. Der Stokesbereich ist gültig für $Re_p < 0,25$ und der Newtonbereich findet zwischen $1 \cdot 10^3 < Re_p < 2 \cdot 10^5$ Anwendung.

Zur Untersuchung, welche Berechnungsvorschriften im Rahmen dieser Diplomarbeit gültig sind, lassen wir eine Kugel in Honig² sedimentieren, wobei sich die Parameter in etwa an den

²Die im Kapitel 4 noch näher vorgestellte Kokssuspension hat bei Raumtemperatur in etwa die Fließeigenschaften von dickflüssigem Honig, dessen Stoffwerte bekannt sind (Hans-Dieter Belitz, 2008)

Werten der bioliq[®]-Proben orientieren. Mit einer Sinkgeschwindigkeit von etwa $w = 100 \text{ mm/h}$, einem Partikeldurchmesser von $d = 0,1 \text{ mm}$, sowie einer Honigdichte von $\rho_{\text{Honig}} = 1400 \text{ kg/m}^3$ und einer dynamischen Viskosität $\eta_{\text{Honig}} = 18,5 \text{ kg/ms}$ ergibt sich eine Reynoldszahl von $Re = 0,0007$.

Damit ist die im Rahmen dieser Untersuchung relevante Kraft die Reibungskraft. In diesem Bereich lässt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit w in Folge der Erdbeschleunigung g nach

$$w_{\text{Stokesbereich}} = \frac{d^2 \cdot (\rho_{\text{Partikel}} - \rho_{\text{Fluid}}) \cdot g}{18 \cdot \eta_{\text{Fluid}}} \quad (2.3)$$

berechnen (Stieß, 1993). Nimmt man nun für die Partikeldichte einen Wert von $\rho_{\text{Partikel}} = 1700 \text{ kg/m}^3$ an, so würde die Sinkgeschwindigkeit von $w_{\text{Stokesbereich}} = 0,32 \text{ mm/h}$ betragen.

Diese Berechnungsvorschrift ist allerdings nur gültig für Feststoffvolumenkonzentrationen von unter 1 %, weswegen nachfolgend auch auf höher beladene Suspensionen eingegangen wird.

2.3.2 Sinkgeschwindigkeit bei höherer Partikelkonzentration

Beim Absinken nimmt jedes Partikel einen nahen Umgebungsbereich mit nach unten, und verdrängt zeitgleich seitlich noch ein bestimmtes Volumen. Daher nimmt der abwärts transportierte Volumenstrom bei steigender Partikelkonzentration zu. Da es aus Kontinuitätsgründen einen äquivalenten Aufwärtsstrom durch die Zwischenräume geben muss, treten die Partikel in Wechselwirkungen und behindern sich am schnelleren Sedimentieren. Der bekannteste Ansatz zur empirischen Beschreibung der behinderten Sedimentation ist die Richardson-Zaki-Gleichung welche die Schwarmsinkgeschwindigkeit w_S über die volumetrische Beladung c_V (in %) zur Sedimentationsgeschwindigkeit w_{St} eines einzelnen Partikels nach Stokes in Relation setzt (Stieß, 1993):

$$\frac{w_S}{w_{St}} = (1 - c_V)^{\alpha(Re)} \quad (2.4)$$

Hierbei ist der Exponent $\alpha(Re)$ ein experimentell ermittelter Koeffizient als Funktion der Reynoldszahl, der im interessierenden Fall den konstanten Wert $\alpha(Re) = 4,65$ annimmt (Stieß, 1993). Die Anwendung dieser Beziehung ist bis zu Volumenkonzentration von $c_V = 30 \%$ gültig und setzt eine Suspension ohne Flockung voraus, welche im nächsten Abschnitt eingeführt wird.

Zur Fortführung des Honigbeispiels aus Abschnitt 2.3.1 nehmen wir eine Beladung von $c_V = 30 \text{ Vol.-%}$ (entspricht 26 Ma.-%, Umrechnung siehe Abschnitt 2.4) an, und erhalten für die Schwarmsinkgeschwindigkeit $w_S = 0,06 \text{ mm/h}$.

2.3.3 Absinken von geflockten Suspensionen

Sehr feinkörnige Partikel und Partikel, die sich in ihrer Dichte nur wenig vom Fluid unterscheiden, sedimentieren nur sehr langsam. Wenn solche Partikel zu sogenannten „Flocken“ agglomerieren, sinken sie gemeinsam als größeres Gebilde schneller ab. Weder die Größe noch die Dichte dieser Flocken sind vorherbestimmbar, sie beeinflussen sich gegenseitig und stellen selbst sowohl

umströmte als auch durchströmte Systeme dar. Deshalb ist das Absinken geflockter Suspensionen nicht so einfach vorausberechenbar. Es existieren jedoch Untersuchungen, nach denen die Sedimentation mit partiellen Differentialgleichungen simuliert wird (P. Garrido, 2004).

In Absetzversuchen stellt sich bei geflockten Suspensionen die Zonensedimentation ein, bei der sich zunächst von oben nach unten zunehmend eine Zone mit klarer Flüssigkeit (1) bildet. Am Boden komprimiert sich der Feststoff zu einer stärker werdenden Schlammschicht (3). Die dazwischen befindliche Suspension (2) bildet scharfe Phasengrenzen, die sich mit der Zeit verschieben. Mit fortschreitender Sedimentation stellt sich unten ein verdichtetes Sediment (4) ein. Die entsprechenden Standbilder eines solchen Absetzversuches sind in Abbildung 2.4 illustriert (Stieß, 1993).

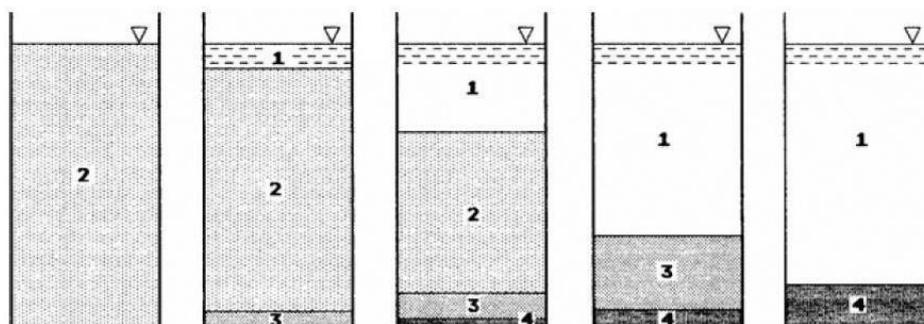


Abbildung 2.4: Zonensedimentation (Stieß, 1993): (1) Klarflüssigkeitszone, (2) Sedimentationszone, (3) Kompressionszone, (4) verdichtetes Sediment

Wenn die Phase mit der ursprünglichen Suspension (2) verschwindet, ist der sogenannte Kompressionspunkt (K_0) erreicht, nach welchem das weitere Absetzen deutlich langsamer erfolgt, wie man auch den zusammenfassenden zeitlichen Konzentrationsverläufen aus Abbildung 2.5 entnehmen kann (Stieß, 1993).

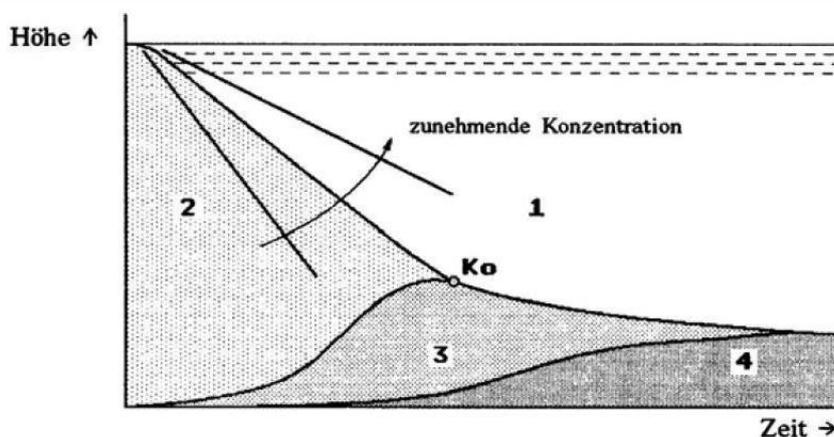


Abbildung 2.5: Zeitlicher Verlauf der Zonensedimentation (Stieß, 1993) mit Kompressionspunkt K_0

In der praktischen Anwendung wird wegen der einfachen Detektion die Sinkgeschwindigkeit über die Änderungen der Klarflüssigkeitsgrenzen zwischen den Zonen (1) und (2) gemessen. Bis zum Kompressionspunkt K_0 wird oft ein lineares Verhalten beobachtet, welches ebenfalls nach der Gleichung von Richardson-Zaki 2.4 berechnet werden kann. Sowohl bei der nach 2.4 berechenbaren Schwarmsedimentation als auch bei der Zonensedimentation spielen Größe, Dichte und Form einen untergeordneten Einfluss. Der entscheidende Parameter ist die volumetrische Partikelbeladung c_V .

2.4 Umrechnung von Massen-% in Volumen-%

In dieser Arbeit sind an verschiedenen Stellen die Umrechnung von Massenprozent (Ma.%) in Volumenprozent (Vol.%) erforderlich, wozu folgende Gleichungen als Funktion der Dichten $\rho_{\text{Feststoff}}$ bzw. $\rho_{\text{Flüssigkeit}}$ dienen:

$$\begin{cases} Vol.\% = \frac{\frac{Ma.\%}{\rho_{\text{Feststoff}}}}{\frac{Ma.\%}{\rho_{\text{Feststoff}}} + \frac{1-Ma.\%}{\rho_{\text{Flüssigkeit}}}} \\ Ma.\% = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{\text{Flüssigkeit}}}{\rho_{\text{Feststoff}}}(1-Vol.\%)} \end{cases} \quad (2.5)$$

Für eine grobe Orientierung sind für $\rho_{\text{Feststoff}} = 2 \text{ g/cm}^3$ und für $\rho_{\text{Flüssigkeit}} = 1,1 \text{ g/cm}^3$ exemplarisch einige Werte in Tabelle 2.2 angegeben.

Tabelle 2.2 – Umrechnungstabelle für Massen- und Volumen-%

Massenprozent	Volumenprozent
5 %	2,81 %
10 %	5,76 %
15 %	8,85 %
20 %	12,09 %
25 %	15,49 %
30 %	19,08 %

2.5 Grundlagen der Rührtechnik

Das Rühren und Mischen stellt in vielen Industriezweigen eine alltägliche Aufgabenstellung dar, was sich auch in einer sehr großen Zahl an wissenschaftlichen Arbeiten niederschlägt. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Grundlagen der Rührtechnik eingeführt, mit dem Ziel, den Energieeintrag zum Aufrühren einer sedimentierten Suspension analytisch berechnen zu können.

2.5.1 Berechnung der Rührleistung

Die notwendige Antriebsleistung eines Rührmotors P_M setzt sich zusammen aus der eigentlichen Rührleistung P , sämtlichen Leistungsverlusten P_V , sowie der Anfahrlleistung P_A :

$$P_M = P + P_V + P_A \quad (2.6)$$

Definiert man den Wirkungsgrad ξ als das Verhältnis der abgegebenen Leistung P_{ab} zur zugeführten Leistung P_{zu}

$$\xi = \frac{P_{ab}}{P_{zu}}, \quad (2.7)$$

so lässt sich Gleichung 2.6 umformen zu:

$$P_M \cdot \xi = P + P_A \quad (2.8)$$

Die Rührleistung P lässt sich mit dem Drehmoment des Rührers M und der Drehzahl n bestimmen:

$$P = M \cdot 2\pi n \quad (2.9)$$

Mit diesen Gleichungen wird die Leistung erfasst, die vom Rührwerk in das Rührgut eingetragen wird. Für das Verhältnis von Leistung P zur tatsächlichen hydraulischen Leistung wird die Newton-Zahl Ne eingeführt:

$$Ne = \frac{P}{\rho \cdot n^3 \cdot d^5} \quad (2.10)$$

Der Nenner von Gleichung 2.10 wird hierbei als hydraulische Leistung bezeichnet, bestehend aus dem Produkt von der Dichte ρ und Potenzen der Drehzahl des Rührers n und des Rührerdurchmessers d .

Die Newton-Zahl Ne hängt stark von den Prozess- und Strömungsverhältnissen um den Rührer ab, zu deren Beschreibung die Reynoldskennzahl Re_R dient:

$$Re_R = \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho}{\eta} \quad (2.11)$$

Je nach Rührgeometrie und Rührertyp ergeben sich unterschiedliche Berechnungsvorschläge, die zumeist auf experimentellen Untersuchungen beruhen. Häufig werden die Ne - und Re_R -Kennzahlen umgekehrt proportional ins Verhältnis zueinander gesetzt, wie es zum Beispiel Abbildung 2.6 zu entnehmen ist.

Bis hierhin wurden die grundlegenden mechanischen Formeln des Rührens kurz vorgestellt. Schon allein durch den Einsatz unterschiedlicher Rührgeometrien und Rührgeschwindigkeiten ergeben sich beliebig komplexe Strömungsverhältnisse, die derzeit nur unter höherem numerischem Aufwand simulierbar sind, und daher zumeist für den Einzelfall experimentell bestimmt

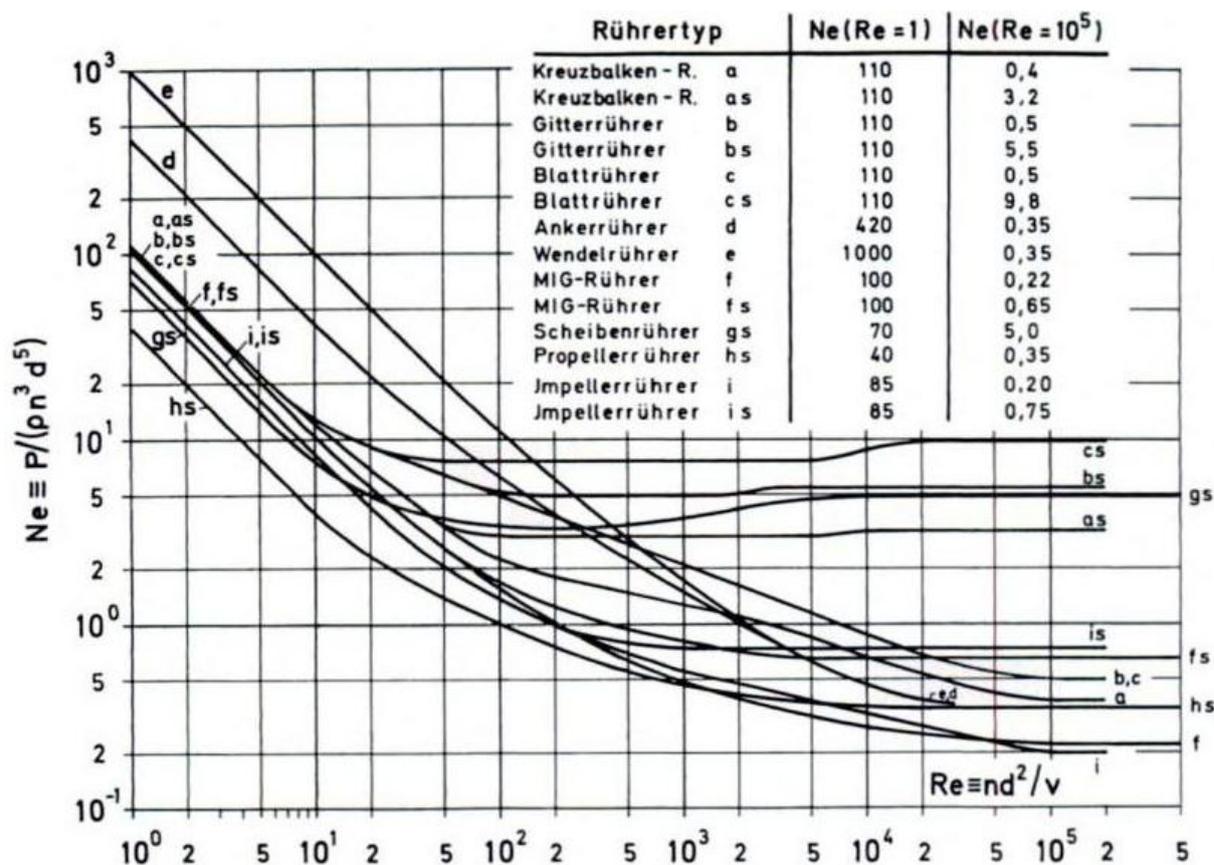


Abbildung 2.6: Leistungscharakteristiken von verschiedenen Rührertypen (Zlokarnik, 1999)

werden. Betrachtet man beispielsweise die Komponenten der Reynoldszahl, so fällt auf, dass bisher eine konstante Dichte ρ und eine konstante Viskosität η angenommen wurde. Häufig kann man bei Rühraufgaben allerdings davon ausgehen, dass zwei verschiedene Stoffe miteinander vermischt werden, die unterschiedliche Dichten und Viskositäten aufweisen.

2.5.2 Vorstellung verschiedener Mischprozesse

Je nach den verschiedenen Aggregatzuständen der zu vermischenden Stoffe, werden verschiedene Bezeichnungen gewählt, wie in Abbildung 2.7 dargestellt.

Der für uns relevante Mischprozess ist die gleichmäßige Vermischung von Feststoffpartikeln in einer Flüssigkeit, was als Suspendieren bezeichnet wird. Möchte man nur den Abstand zwischen den Partikeln erhöhen, nennt man diesen Vorgang Aufwirbeln (Pahl, 2003). Der Hintergrund dieser Arbeit ist die Abschätzung der Umwälzpumpenenergie für das Anfahren eines sedimentierten Slurrys aus dem Stillstand, weswegen nach einigen nachfolgenden Beispielrechnungen in Abschnitt 2.5.4 der Fokus auf die Grundlagen des Aufwirbelns gelegt wird.

Zusatzphase Hauptphase		Gas	Flüssigkeit	Feststoffpartikeln
		Gas	Homogenisieren	Zerstäuben
Flüssigkeit	löslich	Begasen	Homogenisieren	Suspendieren, Aufwirbeln
	nicht löslich		Emulgieren	
Feststoffpartikeln		pneumatisches Mischen, Fluidisieren	Befeuchten, Coaten	Feststoffmischen, Pudern

Abbildung 2.7: Bezeichnungen der Mischaufgaben bei unterschiedlichem Aggregatzustand (Pahl, 2003)

2.5.3 Berechnungen zum stationären Rühren am Beispiel eines Wendelrührers

Für das Homogenisieren hochviskoser Flüssigkeiten ist der Wendelrührer (siehe Abbildung 2.8) von allen Rührertypen am besten geeignet. Dieser stark wandgängige Rührer ($D/d \approx 1,05$) fördert die Flüssigkeit an der Wand nach unten und sorgt so hauptsächlich für eine axiale Flüssigkeitsströmung (Zlokarnik, 1999).

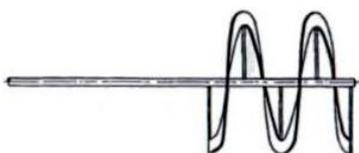


Abbildung 2.8: Wendelrührer (Zlokarnik, 1999)

Eine experimentelle Untersuchung von Wendelrührern in unterschiedlich großen Behältern ergab folgenden Zusammenhang zwischen der Newtonzahl Ne und der Rührreynoldszahl Re_R (Pahl, 2003):

$$Ne \cdot Re_R = 151 \cdot z^{0,9} \cdot s^{-2/3} \cdot \frac{H}{D} \cdot \frac{(D/d)^2}{(D/d)^2 - 1} \quad (2.12)$$

Verwendet man einen Wendelrührer mit Durchmesser $d = 140$ mm, Wendelanzahl $z = 2$ und der Steigung $s = 1$, sowie einen Rührbehälter mit der Höhe $H = 140$ mm und dem Durchmesser $D = 150$ mm, so ergibt sich für das Produkt $Ne \cdot Re_R \approx 2040$. Die Reynoldszahl Re_R ergibt sich nach Gleichung 2.11 bei einer Rührdrehzahl von $n \approx 60 \text{ min}^{-1}$ und einer angenommenen Viskosität von $\eta \approx 0,25 \text{ kg/ms}$ zu $Re_R \approx 108$ bestimmen. Die so ermittelte Newtonzahl von $Ne \approx 18,9$ führt nach Gleichung 2.10 zu einer Leistung von $P \approx 1,22 \text{ W}$, bzw. zu einem Drehmoment von $M_R \approx 194 \text{ mNm}$

2.5.4 Aufwirbeln

Wenn der Rührer in das Sediment einer Suspension hineinragt, ist ein deutlich höheres Anfahrmoment zu erwarten, wie es qualitativ in Abbildung 2.9 gezeigt ist:

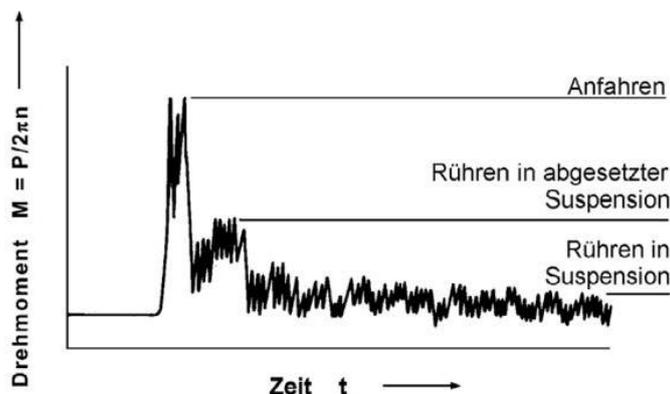


Abbildung 2.9: Drehmoment beim Anfahren aus abgesetzter Suspension (Pahl, 2003)

Die Gleichungen 2.10 und 2.11 werden zum Aufwirbeln mit einem Anfahr-Ansatz modifiziert (Pahl, 2003):

$$Ne_A^* = \frac{P}{\rho_{\text{Sediment}} \cdot n^3 \cdot d^5} \quad (2.13)$$

$$Re_A^* = \frac{n^2 \cdot d^2}{\left(1 - \frac{\rho_{\text{Dekantat}}}{\rho_{\text{Sediment}}}\right) \cdot y_0 \cdot g} \quad (2.14)$$

Hierbei ist ρ_{Sediment} die Dichte der abgesetzten Suspension, ρ_{Dekantat} die Dichte der darüber liegenden Flüssigkeit und y_0 die Rührer-Eintauchtiefe in das Sediment.

Das beim Anfahren stoßartig beanspruchte Sediment kann anfangs als Festkörper betrachtet werden, der sich zunächst elastisch verformt und nach Überschreiten von Beanspruchungsgrenzen plastisch fließt, was mit einer Volumenausdehnung einhergeht. Anders als bei trockenen Schüttgütern sorgt jedoch die Flüssigkeit noch zusätzlich für eine kapillare Reibung zwischen den Partikeln, wodurch das Anfahrmoment eine Größenordnung größer sein kann, als das stationäre Drehmoment. Bereits nach 1 s ist das maximale Anzugsmoment überwunden und nach weiteren 3 s ist eine grobe Angleichung an das stationäre Drehmoment eingetreten (Müller, 1983).

2.5.5 Berechnungen zum Aufwirbeln am Beispiel eines Wendelrührers

Zur Berechnung der anfahrtsmodifizierten Reynoldszahl nach Gleichung 2.14 wird eine Nenn-drehzahl von $n = 60 \text{ min}^{-1}$, ein Rührerdurchmesser von $d = 140 \text{ mm}$, eine Sedimentdichte von $\rho_{\text{Sediment}} = 1,2 \text{ g/cm}^3$, eine Dekantatdichte von $\rho_{\text{Dekantat}} = 1,1 \text{ g/cm}^3$ sowie eine Eintauchtiefe von $y_0 = 70 \text{ mm}$ angenommen. Hieraus würde sich eine Anfahrtsreynoldszahl von $Re_A^* \approx 0,34$ ergeben.

Um zumindest eine Orientierung für die Größenordnung zu haben, verwenden wir das in Ab-bildung 2.10 gezeigte Diagramm mit der Interpolation $Re_A^* \cdot Ne_A^* \approx 20$ um über die soeben berechnete Reynoldszahl Re_A^* eine Größenordnung für die Newtonzahl Ne_A^* zu erhalten.

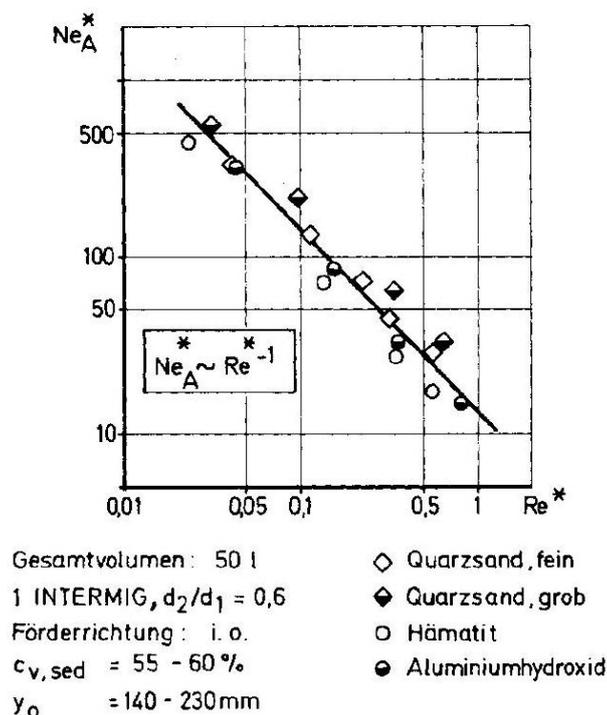


Abbildung 2.10: Leistungscharakteristik beim Anfahren einer 50l-Suspension mit einem Intermig-Rührer und verschiedenen Feststoffpartikeln (Kipke, 1983)

Durch Ablesen mit der Interpolation ergibt sich $Ne_A^* \approx 60$ und mit Gleichung 2.13 eine Anfahrleistung von $P_A \approx 3,8 \text{ W}$ bzw. ein Anfahr Drehmoment von $M \approx 600 \text{ mNm}$.

2.5.6 Berechnung des Energieeintrags mit der Mischzeit

Die bisherigen Betrachtungen fokussieren sich auf momentane Leistungsbilanzen; der Grad der Vermischung wurde außer Acht gelassen. Für die Bestimmung des gesamten Energieeintrags W_{Mischen} muss die Leistung P mit der Mischzeit t_{M} multipliziert werden:

$$W_{\text{Mischen}} = P \cdot t_{\text{M}} \quad (2.15)$$

Die Mischzeit kann sowohl experimentell als auch analytisch erfasst werden. Bei den experimentellen Methoden haben sich das 90%-Kriterium und das 1 s-Kriterium etabliert. Ersteres besagt, dass über der durchmischten Suspension eine Schicht aus nahezu reiner Flüssigkeit ist, die 10% der Gesamtfüllhöhe ausmacht. Beim 1 s-Kriterium darf kein Partikel länger als eine Sekunde am Behälterboden verweilen. Beide Methoden können z.B. mit optischen oder radiometrischen Messungen während des Aufrührens realisiert werden.

Bei systematischen Untersuchungen zum Wendelrührer wurde ein analytischer Ansatz für die Berechnung der Mischzeit als Funktion der Wendelsteigung s , der Anzahl der Wendelgänge z und der Rührdrehzahl n aufgestellt (Pahl, 2003):

$$n \cdot t_{\text{M}} = 168 \cdot \sqrt{\frac{s}{z}} \quad (2.16)$$

Bei Fortführung des obigen Rechenbeispiels mit $n = 60 \text{ min}^{-1}$ und der Verwendung eines einfachen Wendelrührers mit $s = 1$ und $z = 2$ ergibt sich eine Mischzeit von $t_{\text{M}} = 119 \text{ s}$.

3 Das Karlsruher bioliq[®]-Verfahren

In diesem Kapitel wird das in Karlsruhe entwickelte bioliq[®]-Verfahren näher vorgestellt. Ziel des Verfahrens ist die Kraftstoffsynthese aus minderwertigen Biomassen, wie Strohresten, Bioabfällen oder Waldrestholz. Der bioliq[®]-Prozess gliedert sich in mehrere Teilprozesse, die derzeit als einzelne Projekte am KIT realisiert und im Folgenden genauer vorgestellt werden.

3.1 Schnellpyrolyse

Bei der Pilotanlage am KIT wird derzeit luftgetrocknetes und auf ca. 10 mm gehäckseltes Stroh verwendet (Klaus Raffelt, 2006a). Dieses wird in der Schnellpyrolyse bei Umgebungsdruck unter Luftabschluss zu Pyrolysegas und -koks umgesetzt. Innerhalb von Sekunden wird die Biomasse mit einem bis zu 10-fachen Überschuss an heißem Sand als Wärmeträger in einem Doppelschnecken-Mischreaktor auf etwa 500 °C aufgeheizt und thermisch zersetzt. Die dabei entstehenden Pyrolysedämpfe werden abgezogen und in einem Zyklon vom staubförmigen Kokspulver getrennt. (Nicolaus Dahmen, 2007a). Der Prozess der Schnellpyrolyse ist in Abbildung veranschaulicht:

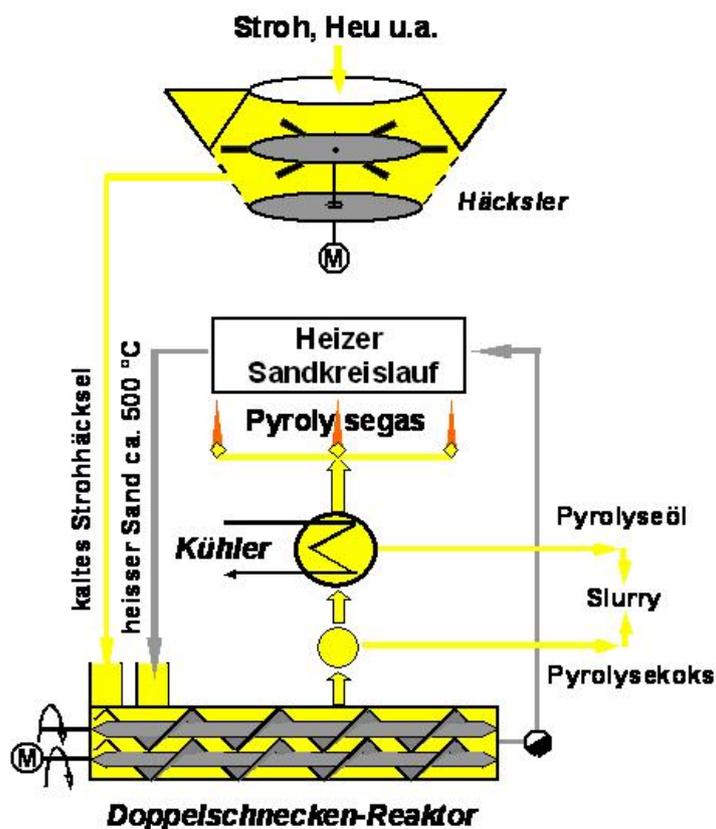
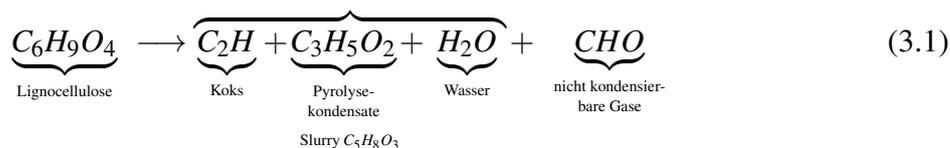


Abbildung 3.1: Schema der Schnellpyrolyse mit Doppelschneckenmischreaktor zur Erzeugung von Pyrolyseöl und -koks (Nicolaus Dahmen, 2007b)

Die durchschnittlich eingesetzte Biomasse lässt sich chemisch am besten als Lignocellulose beschreiben mit einer chemischen Zusammensetzung von ungefähr $C_6H_9O_4$ (Nicolaus Dahmen, 2007b). Die in der Schnellpyrolyse gewonnenen Pyrolysegase lassen sich größtenteils zu Pyrolyse-Kondensaten kondensieren, welche zusammen mit dem Koks die Edukte für den späteren Energieträger darstellen. Die nicht kondensierbaren Gase und das Reaktionswasser (sowie im Einsatzstoff enthaltene Restfeuchte) tragen hierzu nicht bei. Der Reaktionsprozess ist in Gleichung 3.1 zusammengefasst (Eckhard Dinjus, 2005):



Durch einstufiges Quenchen¹ der Pyrolysegase erhält man ein homogenes Kondensat, welches durch Reaktionswasser und Gutfeuchte zu ca. 20% aus Wasser besteht. Diese Kondensate sind instabil und neigen zur spontanen Abscheidung einer wässrigen Phase. Das wässrige Kondensat besitzt einen geringen Heizwert und stellt wegen der kurzen Gasverweilzeit im nachfolgenden Flugstromvergaser (siehe Abschnitt 3.2) beim Einschleppen größerer „Wassernester“ ein potentiellies Explosionsrisiko dar (Nicolaus Dahmen, 2007a).

Um dies zu vermeiden, werden die Pyrolysegase in zwei Stufen kondensiert: im ersten Quenchkühler werden bei ca. 110°C die organischen Substanzen kondensiert. Dieses zähviskose, ölhaltige Kondensat hat einen Heizwert von etwa 20 MJ/kg und kann direkt in die Flugstromvergasung gegeben werden. Im zweiten Quenchkühler wird bei möglichst niedrigen Temperaturen von 40°C das wässrige Kondensat abgeschieden, welches wegen seines nicht bestimmbar geringen Heizwertes mit dem Pyrolysekoks (Heizwert von etwa 30 MJ/kg) vermischt werden muss, um in die Flugstromvergasung eingespeist zu werden.

Im Idealfall bleibt in den Pyrolyseprodukten ca. 88% der im Einsatzstoff gespeicherten Energie erhalten. Die nicht kondensierbaren Gase werden verbrannt und tragen über Trocknung und Vorheizung der Edukte zur Energiedeckung bei (Nicolaus Dahmen, 2007a). Bei optimaler Verfahrensführung reichen die darin enthaltenen ca. 10% der in der Biomasse ursprünglich enthaltenen Energie zur vollständigen Deckung des Energiebedarfs für die Aufheizung und Pyrolyse der Biomasse aus (Nicolaus Dahmen, 2010b).

Die Verwendung anderer Einsatzstoffe wirkt sich in der Pyrolyse auf das Verhältnis von Pyrolysegas zu -koks aus, und beeinflusst auch über die Feuchte und den Aschegehalt in den nachfolgenden Prozessschritten die Gesamteffizienz. Prinzipiell ist ein niedriger Ascheanteil und eine niedriger Wassergehalt wünschenswert, da diese nicht zu Synthesegas umgesetzt werden können. Eine Übersicht über den Einfluss der eingesetzten Biomasse ist in Abbildung 3.2 zu finden:

¹Quenchen: schnelles Abkühlen von Gasen um weitere chemische Reaktionen zu unterbinden. Häufig: schnelles Kühlen mit Einspritzung bereits gekühlter Kondensate.

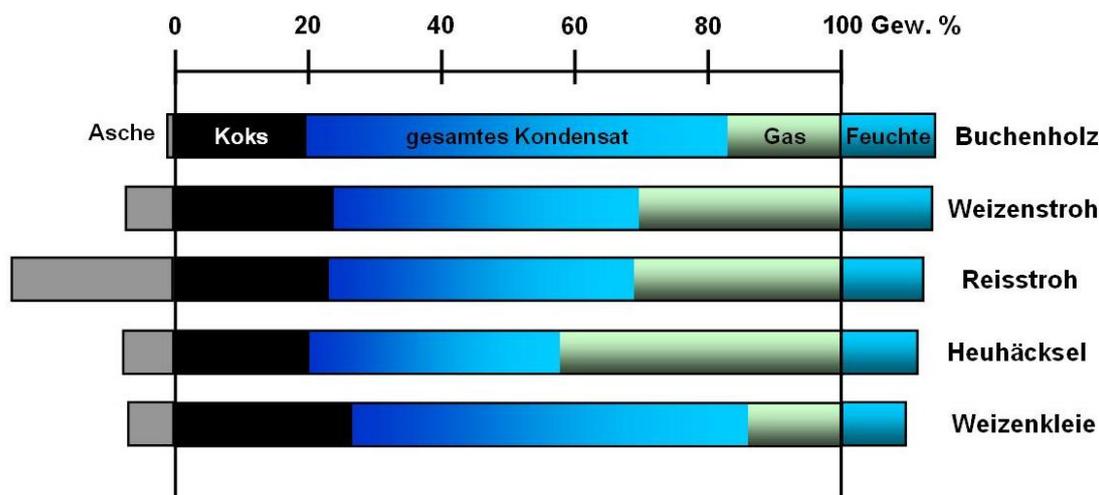


Abbildung 3.2: Schnellpyrolyse bei 500°C: Koks-, Kondensat- und Gasausbeuten verschiedener Biomassen (Nicolaus Dahmen, 2007a)

3.2 Hochdruck-Flugstromvergasung

Der Bioslurry wird unter Zugabe von heißem Sauerstoff zerstäubt und in einem Flugstromvergaser bei über 1200°C und hohen Drücken zu Rohsynthesegas umgesetzt (Nicolaus Dahmen, 2007a). Dieses besteht größtenteils aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, welche unter typischen Prozessbedingungen im H₂/CO-Verhältnis von 1:1 zu erwarten sind (Nicolaus Dahmen, 2010b). Der Flugstromvergaser (siehe Abbildung 3.3) ist auf bis zu 80 bar dimensioniert, sodass eine aufwändige Zwischenkompression für die nachfolgenden Prozessschritte entfällt. Überdies wird dem hohen Aschegehalt der Einsatzstoffe über einen speziellen Kühlschirm Rechnung getragen: die Asche schlägt sich als schmelzflüssige Schlacke auf dem Kühlschirm nieder und schützt so zum Einen das Material vor Abtrag und zum Anderen den Reaktor vor Korrosion. Die Schlacke läuft kontinuierlich nach unten ab und wird nach einer Wasserquenche über eine Schlackeschleuse ausgetragen (Nicolaus Dahmen, 2010a).

3.3 Gasreinigung und -konditionierung

Das Rohsynthesegas wird den jeweiligen Anforderungen entsprechend von Partikeln (Asche, Koks, Ruß), Alkalisalzen, H₂S, COS, CS₂, HCl, NH₃ und HCN gereinigt, da diese Spurenstoffe in den nachfolgenden Prozessen als Katalysatorgifte wirken. Diese Reinigung wird zunächst mechanisch über einen Partikelfilter, und anschließend über eine Sorption (Partikelanreicherung auf Grenzflächen) gelöst. Nach der Entfernung von CO₂ über eine gängige Lösungsmittelwäsche, wird abschließend das C/H-Verhältnis des Reinsynthesegases für die nachfolgende Kraftstoffsynthese konditioniert. (Nicolaus Dahmen, 2007a).

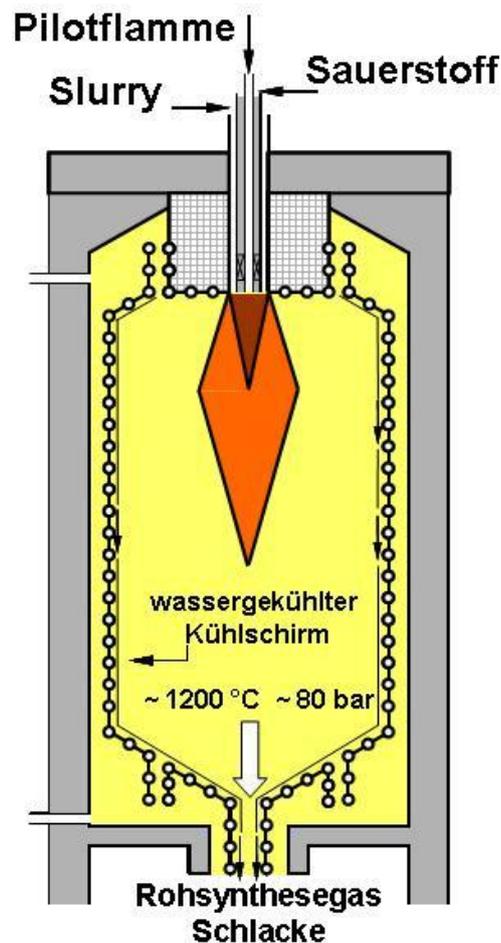


Abbildung 3.3: Flugstromvergaser zur Produktion von Rohsynthesegas (Nicolaus Dahmen, 2007c)

3.4 Kraftstoffsynthese

Die Kraftstoffsynthese aus Synthesegas ist Stand der Technik: mit der Fischer-Tropsch-Synthese, der Dimethylether-Synthese (DME-Synthese) bzw. der Methanol-Synthese existieren gleich mehrere Möglichkeiten. Je nach Synthesart können praktisch alle Arten von Otto- und Dieselmotorkraftstoffen bzw. darüber liegende Qualitäten erzeugt werden (Nicolaus Dahmen, 2007a).

Für eine Methanol-Synthese wäre beispielsweise ein H_2/CO -Verhältnis von 2:1 nötig, was über eine separate Wassergas-Shiftreaktion bewerkstelligt werden kann: $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2$. Am KIT wird die DME-Synthese verwendet, da hierfür keine Anpassung des H_2/CO -Verhältnisses von 1:1 nötig ist. Der bei einem Druck von etwa 55 bar und bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C synthetisierte Dimethylether wird unter Oligomerisierung² und Isomerisierung³ bei Temperaturen zwischen 350 °C und 450 °C und einem Druck von ca. 25 bar katalytisch durch Dehydratation⁴ (Nicolaus Dahmen, 2010b).

²Verkettung von ca. 10 bis 30 Molekülen (Monomeren)

³Neuanordnung der Atome innerhalb eines Moleküls

⁴chemische Abspaltung von Wasser

3.5 Gesamtbetrachtung

Mit etwa 7 kg lufttrockenem Stroh lässt sich mit dem bioliq[®]-Verfahren 1 kg Synthesekraftstoff produzieren. Hierbei verbleiben im Idealfall etwa 45 % der ursprünglich in der Biomasse enthaltenen Energie im Kraftstoff. Die Abwärme der Prozesse kann rückgeführt werden und den Energiebedarf vollständig abdecken. Eine Aufteilung der verschiedenen Energieströme, ist in Abbildung 3.4 zu sehen. In diesem Falle wurde der Wirkungsgrad mit der Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) berechnet.

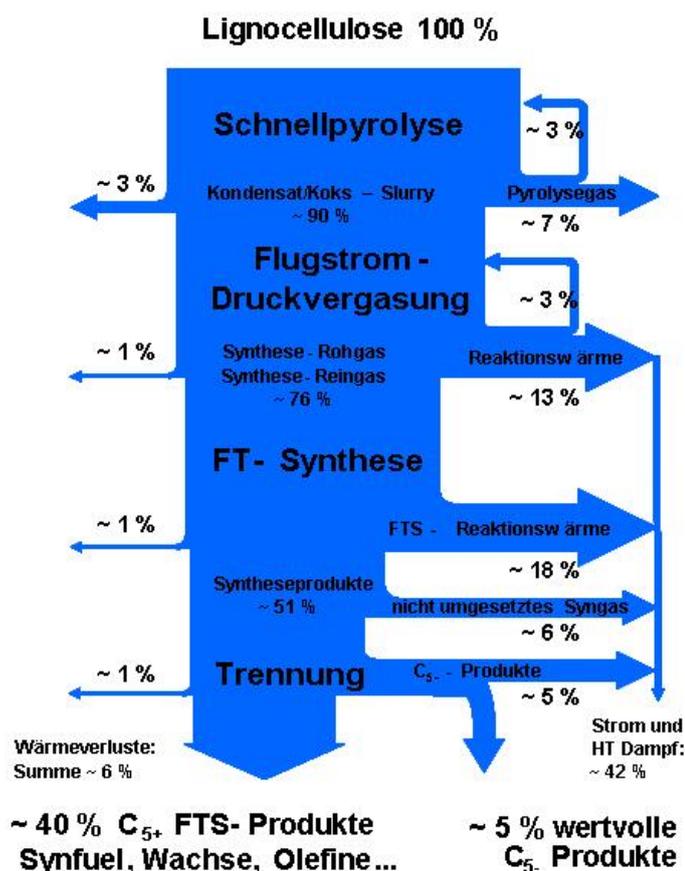


Abbildung 3.4: Energiebilanz beim bioliq[®]-Prozess (Edmund Henrich, 2008)

Erste Kostenschätzungen des Karlsruher BtL-Kraftstoffs ergaben einen möglichen Marktpreis von 0,8 €/pro Liter (ohne Steuern), mit einer Fehlerabschätzung von $\pm 30\%$. Der Erwerb und Transport von Biomasse ist in Mitteleuropa vergleichsweise teuer und hat mit etwa der Hälfte auch den größten Preisanteil. Somit kann der BtL-Kraftstoff in Entwicklungsländern aufgrund preiswerterer Biomasse vermutlich schneller mit Erdöl in den Wettbewerb treten (Edmund Henrich, 2008).

4 Versuchsvorbereitung

In diesem Kapitel werden die Einsatzmaterialien Koks, Kondensat und Ethylenglykol, sowie das Anmischen zur Suspension näher vorgestellt. Außerdem werden die Methoden zum Zerkleinern von Kokspartikeln, sowie zur Messung der Partikelgrößenverteilung und der Feststoffbeladung in angerührten Suspensionen beschrieben.

4.1 Kokspulver

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Koksstaub verwendet, der in der bioliq[®]-Versuchskampagne der Kalenderwoche 47 im November 2010 am Rauchgas- und Heißgaszyklon angefallen war. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde der Koks aus Behälter 2 Fass 3 verwendet, da dieses Fass im Mittel einen relativ niedrigen Aschegehalt aufwies.

Die geringe Schüttdichte von ca. 200 kg/m^3 ist zurückzuführen auf die Bildung von Agglomeraten mit Hohlräumen zwischen den einzelnen Partikeln, sowie auf intrapartikuläre Poren, die während der Pyrolyse und der anschließenden Abkühlung entstehen. Die hohe Porosität von 50 - 80 Vol.-% ist für die nachfolgende Slurryherstellung (Abschnitt 4.3) wichtig, weil die Flüssigkeit aufgrund von Kapillarkräften zunächst in die Poren oder Hohlräumen von Agglomeraten gezogen wird, und so einen beträchtlichen Teil der Flüssigkeit immobilisiert (Nicolaus Dahmen, 2007a).

Bedingt durch schwankende Pyrolyse-Parameter während der bioliq[®]-Versuchskampagnen ist der hochreaktive und pyrophore¹ Koks in seinen Eigenschaften nicht sonderlich konstant (Klaus Raffelt, 2006a). Dies zeigt sich beispielsweise in der Partikelverteilung, welche in den folgenden Teilabschnitt genauer vorgestellt wird.

4.1.1 Messung der Partikelverteilung

Die Partikelgrößenverteilung wird mit einem optischen Partikelanalysesystem vom Typ XPT-C der Firma PS-Prozesstechnik GmbH, Basel, durchgeführt. Hierbei werden stark in Methanol verdünnte Partikel(suspensionen) durch eine Durchflusszelle gepumpt, dort hinterleuchtet und mit einer CCD Kamera (Flea 2 14S3) erfasst. Die Kamera erstellt Bilder mit einer Auflösung von 1392×1032 Pixel, welche alle 200 ms über eine Software kontinuierlich ausgewertet werden. Mit dem in Abbildung 4.1 gezeigten Aufbau können Partikelgrößen zwischen $1 \mu\text{m}$ und 1 mm erfasst werden.

Die starke Verdünnung ist notwendig, damit es nicht zu Überlagerungen zweier Partikel kommt, welche dann als ein Partikel ausgemessen werden würden. Um stabile Agglomerate vor der Aufnahme zu vermeiden, wurde die stark verdünnte Suspension vorher noch zusätzlich mit einem Ultraschallstab (UP200S, 200 W, 24 kHz, 96 J/ml, Hielscher GmbH) behandelt. Der Einfluss der

¹pyrophore Stoffe reagieren bereits bei Raumtemperatur mit der Umgebungsluft unter Bildung einer Flamme oder Glut

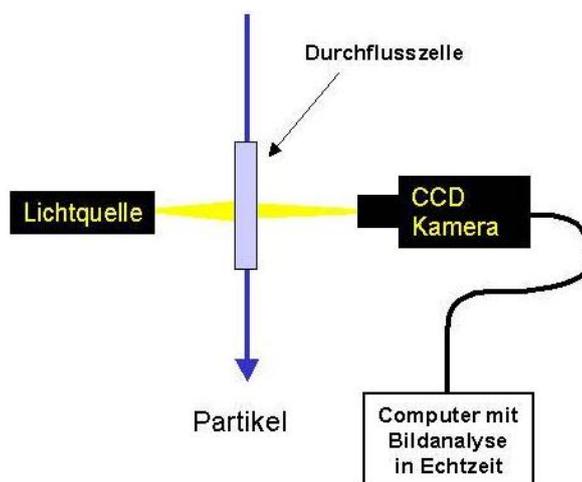


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des optischen Partikelgrößenmessgeräts XPT-C (PS Prozesstechnik, Basel) (Panzer, 2011)

Ultraschallbehandlung auf die Partikelgrößenverteilung wurde in einer vorangegangenen Diplomarbeit systematisch untersucht (Panzer, 2011). In Abbildung 4.2 ist die Summenpartikelverteilung des trockenen, ungemahlten bioliq[®]-Kokses zu sehen.

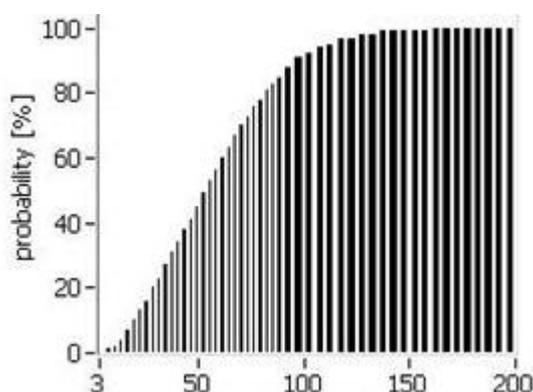


Abbildung 4.2: Partikelsummenverteilung über Partikeldurchmesser (in µm)

Als Charakteristika werden in dieser Arbeit die x_5 -, x_{50} - und x_{95} -Werte verwendet. Im vorliegenden Fall wurde ein x_{95} -Wert von $x_{95} = 95,17 \mu\text{m} \pm 22,41 \mu\text{m}$ ermittelt. Dies bedeutet, dass 95 Ma.-%² aller Partikel einen Durchmesser von $x \leq 95,17 \mu\text{m}$ aufweisen. Der x_{50} -Wert wurde zu $x_{50} = 37,91 \mu\text{m} \pm 0,95 \mu\text{m}$ und der x_5 -Wert zu $x_5 = 12,99 \mu\text{m} \pm 0,29 \mu\text{m}$ bestimmt. Wie in Tabelle 4.1 ersichtlich, werden diese Werte nachfolgend noch mit gemahlten Kokspartikeln verglichen.

²Massenprozent: relative Masse einer Komponente an der Gesamtmasse eines Stoffgemisches. Genaugenommen kann die Kamera keine Masse messen, sondern über den Durchmesser nur ein mittleres Volumen berechnen. Geht man davon aus, dass alle Partikel näherungsweise die gleiche Dichte haben, so entspricht Ma.-% = Vol.-%

4.1.2 Zerkleinerung von Kokspartikeln

Als effiziente Zerkleinerungsmaschine wurde die in Abbildung 4.3 skizzierte Exzentrerschwingmühle ausgewählt. Im Mahlrohr (1) liegen 12 mm dicke Stahlstäbe, welche das Mahlgut (4) zermahlen. Die Erregereinheit (2), bestehend aus Lagerbock (5) und Unwuchtmassen (6) sind über eine Kardanwelle (8) mit dem Antriebsmotor (7) verbunden. Zum Massenausgleich ist eine gegenüberliegende Ausgleichsmasse (3) angebracht.

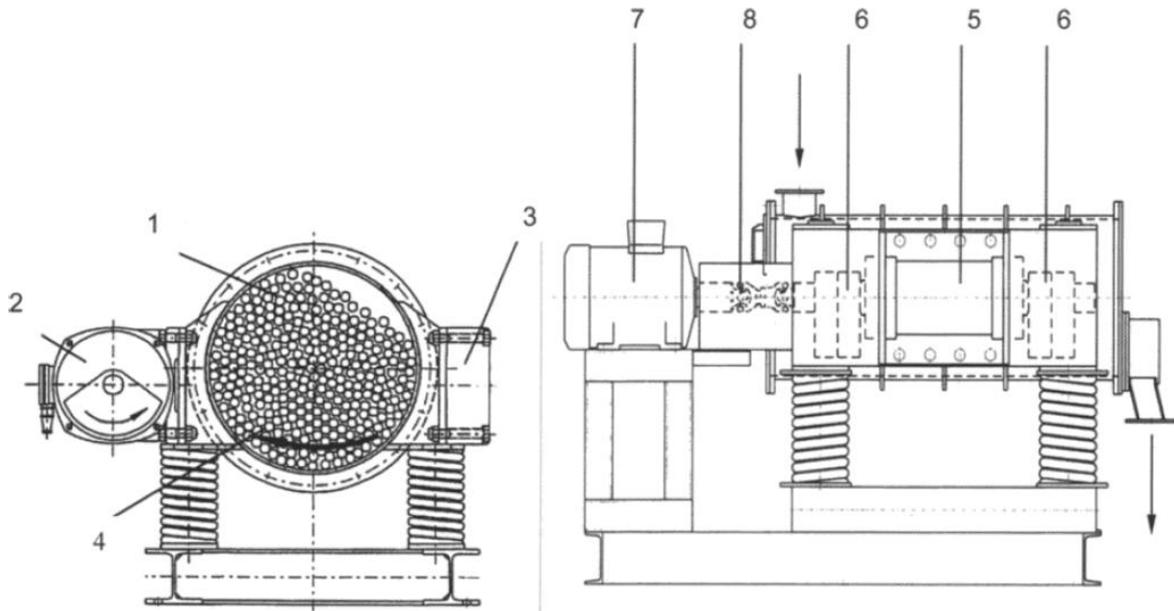


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung einer Exzentrerschwingmühle (Panzer, 2011)

Aufgrund der Optimierungen in Voruntersuchungen (Panzer, 2011) wurden 800 g Kokspartikel für 7 min gemahlen, wodurch sich die in Tabelle 4.1 angegebenen Werte einstellten.

Tabelle 4.1 – Partikeldurchmesser von ungemahlenem und gemahlenem Koks

Koks	x_5	x_{50}	x_{95}
ungemahlen	$12,99 \mu\text{m} \pm 0,29 \mu\text{m}$	$37,91 \mu\text{m} \pm 0,95 \mu\text{m}$	$95,17 \mu\text{m} \pm 22,41 \mu\text{m}$
gemahlen	$6,66 \mu\text{m} \pm 0,09 \mu\text{m}$	$16,45 \mu\text{m} \pm 0,41 \mu\text{m}$	$36,62 \mu\text{m} \pm 1,56 \mu\text{m}$

4.1.3 Einfluss des Aschegehalts im Kokspulver

Ein wichtiger Parameter zur Koks-Charakterisierung ist der Aschegehalt. Asche ist schwerer als Koks und hat weniger Hohlräume, weswegen bei höherem Aschegehalt und sonst gleichen Ei-

genschaften eine höhere Sedimentationsdichte und Sedimentationsgeschwindigkeit zu erwarten ist. Zur Bestimmung des Aschegehalts wird eine Koksprobe hohen Temperaturen ausgesetzt, wodurch der Koksanteil mit dem Luftsauerstoff zu CO_2 reagiert. Der nicht reaktive pulverige Glührückstand wird als Asche bezeichnet. Je höher diese Temperatur gewählt wird, desto vollständiger reagiert der Koks zu CO_2 , aber desto eher besteht die Gefahr, dass leichter flüchtige Bestandteile verdampft sind, oder dass die Asche angeschmolzen (gesintert) wird.

Bei einer Glühtemperatur von $550^\circ C$ ergab sich beim verwendeten Koks ein Aschegehalt von $39,93\% \pm 0,73\%$. Die institutsinterne Analytik ermittelte bei einer Glühtemperatur von $815^\circ C$ ergab sich ein Aschegehalt von $37,2\%$.

Um die Wirkung des Aschegehalts der verwendeten bioliq[®]-Kokse besser einschätzen zu können, wird im Rahmen dieser Arbeit ein Vergleichsexperiment durchgeführt, bei dem der Aschegehalt signifikant geringer ist. Zum Einsatz kommt ein Holzkoks aus der Schnellpyrolyse von Buchenholz, welche einen niedrigen Aschegehalt von $2,9\%$ (Glühtemperatur $550^\circ C$) hat. Die Analyse der Partikelgrößenverteilung aus dem Holzkoks-Slurry ergab folgende Werte: $x_5 = 6,56\mu m \pm 0,18\mu m$, $x_{50} = 19,60\mu m \pm 1,30\mu m$ und $x_{95} = 64,20\mu m \pm 17,43\mu m$.

Allerdings muss beachtet werden, dass die Porosität des Holzkokses signifikant kleiner ist, als die des bioliq[®]-Kokses. So ging bei Vergleichen mit Slurries mit den beiden verschiedenen Koksen die Viskosität aufgrund der Porosität um Faktor 5 bis 10 auseinander, bei ansonsten gleichen Eigenschaften (Klaus Raffelt, 2006b).

Setzt man Gleichung 2.3 in Gleichung 2.4 ein, so erhält man übersichtlich alle Parameter, welche die Sedimentation höherbeladener Suspensionen beeinflussen:

$$w_S = \frac{d^2 \cdot (\rho_{\text{Partikel}} - \rho_{\text{Fluid}}) \cdot g}{18 \cdot \eta_{\text{Fluid}}} \cdot (1 - c_V)^{\alpha(Re)} \quad (4.1)$$

Ein sich verringernder Ascheanteil bedeutet, dass der Dichteunterschied im Zähler von Gleichung 4.1 kleiner wird, wodurch sich die Schwarmsinkgeschwindigkeit w_S verringert. Andererseits sorgt eine niedrige Porosität für sich verringernde Viskositätswerte η_{Fluid} , da nun weniger Flüssigkeit in den Poren immobilisiert wird und die Suspension somit fließfähiger wird.

Die Frage, welcher dieser beiden Parameter den stärkeren Einfluss auf die Sedimentation hat wird im nachfolgenden Abschnitt 6.1.5 noch erörtert.

4.2 Einsatz von Ethylenglykol als Ersatz für Pyrolysekondensat

Da die Pyrolyse-Kondensate in Abhängigkeit von Einsatzstoff und Prozessbedingungen stark schwankende Eigenschaften haben und noch nicht großtechnisch mit reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt werden können, wird für die Inbetriebnahme der bioliq[®]-Vergasung Ethylenglykol als flüssige Phase verwendet. Für die Ähnlichkeit wird auf die Werte in Tabelle 2.1 verwiesen.

Da in den in Abschnitt 3.1 vorgestellten Quenchkühlern zu Beginn des bioliq[®]-Prozesses eine Kühlflüssigkeit vorhanden sein muss, wird hier aufgrund der Gleichartigkeit ebenfalls Ethylenglykol zum Anfahren der Kondensationsprozesse verwendet. Die nachfolgend produzierten Pyrolysekondensate verdrängen dann nach und nach das Ethylenglykol in den Kühlkreisläufen. Die Mischung aus Ethylenglykol und bioliq[®]-Koks dient als Modellslurry für die Flugstromvergasung, mit der ab Sommer 2012 erste Versuchskampagnen zur Synthesegasproduktion gestartet werden sollen.

4.3 Slurryherstellung

Für das batchweise Anmischen der Slurries im kleinen Maßstab wird ein 5l-Kolloidmischer der Firma MAT Mischanlagentechnik, Immenstadt, verwendet. Bei diesem Mischverfahren drehen sich die Mischpaddel sehr schnell in einem Mischzylinder und erzeugen im Wandbereich hohe Schergeschwindigkeiten, wodurch Koksagglomerate aufgebrochen werden können. In Abbildung 4.4 ist ein Beispiel aus älteren Untersuchungen gezeigt, wie stark sich der kolloidale Aufschluss von Partikel-Agglomeraten auf den Durchmesser auswirken kann (Klaus Raffelt, 2006a).

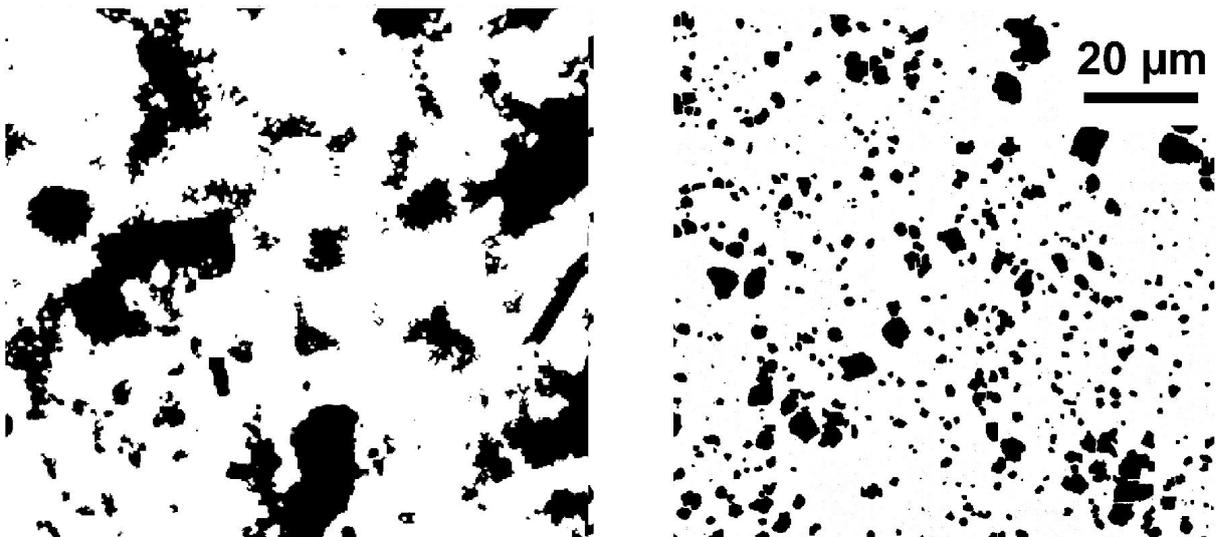


Abbildung 4.4: Optische Mikroskopaufnahmen von Slurries aus Pyrolysekoks und -kondensat mit Methanol verdünnt. Links nach manuellem Zusammenrühren, rechts nach kolloidalem Aufschluss (Klaus Raffelt, 2006a)

Mit ungemahlenem und gemahlenem (siehe Abschnitt 4.1.2) Koks wurden jeweils 8l mit massenbezogenen Koksbeladungen von 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 % und 30 % gemischt, in Eimern abgefüllt und zum Luftaustag 1 bis 2 Tage stehengelassen. Nach dem Mischen ergaben sich die in Tabelle 4.2 gezeigten Werte für die Partikeldurchmesser.

Tabelle 4.2 – Partikeldurchmesser nach dem Mischen von ungemahlenem und gemahlenem Koks

Koks	x_5	x_{50}	x_{95}
ungemahlen 5 %	10,43 μm	26,44 μm	61,09 μm
ungemahlen 10 %	6,94 μm	21,69 μm	89,29 μm
ungemahlen 15 %	11,73 μm	38,87 μm	173,80 μm
ungemahlen 20 %	9,47 μm	27,99 μm	71,73 μm
ungemahlen 25 %	9,39 μm	32,40 μm	103,41 μm
ungemahlen 30 %	9,93 μm	35,28 μm	240,67 μm
ungemahlen Mittelwerte	9,65 $\mu\text{m} \pm 1,44 \mu\text{m}$	30,45 $\mu\text{m} \pm 5,73 \mu\text{m}$	123,33 $\mu\text{m} \pm 63,78 \mu\text{m}$
gemahlen 5 %	6,43 μm	15,78 μm	36,23 μm
gemahlen 10 %	6,41 μm	15,63 μm	35,81 μm
gemahlen 15 %	6,45 μm	15,83 μm	36,08 μm
gemahlen 20 %	6,51 μm	16,17 μm	39,37 μm
gemahlen 25 %	6,47 μm	15,93 μm	36,50 μm
gemahlen 30 %	6,50 μm	16,12 μm	37,19 μm
gemahlen Mittelwerte	6,46 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	15,91 $\mu\text{m} \pm 0,21 \mu\text{m}$	36,86 $\mu\text{m} \pm 1,32 \mu\text{m}$

Es sei darauf hingewiesen, dass die Wirkung des kolloidalen Aufschlusses bei steigender Beladung aufgrund der mitsteigenden Viskosität größer wird (Klaus Raffelt, 2006a). Ferner kann es nach längerer Lagerzeit ebenfalls zu Deagglomeration von Partikeln kommen, wodurch sich der durchschnittliche Partikeldurchmesser deutlich verringern kann (Bitsch, 2011).

4.4 Messung der Koksbeladung

Um die Feststoffbeladung einer Suspension zu bestimmen, muss der Feststoffanteil über Filtration und Verdampfen von der Flüssigkeit entfernt werden. Das reine Verdampfen der Flüssigkeitsanteils ist nicht möglich, da der Koks bei der Siedetemperatur von Ethylenglykol bereits zu glühen beginnt, und über die Reaktion mit Umgebungsluft an Gewicht verliert. Aus diesem Grund wird die Suspension mit Ethanol stark verdünnt und dann mit einem Filter, wie in Abbildung dargestellt, filtriert. Hierdurch sind nach der Filtration die Partikelzwischenräume und -poren weitestgehend nur mit Ethanol gefüllt, wonach die Probe dank der niedrigen Siedetemperatur des Ethanols problemlos im Ofen bei 105 °C getrocknet werden kann. Sollte noch restliches Ethylenglykol in der Probe sein, so ist zu erwarten, dass es nach einer Trocknungszeit von etwa 5 Stunden vollständig über die Ofen-Abzugsluft verdunstet ist. Das Gewicht der getrockneten Probe (abzüglich des vorher gewogenen Filters) kann nun zum vorher erfassten Suspensionsgewicht ins Verhältnis gesetzt werden, wodurch sich die prozentuale Feststoffbeladung ergibt, die nachfolgend als Sedimentationsdichte bezeichnet wird.



Abbildung 4.5: Filtration der Suspension, stark verdünnt mit Ethanol

5 Versuchsdurchführung

Motivation für die experimentelle Untersuchung ist die Abschätzung der Sedimentationseigenschaften von Koks im Slurry und des nötigen Energieeintrags zum Wiederaufrühren einer sedimentierten Suspension. Hierfür wird zum Einen die Sedimentationsdichte und die Sedimentationsgeschwindigkeit als Funktion der Partikelgröße, der Sedimentationszeit und der Koksbeladung im Slurry parametrisiert und zum Anderen mit einem drehzahlgesteuerten Rührmotor die zur Homogenisierung nötige Leistungsaufnahme erfasst. Als Sedimentationsdichte σ wird hierbei der prozentuale massenbezogene Feststoffanteil in der Suspension bezeichnet:

$$\sigma = \frac{m_{\text{Feststoffanteil in der Suspension}}}{m_{\text{Suspension}}} \quad (5.1)$$

Die Temperatur hat auf die Viskositätswerte und damit auf die Sedimentations- bzw. Wiederaufrühreigenschaften einen entscheidenden Einfluss: bei einer Erhöhung um 50 °C verringert sich der Viskositätswert um Faktor 15 - 40 (Edmund Henrich, 2004). Die Untersuchungen dieser Arbeit sind zur Minimierung der Einflussparameter alle bei Raumtemperatur durchgeführt worden.

Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die Methoden zur Erfassung der Sedimentation und der Homogenisierungsenergie vorgestellt.

5.1 Messtechnik zur Erfassung der Sedimentationsdichte

In vorangegangenen Arbeiten wurden bereits erste Untersuchungen zur Sedimentationsdichte durchgeführt (Bitsch, 2011), mit deren Hilfe die Größenordnung der interessierenden Zeitintervalle für die Untersuchung der Sedimentationsdichte festgelegt wurde:

- 4 Stunden
- 8 Stunden
- 1 Tag
- 3 Tage
- 1 Woche

Aufgrund der starken Koksbeladung des Slurrys können alle lichtbasierten Messinstrumente zur Erfassung der Sedimentation im Vorfeld ausgeschlossen werden. Die hierfür geeignete und im Institut für Katalyseforschung und -Technologie vorhandene Messtechnik wird nachfolgend genauer beschrieben.

5.1.1 Sedimentationswaage

Das Deutsche Institut für Normung (DIN) schlägt zur Erfassung von Sedimentationsvorgängen eine Sedimentationswaage vor, wie sie in Abbildung 5.1 skizziert ist. An einer Balkenwaage hängt an einem Ende eine Auffangplatte („Sedimentationsplatte“), welche in einen Glaszylinder mit der zu untersuchenden Suspension getaucht wird. Am anderen Ende der Balkenwaage ist ein Gewicht angebracht, welches auf einer Waage gewogen wird. Wenn nun die Partikel der Suspension nach unten sinken, so belasten sie die Sedimentationsplatte und der Gewichtsverlust des Gegengewichts kann auf der Waage erfasst werden.

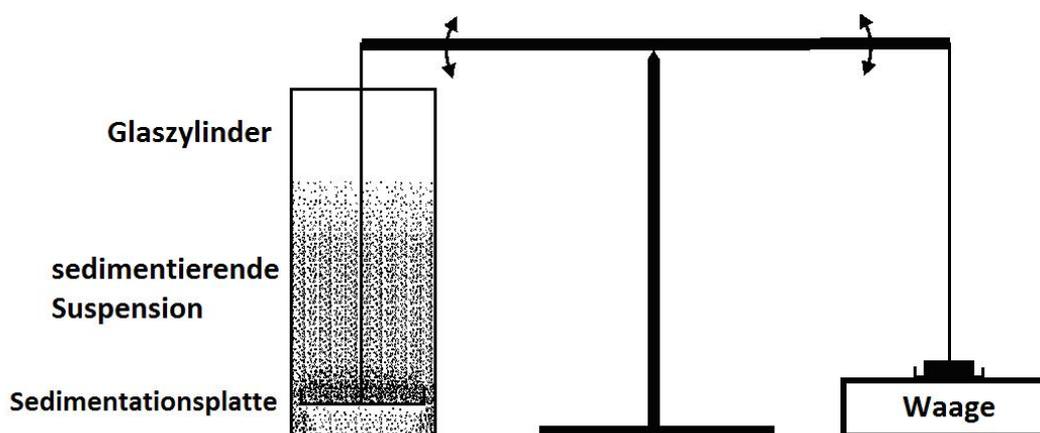


Abbildung 5.1: Sedimentationswaage (Panzer, 2011)

In der DIN 66116 finden sich Berechnungsvorschriften für die Sedimentationseigenschaften, die aber nur für deutlich geringere Feststoffkonzentrationen gültig ist (Deutsches Institut für Normung, 1973). Infolge dessen kann mit der Sedimentationswaage nur eine Aussage über die Sedimentationsdichte an einer bestimmten Stelle, nämlich an der Position der Sedimentationsplatte, bestimmt werden. Daher kommt dieses Messfahren in dieser Arbeit nicht zum Einsatz. Auf Untersuchungen mit der Sedimentationswaage wird auf vorangegangene Diplomarbeiten verwiesen (Panzer, 2011), (Bitsch, 2011).

5.1.2 Mikrowellensensor

In einer weiteren vorangegangenen Arbeit wurde die Einsatztauglichkeit eines Mikrowellensensor zur Bestimmung des Feuchtegehalts in Suspensionen untersucht (Girke, 2009). Hierbei wird die Suspension von Mikrowellen im Bereich 2,0 GHz bis 4,7 GHz durchdrungen, wobei je nach Materialzusammensetzung die Mikrowellenenergie absorbiert, transmittiert oder reflektiert wird. Für die Bestimmung des Feuchtegehalts in Suspensionen ist dieses Verfahren gut geeignet, weil die Mikrowellen mit den polaren H_2O -Molekülen in Wechselwirkung treten. Nachfolgend wird untersucht ob dieses Messverfahren auch für die berührungslose Messung der Feststoffbeladung im Modellslurry geeignet ist.

Zum Einsatz kommt ein Mikrowellen-Messkopf der Firma hf Sensor GmbH, Leipzig, der gleichzeitig Sender und Empfänger der Mikrowellen ist. Zunächst wurden die angemischten Slurries mit ungemahlenem Koks untersucht, um die Differenzierbarkeit zwischen den unterschiedlichen Feststoffbeladungen zu erfassen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2 mit den charakteristischen Kurven zu sehen. Hierbei wird das Verhältnis von empfangener und gesendeter Mikrowellenstrahlung als Reflexionsverhältnis über die variierte Mikrowellenfrequenz aufgetragen.

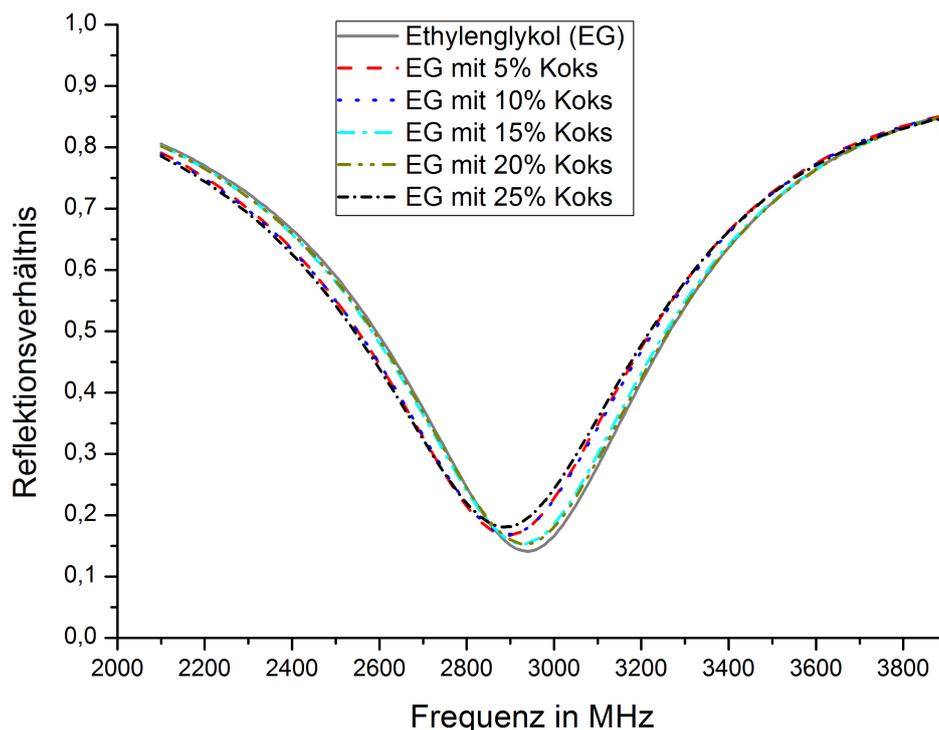


Abbildung 5.2: Reflexionsverhältnis bei unterschiedlichen Beladungen

Zur Charakterisierung der Kurvenverschiebungen bietet sich unter anderem der Tiefpunkt der Kurven an. Betrachtet man nun diesen Bereich als Ausschnitt der Abbildung 5.2 genauer, so ist, wie in Abbildung 5.3 ersichtlich, keine zur Koksbeladung korrelierende Verschiebung der Tiefpunkte erkennbar. Daher eignet sich dieses Verfahren nicht zur quantitativen Bestimmung des Feststoffgehalts.

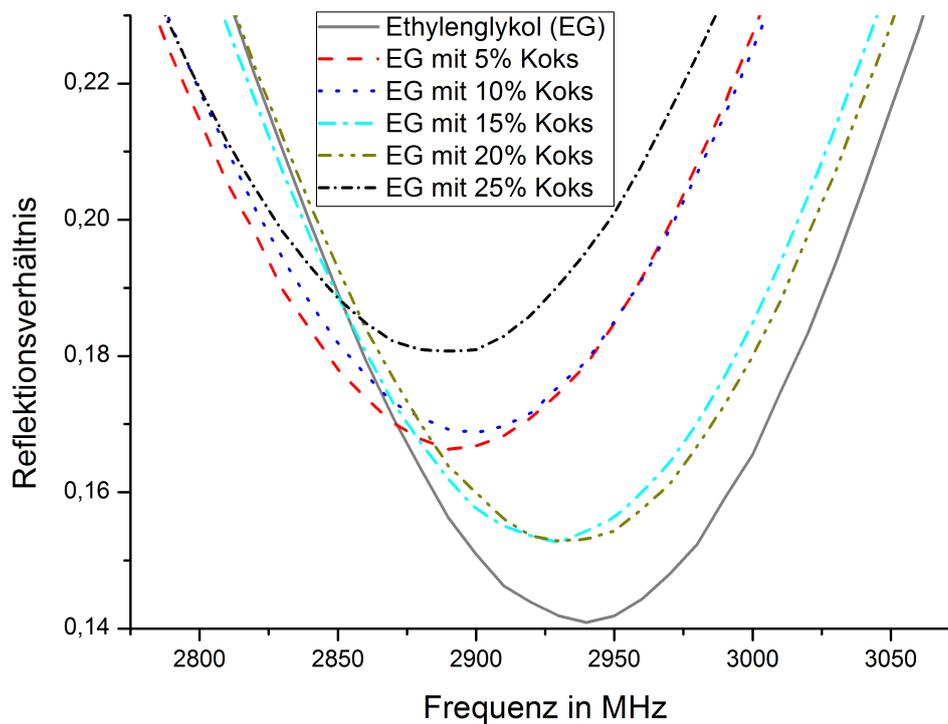
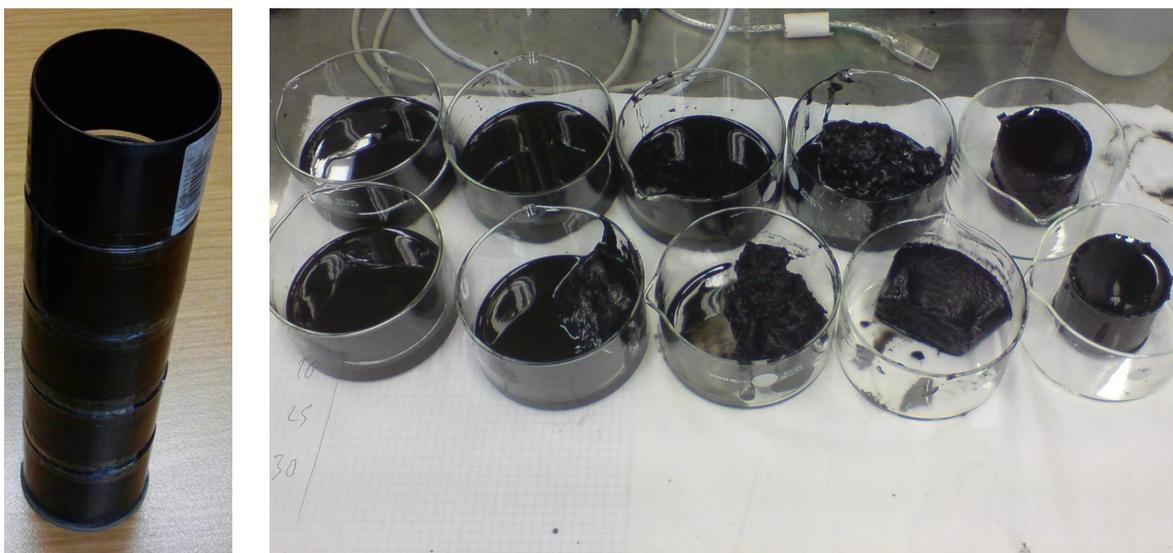


Abbildung 5.3: Ausschnitt des Tiefpunktbereichs als charakteristisches Kurvenmerkmal der Kurven von Abbildung 5.2

5.1.3 Modular aufgebaute Sedimentationszylinder

Nachdem die bisherigen Messverfahren nicht zur quantitativen Erfassung der Feststoffbeladung geeignet sind, wird zu einer etwas praktischeren Methode gegriffen: ein handelsüblich erhältliches Kunststoffrohr mit einem Durchmesser von $d = 50$ mm wird mit einem Deckel auf einer Seite verschlossen, und senkrecht stehend auf eine Höhe von $h = 190$ mm gekürzt. Dieser Zylinder wird nochmals in fünf gleichgroße Abschnitte zerteilt und mit Klebestreifen wieder zusammengefügt, wodurch sich ein Sedimentationszylinder aus fünf Modulen ergibt, der in Abbildung 5.4(a) dargestellt ist.



(a) Sedimentations- (b) aufgefängene Suspensionen aus zwei modular aufgebauten Sedimentationszylindern türmchen

Abbildung 5.4: Erfassung der Sedimentationsdichte mittels abschnittsweiser Feststoffanalyse

Nach dem Einfüllen des Slurries und dem Verstreichen der interessierenden Sedimentationszeiten werden die Module an den zusammengeklebten „Sollbruchstellen“ von oben ausgehend aufgeschnitten, sodass der Slurry oberhalb des Schnitts an der äußeren Rohrwand ablaufen und unten in kleinen Schalen aufgefangen werden kann. Aus den vier gleichverteilten Sollbruchstellen resultieren somit fünf Slurryproben (siehe Abbildung 5.4(b)) mit einem jeweiligen Volumen von $V = 74,61 \text{ cm}^3$, von denen der Feststoffgehalt bestimmt werden kann, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben.

Hierbei werden die etwa 90 g Suspension zunächst mit etwa 1 l Ethanol stark verdünnt und dann filtriert. Um den Ethylenglykolgehalt weiter zu verringern, wird der Filter ein weiteres Mal mit 1 l Ethanol gefüllt, und der statistische Anteil des Ethylenglykols im Koks somit auf unter 1 % gesenkt.

Während dieser Versuche verlor das verwendete Filtermaterial der Firma *Whatman* (Typ *medium fast speed, Grade 597 1/2*) über die Ethanol-Spülungen etwa $4\% \pm 1\%$ an Gewicht, was entsprechend berücksichtigt wurde.

Die Porenweite wurde zu 4 bis $7 \mu\text{m}$ angegeben (www.sigmaaldrich.com, 2012), jedoch ist zu erwarten, dass auch deutlich kleinere Partikel durch Verstopfung der Poren zurückgehalten und nicht ausgespült werden. Zumindest ist das Filtrat so klar, dass man davon ausgehen kann.

5.2 Aufrührversuche

In der bioliq[®]-Pilotanlage des KIT hindert eine Umwälzpumpe den zwischengelagerten Slurry am Sedimentieren. Eine nicht sedimentierende Suspension würde die Handhabbarkeit wesentlich vereinfachen. Die hier im Folgenden untersuchte Frage ist, was passiert, wenn man Sedimentation zulässt und im Nachhinein wieder aufrührt und homogenisiert.

Da zur experimentellen Untersuchung keine kleine Umwälzpumpe im Labormaßstab vorliegt, wird die zum Aufrühren eines sedimentierten Slurries benötigte Energie mit einem Wendelrührer an einem drehzahlgesteuerten Rührmotor der Firma *Heidolph Instruments GmbH & Co KG (Typ RZR 2102 control Z)* untersucht.

Das Drehmoment wird während des Rührens sekundlich über die mitgelieferte Software „*Watch & Control 2000*“ erfasst (siehe Abbildung 5.5) und dient zur Erfassung des benötigten Energieeintrags auf ein konstantes Slurryvolumen von $V = 21$. Dies soll als Grundlage für eine upscale-Dimensionierung der maximalen Stillstandszeit der bioliq[®]-Umwälzpumpe in der KIT-Pilotanlage dienen.

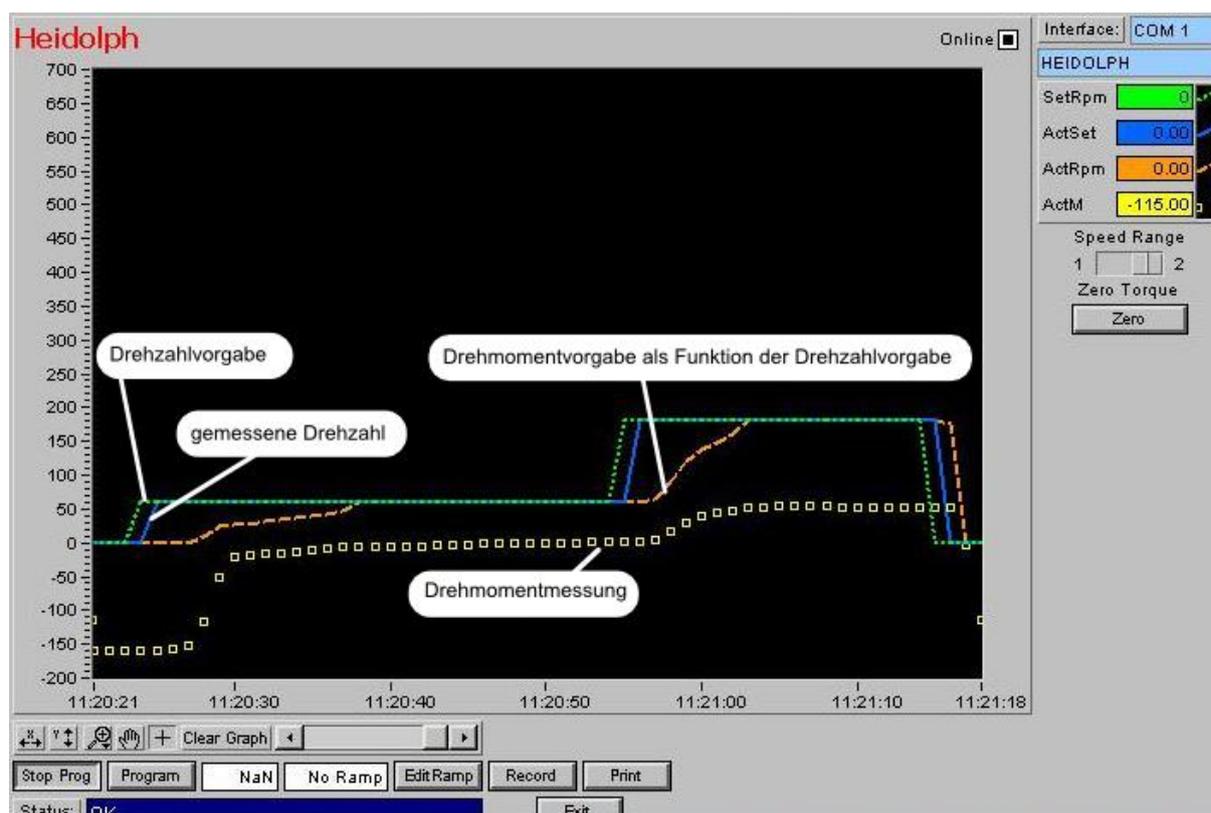


Abbildung 5.5: Software *Watch & Control* zur Drehmomentauswertung

Das Drehmoment wird gemäß Gleichung 2.9 aus dem Quotient von Rührleistung und Drehzahl berechnet. Im Rührmotor wird der Strombedarf beim Einschalten nicht schlagartig auf 100% gestellt, sondern als interner Überlastschutz innerhalb der ersten 10s gesteigert. Aufgrund dieser anfangs gedrosselten Leistungszufuhr kann die Software in den ersten 10s die Drehmomentbe-

rechnung nicht korrekt auswerten und es stellt sich nicht der für das Anfahren charakteristische Drehmoment-Peak ein (vergleiche Abbildung 2.9).

Da auch der Hersteller keine genaueren Angaben zur Drehmomentausgabe während des Anfahrtsvorgang machen konnte, muss der Anfahrtszeitraum des Rührmotors überbrückt werden: der Wendelrührer wurde vor dem Anmischen in den Zylinder mit der Suspension gesteckt, und das sich nach einiger Zeit gebildete Sediment lässt den Rührer fest im Zylinder stecken. Nimmt man nun an, dass sich die Suspension im sedimentierten Bereich wie ein Bingham'sches Fluid verhält (vergleiche Abbildung 2.3), so dreht sich bei moderater Rührdrehzahl der komplette Zylinder, welcher am Boden mit einem Axialkugellager möglichst reibungsfrei gelagert wurde, wie in Abbildung 5.6 gezeigt.



Abbildung 5.6: Aufbau des Rührversuches

Jetzt wird der Messzylinder mit der sedimentierten Suspension etwa 15 s mit einer Drehzahl von $n = 60 \text{ min}^{-1}$ gedreht und dann schlagartig manuell festgehalten. Der Rührer ist so gezwungen die Leistung sehr kurzfristig stark zu erhöhen, was zu einem deutlichen Anstieg des Drehmoments um mehr als eine Größenordnung führen kann. Anschließend ergibt sich eine ebenso schnell wieder fallende Kurve für das Drehmoment. Sobald sich ein näherungsweise konstanter Wert für das Drehmoment eingestellt hat, wird die Probe als aufgerührt bezeichnet und der Versuch abgebrochen.

Als alternative Methode zur qualitativen Bestimmung des Homogenitätsgrades wäre theoretisch der bereits vorgestellte Mikrowellensensor denkbar, was aber schnell wieder verworfen wurde, da der metallische Wendelrührer die Reflexionswerte des Sensors entscheidend beeinflusst.

Noch einige Zahlen und zur Begründung der Parameterwahl: der verwendete Wendelrührer hat einen Durchmesser von $d = 140 \text{ mm}$, eine Wendelanzahl von $z = 2$ und eine Steigung von $s = 1$, was 45° entspricht. Hierdurch ergibt sich eine Höhe des Wendelrührers von $H = 140 \text{ mm}$, weswegen der Messzylinder (Durchmesser $D = 150 \text{ mm}$) auch genau bis zu dieser Höhe mit Slurry gefüllt wurde, sodass der Wendelrührer gerade zu 100 % in die Suspension eintaucht. Aus dieser Anordnung ergibt sich ein Suspensionsvolumen von etwa 2 l.

Der Rührmotor hat zwei Getriebestufen: in Stufe I können Drehzahlen von 4 bis 108 min^{-1} mit einem maximalen Drehmoment von 7400 mNm erreicht werden, während der Anwendungsbereich von Stufe II bei 17 bis 540 min^{-1} und 1500 mNm liegt. Um einen möglichst langen Aufrührprozess zu erhalten und diesen auch genauer aufzulösen, wird eine möglichst niedrige Drehzahl angestrebt. Voruntersuchungen bei einer Drehzahl von $n = 4 \text{ min}^{-1}$ mit Getriebestufe I ergaben jedoch zu geringe Schergeschwindigkeiten, sodass der Wendelrührer zwar an der Zylinderinnenwand entlang glitt, allerdings für kaum sichtbare Vermischung der Sediment-Phase in die Suspension sorgte. Zudem erschien die Drehmomentaufnahme durch interne Reibung von Getriebestufe I deutlich höher als in Getriebestufe II, weswegen eine Drehzahl von $n = 60 \text{ min}^{-1}$ in Stufe II gewählt wurde. Zu dieser Einstellung gab der Hersteller für den stationären Betrieb einen Wirkungsgrad von $\xi = 5,2\%$ an. Dieser wurde berechnet nach Gleichung 2.7 aus einem kalibriert gemessenem Wellenabtriebsmoment von $M = 0,5 \text{ Nm}$ bei einer Drehzahl von $n = 60 \text{ min}^{-1}$ (Stufe II) und einer gleichzeitigen Leistungsaufnahme von 60 W .

Das Drehmoment des Rührmotors wurde beim Drehen des Wendelrührers in der Luft bei $n = 60 \text{ min}^{-1}$ auf Null kalibriert, sodass nur das Rührdrehmoment erfasst wird, welches auf den Slurry zurückzuführen ist.

6 Ergebnisse

Die durchgeführten Untersuchungen werden in diesem Kapitel in die Charakterisierung des Sedimentationsverhaltens (Abschnitte 6.1), in die Erstellung einer Sedimentationsmodellfunktion (Abschnitt 6.2), sowie in den Energieeintrag zum Aufrühren einer sedimentierten Suspension (Abschnitt 6.3) unterteilt.

6.1 Charakterisierung des Sedimentationsverhaltens

In diesem Abschnitt werden die Probenhöhe, die Anfangsbeladung und die Partikelgröße als Einflussparameter auf die Sedimentation vorgestellt. Ferner wird auf die statistische Bewertbarkeit der Daten, sowie einen Vergleich des bioliq[®]-Koks zu einem Holzkoks und die maximal erreichbaren Sedimentationsdichten eingegangen.

6.1.1 Feststoffbeladung als Funktion der Probenhöhe

Bei der Analyse der Sedimentation in den in Abschnitt 5.1.3 vorgestellten Sedimentationszylinder stellt sich für eine Suspension mit 8,6% ungemahlenem Koks das in Abbildung 6.1 gezeigte Sedimentationsverhalten ein:

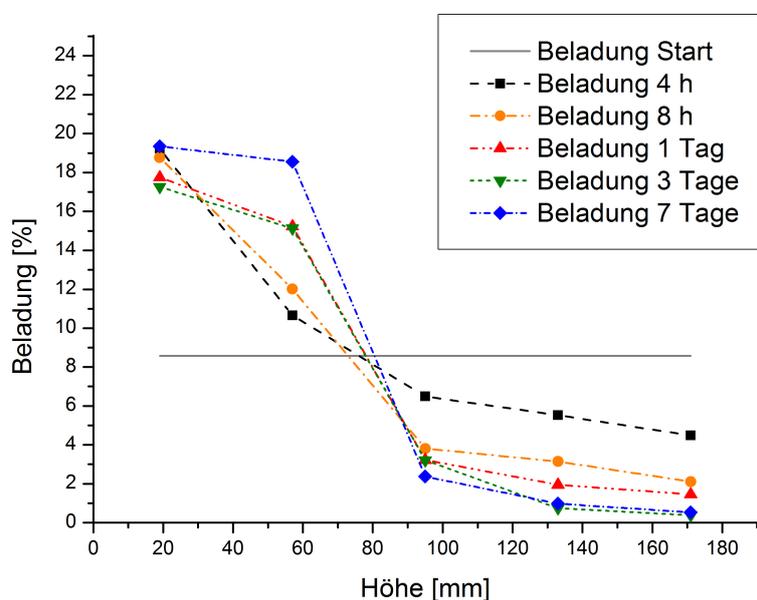


Abbildung 6.1: Feststoffbeladung als Funktion der Probenhöhe bei einem Sedimentationszylinder mit der Höhe $h = 190$ mm nach unterschiedlichen Zeitabständen in einer Suspension mit 8,6% ungemahlenem Koks

Der Feststoffgehalt steigt in Bodennähe (Höhe $h = 0$ mm) an, während im oberen Bereich die Konzentration erwartungsgemäß im Laufe der Zeit gegen Null sinkt.

Dies zeigt sich auch in einer alternativen Diagrammauftragung, bei der die Feststoffbeladung als Funktion der Zeit für die 5 einzelnen Probenelemente dargestellt wird, siehe Abbildung 6.2:

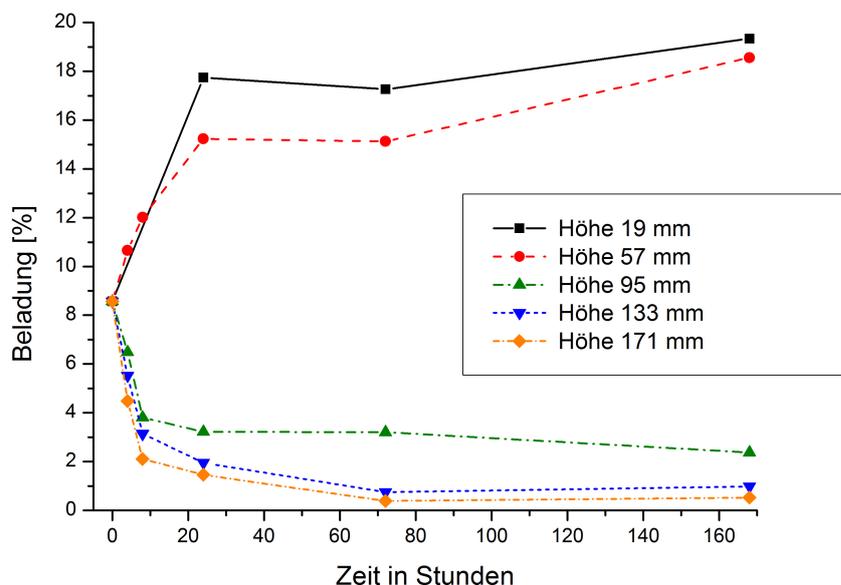


Abbildung 6.2: Feststoffbeladung als Funktion der Zeit bei einem Sedimentationszylinder mit der Höhe $h = 190$ mm bei unterschiedlichen Höhen in einer Suspension mit 8,6% ungemahlenem Koks

Die Untersuchung mit einem Sedimentationszylinder mit doppelter Höhe (also mit 10 einzelnen Modulen) ermöglicht eine feiner skalierte Analyse des Sedimentationsverhaltens. In Abbildung 6.3 ist ersichtlich, dass sich im Laufe der Zeit zwei Konzentrationsgrenzen ausbilden.

Dieses Verhalten passt sehr gut zu der in Abschnitt 2.3.3 vorgestellten Zonensedimentation, nach der sich bei höheren Feststoffbeladungen mindestens eine Sedimentationsfront ausbildet und mit der Zeit auch in ihrer Höhenposition wandert. So erkennt man in Abbildung 6.3 beispielsweise nach einem Tag einen Konzentrationsknick bei etwa 150 mm, welcher sich nach 7 Tagen zu etwa 200 mm verschoben hat.

Nachfolgend werden alle Experimente mit Sedimentationszylindern der Höhe $h = 190$ mm durchgeführt. Dies hat sich als guter Kompromiss zwischen Messzeit und Ergebnisqualität erwiesen.

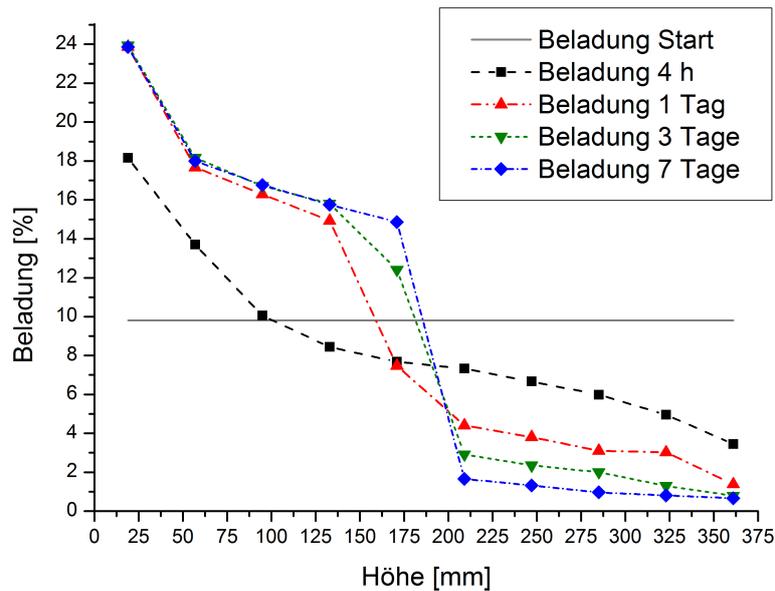


Abbildung 6.3: Feststoffbeladung als Funktion der Probenhöhe bei einem Sedimentationszylinder mit der Höhe $h = 380$ mm nach unterschiedlichen Zeitabständen in einer Suspension mit 9,8 % ungemahlenem Koks

6.1.2 Standardabweichung und statistische Bewertungen

Aus Zeitgründen konnte nicht jeder Versuch mehrfach durchgeführt werden, weswegen beispielhaft ein Sedimentationsversuch mit 15 %-igem Slurry nach 3 Tagen Sedimentationszeit viermal durchgeführt wurde. In Abbildung 6.4 ist zu sehen, dass die Werte in vertretbarer Weise voneinander abweichen.

Die mittlere Standardabweichung der Feststoffbeladungsprozente wurde zu $0,70 \text{ Ma.-%} \pm 0,25 \text{ Ma.-%}$ ermittelt. Der Mittelwert der vier als 15 Ma.-% angesetzten Slurryproben liegt bei $14,54 \text{ Ma.-%} \pm 0,93 \text{ Ma.-%}$.

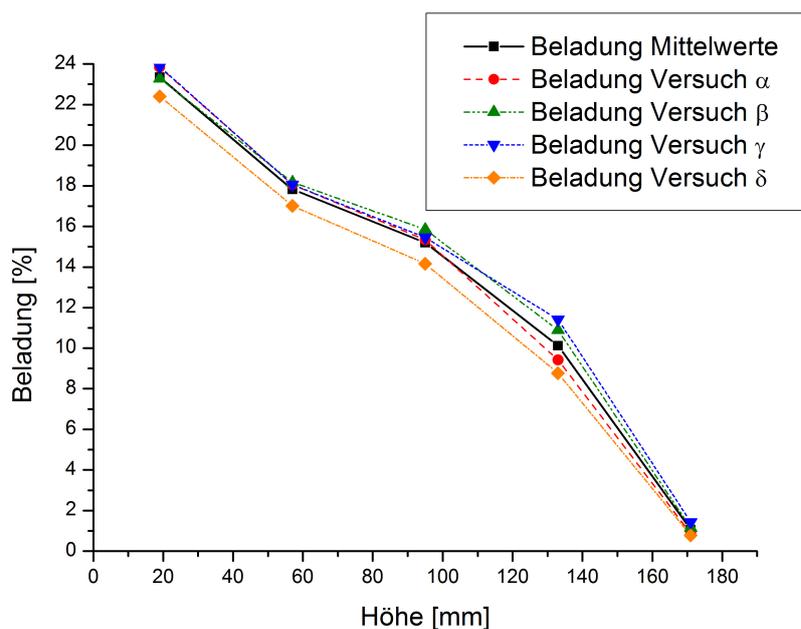


Abbildung 6.4: statistische Bewertbarkeit bei vierfacher Durchführung einer Sedimentationsanalyse bei 15 % ungemahlenem Koks nach einer Sedimentationszeit von 3 Tagen

6.1.3 Einfluss der Feststoffkonzentration

Die Anfangsbeladung ist für das Sedimentationsverhalten eine wichtige Größe. Betrachtet man die Aussedimentierung im oberen Fünftel des Sedimentationszylinders ($h = 171$ mm), so stellen sich die in Abbildung 6.5 gezeigten Feststoffbeladungen als Funktion der Zeit ein.

Bei allen Anfangsbeladungen bis zu 25 % nimmt die Beladung innerhalb von etwa 10 Stunden um etwa 5 % ab. Danach fallen die Kurven weniger stark ab. Bei einer Anfangsbeladung von 30 % ist innerhalb einer Woche auch im obersten Fünftel des Sedimentationszylinders keine Aussedimentierung feststellbar. Daher ist zu vermuten, dass sich die Anfangsbeladung von 30 % schon recht nahe an der maximalen Packungsdichte beim ungemahlenen Koks befindet.

Betrachtet man nun im Umkehrschluss die Sedimentbildung am Boden, so ist zu erwarten, dass sich ein Grenzwert für die maximale Feststoffkonzentration im Sediment ausbildet. In Abbildung 6.6 ist erkennbar, dass sich bereits nach einem Tag eine relativ stabile Sedimentkonzentration in Abhängigkeit der Anfangsbeladung ausgebildet hat.

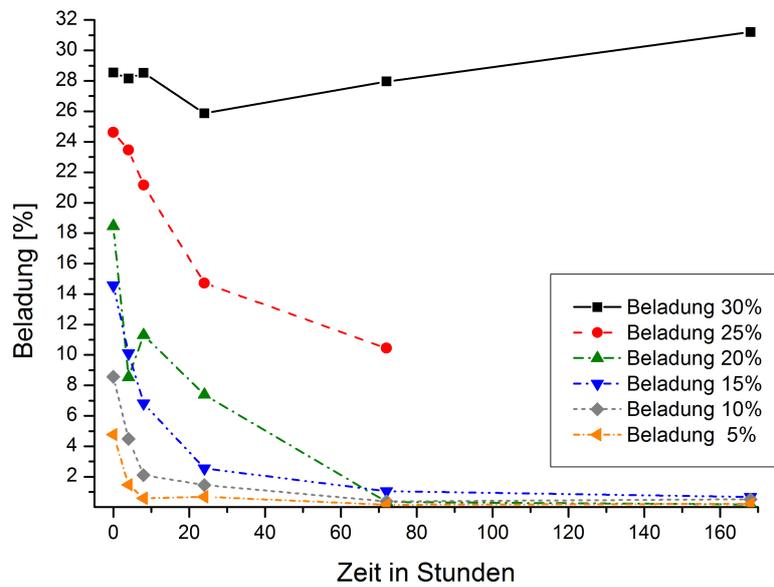


Abbildung 6.5: Einfluss der Anfangsbeladung als Funktion der Zeit bei Betrachtung einer konstanten Probenhöhe von $h = 171$ mm (oberstes Fünftel im Sedimentationszylinder)

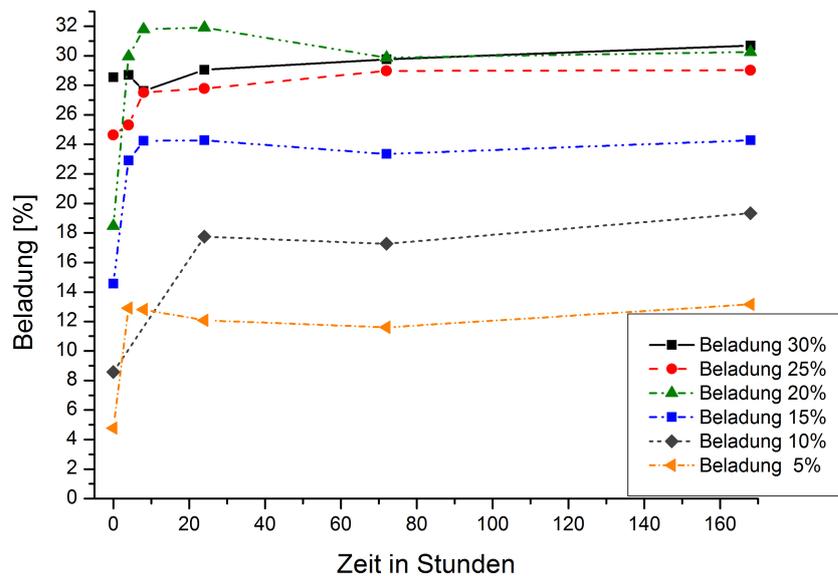


Abbildung 6.6: Einfluss der Anfangsbeladung als Funktion der Zeit bei Betrachtung einer konstanten Probenhöhe von $h = 19$ mm (unterstes Fünftel im Sedimentationszylinder)

Der höchste Wert von ca. 32 % wurde beim 20 %-Slurry ausgemacht, und es ist zu erwarten, dass bei noch längerer Standzeit sämtliche Bodenkonzentrationen aller Slurries mindestens diesen Wert erreichen. Auf die maximal erreichbaren maximalen Sedimentationsdichten σ_{\max} wird noch in Abschnitt 6.1.6 eingegangen.

Beim manuellen Analysieren (vergleiche Messmethodik in Abschnitt 4.4) der Probenelemente mit Feststoffbeladungen über 30 % liegt in jedem Fall kein fließfähiges Verhalten mehr vor. Man kann also sagen, dass bei ca 30 % die Grenze zur Sedimentationsstabilität vorliegt.

6.1.4 Einfluss der Partikelgröße

Vergleicht man den bis hierher verwendeten unbehandelten Koks mit gemahlenem Koks (siehe Zerkleinerung von Kokspartikeln in Abschnitt 4.1.2), so stellt sich für den gemahlene Koks erwartungsgemäß zunächst eine langsamere Sedimentation ein, da ein kleiner werdender Durchmesser in Gleichung 2.3 die Sedimentationsgeschwindigkeit verringert. Die entsprechenden Durchmesserwerte des ungemahlene und gemahlene Kokes wurden bereits in Tabelle 4.1 vorgestellt.

In Abbildung 6.7 ist zu sehen, dass nach einer Sedimentationszeit von einem Tag der gemahlene Koks weniger stark sedimentiert als der ungemahlene Koks. Nach weiteren 6 Tagen hat sich der Sedimentationszustand des ungemahlene Kokes jedoch kaum verändert, während der gemahlene Koks weiter sedimentiert und im Bodenbereich die Sedimentationsdichte des ungemahlene Kokes deutlich übertrifft.

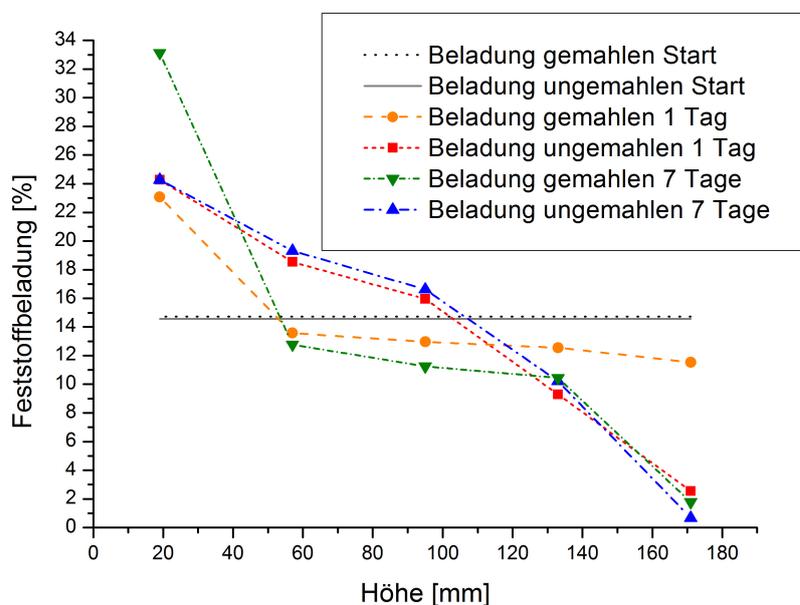


Abbildung 6.7: Vergleich der Sedimentationsdichten von gemahlenem und ungemahlenem Koks bei Suspensionen mit 14,7 % Koks und unterschiedlichen Sedimentationszeiten

Die Mahlung bewirkt also ein dichter gepacktes Sediment, dass sich aber erst nach längeren Standzeiten einstellt. Modellslurries mit gemahlenem Kokspulver sind also aufgrund der langsameren Sedimentation leichter handhabbar. Die bereits in vorangegangenen Arbeiten festgestellte sinkende Viskosität, trotz der Oberflächenvergrößerung durch die Mahlung, ist auf die hohe Porosität der Partikel zurückzuführen (Bitsch, 2011).

6.1.5 Vergleich des bioliq[®]-Kokses mit einem Holzkoks

Beim Vergleich des bioliq[®]-Kokses mit einem Holzkoks mit geringerem Ascheanteil ist aufgrund der höheren Aschedichte bei gleichzeitig geringerer Porosität eine schnellere Sedimentation des bioliq[®]-Kokses zu erwarten. Der in Abschnitt 4.1.3 bereits vorgestellte Holzkoks ist mit dem bioliq[®]-Koks in Tabelle 6.1 gegenüber gestellt. Die angemischten Slurry-Konzentrationen sowie die Partikelgrößenverteilungen sind durchaus vergleichbar, allerdings unterscheiden sich die x_{95} -Werte deutlich.

Tabelle 6.1 – Vergleich von Slurries mit gemahlenem bioliq[®]-Koks und mit Holzkoks

Slurry	x_5	x_{50}	x_{95}
13,29% Holzkoks	6,56 $\mu\text{m} \pm 0,18 \mu\text{m}$	19,60 $\mu\text{m} \pm 1,30 \mu\text{m}$	77,98 $\mu\text{m} \pm 17,43 \mu\text{m}$
14,74% gem. bioliq-Koks	6,46 $\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$	15,90 $\mu\text{m} \pm 0,26 \mu\text{m}$	64,20 $\mu\text{m} \pm 1,16 \mu\text{m}$

In Abbildung 6.8 ist zu sehen, dass der Holzkoks etwa sieben mal schneller sedimentiert als der aschereichere bioliq[®]-Koks.

Die leicht größeren x_{95} -Werte der Holzkokspartikel scheiden als Ursache aus, denn nach Gleichung 4.1, in welcher der Partikeldurchmesser im Quadrat in die Sedimentationsgeschwindigkeit eingeht, reicht die Differenz zwischen 64,20 μm und 77,98 μm lediglich für eine Geschwindigkeitszunahme um etwa 50%. Auch die leicht geringere Dichte des Holzkokses (da weniger Asche) hat in Gleichung 4.1 lediglich marginalen, weil linearen, Einfluss auf die Sinkgeschwindigkeit.

Somit hat die bereits in Abschnitt 4.1.3 Porosität des Kokses und damit die Viskosität der Suspension einen deutlich signifikanteren Einfluss als die höhere Dichte des Ascheanteils.

6.1.6 Maximale Sedimentationsdichte

Die sich im Sediment einstellende maximale Sedimentationsdichte ist im Wesentlichen eine Funktion der Partikelgröße. Bei ungemahlenem bioliq[®]-Koks wurde eine maximale Beladung von $\sigma_{\text{max}} = 32\%$ gemessen, während durch Mahlung ein dichter gepacktes Sediment von bis zu $\sigma_{\text{max}} = 37\%$ ermittelt wurden. Beim untersuchten Holzkoks wird sogar eine maximale Packungsdichte von bis zu $\sigma_{\text{max}} = 40\%$ erreicht.

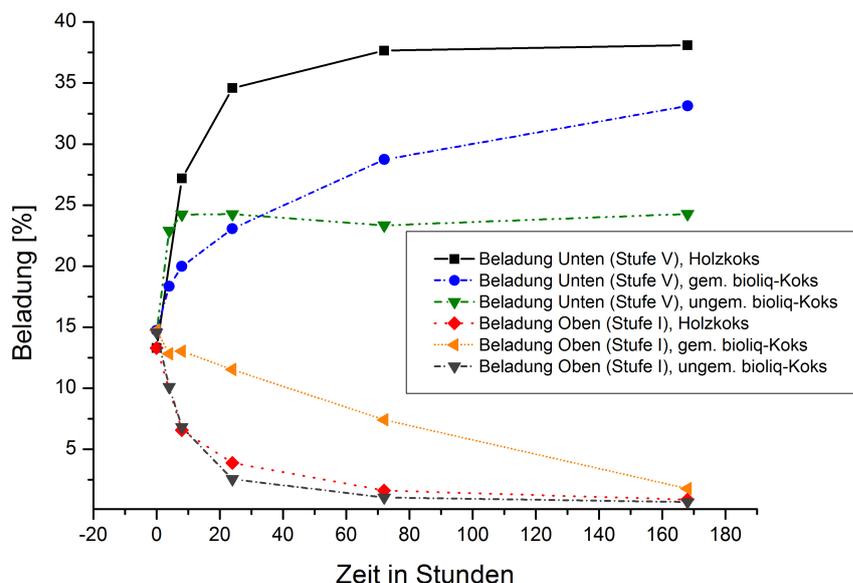


Abbildung 6.8: Sedimentationsverlauf als Funktion des Aschegehalts bei konstanter Feststoffkonzentration von $\sim 14\%$

6.2 Modellierung des Sedimentationsverhaltens

Für den gemahlene Koks wurde eine Funktion aufgestellt, welche die Feststoffbeladung σ (in Ma.-%) als Funktion der Sedimentationszeit t (in Stunden) und der Höhe z ausgibt. Die Höhe z wurde hierbei zur Übersichtlichkeit auf die Probenhöhe normiert, d.h. ein Wert von $z = 0$ entspricht $h = 19\text{ mm}$ und $z = 1$ entspricht $h = 171\text{ mm}$.

6.2.1 Modellfunktion

Die Funktion ist in zwei Bereiche aufgeteilt, einen Beladungs- und einen Entladungsbereich. Im Entladungsbereich nimmt die Konzentration kontinuierlich ab und nimmt für hinreichend lange Standzeiten den Beladungswert $\sigma = 0\%$ an, während sich im Beladungsbereich die maximale Sedimentationsdichte einstellt. Die beiden Bereiche sind durch die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Sediment getrennt, welche für dieses Modell als konstant angenommen wird, also mit der Zeit nicht in der Höhe (z -Achse) wandert.

Die Position der Phasengrenze lässt sich aus der maximalen Sedimentationsdichte σ_{\max} und der Anfangsbeladung σ_{Start} bestimmen:

$$z_{\text{Phasengrenze}} = \frac{\sigma_{\text{Start}}}{\sigma_{\max}} \quad (6.1)$$

Nimmt man beim gemahlene einen genäherten Endbeladungswert von $\sigma_{\max} = 37\%$ im Sediment an, so ergibt sich beispielsweise für eine Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 20\%$ eine Pha-

sengrenzposition von $z_{\text{Phasengrenze}} = 0,54$. Zurückgerechnet auf den Sedimentationszylinder entspricht dies einer Phasengrenze bei einer Höhe von $h_{\text{Phasengrenze}} = 92,43$ mm.

Die für den Be- und Entladungsbereich jeweils aufgrund der Messwerte mit dem Programm *Microsoft Origin* genäherten Sigmoidalfunktionen werden durch die soeben bestimmte Phasengrenze abschnittsweise definiert, wobei diese Annahme die Wirklichkeit nicht trifft, da sich die Phasengrenze nicht auf einer konstanten Höhe befindet, sondern wie in Abschnitt 2.3.3 vorgestellt mit der Zeit wandert. Jedoch soll diese Annahme für die qualitative Bestimmung der Feststoffbeladung hier zunächst genügen.

$$\sigma = \begin{cases} z > z_{\text{Phasengrenze}} : \sigma_{\text{Entladung}} = \sigma_{\text{leer}} - (\sigma_{\text{leer}} - \sigma_{\text{Start}}) \cdot e^{-A(\sigma_{\text{Start}}, t, z)} \\ z < z_{\text{Phasengrenze}} : \sigma_{\text{Beladung}} = \sigma_{\text{max}} - (\sigma_{\text{max}} - \sigma_{\text{Start}}) \cdot e^{-B(\sigma_{\text{Start}}, t, z)} \end{cases} \quad (6.2)$$

Hier ist σ_{leer} die Feststoffbeladung im Dekantat, welche zur mathematischen Modellierung ohne Weiteres zu $\sigma_{\text{leer}} = 0\%$ angenommen werden kann. Die Koeffizienten A und B sind jeweils eine Funktion der Startbeladung σ_{Start} , der Zeit t und der Höhe z und wurden (ebenfalls mit *Microsoft Origin*) empirisch zu

$$\begin{cases} A(\sigma_{\text{Start}}, t, z) = 0,001 \cdot e^{(0,18 \cdot \sigma_{\text{Start}})} \cdot f(0,3+1,39 \cdot e^{(-0,15 \cdot \sigma_{\text{Start}})} + e^{((0,73 \cdot \sigma_{\text{Start}} - 4,31) \cdot z - 0,8 \cdot \sigma_{\text{Start}} + 4,42)}) \\ B(\sigma_{\text{Start}}, t, z) = 0,001 \cdot e^{(0,09 \cdot \sigma_{\text{Start}} + (1,62 \cdot \sigma_{\text{Start}} - 52,45) \cdot z)} \cdot f((-0,15 \cdot \sigma_{\text{Start}} + 5,57) \cdot z - 0,03 \cdot \sigma_{\text{Start}} + 1,74) \end{cases} \quad (6.3)$$

ermittelt. In Gleichung 6.3 wurden die Zahlenwerte zur besseren Darstellbarkeit auf zwei Nachkommastellen gerundet. Die genauen Werte, sowie der Code zu Erstellung von nachfolgenden Plots und Tabellen (Programm: *Maple*), finden sich im Anhang A.1.

Verwendet man nun beispielsweise eine Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 20\%$ und geht weiterhin von einer maximalen Sedimentdichte von $\sigma_{\text{max}} = 37\%$ aus, so ergibt sich der in Abbildung 6.9 gezeigte Kurvenverlauf für die Sedimentationsdichte σ (Beladung in Prozent) als Funktion der Zeit t in Stunden (Hinweis: 168 Stunden = 1 Woche) und der normierten Beladungshöhe $z = \frac{h}{171 \text{ mm}}$.

Die statistische Überprüfung dieses Modells mit 30 Originalmesswerten ergab eine mittlere Abweichung von $0,29\% \pm 2,77\%$. Mit diesem Modell lassen sich nun ohne großen Aufwand die Sedimentationsdichten in Abhängigkeit von Zeit und Höhe abschätzen.

6.2.2 Berechnung einer kritischen Sedimentdichte mit der Modellfunktion

Eine interessierende Größe ist die Zeitdauer, nach der in Bodennähe ($h = 0$ mm) eine bestimmte kritische Sedimentdichte erreicht wird. (Die Frage welche Sedimentdichte gerade noch pumpbar, bzw. rührbar ist, wird in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt.) Aus Tabelle 6.2 lassen sich die verschiedenen Sedimentationszeiten für verschiedene Anfangskonzentrationen für das Erreichen einer bestimmten Sedimentdichte σ ablesen:

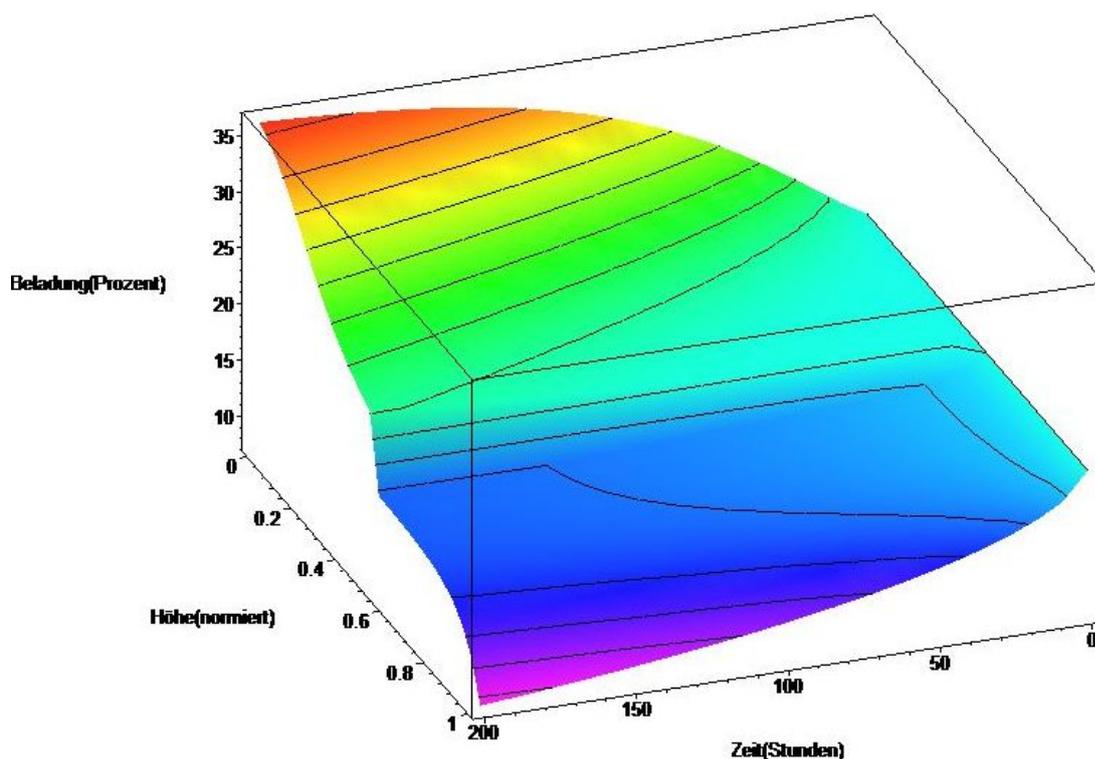


Abbildung 6.9: Sedimentationsdichte als Funktion von Zeit (in Stunden) und normierter Höhe

$$z = \frac{h}{171\text{mm}} \text{ bei einer Anfangsbeladung von } \sigma_{\text{Start}} = 20\%$$

Tabelle 6.2 – mit der Modellfunktion ermittelte Zeiten für das Erreichen verschiedener Feststoffkonzentrationen in Bodennähe ($h = 0\text{mm}$) für verschiedene Anfangsbeladungen

Anfangsbeladung der Suspension	$t_{20\%}$	$t_{25\%}$	$t_{30\%}$	$t_{35\%}$
5 Ma.-%	42,0h	55,3h	72,6h	105,6h
10 Ma.-%	35,2h	51,7h	73,1h	114,4h
15 Ma.-%	23,2h	44,2h	71,2h	124,1h
20 Ma.-%	0h	29,2h	63,9h	133,6h
25 Ma.-%	0h	0h	44,4h	138,0h
30 Ma.-%	0h	0h	0h	118,3h

6.2.3 Berechnung einer theoretischen Sedimentationsgeschwindigkeit zur Konzentrationshalbierung mit der Modellfunktion

Für die Berechnung der theoretischen Sedimentationsgeschwindigkeit zur Halbierung der Beladungskonzentration wird das oberste der fünf Probenelemente im Sedimentationszylinder betrachtet, da hier die Partikel nur aussedimentieren und die Messung somit nicht durch weitere von oben kommende Partikel wieder verfälscht wird.

Um ein Gefühl für die Partikelgeschwindigkeit in mm/h zu bekommen, wird genau die Strecke betrachtet, die ein Partikel vom obersten Probenelement zum nächstliegenden Probenelement zurücklegt, also $s = 38$ mm. Diese Strecke wird zur Berechnung der Geschwindigkeit c durch die für die Halbierung der Feststoffkonzentration benötigte Zeit t_{halb} geteilt:

$$c = \frac{s}{t_{\text{halb}}} \quad (6.4)$$

Die „Halbwertszeit“ t_{halb} bedeutet anschaulich, dass die Hälfte der Partikel das Probenelement verlassen haben, sich also die ursprüngliche Beladung halbiert hat. Diese Beladungs-Halbwertszeiten können mit Gleichung 6.2 bestimmt werden, wonach sich der in Abbildung 6.10 gezeigte mittlere Geschwindigkeitsverlauf in Abhängigkeit der Startbeladung im oberen Fünftel einstellt.

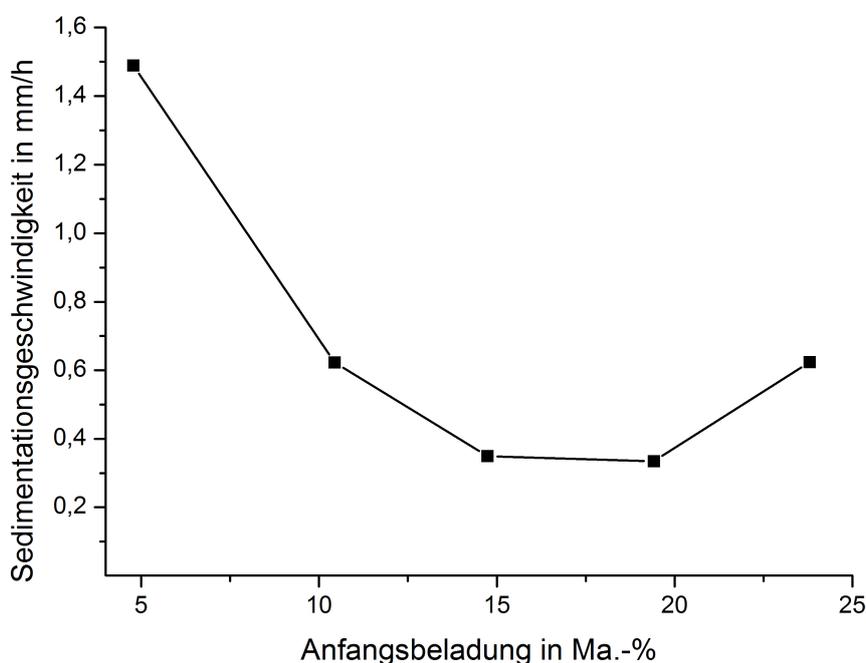


Abbildung 6.10: theoretische Sedimentationsgeschwindigkeit c als Funktion der Anfangsbeladung σ_{Start} im obersten Fünftel ($h = 171$ mm)

Die mit der Modellfunktion ermittelten Kurven zeigen, dass die Sinkgeschwindigkeiten mit steigender Beladung tendenziell sinken. Je nach Anfangsbeladung liegen die Sedimentationsgeschwindigkeiten zwischen 0,4 mm/h und 1,5 mm/h.

6.2.4 Zusammenfassende Charakterisierung der Sedimentationsmechanismen

Berechnet man mit den Richardson-Zaki-Gleichungen 2.3 und 2.4 die Schwarm sedimentationsgeschwindigkeit w_s für einen Partikeldurchmesser von $d = 37 \mu\text{m}$ (entspricht x_{95} -Wert des

gemahlene bioliq[®]-Koks) bei einer Partikeldichte von $\rho_p = 2 \text{ g/cm}^3$, einer Partikelbeladung von $\sigma = 5 \text{ Ma.-%}$ (entspricht 2,81 Vol.-%) und einer angenommenen Viskosität von reinem Ethylenglykol von $\eta = 0,01 \text{ kg/ms}$, so würden die Partikel mit etwa $w_s = 0,2 \text{ mm/h}$ sedimentieren.

Die vorgestellten Ergebnisse belegen jedoch, dass die Partikel etwa eine knappe Größenordnung schneller sedimentieren, was beispielsweise durch den vorherigen Abschnitt 6.2.3 gezeigt wird: ein Slurry mit 5 Ma.-% gemahlenem Koks sedimentiert, wie aus Abbildung 6.10 ablesbar, mit einer Sedimentationsgeschwindigkeit von etwa $w = 1,5 \text{ mm/h}$ etwa sieben mal schneller, als nach Richardson-Zaki. Daher ist davon auszugehen, dass die Partikel durch Agglomeration und Flockenbildung einen größeren Durchmesser erreichen und somit schneller sedimentieren können. Dies lässt eindeutig auf die Zonensedimentation als vorherrschenden Sedimentationsmechanismus schließen.

6.3 Wiederaufrührbarkeit sedimentierter Suspensionen

Mit dem in Abschnitt 5.2 vorgestelltem Wendelrührer wird ein konstantes Volumen von $V = 21$ einer sedimentierten Suspension wiederaufgerührt. Hierbei wurden Feststoffkonzentration von 5 %, 10 %, 20 % und 30 % mit ungemahlenem Koks untersucht. Mit den vorgehend vorgestellten Ergebnissen aus den Sedimentationsexperimenten lässt sich das Volumen des sedimentierten Anteils als Funktion der Feststoffkonzentration bestimmen. Nimmt man eine maximale Feststoffkonzentration im Sediment von 32 % an (vergleiche Abschnitt 6.1.6), so ergeben sich die in Tabelle 6.3 gezeigten aufzurührenden Sedimentvolumina.

Tabelle 6.3 – Aufzurührendes Sedimentvolumen als Funktion der Feststoffkonzentration bei konstantem Suspensionsvolumen von zwei Liter, sowie sich einstellende Sedimentationsdichten σ (in Ma.-%) im Sediment als Funktion der Zeit

Feststoffkonzentration der Suspension	5%	10%	20%	30%
Sedimentvolumen (Berechnung siehe Abschnitt 6.2.1)	0,31	0,61	1,21	1,81
σ im Sediment nach 3 Tagen Sedimentationszeit	11,6 % ¹	17,4 %	29,9 %	29,8 %
σ im Sediment nach 1 Woche Sedimentationszeit	13,2 % ¹	19,3 %	30,3 %	30,2 %
σ im Sediment nach 3 Wochen Sedimentationszeit ²	32 %	32 %	32 %	32 %

In diesem Abschnitt wird das für das Rühren verwendete Drehmoment in mNm als charakteristische Kenngröße verwendet. Über die Multiplikation mit der konstanten Rührdrehzahl von $n = 60 \text{ min}^{-1}$ lässt sich nach Gleichung 2.9 auch direkt die Rührleistung ermitteln.

¹fehlerbehaftet, da unterstes Probenelement (vergleiche Abschnitt 5.1.3) nur zur Hälfte zusedimentiert

²Abschätzung durch Extrapolation

Zunächst wird nachfolgend der typische Drehmomentenverlauf über die Zeit vorgestellt. Im Weiteren werden innerhalb des Aufrührvorgangs die Koksbeladungen und Sedimentationszeiträume gemäß Tabelle 6.3 systematisch verändert.

6.3.1 Charakteristisches Aufrührverhalten und zeitliche Eingrenzung

In einem zusätzlichen Versuch wurde ein Slurry mit 25 %-Feststoffbeladung nach einer Sedimentationszeit von 3 Wochen (Sedimentvolumen $\approx 1,51$, $\sigma_{\text{Sediment}} \approx 32\%$ aufgerührt. In diesem Versuch wurde die Langzeitwirkung des Rührvorgangs untersucht. In der charakteristischen Aufrührkurve übersteigt das Drehmoment im schlagartigen Anfahren aus der Suspension wieder die obere Grenze des Messbereichs von $M_{\text{max}} = 1500 \text{ mNm}$, wie in Abbildung 6.11 zu sehen.

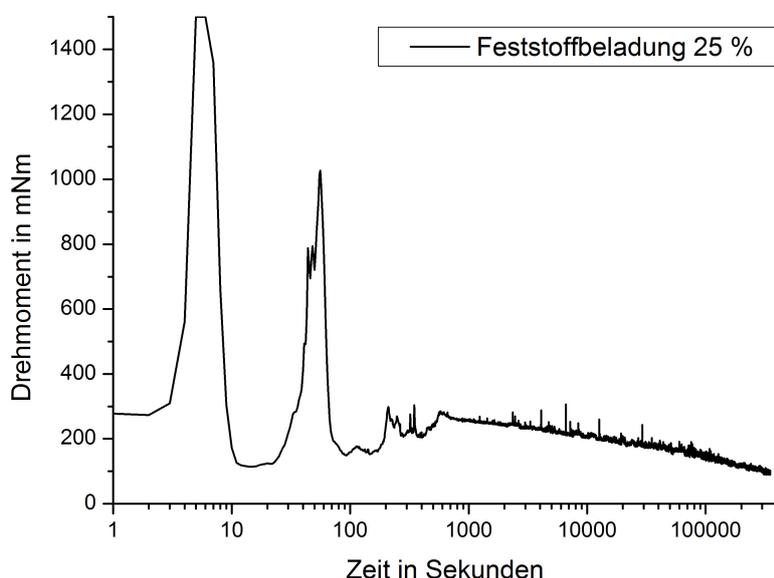


Abbildung 6.11: Exemplarischer Langzeitaufrührversuch einer Suspension mit 25 % ungemahlenem Koks über 4 Tage (ca. 350000 s)

Nach dieser Ablösung der Sedimentagglomeration von der Zylinderwand dreht sich ein großer Klumpen zunächst einige Sekunden mit der Wendelrührergeometrie mit, ehe diese Agglomeration mit einem weiteren, jedoch weitaus geringeren, Drehmomentpeak durch Scherbeanspruchung in kleinere Agglomerate aufgebrochen wird. Nach diesem Aufbrechen der Agglomerate wird die Suspension als pumpbar betrachtet. Rührt man diese Suspension noch weiter, so wird der Suspendierungs-Prozess zum Homogenisierungsprozess, bei dem weitere kleinskalige Agglomerate aufgebrochen werden. Im vorliegenden Fall hat sich das Rührdrehmoment nach einer Rührzeit von 4 Tagen von $\sim 250 \text{ mNm}$ auf $\sim 100 \text{ mNm}$ mehr als halbiert.

Die sich einstellenden Werte des Anfahrtdrehmoments und des Rührdrehmoments passen in guter Übereinstimmung (Faktor 2-3) zu der ersten Abschätzung aus Abschnitt 2.5.3.

Nachfolgend wird der Homogenisierungsprozess nicht weiter betrachtet und das Hauptaugenmerk wird auf die ersten 100s gelegt. Dies passt auch gut zu der mit Gleichung 2.16 in Abschnitt 2.5.6 abgeschätzten Mischzeit. Innerhalb dieses Zeitraums werden die Feststoffbeladungen und Sedimentationszeiträume im Folgenden gemäß Tabelle 6.3 variiert.

6.3.2 Einfluss der Sedimentationszeit auf den Drehmomentenverlauf

Mit längeren Sedimentationszeiten steigt die einzubringende Aufrührleistung deutlich an, wie es in Abbildung 6.12 am Beispiel einer Suspension mit 30% ungemahlenem Koks ersichtlich ist.

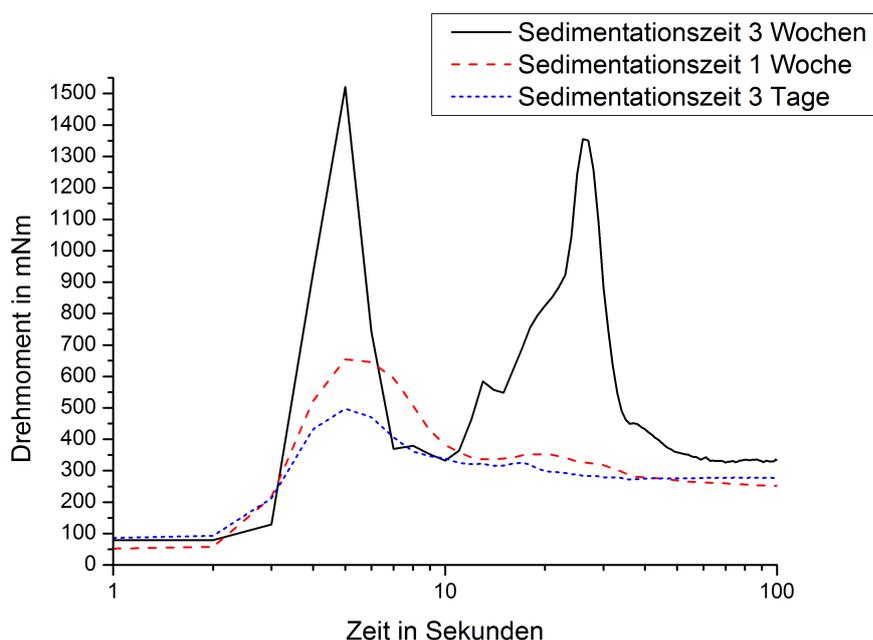


Abbildung 6.12: Einfluss der Sedimentationszeit auf das Aufrührdrehmoment bei einem Feststoffgehalt von 30%

Die weiteren Kurven für die Beladungen 5%, 10% und 20% zeigen analoges Verhalten und sind im Anhang A.5.1 zu finden.

6.3.3 Einfluss der Feststoffkonzentration auf den Drehmomentenverlauf

Bei geringerer Feststoffkonzentration ist aufgrund der niedrigeren Viskosität der Suspension auch eine kleinere Rührleistung zu erwarten, was sich nach einer einwöchigen Sedimentationszeit auch in Abbildung 6.13 zeigt.

Auffällig ist, dass die Aufrührkurve der beiden 20%-Versuche über der Drehmomentkurve des 30%-Versuchs liegen. Dies ist nur mit der leicht höheren Feststoffkonzentration im Sediment zu erklären (siehe 6.3), und deutet darauf hin, dass die Kompression des Sediments einen deutlich größeren Einfluss auf das Anfahrtdrehmoment hat, als das Volumen des festen Sediments.

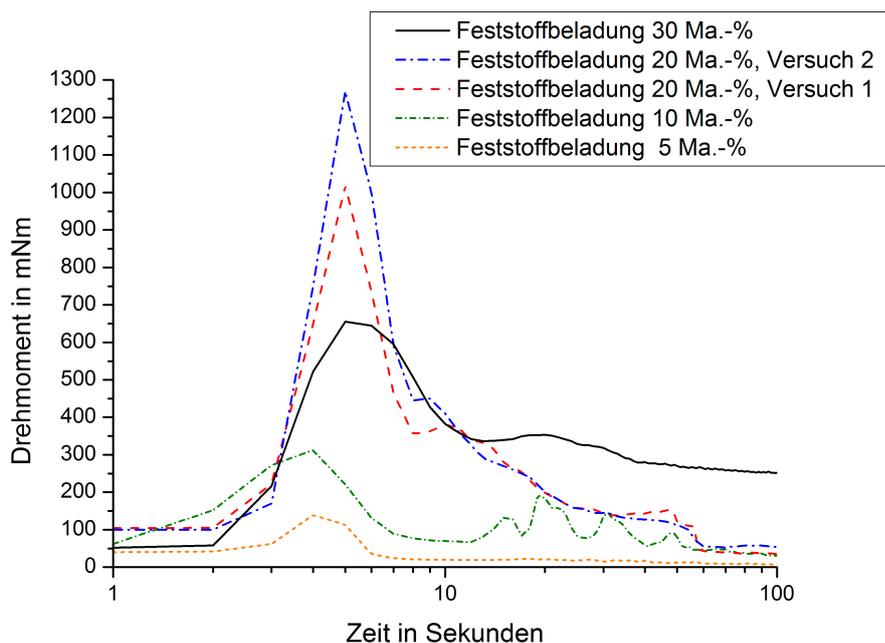


Abbildung 6.13: Einfluss des Feststoffgehalts auf das Aufrühdrehmoment bei einwöchiger Sedimentationszeit

Die analogen Aufrührkurven für eine Sedimentationszeit von drei Tagen bzw. drei Wochen sind im Anhang A.5.2 zu finden.

Vergleicht man nun das maximale Aufrühdrehmoment aus den jeweiligen Versuchen, so bestätigt sich das Ergebnis, dass für den 30%-Slurry ein geringeres maximale Aufrühdrehmoment erforderlich ist als für den 20%-Slurry, vergleiche Abbildung 6.14. Nach einer Sedimentationszeit von 3 Wochen haben sich die Werte jedoch beinahe angeglichen.

Normiert man das einzubringende Drehmoment auf das aufgerührte Feststoffvolumen (siehe Tabelle 6.3), so ergeben sich die in Abbildung 6.15 gezeigten Kurven.

Dieses Schaubild macht nochmals deutlich, dass für den 30%-Slurry erstaunlicherweise sehr wenig Energie eingetragen werden muss, denn trotz des größten Sedimentvolumens liegt das volumenbezogene maximale Anzugsdrehmoment unter allen anderen Kurven. Dies lässt auf ein gutmütiges Sedimentationsverhalten schließen, nach welchem der 30%-Slurry praktisch keine festeren Sedimente mehr bildet, wohingegen der 20%-Slurry auch volumetrisch den größten Energieeintrag zum Aufwirbeln aufweist. Dies deutet darauf hin, dass sich bei Beladungen geringer als 30 Ma.-% im unteren Bereich festere Sedimente ausbilden.

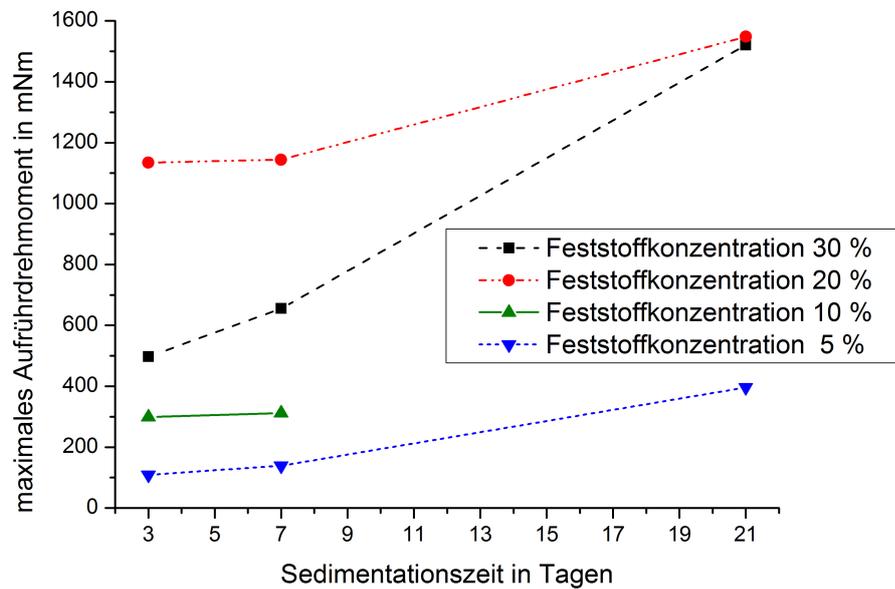


Abbildung 6.14: Maximales Aufrühdrehmoment als Funktion von Sedimentationszeit und Feststoffbeladung

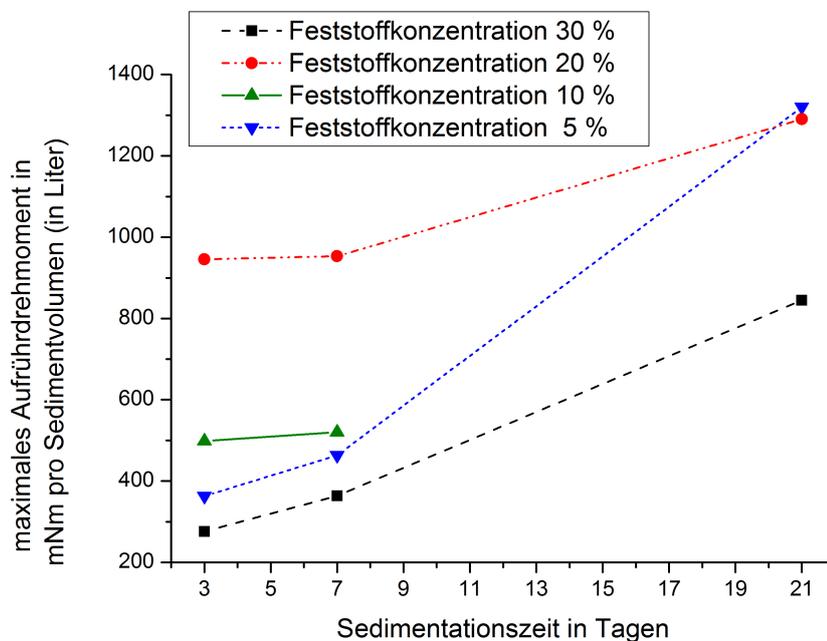


Abbildung 6.15: Maximales Aufrühdrehmoment pro Sedimentvolumen (in Liter) als Funktion von Sedimentationszeit und Feststoffbeladung

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurden die Sedimentationsdichte und die Wiederaufrührbarkeit von hochviskosen Suspensionen als Funktion der Feststoffbeladung und der Sedimentationszeit untersucht. Als Feststoff wurde ein Pyrolysekoks aus der bioliq[®]-Versuchsanlage verwendet, welcher mit Ethylenglykol zu einem Modellbrennstoff angerührt wurde. Dieser soll im Rahmen der Inbetriebnahme des bioliq[®]-Vergasers zur Synthesegasproduktion eingesetzt werden.

Die Untersuchungen zeigten, dass bei ungemahlenem Kokspulver bei einer Feststoffbeladung von etwa 30 Ma.-% eine sedimentationsstabile Suspension vorliegt, die auch innerhalb einer Woche nicht nennenswert aussedimentiert. Als maximale Feststoffkonzentrationen im Sediment können Werte von 32 Ma.-% angenommen werden.

Bemerkenswert ist, dass bei einer Beladung von etwa 20 Ma.-% die Sedimentationsgeschwindigkeit offenbar ein Maximum aufweist: in Bodennähe überschreitet die Feststoffkonzentration schon nach wenigen Stunden die 30 Ma.-%-Marke, während bei Beladungen von etwa 25 Ma.-% und 30 Ma.-% die bodennahe Feststoffkonzentration auch nach einem Tag im Rahmen der Messgenauigkeit noch der Anfangsbeladung entspricht. Überdies wird beim 20 Ma.-%-Slurry nach einem Tag Sedimentationszeit mit einem Spitzenwert von 31,91 Ma.-% auch der höchste Beladungswert beim ungemahlenen Koks gemessen.

Durch Mahlung des Kokses wird die Partikelgrößenverteilung des Kokses verringert, wodurch sich die maximale Feststoffkonzentration auf bis zu 37 Ma.-% erhöht. Dieser Wert ist extrapoliert und stellt sich erst nach mehr als 10 Tagen Sedimentationszeit ein. Die Mahlung wirkt sich somit erwartungsgemäß positiv auf die Sedimentationseigenschaften aus, da die Partikel aufgrund des kleineren Durchmessers langsamer sedimentieren.

In einem Vergleich mit einem Holzkoks mit geringerer Koks-Porosität wurde gezeigt, dass die Viskosität der Suspension deutlich absinkt und die Sedimentationsgeschwindigkeit etwa sieben mal so schnell ist, verglichen mit dem gemahlene bioliq[®]-Koks bei ähnlichen Durchmesserwerten. Die Partikelporosität ist somit neben der Partikelgrößenverteilung ein wichtiger Parameter bezüglich der Sedimentationsgeschwindigkeit und -dichte.

Die besondere Rolle des 20 Ma.-%-Slurries mit ungemahlenem Koks zeigt sich auch in den Aufrührversuchen: obwohl sich bei konstantem Suspensionsvolumen im 20 Ma.-%-Slurry ein geringeres Sedimentvolumen als im 30 Ma.-%-Slurry ergibt, ist zum Aufrühren des 20 Ma.-%-Slurries ein fast doppelt so großes Drehmoment nötig.

Sofern die Pumpbarkeit des Slurries bei 30 Ma.-% noch gegeben ist, empfiehlt sich wegen der langsamen Sedimentation und der gutmütigen Wiederaufrühreigenschaften also die Verwendung eines 30 Ma.-%-Slurries, da mit steigendem Koksgehalt auch ein wünschenswerter höherer volumetrischer Brennwert transportiert werden kann.

Im Rahmen zukünftiger Untersuchungen gilt es nun, den Einfluss eines höheren oder niedrigeren Aschegehaltes auf die Sedimentation und die Wiederaufrührbarkeit zu erfassen. Auch sind Experimente mit definierten Viskositäten, Koksichten oder Partikeldurchmessern denkbar. Desweiteren müssen die Aufrührexperimente durch Verwendung von Slurries mit gemahlenem Koks vervollständigt werden.

Zur Überprüfung, ob die vorhandenen Umwälzpumpen in der bioliq[®]-Anlage ausreichend dimensioniert sind, gilt es, die gewonnenen Erkenntnisse aus dem Labormaßstab auf die bioliq[®]-Tanks hochzuskalieren, in welcher 40 m³ Slurry möglichst energieeffizient über mehrere Wochen am Sedimentieren gehindert werden sollen. Ziel ist hierbei, dass nur das Sediment am Verfestigen gehindert werden soll, ohne jedoch die komplette Suspension kontinuierlich energieaufwändig zu rühren. Hierbei gilt es, die Mahlung des Kokes in Erwägung zu ziehen und zu überprüfen, ob der Energieaufwand des Mahlens eine Energieeinsparung beim Auf- und Umrühren rechtfertigt. Überdies sollen die Ergebnisse noch mit original bioliq[®]-Kondensaten anstatt mit Ethylenglykol durchgeführt werden, da hier aufgrund der Inhomogenität des Kondensats andere Sedimentations- und Wiederaufrühreigenschaften zu erwarten sind.

Anhang

A.1 Sedimentationswerte des ungemahlene Kokes

Tabelle A.1 – Feststoffbelastungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbelastung von $\sigma_{\text{Start}} = 4,78\%$ ungemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	1,48%	0,59%	0,68%	0,17%	0,23%
133 mm	2,14%	0,96%	0,83%	0,40%	0,18%
95 mm	2,68%	1,20%	0,88%	0,43%	0,20%
57 mm	5,82%	5,68%	7,50%	7,54%	13,13%
19 mm	12,91%	12,81%	12,08%	11,60%	13,15%

Tabelle A.2 – Feststoffbelastungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbelastung von $\sigma_{\text{Start}} = 8,57\%$ ungemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	4,49%	2,11%	1,46%	0,38%	0,53%
133 mm	5,52%	3,14%	1,95%	0,75%	0,98%
95 mm	6,49%	3,81%	3,22%	3,21%	2,37%
57 mm	10,66%	12,02%	15,23%	15,13%	18,56%
19 mm	19,23%	18,77%	17,75%	17,26%	19,34%

Tabelle A.3 – Feststoffbelastungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbelastung von $\sigma_{\text{Start}} = 14,57\%$ ungemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	10,10%	6,82%	2,56%	1,06%	0,68%
133 mm	11,18%	10,43%	9,28%	10,12%	10,21%
95 mm	12,06%	12,73%	15,96%	15,20%	16,62%
57 mm	15,03%	18,27%	18,55%	17,82%	19,32%
19 mm	22,91%	24,24%	24,27%	23,35%	24,28%

Tabelle A.4 – Feststoffbelastungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbelastung von $\sigma_{\text{Start}} = 9,80\%$ ungemahlenem Koks und doppelter Höhe

Höhe	4 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
361 mm	3,45%	1,39%	0,79%	0,67%
323 mm	4,96%	3,03%	1,30%	0,80%
285 mm	5,99%	3,10%	2,01%	0,97%
247 mm	6,66%	3,80%	2,35%	1,32%
209 mm	7,33%	4,41%	2,91%	1,65%
171 mm	7,68%	7,47%	12,41%	14,87%
133 mm	8,44%	14,93%	15,81%	15,75%
95 mm	10,05%	16,29%	16,72%	16,77%
57 mm	13,71%	17,67%	18,16%	18,00%
19 mm	18,17%	23,87%	23,93%	23,85%

Tabelle A.5 – Feststoffbelastungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbelastung von $\sigma_{\text{Start}} = 18,47\%$ ungemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	8,54%	11,30%	7,39%	0,35%	0,18%
133 mm	15,09%	13,89%	10,74%	12,62%	12,37%
95 mm	15,84%	15,55%	19,35%	20,48%	21,99%
57 mm	16,90%	20,71%	23,34%	23,04%	24,05%
19 mm	29,96%	31,79%	31,91%	29,87%	30,26%

Tabelle A.6 – Feststoffbelastungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbelastung von $\sigma_{\text{Start}} = 24,63\%$ ungemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	23,46%	21,17%	14,73%	10,44%	10,03%
133 mm	24,01%	25,42%	26,00%	25,40%	27,72%
95 mm	24,20%	25,23%	26,36%	28,12%	29,40%
57 mm	22,36%	25,69%	26,86%	28,16%	29,52%
19 mm	25,32%	27,52%	27,79%	28,97%	29,02%

Tabelle A.7 – Feststoffbelastungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbelastung von $\sigma_{\text{Start}} = 28,54\%$ ungemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	28,15%	28,52%	25,87%	27,95%	28,97%
133 mm	28,31%	28,22%	28,81%	28,73%	30,19%
95 mm	28,47%	28,09%	28,67%	28,63%	29,99%
57 mm	28,38%	28,24%	28,64%	29,51%	30,39%
19 mm	28,70%	27,62%	29,05%	29,76%	30,16%

A.2 Sedimentationswerte des gemahlene Kokes

Tabelle A.8 – Feststoffbelastungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbelastung von $\sigma_{\text{Start}} = 4,78\%$ gemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	3,90%	3,45%	2,59%	1,23%	0,70%
133 mm	4,41%	4,12%	3,48%	2,17%	1,24%
95 mm	4,52%	4,52%	3,94%	2,79%	1,80%
57 mm	4,69%	4,70%	4,23%	3,23%	2,19%
19 mm	6,16%	7,24%	10,04%	14,50%	16,37%

Tabelle A.9 – Feststoffbelastungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbelastung von $\sigma_{\text{Start}} = 10,44\%$ gemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	8,69%	8,68%	6,76%	2,97%	0,33%
133 mm	9,59%	9,70%	8,21%	6,97%	3,57%
95 mm	9,94%	10,19%	8,91%	7,97%	6,33%
57 mm	10,40%	10,63%	9,74%	8,75%	7,65%
19 mm	12,48%	14,70%	18,64%	23,86%	28,80%

Tabelle A.10 – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 14,74\%$ gemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	12,82%	13,03%	11,54%	7,41%	1,78%
133 mm	13,51%	13,84%	12,55%	11,21%	10,44%
95 mm	14,16%	14,39%	12,96%	11,93%	11,25%
57 mm	14,46%	14,79%	13,57%	12,52%	12,77%
19 mm	18,35%	19,99%	23,07%	28,74%	33,13%

Tabelle A.11 – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 19,42\%$ gemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	18,51%	18,18%	17,29%	12,95%	9,23%
133 mm	18,92%	18,68%	17,71%	16,51%	15,39%
95 mm	19,01%	18,85%	18,42%	17,14%	16,41%
57 mm	19,39%	19,19%	18,67%	17,87%	19,30%
19 mm	21,33%	22,44%	24,15%	30,35%	33,99%

Tabelle A.12 – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 23,80\%$ gemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	23,46%	24,12%	21,99%	0,92%	7,06%
133 mm	23,62%	24,14%	24,04%	17,86%	12,99%
95 mm	23,56%	24,36%	24,18%	24,36%	26,95%
57 mm	23,63%	24,28%	24,68%	28,02%	33,92%
19 mm	23,94%	24,33%	25,75%	31,08%	34,47%

Tabelle A.13 – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 29,28\%$ gemahlenem Koks

Höhe	4 h	8 h	1 Tag	3 Tage
171 mm	29,90%	28,73%	22,43%	8,58%
133 mm	29,76%	29,20%	30,87%	29,53%
95 mm	30,27%	29,45%	30,06%	32,62%
57 mm	30,06%	29,04%	30,52%	33,21%
19 mm	30,15%	29,18%	31,70%	34,22%

A.3 Sedimentationswerte des Holzkokes

Tabelle A.14 – Feststoffbeladungen nach verschiedenen Zeiten bei einer Anfangsbeladung von $\sigma_{\text{Start}} = 13,29\%$ Holzkoks

Höhe	8 h	1 Tag	3 Tage	7 Tage
171 mm	6,57%	3,89%	1,62%	0,88%
133 mm	8,44%	6,60%	3,37%	1,59%
95 mm	9,47%	8,05%	5,05%	2,55%
57 mm	10,29%	8,93%	15,73%	20,87%
19 mm	27,19%	34,59%	37,66%	38,10%

A.4 Erstellung der Modellfunktion

Für das Plotten der Grafik 6.9 und zur Berechnung der Werte in Tabelle 6.2 wurde das Programm *Maple* verwendet, in welchem der in Abbildung A.1 gezeigte Code die Werte berechnet.

```
[ > restart:
  with(linalg):
  > sigma[leer]:=0:
  Entladung:=sigma[leer]-(sigma[leer]-sigma[Start])*exp(-kd*t^d):
  > kd:=0.001*exp(0.17595*sigma[Start]):
  > d:=0.3054 + 1.39425*exp(-0.14821*sigma[Start]) + 1*exp(
    (0.73128*sigma[Start] - 4.30586)*z -
    (0.80402*sigma[Start]-4.41835)):
  > Entladung:
  >
  > Beladung:=sigma[max]-(sigma[max]-sigma[Start])*exp(-kdu*t^du):
  > kdu:=0.001*exp(0.09103*sigma[Start])
    *exp((1.6216*sigma[Start]-52.4469)*z):
  > du:=(-0.15*sigma[Start]+5.57438)*z +
    (-0.02725*sigma[Start]+1.73975):
  > Beladung:
  > sigma[max]:=37:
  > sigma[Start]:=20:
  > Grenze:=evalf(sigma[Start]/sigma[max]):
  > Partikelverteilung:=piecewise(z<Grenze, Beladung, z>Grenze,
    Entladung):
  > plot3d(Partikelverteilung,t=0..(200),z=0..1,
    labels=['Zeit (Stunden)', 'Höhe (normiert)', 'Beladung (Prozent)']):
  [ Berechnung der Zeitdauer bis zum Erreichen einer bestimmten Beladung auf einer bestimmten Höhe:
  > z:=0.0:
    BestimmteBeladung:=35:
  > Gleichung:={Beladung=BestimmteBeladung}:
  > with(RealDomain):
    solve(Gleichung,t):
```

Abbildung A.1: *Maple*-Code zur Plot-Erstellung und Werteberechnung

A.5 Ergänzende Grafiken zu den Aufrührversuchen

A.5.1 Ergänzende Grafiken zum Einfluss der Sedimentationszeit auf den Drehmomentenverlauf

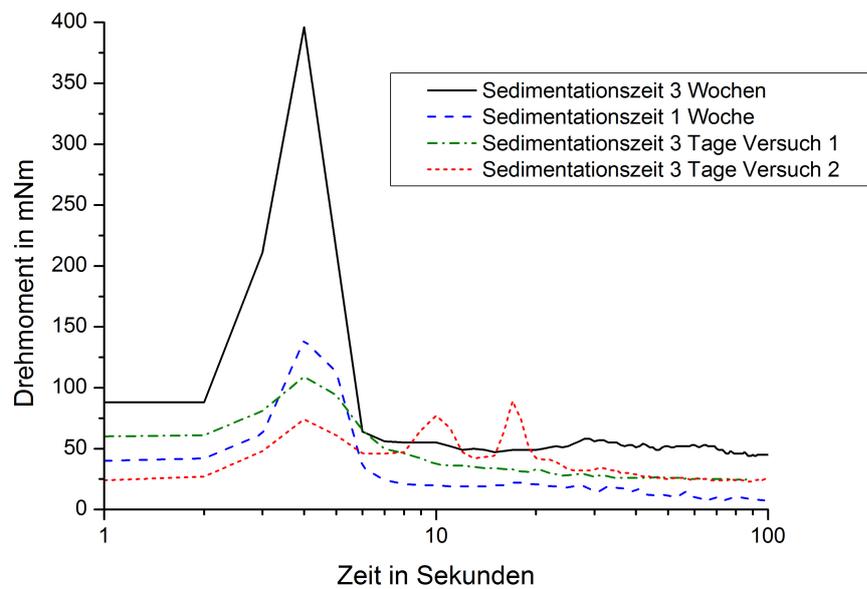


Abbildung A.2: Einfluss der Sedimentationszeit auf das Aufrührdrehmoment bei einem Feststoffgehalt von 5 %

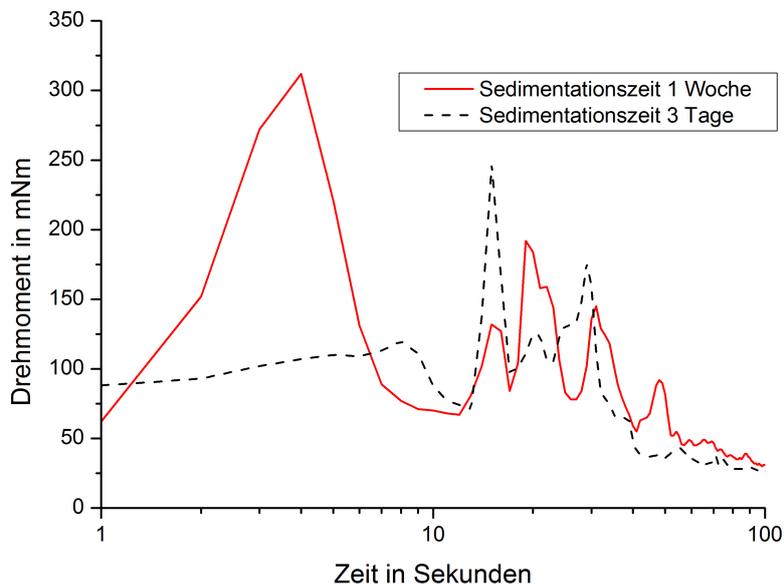


Abbildung A.3: Einfluss der Sedimentationszeit auf das Aufrührdrehmoment bei einem Feststoffgehalt von 10 %

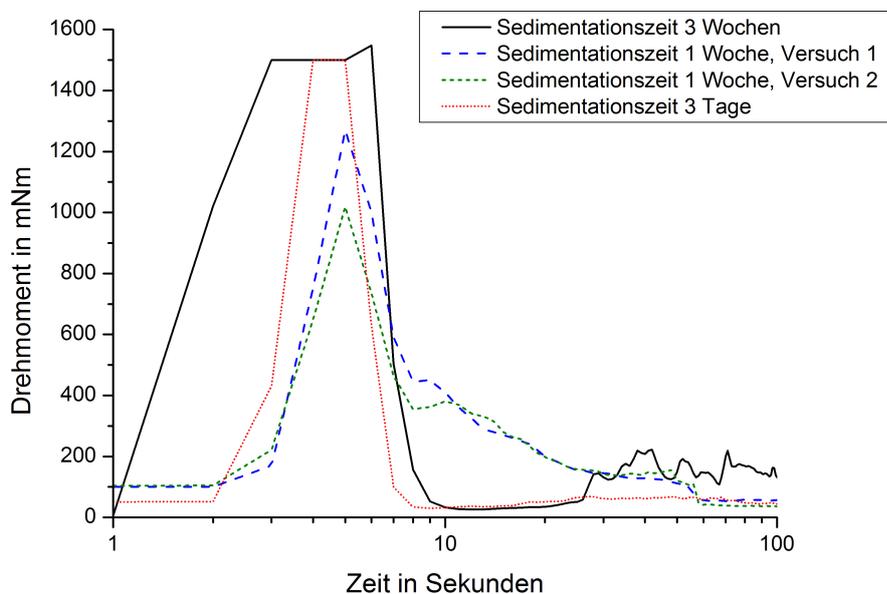


Abbildung A.4: Einfluss der Sedimentationszeit auf das Aufrührdrehmoment bei einem Feststoffgehalt von 20 %

A.5.2 Ergänzende Grafiken zum Einfluss der Feststoffkonzentration auf den Drehmomentenverlauf

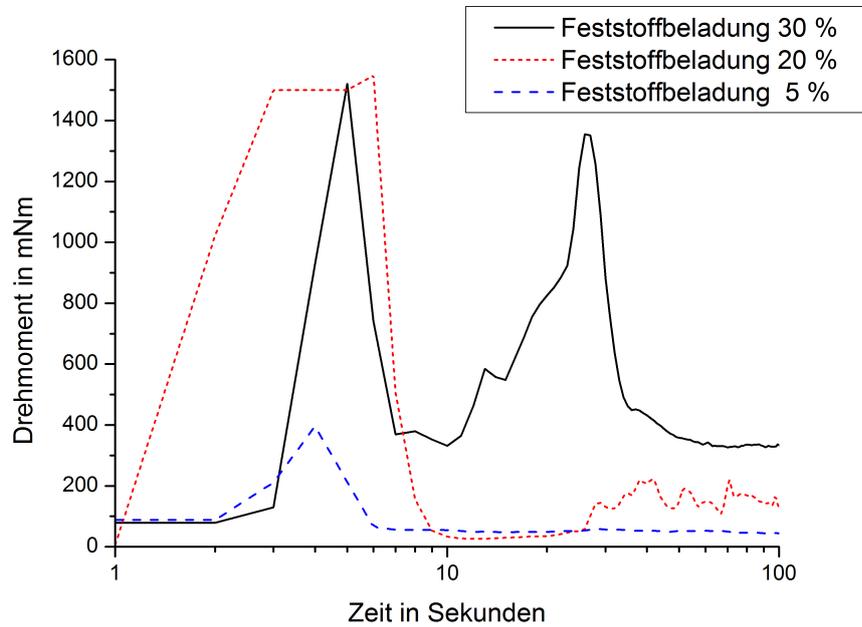


Abbildung A.5: Einfluss des Feststoffgehalts auf das Aufrühdrehmoment bei dreiwöchiger Sedimentationszeit

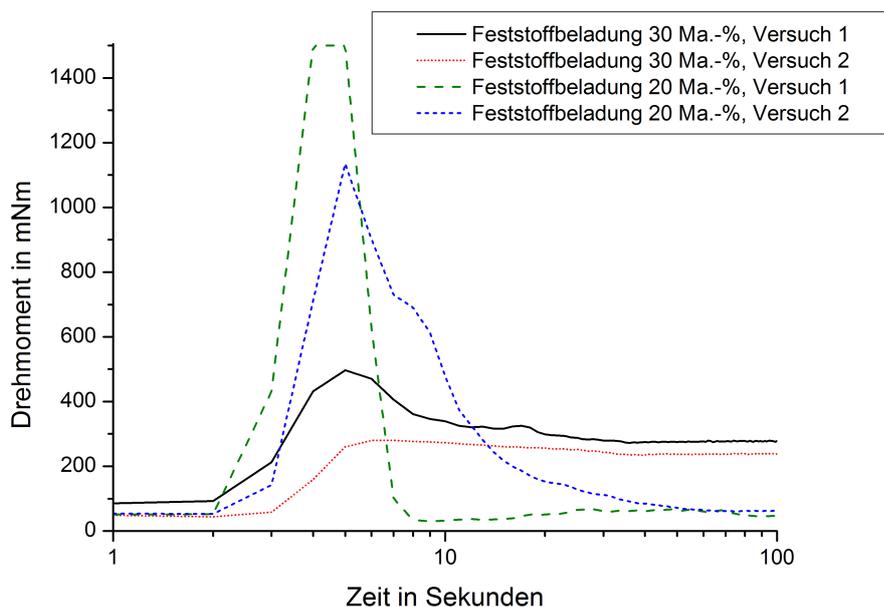


Abbildung A.6: Einfluss des 20 und 30 %-Feststoffgehalts auf das Aufrührdrehmoment bei dreitägiger Sedimentationszeit

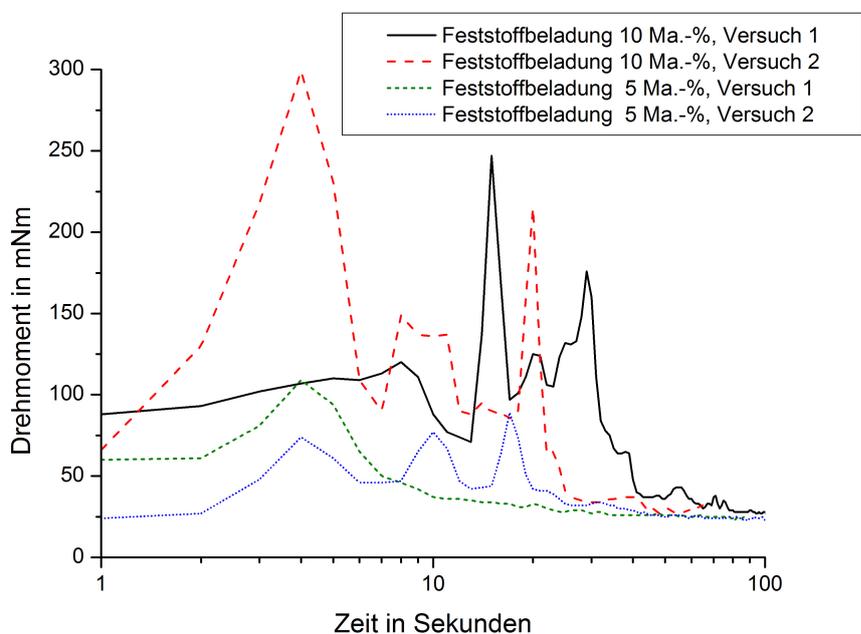


Abbildung A.7: Einfluss des 5 und 10 %-Feststoffgehalts auf das Aufrührdrehmoment bei dreitägiger Sedimentationszeit

Literaturverzeichnis

- Ayhan Demirbas, Sirnak University Turkey (2010): *Competitive liquid biofuels from biomass*. Applied Energy, Bd. 88, S. 17–28.
- Bitsch, Boris (2011): *Rheologische Charakterisierung eines Modell-Pyrolyseslurries auf Basis von Glykol und Strohkoks*. Diplomarbeit, KIT.
- Deutsches Institut für Normung, DIN (1973): *Sedimentationsanalyse im Schwerfeld*. DIN 66116, Bd. November, S. 1–5.
- Deutsches Institut für Normung, DIN (1976): *Hubkolben-Verbrennungsmotoren*. DIN 1940, Bd. Dezember, S. 1–11.
- Eckhard Dinjus, Ralph Stahl, Friedhelm Weirich Edmund Henrich (Hrsg.) (2005): *Biomass Fast Pyrolysis in a Twin Screw Mixer Reactor*. 14th European Biomass Conference & Exhibition Biomass for Energy, Industry and Climate Protection.
- Edmund Henrich, Nicolaus Dahmen, Eckhard Dinjus (2008): *Cost estimate for biosynfuel production via biosyncrude gasification*. Society of Chemical Industry, Bd. Biofuels, Biop., Bioref. 3, S. 28–41.
- Edmund Henrich, Joachim Steinhardt, Klaus Raffelt (2004): *Herstellung und Eigenschaften von Slurries aus Biomasse für die Biomassevergasung*. Energetische Nutzung von Biomassen: Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung, Bd. 1, S. 333–340.
- Ernst Doering, Herbert Schedwill, Martin Dehli (2005): *Grundlagen der Technischen Thermodynamik*. Teubner.
- Europäische Union, EU (2009): *Richtlinie zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen*. Amtsblatt der Europäischen Union, Bd. I. 140, S. 16–62.
- Girke, Franz-Peter (2009): *Untersuchungen zur Prozessanalytik von Pyrolyseslurries*. Diplomarbeit, KIT.
- Hans-Dieter Belitz, Werner Grosch, Peter Schieberle (2008): *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Springer Verlag.
- Herbert Oertel, Martin Böhle, Ulrich Dohrmann (2009): *Strömungsmechanik*. Studium. Vieweg + Teubner, Wiesbaden.
- Hillen-Maske, Elisabeth (1990): *Römpp Chemie Lexikon*. J. Falbe, M. Regitz.
- International Energy Agency, IEA (2011): *World Energy Outlook 2011*.
- Kipke, Klausdieter (1983): *Anfahren aus abgesetzten Suspensionen*. Chemie Ingenieur Technik, Bd. 55, S. 144–145.

- Klaus Raffelt, Edmund Henrich, Christoph Kornmayer (2006a): *Produktion von Synthesegas aus Schlämmen pyrolysierter Strohhäcksel*. In: *DGMK-Fachbereichstagung Energetische Nutzung von Biomassen*.
- Klaus Raffelt, Edmund Henrich (Hrsg.) (2006b): *Preparation and Characteristics of Biomass Slurries - A New Feed Biomass Gasification*, Bd. 2. CPL Press, Newbury, Großbritannien.
- Müller, Walter (1983): *Anfahrwiderstand bei Sediment im Rührbehälter*. Chemie Ingenieur Technik, Bd. 55, S. 474–476.
- Nicolaus Dahmen, Eckhard Dinjus (2007a): *Die Schnellpyrolyse im Rahmen des bioliq®-Verfahrens am Forschungszentrum Karlsruhe*. Gülzower Fachgespräche, Bd. 28, S. 98–114.
- Nicolaus Dahmen, Eckhard Dinjus (2010a): *Das bioliq-Verfahren - Konzept, Technologie und Stand der Entwicklung*. Motorentchnische Zeitschrift, Bd. 12, S. 1–6.
- Nicolaus Dahmen, Eckhard Dinjus (2010b): *Synthetische Chemieprodukte und Kraftstoffe aus Biomasse*. Chemie Ingenieur Technik, Bd. 82, No. 8, S. 1147–1152.
- Nicolaus Dahmen, Eckhard Dinjus, Edmund Henrich (2007b): *Erneuerbare Energie - Synthesekraftstoffe aus Biomasse*. Thomas Bührke; Roland Wegenmayer;.
- Nicolaus Dahmen, Klaus Raffelt, Ralph Stahl Friedhelm Weirich Edmund Henrich (Hrsg.) (2007c): *The FZK Process "Bioliq" Pressurised Entrained Flow Gasification of Bioslurries from Fast Pyrolysis*. University of Warsaw. 2nd Summer School.
- P. Garrido, R. Burgos, F. Concha R. Bürger (2004): *Settling velocities of particulate systems: 13. A simulator for batch and continuous sedimentation of flocculated suspensions*. International Journal of Mineral Processing, Bd. 73, S. 131–144.
- Pahl, Manfred (2003): *Mischen und Rühren*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Panzer, Marius (2011): *Zerkleinerung von Biomassekoks beim Karlsruher bioliq-Prozess*. Diplomarbeit, KIT.
- Rainer Karlsch, Raymond Stokes (2003): *Faktor Öl: die Mineralölwirtschaft in Deutschland*. Beck.
- Stieß, Matthias (1993): *Mechanische Verfahrenstechnik 2*. Springer Verlag.
- Ulrike Santo, Dietmar Kuhn, Thomas Kolb (2007): *Erzeugung von Synthesegas aus biomassestämmigen Slurries im Flugstromvergaser*. Chemie Ingenieur Technik, Bd. 79, S. 651–656.
- W. Senger, G. Schöppe; E. Erich (1998): *Stand der Vergasungstechnik für die thermische Nutzung von Biobrennstoffen am Beispiel Holz*. Holz als Roh- und Werkstoff, Bd. 56, S. 67–74.
- www.sigmaaldrich.com (2012): *Vertriebspartner der Whatman-Filter*.
- Zlokarnik, Marko (1999): *Rührtechnik*. Springer Verlag.
- Zogg, Martin (1993): *Einführung in die mechanische Verfahrenstechnik*. B.G. Teubner Stuttgart.