



Rheologische Charakterisierung eines Modell-Pyrolyseslurries auf Basis von Glykol und Strohkoks



Diplomarbeit

von

Boris Bitsch



Karlsruhe, Oktober 2011

Karlsruher Institut für Technologie – Campus Süd
Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik
Bereich Angewandte Mechanik

Aufgabensteller: Prof. Dr. Norbert Willenbacher

Betreuer: Dr. Bernhard Hochstein
Dr. Klaus Raffelt
Dr. Bernd Michelfelder

Diplomarbeit Nr. 1304

für Herrn cand. Chem.-Ing. Boris Bitsch

Thema: **Rheologische Charakterisierung eines Modell-Pyrolyseslurrys
auf Basis von Glykol und Strohkoks.**

Das Karlsruher bioliq Verfahren ist ein dreistufiger Prozess, bei dem über die Verfahrensschritte Pyrolyse, Vergasung und Synthese aus Restbiomasse, z.B. Stroh, hochwertige Endprodukte, sogenannte Designkraftstoffe hergestellt werden. Die Biomasse wird hierbei zunächst in einer Schnellpyrolyse zu einem energetisch hochwertigen Slurry, dem biosyncrude umgewandelt. Dieser dient als Einsatzstoff für einen Hochdruck-Flugstrom-Vergaser in dem bei bis zu 80 bar teerfreies Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) erzeugt wird. Dieses wird abschließend über eine Fischer Tropsch Synthese in Kraftstoff überführt.

Für einen stabilen Betrieb des Vergasers sind die rheologischen Eigenschaften des Slurry von großer Bedeutung. So ist zum einen die Viskosität für das Pumpen und Zerstäuben des Slurry wichtig, zum anderen die Sedimentationsstabilität für die Lagerung des Slurry in Tanks.

Aufgabe von Herrn Bitsch ist es, die rheologischen Eigenschaften von Modell-Slurrys auf Basis von Glykol und Strohkoks für praxisrelevante Temperaturen (ca. $20^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$) und Konzentrationen (ca. 20% - 40%) zu bestimmen. Neben der Viskosität ist dabei die Fließgrenze der hochkonzentrierten Slurrys zu ermitteln. Wegen den bei der Zerstäubung vorkommenden sehr hohen Scherraten ist die Viskositätsfunktion bis in Bereiche von hunderttausend reziproken Sekunden ebenso von Bedeutung, wie die Druckabhängigkeit der Viskosität im Bereich 1 – 80 bar. Wegen des großen Einflusses der Partikelgrößenverteilung (PGV) des Kokes auf die rheologischen Eigenschaften muss die PGV zusätzlich erfasst werden. Bestandteil der Aufgabe ist es, die rheologischen Eigenschaften bei zwei praxisrelevanten Partikelgrößenverteilungen zu messen (direkt aus der Pyrolyse und nach einer Mahlung) und sicherzustellen, dass die Vorgehensweise im Labor zu vergleichbaren PGV führt. Die an den Modell-Slurrys im Labor ermittelten Viskositäten sind mit den Messergebnissen des Online-Messgerätes in der Slurryteststrecke am ITC-TAB zu vergleichen. Die rheologischen Messungen sollen durch Untersuchungen des Sedimentationsverhaltens der Slurrys sowie durch eine Literaturrecherche über das rheologische Verhalten von Pyrolyseslurrys und anderer vergleichbarer mittel- bis hochviskoser Suspensionen ergänzt werden (z.B. Kohle-Wasser Suspensionen). An Hand der Messergebnisse soll versucht werden ein Ansatz zur Berechnung der Viskosität als Funktion von Feststoffkonzentration, Temperatur und evtl. Scherrate zu ermitteln.

Tag der Ausgabe: 01.04.2011

Tag der Abgabe:

Aufgabensteller: Prof. Dr. rer. nat. Norbert Willenbacher

Betreuer: Dr. Bernhard Hochstein
Dr. Klaus Raffelt (Campus Nord)
Dr. Bernd Michelfelder (Campus Nord)



Prof. Dr. Norbert Willenbacher

Erklärung

Hiermit erkläre ich, diese Arbeit selbständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus anderen Arbeiten unverändert oder mit Änderungen übernommen wurde.

Ich bin damit einverstanden, dass die Arbeit der Öffentlichkeit ganz oder in Auszügen, in gedruckter Form in der Bibliothek des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Angewandte Mechanik, der Bibliothek des Instituts für Katalysatorforschung und -technologie und der Bibliothek des Instituts für Technische Chemie, Bereich Thermische Abfallbehandlung, sowie als elektronisch publiziertes Dokument auf dem Datenserver für nicht-kommerzielle Zwecke zugänglich gemacht wird. Dies beinhaltet die Möglichkeit, die Arbeit ganz oder in Auszügen zu kopieren.

Ort

Datum

Unterschrift

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei allen, die durch fachliche oder persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Norbert Willenbacher für die interessante Fragestellung und die Möglichkeit einen Großteil meiner Arbeit am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Bereich Angewandte Mechanik durchführen zu können.

Meinen Betreuern Herrn Dr. Bernhard Hochstein, Herrn Dr. Klaus Raffelt und Herrn Dr. Bernd Michelfelder danke ich für die Beantwortung zahlreicher Fragen und die Unterstützung während der Durchführung und der Korrektur der Arbeit.

Herrn Patrick Brecht vom Institut für Technische Chemie, Bereich Thermische Abfallbehandlung danke ich die Hilfe bei den Messungen am Teststand.

Den Mitarbeitern der Abteilung Partikelmesstechnik am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik danke ich für die Unterstützung bei der Partikelgrößenanalyse.

Der Arbeitsgruppe des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik, Bereich Angewandte Mechanik sei ein weiterer Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Symbolverzeichnis

Lateinisch

a_m	erster Anpassungsparameter, massebezogen	Masse-%
a_T	Temperaturverschiebungsfaktor	-
a_v	erster Anpassungsparameter, volumenbezogen	Vol.-%
A	Fläche	m^2
b_m	zweiter Anpassungsparameter, massebezogen	-
b_v	zweiter Anpassungsparameter, volumenbezogen	-
c_m	Feststoffmassenkonzentration	Masse-%
c_v	Feststoffvolumenkonzentration	Vol.-%
c_{max}	maximale Packungsdichte	-
D	Durchmesser	m
E_0	(Fließ-) Aktivierungsenergie	J/mol
F	Kraft	N
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
h	Höhenkoordinate	-
H	Plattenabstand	m
L	Länge	m
m_i	Mengenanteil des Intervalls i	-
M_d	Drehmoment	Nm
p	Druck	Pa
$q_r(\bar{x}_i)$	Verteilungsdichtefunktion	m^{-1}
$Q_r(x_i)$	Verteilungssummenfunktion	-
r	Koordinate in radialer Richtung	-
R	Radius	m

Symbolverzeichnis

R_a	Außenradius	m
R_i	Innenradius	m
\bar{R}	Universelle Gaskonstante	J/mol K
Re	Reynolds-Zahl	-
s	Scherspaltweite	m
t	Zeit	s
T	Temperatur	K oder °C
T_0	Bezugstemperatur	K
U	Geschwindigkeit	m/s
v_k	Stempelgeschwindigkeit (Hochdruckkapillarrheometer)	m/s
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
w	reale Sinkgeschwindigkeit	m/s
w_{st}	Stokes'sche Sinkgeschwindigkeit	m/s
x	x-Achse	-
x	Partikeldurchmesser	m
x_i	kleinster Partikeldurchmesser im Intervall i	m
x_{i+1}	größter Partikeldurchmesser im Intervall i	m
\bar{x}_i	mittlerer Partikeldurchmesser im Intervall i	m
x_{max}	größter detektierter Partikeldurchmesser	m
x_{min}	kleinster detektierter Partikeldurchmesser	m
z	z-Achse	-
z_i	Zerkleinerungsverhältnis für das Intervall i	-

Griechisch

$\dot{\gamma}$	Scherrate	s^{-1}
$\dot{\gamma}_s$	scheinbare Scherrate	s^{-1}
Δp	Druckverlust	Pa
Δx_i	Intervallbreite	m
η	Dynamische Viskosität	Pa*s
η_0	Nullviskosität	Pa*s
η_L	Viskosität der Matrixflüssigkeit	Pa*s
η_r bzw. η_{rel}	relative Viskosität	-
η_s	Viskosität der Suspension	Pa*s
λ	Verbrennungsluftverhältnis	-
ρ_L	Dichte der Matrixflüssigkeit	kg/m^3
ρ_s	Feststoffdichte (Einzelkorndichte)	kg/m^3
τ	Schubspannung	Pa
τ_s	scheinbare Schubspannung	Pa
ω	Winkelgeschwindigkeit	rad/s
Ω	Winkelgeschwindigkeit	s^{-1}

Abkürzungen

CCD	Charge-coupled Device
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
dpi	Dots per Inch
KW	Kalenderwoche
PGV	Partikelgrößenverteilung
SDS	Natriumlaurylsulfat, englisch: „Sodium dodecyl sulfate“
US	Ultraschall

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	III
1. Einleitung	1
2. Der bioliq®-Prozess	2
2.1. Schnellpyrolyse.....	2
2.2. Flugstromvergasung	4
3. Grundlagen der Rheologie, Sedimentation und Partikelgrößenverteilungen.....	6
3.1. Suspensionsrheologie.....	8
3.2. Rheometrie.....	9
3.2.1. Das Platte-Platte-Rheometer.....	10
3.2.2. Das koaxiale Zylinderrheometer.....	11
3.2.3. Das Hochdruckkapillarrheometer.....	11
3.2.4. Das „In-line“-Messgerät (Endress+Hauser)	13
3.3. Sedimentation	14
3.4. Partikelgrößenverteilung	16
4. Materialien und Feststoffcharakterisierung	17
4.1. Das Modellsystem	17
4.2. Charakterisierung des Pyrolysekokes	19
4.2.1. Partikelgrößenanalyse	19
4.2.2. Partikelform.....	22
4.2.3. Feststoffdichte.....	23
4.2.4. Porosität	24

5. Probenvorbereitung	27
6. Ergebnisse und Diskussion	28
6.1. Rheometrie im Labor	28
6.1.1. Übersicht der Labormessungen.....	28
6.1.2. Einfluss von Feststoffkonzentration und Partikelgrößenverteilung.....	29
6.1.3. Einfluss von Temperatur und Druck	33
6.1.4. Weitere Einflussfaktoren	35
• Scherratenabhängigkeit.....	35
• Thixotropie.....	36
• Fließgrenze.....	37
• Lagerstabilität	38
• Tensideinfluss	39
6.2. „In-line“-Rheometrie am Versuchsstand.....	41
6.3. Untersuchungen zur Sedimentationsstabilität.....	47
6.3.1. Standzylindermessungen.....	47
6.3.2. Sedimentationswaage	51
7. Zusammenfassung	53
8. Anhang	55
8.1. Materialcharakterisierung.....	55
8.2. Laborrheometrie	59
8.3. R&I-Fließschema und Bilder der Pumpstrecke.....	61
8.4. Standzylindersedimentation	63
Abbildungsverzeichnis	65
Tabellenverzeichnis	68
Literaturverzeichnis	69

1. Einleitung

Die Energiewende ist eines der dominierenden Themen der letzten Jahre in der deutschen und internationalen Politik. Ziel ist der Einstieg in eine nachhaltige, klimaschonende und sichere Versorgung mit elektrischem Strom und Kraftstoffen. Der aktuelle Energiemix in Deutschland wird dominiert von fossilen Energieträgern [1], die nur zeitlich begrenzt zur Verfügung stehen und den Klimawandel und dessen unabsehbare Folgen für unseren Planeten weiter beschleunigen. Während andere westliche Industrienationen Kernenergie als Alternative zu Erdöl, Erdgas und Kohle sehen, hat sich die Bundesregierung nicht zuletzt wegen der Reaktorkatastrophe im japanischen Atomkraftwerk Fukushima dazu entschlossen aus dieser Technologie schrittweise innerhalb der nächsten elf Jahre auszusteigen [2].

Mit der reduzierten Verwendung fossiler und nuklearer Energieträger muss parallel die konsequente Steigerung des Anteils erneuerbarer Energien am Energiemix einhergehen, um die Klimaziele einzuhalten und Versorgungssicherheit zu gewährleisten. So soll laut Bundesregierung beispielsweise der Anteil „grünen“ Stroms von heute circa 20% bis zum Jahr 2050 auf mindestens 80% steigen [3].

Bei der Stromerzeugung gibt es dieser Vorgabe folgend eine klare Perspektive aus Sonnenenergie, Wind und Biogas, die nach und nach Erdöl, Kohle und Kernenergie ersetzen sollen. Ein Großteil der Primärenergie wird allerdings nicht zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt, sondern in Motoren und Heizöfen eingesetzt. Speziell beim Thema Mobilität wird der Umstieg auf Alternativen zum klassischen Automobilkonzept Verbrennungsmotor und erdölbasierte Kraftstoffe schwierig. Zwar ist es denkbar in Zukunft verstärkt auf Elektromotoren und „grünen“ Strom zu setzen, doch fehlt es derzeit an einem schlüssigen nationalen oder gar internationalen Gesamtkonzept.

Das Karlsruher bioliq[®]-Konzept zeigt eine neue Lösung auf und setzt hierzu auf die Nutzung von Restbiomasse, die nachwachsend und weitgehend klimaneutral ist. Restbiomasse wird weder als Lebensmittel, noch als Viehfutter oder zur Bodenverbesserung benötigt. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber Biokraftstoffen der ersten Generation, die direkt aus Feldfrüchten gewonnen werden [4]. Der am KIT Campus Nord erforschte Prozess wurde speziell für Weizenstroh entwickelt, kann aber auch für andere Stoffe wie Altholz, Maispflanzen, etc. genutzt werden.

Als Zwischenprodukt beim bioliq[®]-Verfahren fällt eine Suspension an, der sogenannte biosyncrude[®] oder früher auch Bioslurry. Diese Suspension muss im Prozess gepumpt und verdüst werden, weshalb die Kenntnis rheologischer Eigenschaften für einen stabil betriebenen Prozess unabdingbar ist. Das Ziel dieser Diplomarbeit ist die rheologische Charakterisierung des Bioslurries sowie eine ergänzende Untersuchung zur Lagerstabilität.

2. Der bioliq®-Prozess

Das Wort „bioliq“ stammt ursprünglich von der englischen Bezeichnung „biomass to liquid“ ab. Bei dem am KIT entwickelten Verfahren soll aus energetisch minderwertigen Strohresten und anderen lignocellulosehaltigen, trockenen Biomasseabfällen synthetischer Kraftstoff hergestellt werden. Dies geschieht über folgende Prozessstufen und Zwischenprodukte:

Zunächst wird regional anfallende Restbiomasse luftgetrocknet, zerkleinert und mittels Schnellpyrolyse in die Hauptbestandteile Koksstaub und Pyrolysedämpfe umgewandelt, die nachgeschaltet in einem heißen Zyklonabscheider voneinander getrennt werden. Nach der Kondensation der Pyrolysedämpfe werden die Zwischenprodukte Koks und Pyrolysekondensat zu einer Suspension vermischt, die den 10- bis 15-fachen volumetrischen Energiegehalt im Vergleich zum Stroh hat [5]. Aufgrund der geringen Energiedichte des Ausgangsmaterials kann dieser Verfahrensschritt dezentral und in der Nähe der landwirtschaftlichen Betriebe durchgeführt werden. Beispielsweise per Güterzug erfolgt der Transport des Bioslurries zur zentralen Weiterverarbeitung. Unter Sauerstoffzugabe wird der Slurry in einen Flugstromvergaser eingedüst und zu Synthesegas umgesetzt. Die Vergasungsstufe wird von mehreren regionalen Pyrolyseeinheiten beliefert und trägt durch hohe Umsatzmengen und geringe thermische Verluste zur Wirtschaftlichkeit des Konzepts bei. Schließlich wird im letzten Verfahrensschritt Kraftstoff produziert, indem das Rohsynthesegas aus der Flugstromvergasung gereinigt, konditioniert und z. B. im Fischer-Tropsch-Verfahren eingesetzt wird.

2.1. Schnellpyrolyse

Bei der Pyrolyse handelt es sich um ein thermisches Verfahren, bei dem die langkettigen oder vernetzten Lignocellulosemoleküle des Rohstoffs durch Wärmezufuhr und unter Luftabschluss zersetzt werden. Es entstehen sowohl Feststoffe, als auch flüssige und gasförmige Produkte. Je nach Prozessführung und Einsatzstoff kann die Zusammensetzung und Menge der einzelnen Produktgruppen stark variieren [6]. Für den bioliq®-Prozess wurde die so genannte Schnellpyrolyse gewählt, bei der die zuvor luftgetrocknete und mit einer Hammermühle zerkleinerte Biomasse in einen Doppelschneckenreaktor eingespeist wird. Das zugeführte Material hat nur wenige Sekunden Kontakt mit dem 500°C heißen Sand, der als Wärmeträgermedium dient. Hierbei zersetzt sich unter Luftabschluss und bei Umgebungsdruck die Lignocellulose, was sich mithilfe der empirischen Modellgleichung (2-1) beschreiben lässt (siehe: Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1 : Empirische Modellgleichung für die Umsetzung von Lignocellulose in der Schnellpyrolyse. Die Produkte Koks, Teer und Gas repräsentieren Produktgemische aus verschiedenen Einzelsubstanzen

$C_6H_9O_4$	→	C_2H+	$C_3H_5O_2+$	H_2O+	CHO	(2-1)
Lignocellulose		Koks	Teer	Wasser	Gas	
Massenanteile		18%	50%	12%	20%	
Energieanteile		34%	54%	0%	12%	

Feststoffpartikel werden von den flüssigen und gasförmigen Produkten in einem dem Reaktor nachgeschalteten Zyklon abgeschieden. Die flüssige Phase lässt sich in ein organisches und ein wässriges Kondensat durch zweistufiges Quenchen trennen. Ein vereinfachtes Verfahrensschema der Pyrolyse zeigt Abbildung 2.1.

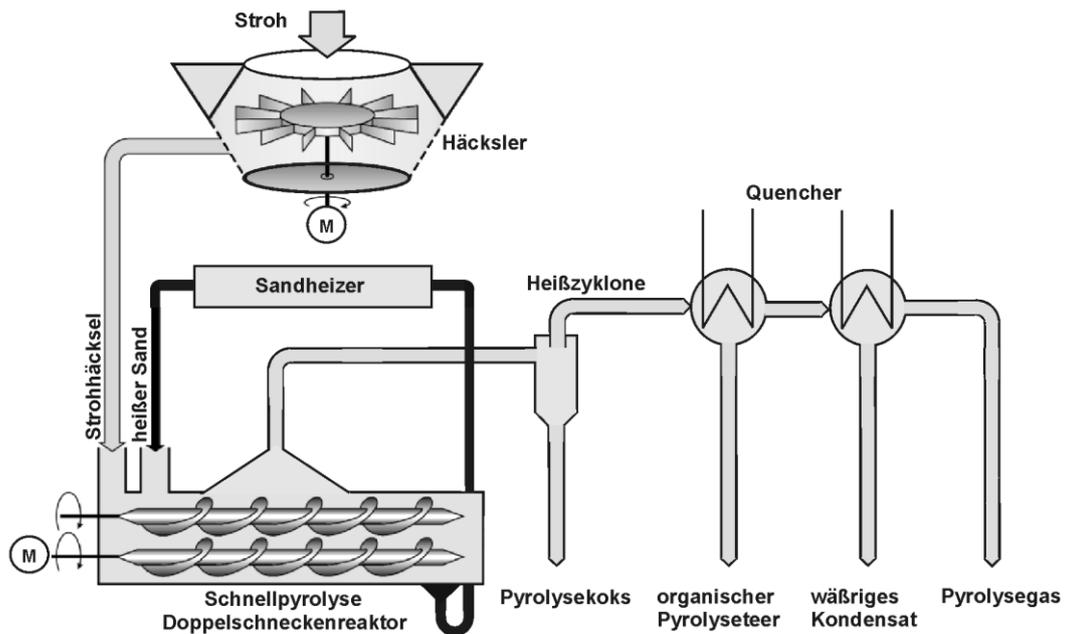


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Verfahrensschema der Schnellpyrolyse

Über die Produktzusammensetzung lässt sich festhalten, dass der Feststoff vorwiegend aus Koks und anorganischen Bestandteilen (Asche) besteht [7]. Das organische Kondensat setzt sich aus hochviskosem, oligomerem Schmelteer und monomeren Pyrolyseölbestandteilen (z. B. derivatisierte Phenole) zusammen und riecht stark nach Räucheraromen; es zeichnet sich im Vergleich zum wässrigen Kondensat durch eine deutlich höhere Energiedichte, aber auch höhere Viskosität aus. Das nichtkondensierte Gas ist eine Mischung aus CO_2 , CO , CH_4 und H_2 sowie (in geringem Umfang) einigen kurzkettigen organischen Verbindungen und lässt sich thermisch zum Wiederaufheizen des im Kreislauf geführten Wärmeträgermediums nutzen. Die Produktmengenverteilung hängt sehr stark vom Eingangsstoff ab und ist exemplarisch in Abbildung 2.2 für einige Restbiomassen dargestellt.

Die am KIT errichtete Pilotlinie verfügt über eine Schnellpyrolyseeinheit deren geplanter Durchsatz 500 kg/h Biomasse beträgt. Im Bioslurry bleiben 88% der im Einsatzstoff gespeicherten Energie erhalten [8].

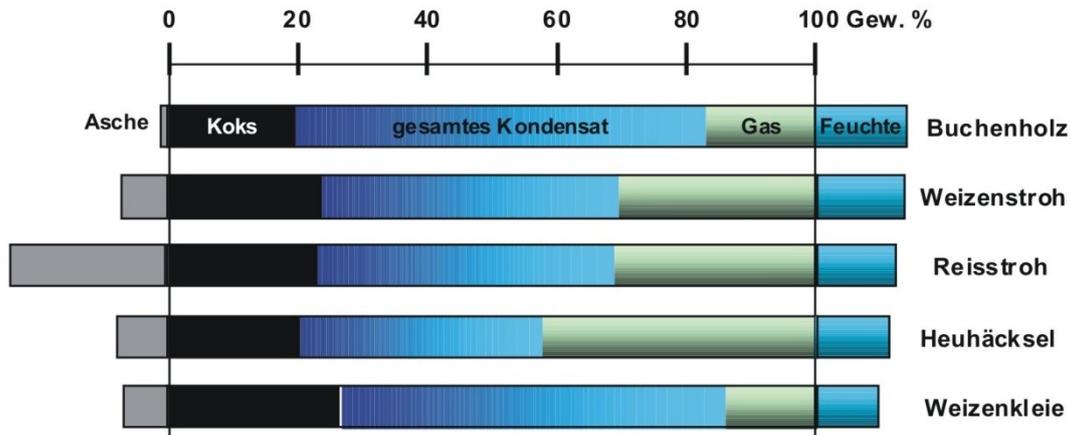


Abbildung 2.2: Produktanteile bei der Schnellpyrolyse für unterschiedliche Einsatzstoffe (Die Gewichtsanteile beziehen sich auf energetisch verwertbare Produkte) [8]

Im Anschluss an die Pyrolyse und das Trennen der festen, flüssigen und gasförmigen Produkte wird aus den Pyrolysekondensaten und dem aschehaltigen Koksstaub ein Bioslurry, der sogenannte biosyncrude[®] gemischt. Im Labor steht hierfür ein im Chargenbetrieb arbeitender Kolloidmischer zur Verfügung, der die Suspension beim Mischvorgang hohen Scherraten aussetzt (bis zu $10.000s^{-1}$). Ein ähnliches Mischprinzip ist auch für die dezentralen Großanlagen angedacht, bei denen die Mischer dann allerdings mit deutlich größerem Durchsatz arbeiten sollen.

2.2. Flugstromvergasung

Der Slurry wird nach dem Anmischen zur Vergasereinheit transportiert, dort in Tanks zwischengelagert und anschließend dem Flugstromvergaser zugeführt. Bei über $1.200^{\circ}C$ und bis zu 80 bar Betriebsdruck wird der Slurry mit Sauerstoff zerstäubt. Das Verbrennungsluftverhältnis liegt mit $\lambda \approx 1/3$ relativ niedrig. Als Produkt entsteht teerfreies und methanarmes Rohsynthesegas. Des Weiteren bildet sich aufgrund des hohen Aschegehalts im Kokspulver eine Schlacke, die schmelzflüssig abgezogen werden kann [9]. Der Durchsatz der Vergasereinheit der Pilotlinie ist auf 1.000 kg/h Bioslurry ausgelegt und übersteigt somit die Produktion der Pyrolyseeinheit deutlich [8].

Das Rohsynthesegas wird im nun folgenden Prozessschritt von Feststoffpartikeln, CO_2 , HCl und Spurenstoffen befreit und auf das für die Synthese optimale CO zu H_2 Verhältnis konditioniert. Das Synthesegas enthält nun noch 72% der in der Restbiomasse gespeicherten Energie. Am Ende des bioliq[®]-Konzepts steht die Synthese der Kraftstoffe; hierfür bieten sich verschiedene Verfahren an, je nach gewünschtem Produkt. Denkbar ist die Direktsynthese von Dimethylether oder Methanol. Alternativ kommt auch die Erzeugung von unverzweigten Kohlenwasserstoffen via Fischer-Tropsch in Frage [8]. Der synthetische Kraftstoff enthält schließlich noch etwa 44% der Biomasseenergie. Zudem

steckt ein Teil der verlorengegangenen Energie in Nebenprodukten, die als Chemikalien vermarktbar sind.

Die biosyncrude®-Suspension spielt im bioliq®-Konzept eine zentrale Rolle: Nach der Pyrolysestufe wird die Suspension angemischt, zur Vergasereinheit transportiert und dort in Tanks zwischengelagert. Je nach Sedimentationsstabilität muss der Slurry durch ständiges Umpumpen oder Rühren in den Lagertanks und beim Transport homogen gehalten werden. Da Ausfälle von Rührwerk oder Pumpe nicht auszuschließen sind, ist eine gute Lager- und Transportstabilität eine wünschenswerte Eigenschaft der Suspension. Eine Untersuchung des Sedimentationsverhaltens kann hierzu wichtige Anhaltspunkte liefern und soll im Rahmen dieser Diplomarbeit geleistet werden.

Verdrängerpumpen befördern den Slurry im nächsten Schritt in die Vergasereinheit, wo die Zerstäubung in Düsen erfolgt. In den Düsen treten Scherraten bis zu 100.000s^{-1} auf. Um Aussagen zur Auslegung von Pumpen treffen zu können oder die Förderbarkeit des Materials mit bestehenden Verdrängerpumpen abzuschätzen, sollte das rheologische Verhalten des biosyncrude® bekannt sein. Die rheologische Charakterisierung umfasst unter anderem den Einfluss der Feststoffpartikelgrößenverteilung, der Feststoffkonzentration, der Temperatur, des Druckes und der Scherrate.

In der Vergaseranlage soll an mehreren Stellen die Viskosität des Slurries durch ins Rohrleitungssystem integrierte sogenannte „In-line“-Rheometer kontrolliert werden. Diese Geräte der Firma Endress+Hauser erfassen neben der Viskosität durch ein weiteres Messsystem den Massenstrom und die Dichte des durchströmenden Mediums. An einem Pumpstrecken-Teststand wurde im Rahmen der Diplomarbeit ein solches Messgerät in Betrieb genommen.

Am Eintritt in den Flugstromvergaser erfolgt durch gleichzeitiges Eindüsen des Slurries und Sauerstoffs die Zerstäubung. Sowohl die Düsengeometrie als auch die Umsatzrate im Vergaser erfordern eine nach oben begrenzte Größe der Feststoffpartikel, um zum einen das problemlose Durchströmen der Düse und zum anderen eine möglichst vollständige Umsetzung des Eingangsstoffs zu garantieren. Aus Vorversuchen hat sich folgende Vorgabe als sinnvoll erwiesen: 90% der Partikel dürfen einen Durchmesser von $100\mu\text{m}$ nicht übersteigen ($x_{90} \leq 100\mu\text{m}$). Darüber hinaus sollte kein Partikel größer als 1mm sein. Aus diesem Grund ist der Partikelgrößenverteilung des Pyrolysekokes bei dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

3. Grundlagen der Rheologie, Sedimentation und Partikelgrößenverteilungen

Als Rheologie wird die Wissenschaft der Deformation und des Fließens von Stoffen bezeichnet; Ziel ist es, das Stoffverhalten unter Einwirkung äußerer Kräfte zu messen, zu beschreiben und zu erklären [10].

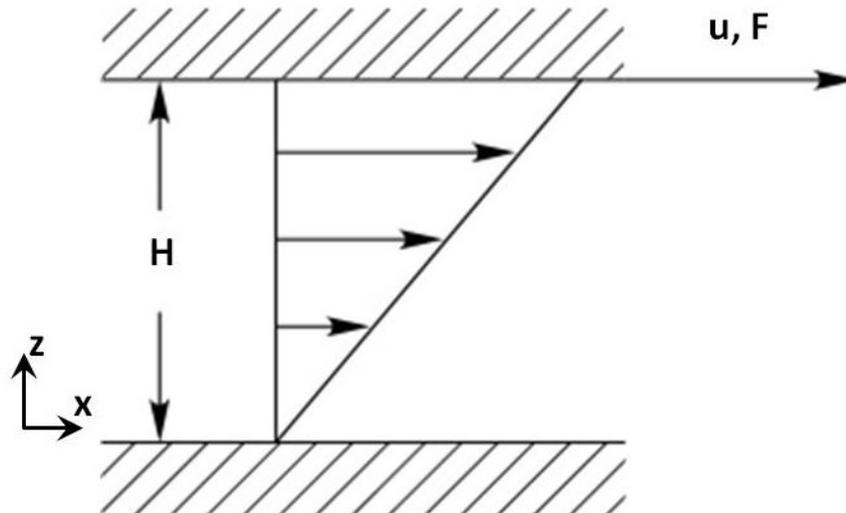


Abbildung 3.1: Scherströmung im Zweiplattenmodell

Anhand einer einfachen Scherströmung, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, lassen sich anschaulich die wichtigsten rheologische Größen erklären. Zwischen zwei parallelen Platten mit der Fläche A , die im Abstand H zueinander stehen, befindet sich das zu verscherende Fluid. An der oberen Platte greift die Kraft F an, weshalb diese sich in x -Richtung mit der konstanten Geschwindigkeit U relativ zur unteren Platte bewegt. Unter der Annahme von Wandhaftung und newtonschem Verhalten stellt sich das eingezeichnete Strömungsprofil innerhalb des Fluids ein. Des Weiteren wird das Fluid durch die angreifende Kraft F mit der Schubspannung τ beaufschlagt, wobei sich der Zusammenhang beider Größen durch Gleichung (3-1) darstellt:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3-1)$$

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ lässt sich aus der Geschwindigkeit U und dem Plattenabstand H bestimmen:

$$\dot{\gamma} = \frac{U}{H} \quad (3-2)$$

Aus den beiden Größen Scherrate ($\dot{\gamma}$) und Schubspannung (τ) berechnet sich die Scherviskosität (η) wie folgt:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = f(\rho, T, \dot{\gamma}, t \dots) \quad (3-3)$$

Die Scherviskosität ist ein Maß für die innere Reibung im Fluid und lässt sich als Quotient der Messwerte von Schubspannung und Scherrate bestimmen.

Die Viskosität hängt in der Regel von einer Vielzahl an Einflussgrößen ab (siehe: Gleichung 3-3). Typische Scherratenabhängigkeiten der Viskosität sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Bei newtonschen Fluiden, wie zum Beispiel Wasser oder Zuckerlösungen hat die Scherrate keinen Einfluss auf die Viskosität. Als Nullviskosität η_0 wird bei strukturviskosen Stoffen der Bereich kleiner Scherraten bezeichnet, indem die Viskosität unabhängig von $\dot{\gamma}$ ist. Werden höhere Scherraten erreicht, so fällt die Viskosität strukturviskoser Fluide schließlich ab. Bei dilatanten Stoffsystemen hingegen wird ein Ansteigen der Viskosität bei höheren Scherraten beobachtet.

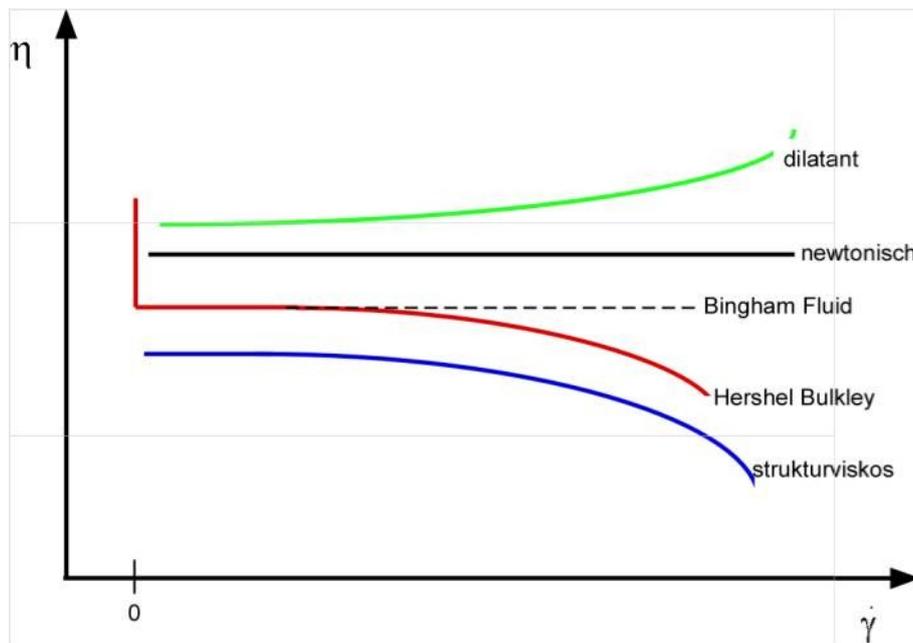


Abbildung 3.2: Typische Scherratenabhängigkeiten der Viskosität

Die Temperaturabhängigkeit spielt bei den meisten Einstoffsystemen die größte Rolle und lässt sich für viele Stoffsysteme durch die Arrhenius-Beziehung beschreiben [10]. Diese ist in Gleichung (3-4) dargestellt und enthält als einzigen materialspezifischen Parameter die Fließaktivierungsenergie E_0 [J/mol]. \bar{R} steht für die ideale Gaskonstante ($\bar{R} = 8,314 \cdot \text{J/mol} \cdot \text{K}$) und T bzw. T_0 für die Temperatur bzw. Bezugstemperatur in Kelvin. Bei den meisten strukturviskosen Stoffen werden die Nullviskositäten (η_0) für verschiedene Temperaturen miteinander verglichen.

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_0) \cdot \exp \left[\frac{E_0}{\bar{R}} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (3-4)$$

Aus dem Verhältnis der Nullviskositäten lässt sich der Temperaturverschiebungsfaktor a_T definieren:

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad (3-5)$$

Neben der Schergeschwindigkeits- und Temperaturabhängigkeit kann bei nicht-newtonschen Medien auch die Zeitabhängigkeit einen großen Einfluss haben (siehe: Abbildung 3.3). Liegt thixotropes Verhalten vor, so nimmt die Viskosität bei konstanter Scherung über der Zeit ab; bei rheopexem Verhalten ist das Gegenteil der Fall.

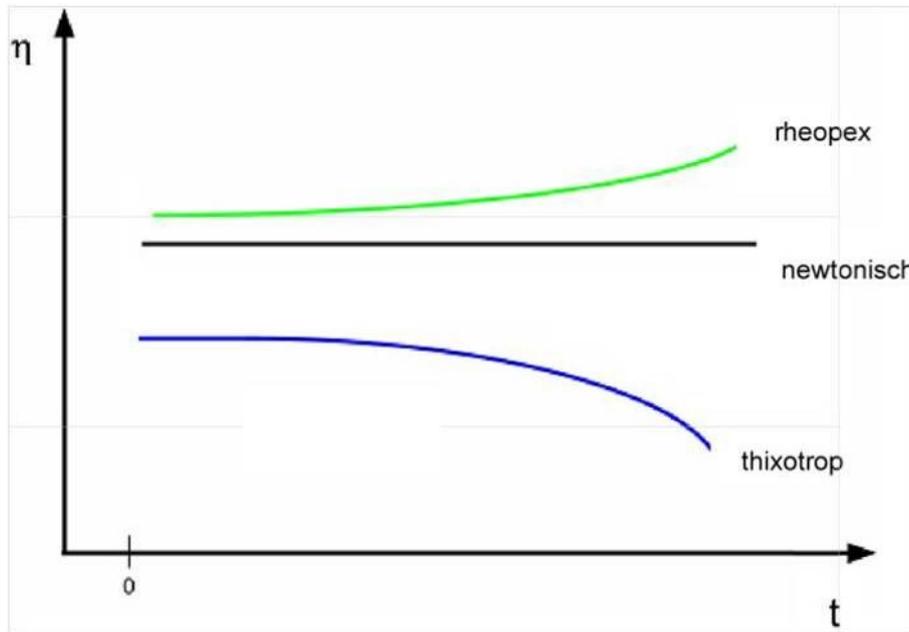


Abbildung 3.3: Typische Zeiteinflüsse auf die Viskosität bei konstanter Scherrate

3.1. Suspensionsrheologie

Als Suspensionen werden allgemein Fest-Flüssig-Gemische bezeichnet, bei denen Feststoffpartikel in einer flüssigen Phase dispergiert sind. Aus strömungsmechanischer Sicht ist die Flüssigkeit als kontinuierliche Phase oder Matrixsubstanz definiert. In der Suspensionsrheologie wird üblicherweise die Viskosität der Suspension (η_s) auf die Viskosität der Matrixflüssigkeit (η_L) bezogen. Dieser Quotient wird als relative Viskosität (η_r) bezeichnet:

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_L} \quad (3-6)$$

Generellen Einfluss auf die relative Viskosität haben die Konzentration des Feststoffs, die Feststoffpartikelform, sowie die Partikelgrößenverteilung. Hinzu kommen noch Wechselwirkungen zwischen einzelnen Partikeln und zwischen Matrixsubstanz und Feststoff.

Tabelle 3.1: Theoretisch und empirisch gefundene Näherungsgleichungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität in der Suspensionsrheologie für Teilchen mit Kugelform

Autor	Publikationsjahr	η_r	Koeffizienten	Gültigkeit
Einstein	1906	$1 + 2,5c_v$	c_v : Vol.-konzentration	$c_v < 1\%$
Batchelor	1970	$1+2,5c_v+6,5c_v^2$	c_v : Vol.-konzentration	$c_v < 10\%$
Krieger-Dougherty	1959	$\frac{1}{(1 - \frac{c_v}{c_{max}})^{2,5} c_{max}}$	c_v : Vol.-konzentration c_{max} : max. Packungsdichte	$10\% < c_v < c_{max}$
Quemada	1976	$\frac{1}{(1 - \frac{c_v}{c_{max}})^2}$	c_v : Vol.-konzentration c_{max} : max. Packungsdichte	$10\% < c_v < c_{max}$

Im Laufe des 20. Jahrhunderts wurden viele Näherungsgleichungen veröffentlicht, die den Zusammenhang zwischen der relativen Viskosität (η_r) und der Feststoffvolumenkonzentration (c_v) zu beschreiben versuchen. Einige beruhen auf theoretischen Überlegungen, andere sind empirische Näherungen. Die jeweilige Genauigkeit einer solchen Gleichung hängt oft stark von der Art des verwendeten Feststoffs, der Partikelform sowie dem betrachteten Feststoffkonzentrationsbereich ab [10]. Eine kurze Übersicht der wichtigsten Ansätze ist in Tabelle 3.1. sowie in Abbildung 3.4 gezeigt.

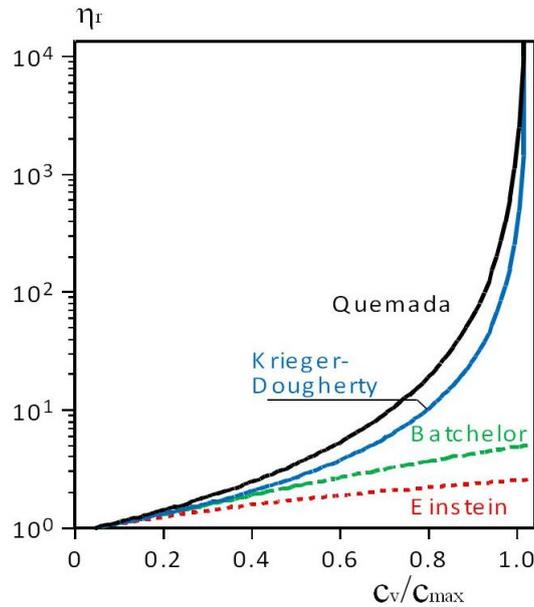


Abbildung 3.4: Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität für die in Tabelle 3.1 gegebenen Ansätze [11]

3.2. Rheometrie

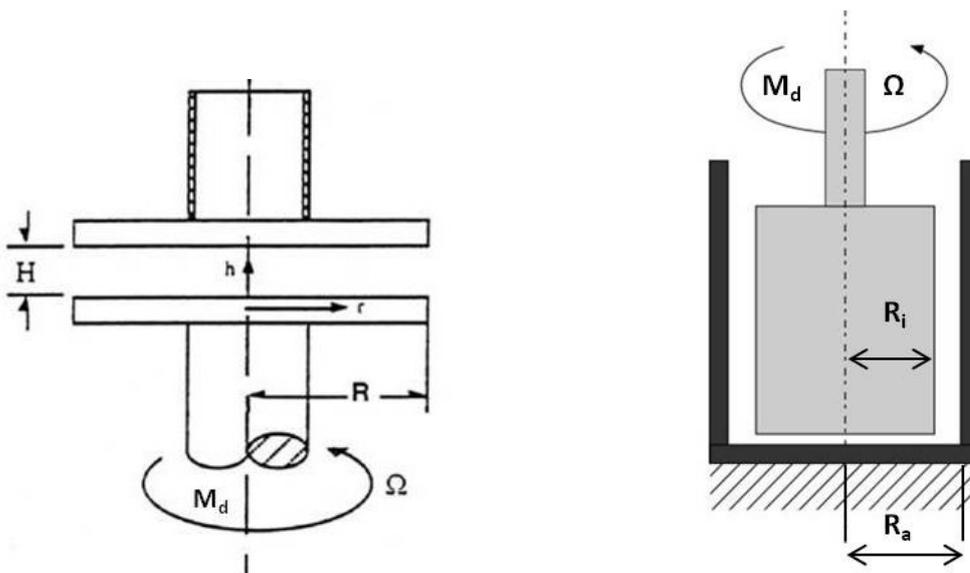


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Geometrie Platte-Platte-Rheometers (links) und des coaxialen Zylinderrheometers (rechts)

3.2.1. Das Platte-Platte-Rheometer

Die technische Umsetzung der im Zweiplattenmodell (Abbildung 3.1) eingeführten kontinuierlichen Translationsbewegung wird in Torsionsrheometern durch eine Rotationsbewegung realisiert. Bei stationärer Scherung wird prinzipiell unterschieden zwischen Messungen mit Schubspannungsvorgabe und Messungen mit Scherratenvorgabe. Die drei am häufigsten verwendeten Rotationsrheometer sind das Kegel-Platte-Rheometer, das Platte-Platte-Rheometer, sowie das koaxiale Zylinderrheometer, wobei an dieser Stelle die beiden für Messungen verwendeten Typen (Platte-Platte-Rheometer und koaxiales Zylinderrheometer) präziser erläutert werden sollen.

Beim Platte-Platte-Rheometer sind zwei kreisrunde Platten mit Radius R im Abstand H parallel zueinander angeordnet (siehe: Abbildung 3.5, links). Die Plattendurchmesser können zwischen 20mm und 60mm betragen. Während die untere Platte fest im Rheometer eingespannt ist, wird die obere Platte durch einen Motor rotatorisch angetrieben. Die Probe wird in den Spalt zwischen den Platten eingefüllt, wobei der Spaltabstand H frei gewählt werden kann. Beim Messen wird die Probe verschert; das Drehmoment M_d oder die Drehzahl wird vorgegeben und die jeweils andere Größe aufgezeichnet.

Für den Zusammenhang zwischen dem Drehmoment M_d und der Schubspannung τ in der Probe lässt sich Gleichung (3-7) anwenden.

$$M_d = 2\pi \int_{r=0}^{r=R} r^2 \cdot \tau(r) \cdot dr \quad (3-7)$$

Die Scherrate ist von der Position im Spalt abhängig ($\dot{\gamma} = f(r)$) und für die Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit Ω gilt folgender Zusammenhang:

$$\dot{\gamma}(r) = r \cdot \frac{\Omega}{H} \quad (3-8)$$

Unter der Annahme, dass das Newton'sche Fließgesetz gilt und somit die Scherrate ($\dot{\gamma}$) und die Schubspannung (τ) stets proportional zueinander sind, lässt sich die Scherviskosität η nach Gleichung (3-9) aus dem Drehmoment M_d , der Winkelgeschwindigkeit Ω und der Geometrie des Spalts bzw. der Platten (Abstand H , Radius R) bestimmen.

$$\eta = \frac{2 \cdot M_d \cdot H}{\pi \cdot \Omega \cdot R^4} \quad (3-9)$$

Eine detaillierte Herleitung von Gleichung (3-9) aus den Gleichungen (3-7) und (3-8) sowie dem Newton'schen Fließgesetz ist bei Pahl et al [10] bzw. im Skriptum der Grundlagenvorlesung Rheologie von Hochstein [12] gegeben.

Bei unbekanntem Fließgesetz kann zur Ermittlung der wahren Schubspannung die Rabinowitsch-Weissenberg Korrektur angewandt werden. In diesem Fall ist es allerdings erforderlich zunächst den Zusammenhang zwischen Ω und M_d über einen großen Winkelgeschwindigkeitsbereich zu kennen [10].

Im Rahmen dieser Arbeit kam das Rotationsrheometer *Rheostress RS 150* der Firma Thermo Scientific (ehemals Thermo Haake, Karlsruhe) mit Plattendurchmessern von 35mm und einer Messspaltweite von 2mm zum Einsatz.

3.2.2. Das koaxiale Zylinderrheometer

Abbildung 3.5 (rechts) zeigt schematisch die nach DIN 53019 genormte Geometrie des koaxialen Zylinderrheometers basierend auf dem Searle-Prinzip [13]. Im Gegensatz zum Couette-System ist der innere Zylinder drehbar gelagert und der Messbecher fest mit dem Rheometer verbunden. Der Spalt s , in dem die Probe geschert wird, ergibt sich aus der Differenz des inneren Radius des Messbechers und des äußeren Radius des Zylinders. Während der Rotation des Innenzylinders und der Beanspruchung des Probenmaterials wird genau wie beim Platte-Platte-Rheometer das Drehmoment M_d oder die Winkelgeschwindigkeit Ω vorgegeben und die jeweils andere Größe gemessen. Beide Größen korrelieren unter Zuhilfenahme des Ansatzes für newtonsche Medien nach den Gleichungen (3-10) und (3-11) mit der Schubspannung (τ) und der Scherrate ($\dot{\gamma}$). Die rheologischen Größen sind eine Funktion des Ortes im Spalt (r).

$$\tau(r) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{M_d}{2\pi \cdot r^2 \cdot L} \cdot \omega \quad (3-10)$$

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{2R_i^2 \cdot R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \cdot \omega \quad (3-11)$$

Hieraus ergibt sich schließlich die Scherviskosität (η) nach Gleichung (3-12).

$$\eta = \frac{(R_a^2 - R_i^2)}{4\pi \cdot L \cdot R_i^2 \cdot R_a^2} \cdot \frac{M_d}{\omega} \quad (3-12)$$

Für die durchgeführten Messungen wurde die konzentrische Zylindergeometrie Z20-DIN im *Rheostress RS 150* eingesetzt mit einem Durchmesser des Innenzylinders von 20mm und einer Scherspaltweite von 0,85mm.

Zur Untersuchung des Druckeinflusses kam zudem das der Zylindergeometrie ähnliche Doppelspalt-system *DG35.12/PR/Ti-A1* in der Standard-Druckzelle des schubspannungsgesteuerten Rotationsrheometers *MCR 302* (Anton Paar GmbH, Graz, AUT) zum Einsatz. Im Gegensatz zum koaxialen Zylinder rotiert bei dieser Messgeometrie ein nach unten offener Hohlzylinder im Ringspalt des Messbechers [14]. Durch diese Anordnung ergibt sich ein doppelter Messspalt, mit der Spaltweite 0,40mm innen und 0,44mm außen. Das vom Rheometer aufgebrachte Drehmoment wird aufgrund der abgeschlossenen Druckzelle magnetisch an den im Innern rotierenden Messzylinder übertragen.

3.2.3. Das Hochdruckkapillarrheometer

Das Hochdruckkapillarrheometer ermöglicht es Viskositäten bei Scherraten bis zu $100.000s^{-1}$ zu bestimmen. Eine Prinzipskizze dieses Rheometertyps zeigt Abbildung 3.6. Bei der hier angewandten Messmethode durchströmt der zu untersuchende Stoff eine Messkapillare (auch Düse genannt) mit kreisrundem Querschnitt und definierter Länge, wobei über die Vorgabe der Stempelgeschwindigkeit (v_k) der Volumenstrom (\dot{V}) durch die Düse eingestellt wird. Gemessen wird der Druckverlust (Δp) mit-

hilfe eines Druckaufnehmers vor der Kapillare. Um aus Volumenstrom (\dot{V}), Druckverlust (Δp) und der verwendeten Messgeometrie (Radius R bzw. Durchmesser D und Länge L der Kapillare) auf die rheologischen Größen rückschließen zu können, müssen zunächst folgende Annahmen getroffen werden:

- **Newtonsches Stoffverhalten**
- **Inkompressibler** Stoff
- **Wandhaftung** des Stoffs (kein Gleiten)
- **Isotherme, laminare** und **stationäre** Strömung in der Kapillare

Da diese Annahmen bei vielen Materialien nicht allesamt erfüllt sind, werden die erhaltenen Größen mit dem Zusatz „scheinbar“ versehen. Eine anschließende Korrektur der „scheinbaren“ Werte ist in vielen Fällen notwendig um die „wahren“ Werte zu erhalten.

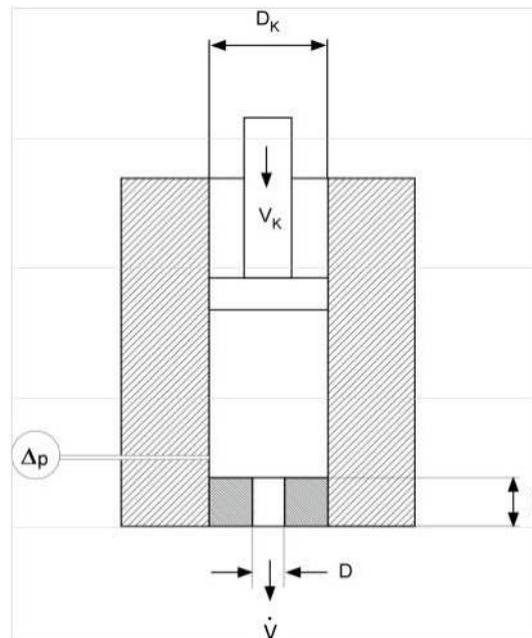


Abbildung 3.6: Prinzipskizze des Hochdruckkapillarrheometers

Die scheinbare Schubspannung (τ_s) und die scheinbare Scherrate ($\dot{\gamma}_s$) lassen sich wie folgt aus den gemessenen Daten berechnen:

$$\tau_s = \frac{\Delta p \cdot R}{2L} \quad (3-13)$$

$$\dot{\gamma}_s = \frac{4\dot{V}}{\pi R^3} \quad (3-14)$$

Bei dem im Rahmen dieser Diplomarbeit eingesetzten Hochdruckkapillarrheometer handelt es sich um einen modifizierten *Rheograph 2001* der Firma Göttfert, Buchen. Die Viskositätsfunktion lässt sich über die stufenweise Vorgabe der Stempelgeschwindigkeit (Minimum: 5×10^{-3} mm/s, Maximum: 20 mm/s) aufnehmen.

3.2.4. Das „In-line“-Messgerät (Endress+Hauser)

Spielt die Viskosität eine bedeutende Rolle in Bezug auf das sichere Betreiben einer Anlage oder die Prozessführung, so ist deren Überwachung absolut sinnvoll. Da regelmäßige Probennahmen und deren Vermessung in Rotationsrheometern unter Umständen großen Aufwand bedeuten können, bieten in die Anlage integrierte Echtzeitmessgeräte eine interessante Alternative. Ein solches Gerät ist das *Promass 83I* [15] der Firma Endress+Hauser (Reinach, CH), welches neben dem Massenstrom und der Dichte (Coriolis-Prinzip) als Zusatzfunktion die Viskosität des durchfließenden Mediums erfasst. Das Messprinzip zur Viskositätsmessung ist vergleichbar mit der oszillatorischen Scherung bei den Rotationsrheometern. Durch ein Gegenpendel wird das vom Fluid durchströmte Messrohr, wie in Abbildung 3.7 gezeigt, zu einer sinusförmigen Torsionsschwingung in radialer Richtung angeregt.

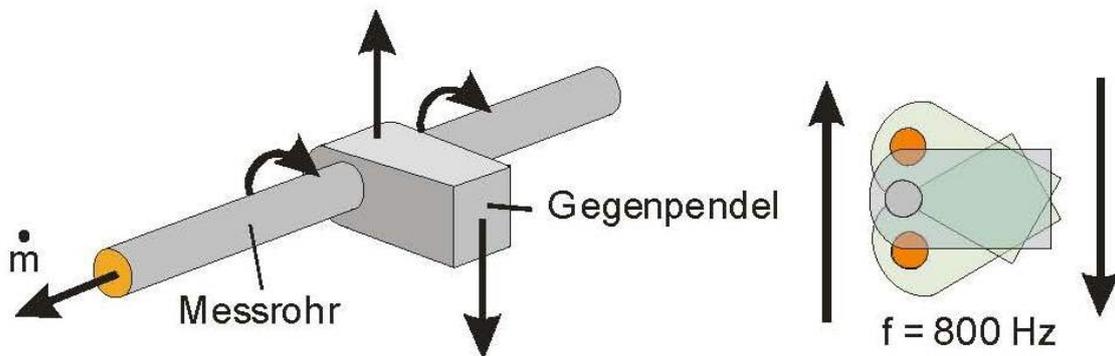


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der oszillatorischen Anregung durch das In-line Messgerät [16]

Die Schwingungsfrequenz beträgt konstant 800Hz. Das Auslenkmoment der Anregung kann variiert werden. In Folge der Torsion des Rohres wird das Fluid periodisch beschleunigt, wobei die Scherung vom Rohrmittelpunkt über den Radius nach außen hin zunimmt (siehe: Abbildung 3.8). Getreu dem dritten Newton'schen Axiom („actio et reactio“) dämpft die Scherung des Fluids wiederum die Anregung durch das Gegenpendel. Die Dämpfung führt einerseits zu einer Phasenverschiebung der Schwingung zwischen Anregung und fluidgefülltem Rohr und andererseits zu einer kleineren Amplitude.

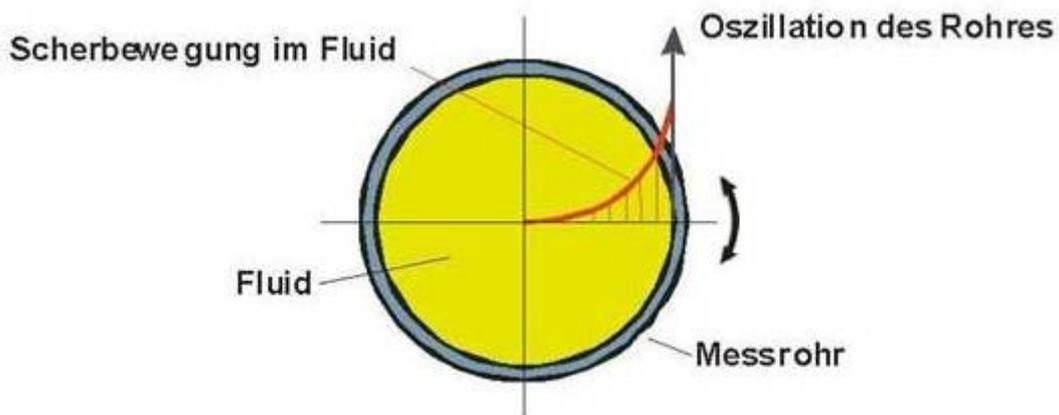


Abbildung 3.8: Scherung des Fluids infolge der oszillierenden Torsion des Messrohres im „In-line“-Messgerät [16]

Je hochviskoser der durchströmende Stoff, desto größer ist die Dämpfung der Schwingung. Infolgedessen wird das Anregungsmoment so weit erhöht, bis die Schwingung konstant bleibt. Aus dem Anregungsmoment wird zunächst die Dämpfung in Echtzeit bestimmt und mittels einer Korrelationsfunktion kann auf die Viskosität des Fluids zurückgerechnet werden [16].

3.3. Sedimentation

Bei Suspensionen tritt im Ruhezustand in aller Regel eine Phasenseparation durch Sedimentation bzw. Flotation auf. Die Begründung hierfür liegt im Dichteunterschied zwischen flüssiger Matrixsubstanz und den festen Partikeln. Bei vielen Suspensionen haben die Partikel eine höhere Dichte und infolgedessen ist die Erdanziehungskraft größer als die Auftriebskraft, weshalb die feste Phase sedimentiert. Generell spielen neben den Dichten der beiden Phasen die Größe und Form der Partikel, sowie die Feststoffkonzentration eine Rolle in Bezug auf das Sedimentationsverhalten [17].

Für Feststoffvolumenkonzentrationen von unter 0,5% beeinflussen sich die Partikel beim Absinken kaum gegenseitig, auch Wandeinflüsse sind vernachlässigbar und demnach kann von Einzelkornsedimentation ausgegangen werden. In diesem Fall sinken die einzelnen Partikel in Abhängigkeit von der Dichte, Größe und Form mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Liegt zusätzlich die Reynoldszahl (Re) im Bereich kriechender Strömung (siehe: Gleichung (3-15)) und die Partikel sind ideal kugelförmig (mit Durchmesser x), so findet die Stokes'sche Gleichung (3-16) zur Berechnung der Sinkgeschwindigkeit (w_{st}) eines Einzelkorns Anwendung [18]:

$$Re = \frac{x \cdot \rho_L \cdot w_{st}}{\eta_L} \leq 0,25 \quad (3-15)$$

$$w_{St} = \frac{x^2 \cdot (\rho_S - \rho_L) \cdot g}{18 \cdot \eta_L} \quad (3-16)$$

Für höhere Feststoffvolumenkonzentrationen kommen neben den Einflüssen Dichte, Partikeldurchmesser und -form auch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln sowie zwischen Partikeln und Wand zum Tragen. Speziell bei polydispersen Suspensionen haben die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen großen Einfluss. So erhöht sich die auf die Stokes'sche Sinkgeschwindigkeit normierte Sinkgeschwindigkeit (wie in Abbildung 3.9 gezeigt) mit steigender Feststoffkonzentration, da die Partikel aufgrund der räumlichen Nähe verstärkt Cluster bilden und schneller sedimentieren [19]. Bei weiter steigender Feststoffkonzentration findet Schwarm sedimentation statt. In diesem Fall vergrößert sich die mittlere Sinkgeschwindigkeit der Partikel ebenfalls, da die schneller sedimentierenden, großen Teilchen die kleineren mitreißen [20]. Ab etwa zehn Volumenprozent fester Phase fällt die mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit mit steigendem Feststoffanteil stark ab und kann Werte unterhalb der Stokes'schen Sinkgeschwindigkeit annehmen. Alle Partikel sedimentieren in diesem Fall mit der gleichen Geschwindigkeit unabhängig von der Größe oder Form und stören sich gegenseitig stark. Die Sinkgeschwindigkeit ist herabgesetzt, da die aus Kontinuitätsgründen aufsteigende Flüssigkeit limitierenden Einfluss hat. Dieser Fall wird als Zonensedimentation bezeichnet [17].

Die maximal mögliche Feststoffkonzentration ist erreicht, wenn die Partikelabstände minimal sind und die Teilchen nahezu als Haufwerk vorliegen. In diesem Grenzfall findet praktisch keine Sedimentation mehr statt [20].

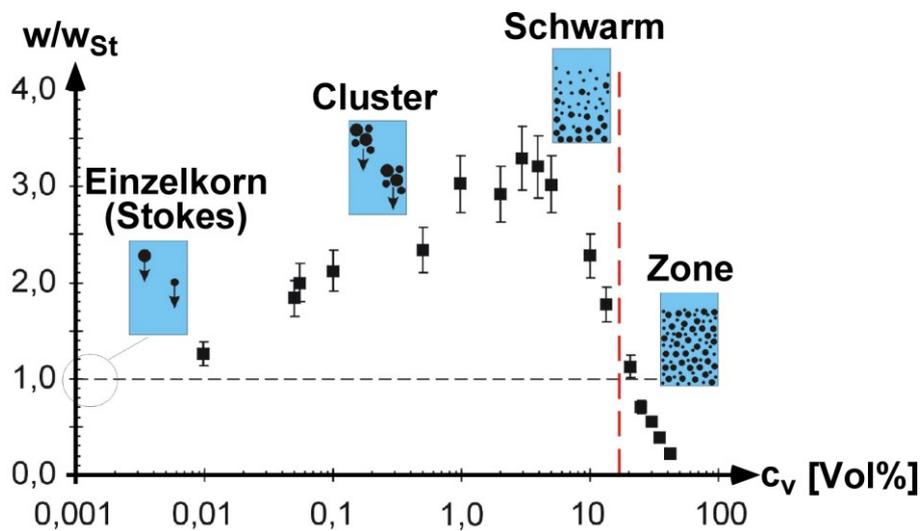


Abbildung 3.9: Normierte Sinkgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Festvolumenkonzentration [17]

Liegt keine Zonensedimentation vor, so ist bei der Sedimentation in polydispersen Systemen häufig eine Trennung nach Partikelgrößen zu beobachten. Aufgrund unterschiedlicher Sinkgeschwindigkeiten verschieden großer Teilchen kommt es zu einem zeitlichen Konzentrations- und Korngrößenverlauf über die Höhe der Sedimentationszone. Besitzen alle Teilchen die gleiche Dichte, so sinken die großen am schnellsten, gefolgt von den mittleren Teilchen. Unterhalb des Trennspiegels zur klaren Suspensionsflüssigkeit befinden sich die kleinsten Partikel mit der niedrigsten Sinkgeschwindigkeit. Es bilden sich bei einem diskontinuierlichen Sedimentationsversuch unterschiedliche Schichten mit verschiedenen Partikelgrößenverteilungen in der Suspension aus. Oberhalb dieser Schichten befindet sich der klare Überstand der reinen Flüssigkeit und unterhalb der Sedimentbereich, in dem alle Partikelgrößen enthalten sind [20]. Für eine Suspension mit vier Kornklassen ist dieses Verhalten in Abbildung 3.10 veranschaulicht.

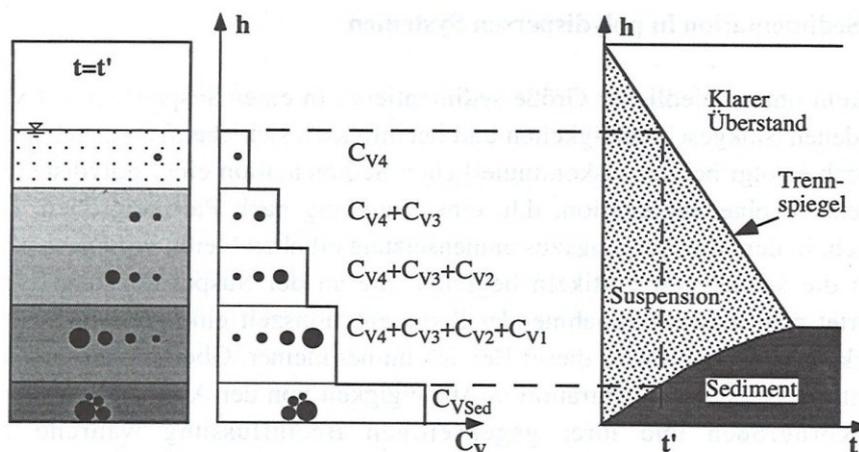


Abbildung 3.10: Schichtenaufbau, Konzentrationsverlauf und zeitlicher Verlauf in einer sedimentierten Suspension aus vier Kornklassen [20]

3.4. Partikelgrößenverteilung

Partikelkollektive wie Pulver, Stäube oder die feste Phase in Suspensionen zeichnen sich meist durch eine starke Streuung in Form und Größe zwischen einzelnen Partikeln aus. Folgende Vorgehensweise ist bei der Charakterisierung solcher polydispenser Partikelverteilungen üblich: Zunächst wird ein Partikelmerkmal ausgewählt, durch das die Verteilung beschrieben werden kann. Am häufigsten kommt hier der Durchmesser der Teilchen (x) in Frage. Bei unregelmäßig geformten Partikeln wird ein Äquivalentdurchmesser bestimmt [21]. Im zweiten Schritt wird der Messbereich zwischen kleinstem (x_{\min}) und größtem Teilchendurchmesser (x_{\max}) in Intervalle aufgeteilt. Das i -te Intervall steht exemplarisch für jedes weitere und zeichnet sich durch die Intervallbreite Δx_i , den unteren (x_i) und den oberen Grenzdurchmesser (x_{i+1}) sowie den mittleren Durchmesser (\bar{x}_i) aus.

$$\bar{x}_i = \frac{x_i + x_{i+1}}{2} \quad (3-17)$$

Als nächstes ist die Mengenart zu wählen: Wird jedes Teilchen nur nach der Anzahl gewichtet, so wird dies als Anzahlverteilung bezeichnet. Bei Mittelungen über den Oberflächenanteil (Index $r=2$) bzw. den Volumenanteil (Index $r=3$) der Partikel dagegen wird es der Nomenklatur entsprechend Oberflächen- bzw. Volumenverteilung genannt. Nun wird der jeweilige Mengenanteil (m_i) jedes einzelnen Intervalls bestimmt und dem entsprechenden Intervall zugeordnet, was als Verteilungsdichte ($q_r(\bar{x}_i)$) bezeichnet wird.

$$q_r(\bar{x}_i) = \frac{m_i}{\sum m_i \Delta x_i} \quad (3-18)$$

Durch das Aufsummieren der Verteilungsdichten ausgehend von der unteren Durchmessergränze (x_{\min}) bis zum Intervall i ist die Verteilungssummenfunktion ($Q_r(x_i)$) zugänglich:

$$Q_r(x_i) = \frac{\sum_{k=1}^i m_k}{\sum_{k=1}^{\infty} m_k} = \sum_{k=1}^i q_r(\bar{x}_k) \Delta x_k \quad (3-19)$$

Entsprechend lässt sich umgekehrt die Verteilungsdichte ($q_r(\bar{x}_i)$) aus den Werten zweier benachbarter Intervalle der Verteilungssummenfunktion bestimmen:

$$q_r(\bar{x}_i) = \frac{Q_r(x_{i+1}) - Q_r(x_i)}{\Delta x_i} \quad (3-20)$$

Werden Partikelkollektive einer Mahlung unterzogen, so dient das Zerkleinerungsverhältnis der Quantifizierung des Mahlergebnisses. Das Zerkleinerungsverhältnis ist definiert als der Quotient von Äquivalentdurchmessern vor und nach der Mahlung:

$$z_i = \frac{x_{i, \text{ungemahlen}}}{x_{i, \text{gemahlen}}} \quad (3-21)$$

Für eine ausführliche Herleitung der Zusammenhänge bei Partikelgrößenverteilungen sei auf das Skriptum der Vorlesung „Grundlagen der mechanischen Verfahrenstechnik“ von Kasper [22] verwiesen.

4. Materialien und Feststoffcharakterisierung

4.1. Das Modellsystem

Im Fokus dieser Diplomarbeit steht die rheologische Charakterisierung eines bioliq[®]-Modellsurries. Statt der im Prozess verwendeten Koks-Pyrolysekondensat-Suspensionen wurde eine Modellsuspension auf Koks-Ethylenglykol Basis analysiert, da bei den Pyrolysekondensaten verschiedener Produktionskampagnen relativ große Unterschiede bei Zusammensetzung und Stoffeigenschaften festzustellen waren [23]. Des Weiteren konnte Alterung bei den flüssigen Produkten der Pyrolyse beobachtet werden. Die Entscheidung, während der Inbetriebnahmephase zunächst Ethylenglykol als flüssige Phase einzusetzen, resultierte aus dem Wunsch nach hoher Reproduzierbarkeit. Das Glykol ist lagerstabil und siedet erst bei 197°C. Kokspartikel werden sehr gut benetzt und der Heizwert ist mit dem der organischen Kondensate der Pyrolyse vergleichbar. Ethylenglykol (nach IUPAC: Ethan-1,2-diol) ist bei Raumtemperatur flüssig, farblos und besitzt eine Viskosität von 21,5mPas bei 20°C, was größenordnungsmäßig der Viskosität von wässrigen Pyrolysekondensaten entspricht [24]. Die Reinheit wird vom Hersteller mit über 99,8% angegeben. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Ethylenglykol sind in Tabelle 8.1 im Anhang zusammengefasst

Der Koksstaub ist bei der Herstellung ebenfalls Prozessschwankungen ausgesetzt, weshalb sich Produkte selbst innerhalb einer einzigen Produktionskampagne in der Zusammensetzung häufig stark unterscheiden. Für die rheologische Untersuchung im Labor wurde daher ein Koks mit durchschnittlichen Kohlenstoff- und Ascheanteilen ausgewählt (Metallfass Nr. 3, Kampagne KW-36 2010). Bei den Messungen am Pumpstreckenteststand musste auf einen von der Zusammensetzung her ähnlichen Koks (Kampagne KW-47 2010, Behälter 2, Metallfass 5) ausgewichen werden, da der für die Labormessungen gewählte Koks (Fass 3) mengenmäßig nicht ausreichte. Vor Benutzung wurde der Koks des Fasses 3 per Hand durchmischt, um Homogenität im Behältnis sicherzustellen. Die Koks zusammensetzung ist in Tabelle 8.2 im Anhang angegeben.

Zum Anmischen der Slurries wurde ein im Chargenbetrieb arbeitender 5-Liter-Kolloidmischer (MAT Mischanlagentechnik GmbH, Immenstadt-Seifen) verwendet. Im Mischraum drücken schnell rotierende Paddel (Umfangsgeschwindigkeit: 19m/s) die zu vermischenden Stoffe aufgrund der Zentrifugalkraft durch einen wenige Millimeter breiten Spalt, in dem Scherraten von bis zu 10.000s^{-1} auftreten. Zunächst wird das Glykol im Mischraum vorgelegt und anschließend langsam der Koks zugegeben. Der limitierende Faktor bei der Koks zudosierung ist die Fließfähigkeit des Slurries im Mischer (Verstopfung bei zu hohem Koksgehalt) und die Temperaturerhöhung als Folge des Mischens hochviskoser Medien. Da während des Mischvorgangs die Viskosität aufgrund einer teilweisen Deagglomeration sinkt, konnte durch langsame, stufenweise Zugabe des Kokspulvers ein höherer Feststoffanteil erreicht werden. Die Mischzeit nach Abschluss der Feststoffzugabe betrug 2 bis 3 Minuten. Die Suspensionen wurden nach Massenanteilen Koks und Glykol eingeteilt, wobei der Koksanteil zwischen 15 und knapp über 30 Massenprozent lag. Bei Zugabe noch höherer Feststoffmengen schaltete sich durch die Erhitzung des Mischguts oftmals der Motor ab. Zum Teil waren die Suspensionen mit Koks-

gehalten über 30 Massenprozent auch derart viskos, dass der Auslass des Mischers verstopfte. Nach jedem Mischprozess wurde das Gerät mit Glykol gespült.

Im großtechnischen Prozess ist nach dem Anmischen der Bio-Slurries eine Mahlung vorgesehen. Dies würde zwar die Kosten des Gesamtprozesses steigern, könnte aber zu verbesserten rheologischen Eigenschaften (niedrigere Viskositäten) und einer erhöhten Sedimentationsstabilität führen. Im Rahmen der Diplomarbeit war dieser Fragestellung nachzugehen. Als Mahlapparat wurde eine *Exzenter-Stabschwingmühle (ESM)* der Firma Siebtechnik GmbH (Mühlheim a. d. Ruhr) ausgewählt, da bei diesem Mahlssystem Erweiterungen bis hin zum großtechnischen und kontinuierlichen Betrieb problemlos möglich sind. Die Labormühle arbeitet im Chargenbetrieb und kann 4,5–5 Liter Probevolumen fassen.

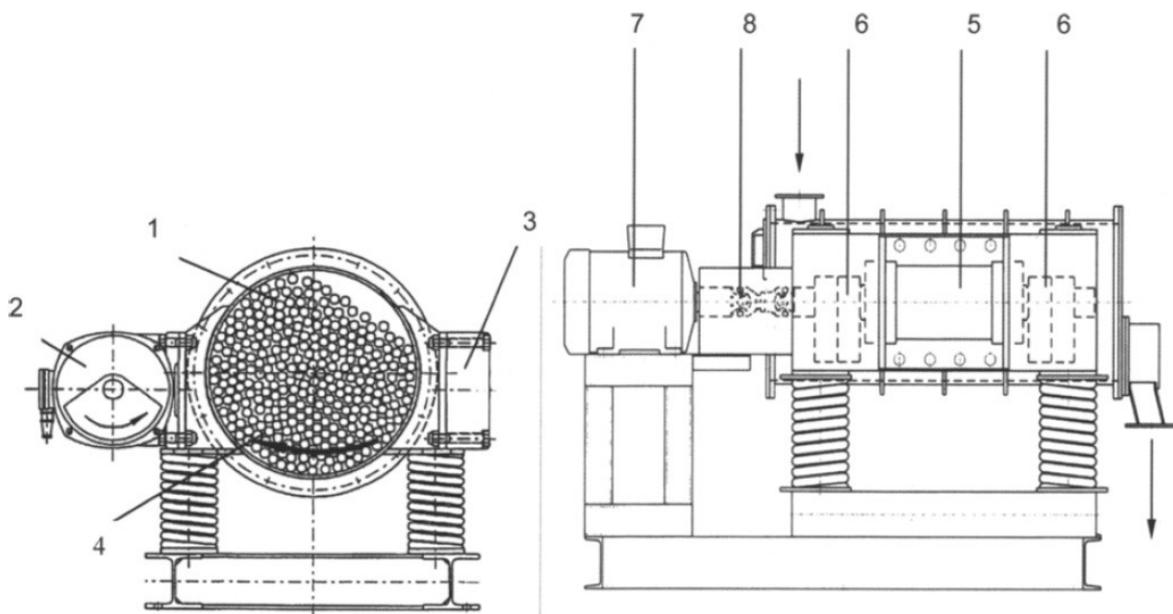


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Exzenter-Stabschwingmühle (links: von vorne mit offenem Mahlraum, rechts: Seitenansicht)

Wie in Abbildung 4.1 gezeigt, ist seitlich am federnd gelagerten Mahlrohr (1) der ESM die Erregereinheit (2) montiert. Diese besteht aus Lagerblock (5), Unwuchtmasse (6) und ist über eine Kardanwelle (8) mit dem Antriebsmotor (7) verbunden. Auf der gegenüberliegenden Seite ist zudem eine Ausgleichsmasse (3) angeschraubt. Im Mahlraum befinden sich über 50 Stahlstäbe (Durchmesser $d=12\text{mm}$), die sogenannte Mahlkörperfüllung (4). Zudem sind in Abbildung 4.1 die Stellen der Befüllung und Entleerung mit Pfeilen markiert.

In Vorversuchen an der Mühle konnte gezeigt werden, dass sich die Partikel des Feststoffs bei Nassmahlung der Slurries in den ersten 5–7 Minuten relativ stark zerkleinern lassen. Anschließend wird die Mahlwirkung deutlich geringer [25]. Für diese Diplomarbeit wurde die Mahlzeit aller Proben auf 7 Minuten festgelegt. Neben den Nassmahlungen der Slurries wurde Kokspulver der Fässer 3 und 5 trocken gemahlen (für Dichte- und Porositätsmessungen, siehe Kapitel 4.2.).

4.2. Charakterisierung des Pyrolysekokes

Auf das rheologische Verhalten einer Suspension hat die feste Phase großen Einfluss. Folgende Größen stehen im Zentrum der Kokspulvercharakterisierung: Die chemische Zusammensetzung, die Partikelgrößenverteilung im ungemahlenden Zustand und nach Mahlung, die Form der Teilchen sowie Dichte und Porosität des Kokeses.

Der Pyrolysekoks lässt sich als eine heterogene Mischung organischer und anorganischer Bestandteile charakterisieren. Die organische Komponente besteht hauptsächlich aus einem Netzwerk ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe mit nur geringem Sauerstoffanteil. Der Anorganikanteil lässt sich in Asche, die oxidierten anorganischen Bestandteile der Biomasse, und in Sandabrieb aus dem Pyrolysereaktor unterteilen. Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Koksstäube wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) analysiert. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 8.2 im Anhang aufgelistet. Darüber hinaus wurde die Feuchte des Staubes, der Brennwert sowie der Massenanteil des Glührückstands nach dem Abbrennen bestimmt, wobei diese Daten ebenfalls in Tabelle 8.2 im Anhang gezeigt sind.

4.2.1. Partikelgrößenanalyse

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des Kokeses wurden zwei unterschiedliche Geräte benutzt. Für den Großteil der Analysen kam das optische Partikelgrößen-Messsystem *XPT-C* der Firma PS-Prozesstechnik GmbH (Basel, CH) zum Einsatz, dessen Aufbau schematisch in Abbildung 4.2 gezeigt ist. Es konnten sowohl feuchte Proben als auch Koksstäube vermessen werden. Hierzu wurden die Proben zunächst mit Ethanol stark verdünnt (wenige Milligramm Staub bzw. ein Tropfen Slurry in 75-80ml Ethanol), anschließend aufgerührt und durch die Durchflusszelle der Messeinrichtung gepumpt. Das Messprinzip lässt sich folgendermaßen erläutern: In der flachen Zelle wird die Suspension rückseitig angestrahlt. Eine CCD Kamera (Flea 2 14S3) nimmt alle 200 Millisekunden ein Bild (Auflösung: 1.392×1.032 Pixel) auf. Die Aufnahmen der Kamera werden direkt an eine Auswertungssoftware weitergeleitet. Aufgrund des optischen Unterschieds zwischen weißangeleuchtetem Hintergrund und den Teilchen lässt sich die Form der Partikel erkennen und auf die Partikelgröße zurückrechnen. Erfasst werden Partikel zwischen 1µm und 1.000µm [26]. Bei der Auswertung berechnet die Software die Fläche eines Partikelprofils entsprechend der Aufnahme durch die Kamera. Hieraus wird der Äquivalentdurchmesser sowie das Volumen eines ideal kugelförmigen Teilchens bestimmt. Für weiterführende Untersuchungen lässt die Software auch andere Auswertemodelle zu, zum Beispiel ellipsenartige oder stabförmige Modelle. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt. Werden faserförmige Teilchen detektiert, so ergibt sich aufgrund der Auswertemethode ein systematischer Fehler. Im Kokspulver sind sowohl annähernd kugelförmige als auch eher stabförmige Partikel enthalten (vgl.: Abbildung 4.4)

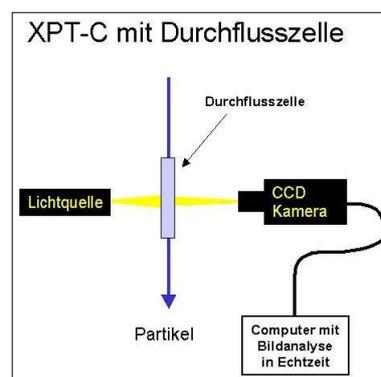


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des optischen Partikelgrößenmessgeräts *XPT-C* [31]

Es wurde bei allen Messungen mit dem *XPT-C*-Gerät die Standardauswertungsmethode angewandt. Für Untersuchungen zur Partikelform sei auf Kapitel 4.2.2. verwiesen.

Zur Untersuchung des Agglomerationsverhaltens wurden die Slurries nach Verdünnung mit einem Ultraschallstab (*UP200S*, 200Watt, 24kHz, Hielscher GmbH, Teltow) bei ca. 150 J/ml vorbehandelt, um Agglomerate aufzulösen. Aus dem Vergleich der Partikelgrößenverteilung mit und ohne Ultraschallvorbehandlung, kann auf das Agglomerationsverhalten rückgeschlossen werden.

Zum Vergleich wurden einige Slurries und Kokspulver mithilfe der Laserlichtbeugung analysiert, wobei Ethanol abermals als Verdünnungsmittel zum Einsatz kam. Diese Messmethode nutzt Interferenzmuster, die elektromagnetische Wellen aufgrund der Beugung an Objekten zeigen. Zur Auswertung finden in diesem Gerät sowohl die Fraunhofer-Methode als auch die Theorie der Lichtstreuung nach Mie Anwendung [27]. Der Laserbeugungssensor *HELOS* wurde in Kombination mit dem Nassdispergiersystem *QUIXEL* (für die Slurries) bzw. des Trockendispergierers *RODOS* (für die Koksstäube) eingesetzt. Diese Geräte stammen allesamt von der Firma Sympatec GmbH (Clausthal-Zellerfeld). Der Messbereich umfasst Partikelgrößen von 0,1µm bis 875µm [28]. Bei dieser Messmethode wird angenommen, dass die detektierten Teilchen ideale Kugelform besitzen. Es wurden ebenfalls Proben mit und ohne Ultraschallvorbehandlung (US) vermessen.

Als Ergebnis wurden Summenverteilungen (Q_3) erhalten und die Äquivalentdurchmesser für die Summenkurvenwerte von $Q_3=10\%$ (x_{10}), $Q_3=50\%$ (x_{50}) und $Q_3=90\%$ (x_{90}) verglichen. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Methoden- und Vorbehandlungsvariation beispielhaft für einen Slurry (22,5 Massenprozent bzw. 13,8 Volumenprozent Koks) gezeigt. Die Mittelwerte über alle PGV-Bestimmungen für Slurries mit Laborkoks (Kokscharge Fass 3) sind in Tabelle 4.2 dokumentiert.

Tabelle 4.1: Übersicht der Äquivalentdurchmesser x_{10} , x_{50} und x_{90} eines Beispielslurries (22,5 Massenprozent Koks, Fass 3)

Gemahlen:	US:	Messgerät	x_{10} [µm]	x_{50} [µm]	x_{90} [µm]
-	-	<i>XPT-C</i>	20,8	75,8	239,2
7min ESM	-	<i>XPT-C</i>	12,9	30,5	62,5
-	x	<i>XPT-C</i>	15,8	39,7	72,3
7min ESM	x	<i>XPT-C</i>	12,3	27,8	55,8
-	-	<i>Helos</i>	5,6	37,2	202,5
-	x	<i>Helos</i>	4,9	28,8	96,5

Tabelle 4.2: Übersicht der gemittelten Äquivalentdurchmesser x_{10} , x_{50} und x_{90} über alle Slurries mit Laborkoks (Fass 3).

Gemahlen:	US:	Messgerät	x_{10} [µm]	x_{50} [µm]	x_{90} [µm]
-	-	<i>XPT-C</i>	20,0 ± 1,1	72,0 ± 6,2	208,0 ± 31,6
7min ESM	-	<i>XPT-C</i>	13,5 ± 2,0	34,5 ± 9,6	68,6 ± 20,9
-	x	<i>XPT-C</i>	16,3 ± 1,0	42,6 ± 4,7	78,8 ± 13,0
7min ESM	x	<i>XPT-C</i>	13,1 ± 1,0	31,8 ± 4,7	61,3 ± 7,4
-	-	<i>Helos</i>	5,2 ± 0,6	36,1 ± 1,3	198,2 ± 5,5
-	x	<i>Helos</i>	4,9 ± 0,3	27,9 ± 1,0	94,7 ± 2,2

Darüber hinaus sind in Tabelle 8.3 im Anhang die x_{10} -, x_{50} - und x_{90} -Werte aller Proben tabellarisch aufgelistet. Der Vergleich der Äquivalentdurchmesser von gemahlene und ungemahlene Slurries zeigt, dass die *Exzenter-Stabschwingmühle* speziell auf große Teilchen eine gute Mahlwirkung hat. So nimmt das Zerkleinerungsverhältnis (z_i) im Mittel von $z_{10}=1,39$ über $z_{50}=1,8$ bis $z_{90}=2,67$ zu. Die in Kapitel 2.2. genannte Vorgabe für die Partikelgrößenverteilung ($x_{90} \leq 100\mu\text{m}$) ist nach dem Mischen der Biosuspensionen noch nicht erfüllt, lässt sich aber durch eine 7-minütige Nassmahlung sicherstellen. Ein Großteil der nachgewiesenen Zerkleinerungswirkung ist allerdings auf das Zerstören von Partikelagglomeraten zurückzuführen. So zeigen bereits ungemahlene und nach Verdünnung mit Ultraschall vorbehandelte Proben eine starke Abnahme in den x_{50} - und x_{90} -Werten im Vergleich zu Proben ohne Vorbehandlung. Jedoch reicht die Zerkleinerungswirkung durch den Ultraschallstab ($z_{90, US} = 2,31$) bei keiner Probe an die der Mühle ($z_{90, Mühle} = 2,67$) heran, was ein Indiz dafür ist, dass die Mühle neben dem Aufbrechen von Agglomeraten auch Einzelpartikel zerkleinert oder Agglomerate noch effektiver zerstört. Selbst bei gemahlene Slurries kann durch Ultraschallbehandlung stets eine Verringerung der Teilchengrößen erreicht werden, wie Abbildung 4.3 (links) beispielhaft zeigt. Die Deagglomeration durch Ultraschall wurde mit stark verdünnte Proben durchgeführt, weshalb eine Aussage zum Ultraschalleinfluss bei hochkonzentrierte Suspensionen nicht möglich ist. Der Ultraschalleinfluss sollte mit steigender Feststoffkonzentration allerdings zunehmen. Eine systematische Untersuchung des Ultraschall- und Mahleinflusses auf die Partikelgrößenverteilung der bioliq[®]-Slurries wurde in der Diplomarbeit von Herrn Panzer [25] durchgeführt.

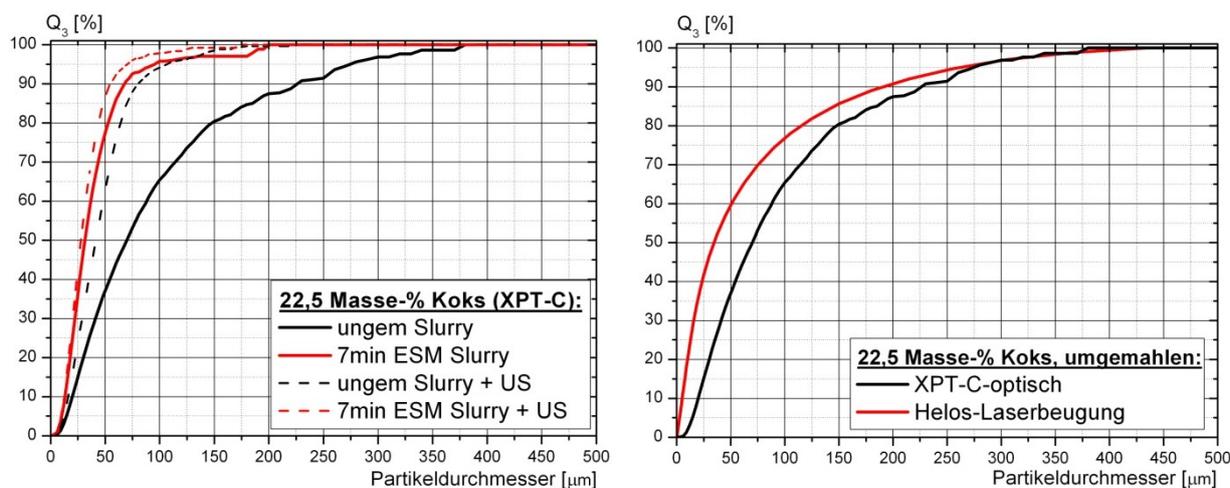


Abbildung 4.3: Summenverteilungen (Q_3) eines ungemahlene Slurries; links: Variation der Vorbehandlung mit Ultraschall bzw. Nassmahlung (7 Minuten ESM) bei kamerabasierter Analyse (XPT-C), rechts: Vergleich der kamerabasierten Messmethode (XPT-C) mit der Laserbeugungsmethode (Helos)

Beim Vergleich der Ergebnisse des XPT-C-Geräts mit dem Laserbeugungsspektrometer (*Helos*) ist festzustellen, dass die Q_3 -Verteilung des *Helos* für alle Summenwerte gegenüber der Kurve des XPT-C zu kleineren Äquivalentdurchmessern verschoben ist (siehe: Abbildung 4.3, rechts). Speziell beim x_{10} - und x_{50} -Wert sind große Abweichungen feststellbar, wohingegen sich die Durchmesser bei beiden Verteilungen für große Q_3 -Werte angleichen. Zu erklären ist diese deutliche und systematische Abweichung mit dem jeweiligen Messbereich: Das laserbasierte Messinstrument registriert Teilchen ab $0,1\mu\text{m}$ Größe, wohingegen das kamerabasierte Gerät Partikel unter $1\mu\text{m}$ Durchmesser nicht detektieren kann. Beim XPT-C liegt aufgrund der Ungenauigkeit im Bereich kleiner Partikelgrößen ein systematischer Messfehler vor. Mit steigenden Partikeldurchmessern nähern sich die Q_3 -Verteilungen an;

die Unterschiede in den x_{90} -Werten sind schließlich minimal. Weiter lässt sich aus den Daten in Tabelle 4.2 der Trend steigender Standardabweichungen mit steigenden Summenwerten ablesen. Erklären lässt sich diese Beobachtung dadurch, dass bei der Q_3 -Verteilung die Teilchen nach Volumen gewichtet werden und darum einzelne große Partikel großen Einfluss auf die hohen Summenwerte, wie den x_{90} -Wert, haben. Das kamerabasierte Gerät weist im Vergleich zum Laserbeugungssensor durchweg höhere Standardabweichungen auf. Da der systematische Messfehler des *XPT-C*-Geräts beim x_{90} -Wert relativ klein ist und sich die Messungenauigkeiten durch Wiederholungsmessungen ausgleichen ließen, wurde das optische Messsystem zur Kontrolle der Partikelgrößenverteilungen eingesetzt.

4.2.2. Partikelform

Bei den Untersuchungen zur Form der Kokspartikel wurde eine qualitative Einschätzung der Partikelformen sowie der Anisotropie des Materials vorgenommen. Zu diesem Zweck wurden zunächst Lichtmikroskopaufnahmen stark verdünnter Slurries mit drei Auflösungsstufen angefertigt: 1,45 Pixel/ μm ; 6,9 Pixel/ μm und 10,7 Pixel/ μm . Hierbei kam eine 5-Megapixel Kamera vom Typ *Moticam 2500* (Motic Deutschland, Wetzlar) zum Einsatz. In Abbildung 8.1 im Anhang sind zwei Mikroskopaufnahmen von Einzelpartikeln eines ungemahlene und mit Ethanol sehr stark verdünnten Slurries gezeigt.

Die Betrachtung der mikroskopischen Aufnahmen zeigt, dass speziell große Partikel in der Mehrzahl stabförmig vorliegen und ein großes Länge-zu-Breite-Verhältnis (Aspect Ratio) aufweisen. Aus diesem Grund wurde eine ungemahlene Probe des Laborkokes (Fass 3) mittels Siebung (Nennweite des Siebes: 100 μm) in eine Grob- und eine Feinfraktion geteilt. Der Massenanteil der Grobfraktion wurde zu 16% bestimmt und von diesen Teilchen wurde mithilfe eines Scanners Aufnahmen mit einer Auflösung von 1200dpi angefertigt. Ein repräsentativer Ausschnitt einer Aufnahme ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Deutlich erkennbar ist, dass vor allem große Partikel ein längliches, stabförmiges Profil besitzen, wobei kleine Teilchen eher kugelförmig sind. Werden einzelne Teilchen herausgegriffen und das Länge-zu-Breite-Verhältnis bestimmt, so schwankt dieses stark und liegt maximal bei 10:1. Da die Partikelform großen Einfluss auf das rheologische Verhalten von Suspensionen hat, ist das Ergebnis zur Partikelformanalyse hilfreich. Anzumerken bleibt, dass eine ähnliche Analyse bei gemahlene Kokspulverproben aufgrund der verringerten Partikelgrößen nicht möglich ist.



Abbildung 4.4: Repräsentativer Ausschnitt des Scans der Grobfraktion des ungemahlten Kokspulvers (Fass 3)

4.2.3. Feststoffdichte

Die Kenntnis der Dichte ist wichtig, um die Eigenschaften des Koksstaubs einschätzen und deren Auswirkungen auf den Prozess verstehen zu können: Die (Stokes'sche) Sinkgeschwindigkeit hängt direkt vom Dichteunterschied zwischen fester und flüssiger Phase ab. Aus der Einzelpartikeldichte, der Slurrydichte und der Dichte des Glykols lässt sich der Volumenanteil der festen Phase in den Slurries berechnen. Neben der Partikeldichte wurde die Schütt- bzw. Klopfdichte bestimmt, da diese bei Strohkoks mit dem Anteil der anorganischen Komponenten korreliert und so ein Indikator für die Höhe des Ascheanteils ist. Entsprechend nimmt mit steigender Schüttdichte der Heizwert des Kokes ab (siehe Abbildung 8.2 und 8.3 im Anhang).

Die Partikeldichten wurden unter Zuhilfenahme eines Pyknometers bestimmt [29]. Das Pyknometer mit exakt definiertem Volumen wurde zunächst mit Ethanol und anschließend mit Feststoff und Ethanol gefüllt. Aus der Gewichts Differenz beider Füllungen lässt sich die Einzelkorndichte des Feststoffs bestimmen. Neben den ungemahlten und gemahlten Koksen (Fass 3 und Fass 5) wurde so auch die Dichte der entsprechenden Glührückstände (nach Abbrennen bei 850°C) ermittelt.

Für die Schüttdichtenbestimmung wurde ein 250ml Standzylinder mit ungemahlenem Koks der Fässer 3 und 5 gefüllt und das Gewicht und Volumen der Schüttungen ermittelt. Bei der Bestimmung der Klopfdichte wurde mit einem Holzstab mehrfach auf das offene Ende des Zylinders „geklopft“ und anschließend die Dichte der auf diese Weise leicht komprimierten Schüttung bestimmt. Für die gemahlten Koksstäube und die Glührückstände der beiden Chargen konnten keine Schütt- oder Klopfdichten gemessen werden, da die Feststoffmengen im Grammbereich lagen.

Tabelle 4.3: Bestimmung von Einzelkorndichten, lockeren Schüttdichten und Klopfdichten der verwendeten Kokspulver

Parameter	Koksstaub: Fass 3			Koksstaub: Fass 5		
	ungemahlen	gemahlen	Glührückstand	ungemahlen	gemahlen	Glührückstand
Einzelkorndichte [g/cm ³]	2,01 ± 0,17	1,95 ± 0,08	2,29 ± 0,13	1,63 ± 0,03	1,77 ± 0,05	2,26 ± 0,06
Schüttdichte [g/cm ³]	0,259	-	-	0,168	-	-
Klopfdichte [g/cm ³]	0,288	-	-	0,209	-	-
Glührückstandsanteil	49 %	-	-	42 %	-	-

Die Ergebnisse der Dichtemessungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Bemerkenswert ist, dass die Glührückstände eine deutlich höhere Einzelkorndichte aufweisen als die Kokspulver. Im Glührückstand sind ausschließlich die unbrennbaren, anorganischen Bestandteile des Ausgangskokes enthalten. Dies bedeutet, dass die organischen Komponenten im Mittel eine niedrigere Einzelkorndichte im Vergleich zu den anorganischen Bestandteilen besitzen und somit Kokspulver mit hohem Anorganikanteil auch eine relativ hohe Gesamtdichte aufweisen. Zwischen ungemahlenen und trocken gemahlenen Kokspulverproben war im Rahmen der Messgenauigkeit kein signifikanter Unterschied in der Einzelkorndichte festzustellen.

Aus der Analyse weiterer Kokschargen geht hervor, dass die lockere Schüttdichte mit dem Glührückstandsanteil in Korrelation steht. Je höher die Schüttdichte, desto höher der Glührückstandsanteil im Kokspulver (siehe: Abbildung 8.2 im Anhang).

4.2.4. Porosität

Schließlich kam als weitere Charakterisierungsmethode die Quecksilberporosimetrie bei den Kokspulvern zum Einsatz. Ziel war es die Porosität sowie die Porengrößenverteilung zu erfassen und zu quantifizieren. Die Bestimmung wurde am Institut für Chemische Verfahrenstechnik des KIT für die Koksstäube von Fass 3 und Fass 5 (jeweils ungemahlen und gemahlen) durchgeführt. Zum Vergleich wurde außerdem eine wenig poröse Steinkohleprobe vermessen. Der Messbereich des Porosimeters *Autopore III* der Firma micromeritics (Norcross, USA) umfasst Porengrößen zwischen 286µm und 3nm (Druckbereich: 7mbar bis 42bar). In den Abbildungen 4.5 und 4.6 sind die Porenvolumenverteilungen dargestellt, wobei Abbildung 4.5 den Verlauf des kumulierten und auf die Probenmasse bezogenen Porenvolumens über dem Durchmesser der Poren zeigt. In Abbildung 4.6 dagegen wurde das Porenvolumen bei allen Pulvern auf den jeweiligen Maximalwert normiert und so ist der Verlauf des kumulierten Volumenanteils über dem Porendurchmesser aufgetragen.

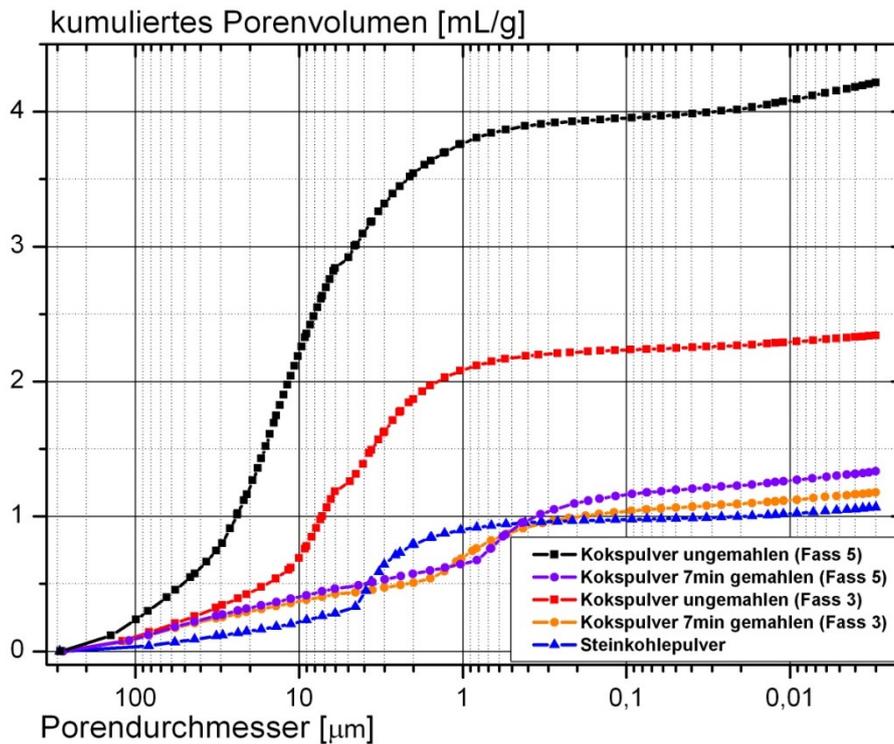


Abbildung 4.5: Kumuliertes Porenvolumen (auf die Probenmassen bezogen) eines Steinkohlepulvers sowie der Kokspulver Fass 3 und Fass 5, jeweils ungemahlen und 7 Minuten gemahlen

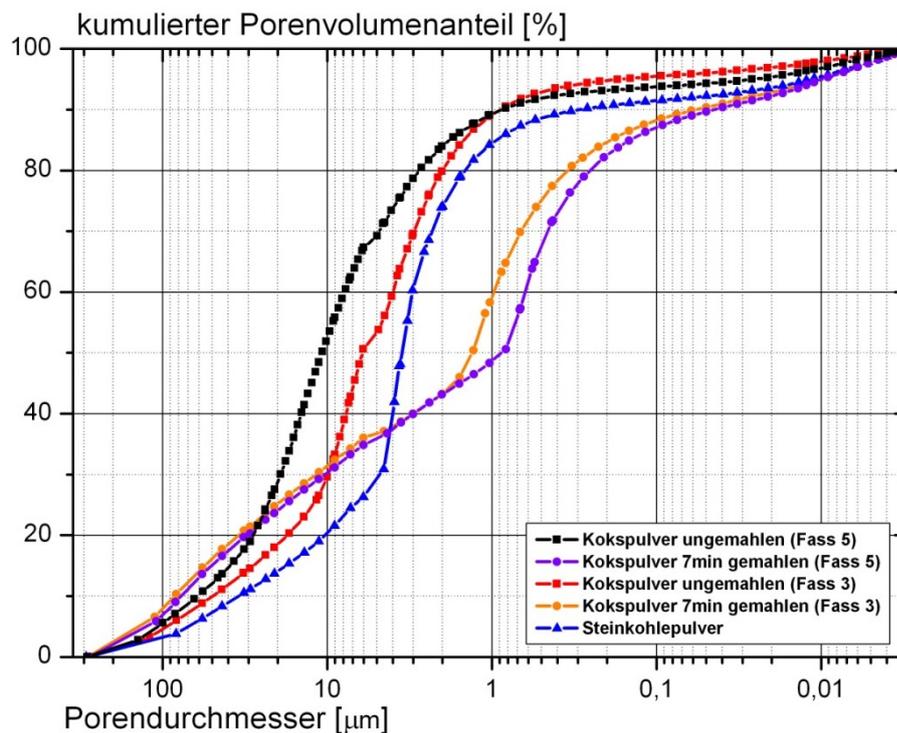


Abbildung 4.6: Kumulierter Porenvolumenanteil eines Steinkohlepulvers sowie der Kokspulver Fass 3 und Fass 5, jeweils ungemahlen und 7 Minuten gemahlen

In Abbildung 4.5 fällt auf, dass die ungemahlene Kokspulver ein deutlich größeres Porenvolumen pro Masse besitzen im Vergleich zu den gemahlene Proben. Das Gesamtporenvolumen der gemahlene Kokspulver liegt in etwa beim Wert der Steinkohle. Der große Unterschied zwischen den beiden ungemahlene Proben lässt sich darüber hinaus mit dem niedrigeren Anteil an Glührückstand und somit höheren Anteil organischer Komponenten im Koks des Fasses 5 erklären. Die organischen

Bestandteile zeichnen sich im Vergleich zu den anorganischen Bestandteilen (wie beispielsweise Sand) durch ein hohes inneres Volumen aus, weshalb der Organikanteil mit dem Porenvolumen korreliert.

Die Poren der ungemahlten Proben besitzen im Mittel deutlich größere Durchmesser als die Poren der gemahlten Proben (siehe: Abbildung 4.6). Während der Mahlung werden die Koksagglomerate und Einzelpartikel großen mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt. Am leichtesten brechen die Agglomerate an Stellen, an denen aufgrund von großen Hohlräumen das Gefüge bereits massiv geschwächt ist [30]. Dies führt bei den gemahlten Pulvern im Mittel zu kleineren Porengrößen und niedrigeren Porenvolumina.

5. Probenvorbereitung

Nach dem Anmischen bzw. Mahlen wurden die Slurries in 10-Liter Eimer umgefüllt. Vor der rheologischen Vermessung wurde zunächst die Partikelgrößenverteilung mit dem optischen XPT-C-Gerät bestimmt (siehe: Kapitel: 4.2.1.). Da speziell aus den ungemahlten Mischungen auch nach Tagen noch Gasbläschen aufstiegen, wurde mit rheologischer Charakterisierung erst nach ca. 5-10 Tagen Lagerzeit begonnen. Die feste Phase war nach dieser Zeit bereits stark aussedimentiert, was ein Homogenisieren der Proben per Hand mit Löffel und großem Teigschaber vor der Vermessung unumgänglich machte. Bei Versuchen mit mechanischen Rührern war festzustellen, dass die unterste Sedimentschicht nicht ausreichend resuspendiert werden konnte. Während des Messens wurde zwischen einzelnen Probenahmen ebenfalls kurz homogenisiert. Mithilfe des Trockenmassenbestimmungsgeräts *HR83 Halogen Moisture Analyzer* (Mettler Toledo, Gießen) wurde der Trockenmasseanteil im homogenisierten Slurry bestimmt. Das Gerät wurde zum Verdampfen des Glykols auf 200°C eingestellt. Bei Proben mit hohen Koksanteilen musste die Temperatur auf 185°C herabgesetzt werden, um das oberflächliche Veraschen der Kokspartikel zu verhindern. Die Mehrfachbestimmung der Trockenmassenanteile bei den Slurries zeigte eine gute Reproduzierbarkeit. Nach Abschluss des Misch- und Mahlprozesses waren Abweichungen zu den eingewogenen Koksanteilen festzustellen (siehe: Tabelle 6.1). Im Vergleich zur Einwaage lagen die Feststoffanteile nach dem Mischen in der Regel deutlich niedriger. Als Erklärung hierfür lässt sich die nicht vollständige Entleerung des Kolloidmischers anführen. Feststoff setzt sich in den Totzonen des Mixers ab. Bei den Slurries, die zusätzlich der Mahlung unterzogen wurden, lagen die Feststoffanteile dagegen teilweise über dem eingewogenen Prozentsatz. Der Auslass der Exzenter-Stabschwingmühle ist horizontal auf der Höhe des Mahlrohrbodens angeordnet. Beim Entleeren wird das Mahlrohr per Hand geneigt, um das Auslaufen der Suspension zu erleichtern. Eine vollständige Entleerung ist auch an diesem Gerät nicht möglich und so kann es zu einer weiteren Beeinträchtigung des Glykol-Feststoff-Verhältnisses kommen. Da Abweichungen von wenigen Prozent im Feststoffgehalt bereits großen Einfluss auf das rheologische Verhalten von Suspensionen haben, wurde bei jeder Probe vor dem Vermessen der Trockenmassenanteil bestimmt.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Rheometrie im Labor

6.1.1. Übersicht der Labormessungen

Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht der eingesetzten Koks-Glykol-Slurries und der daran durchgeführten Messungen. Eine detaillierte Erläuterung der Messergebnisse findet in den folgenden Kapiteln 6.1.2. bis 6.1.4. statt.

Tabelle 6.1: Übersicht der verwendeten Slurry-Proben (Fass 3) und der jeweils durchgeführten Messungen

Gew-% Koks (eingewogen)	15	20	25	30	30	15	20	25	30	32
Gemahlen:	7 min	-	-	-	-	-				
Gew-% Feststoff (in Slurry)	15,8	18,2	27,4	29,7	31,8	13,7	18,0	22,5	26,9	28,5
Vol-% Feststoff (in Slurry)	9,7	11,3	17,7	19,4	21,1	8,1	10,8	13,8	17,0	18,1
PGV: XPT-C	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
PGV: HELOS	-	-	-	-	-	-	-	x	x	-
Thermo: $\eta = f(T, \dot{\gamma})$	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Thermo: $\eta = f(t_{\text{Lagerzeit}})$	-	-	-	x	x	-	-	-	x	-
Geometrie:	Z20 DIN	Z20 DIN	Z20 DIN	Z20 DIN	Z20 DIN	PP 35				
τ_{min} (20°C) [Pa]	0,1	0,1	0,1	0,3	0,5	0,1	0,1	0,5	3	1
τ_{max} (20°C) [Pa]	15	15	50	150	250	30	30	150	120	100
Messzeit :	300s	300s	300s	300s	300s	300s	300s	300s	300s	300s
T_{min} [°C]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
T_{max} [°C]	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
Kapillarrheo- meter: $\eta=f(\dot{\gamma})$	-	x	-	-	x	-	-	-	-	-
Physica: $\eta=f(p)$	-	-	-	x	x	-	-	-	-	-

6.1.2. Einfluss von Feststoffkonzentration und Partikelgrößenverteilung

Zur Bestimmung der Viskositätsfunktionen im Scherratenbereich unter 1.000 s^{-1} wurden die Proben in der Platte-Platte- bzw. Zylinder (Z20-DIN)-Geometrie des *Rheostress RS150* vermessen. Für gemahlene Proben wurde die koaxiale Zylindergeometrie verwendet, die sich speziell bei niedrigviskosen Stoffen einfach befüllen lässt. Bei den ungemahlene Suspensionen musste auf das Platte-Platte-System ausgewichen werden, da bei der Zylindergeometrie aufgrund der großen Partikel regelmäßig der Messzylinder blockierte. Durch die Einstellung des Platte-Platte-Abstands auf 2mm ließen sich ungemahlene Proben problemlos vermessen. Mithilfe des Steuerungsprogramms *RheoWin 3 Job Manager* wurde bei jeder Messung eine Schubspannungsrampe vorgegeben. Die Start- und Endpunkte der Rampe (bei den 20°C -Messungen) sind für die einzelnen Slurries in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die Rampen wurden innerhalb einer Messzeit von jeweils 300 Sekunden aufgenommen. Beim Maximum der Schubspannung sollten die Werte der Scherrate deutlich unter 1.000 s^{-1} liegen, um Sekundärströmungen im Rotationszylinder bzw. Gleiten im Platte-Platte-System zu verhindern [14].

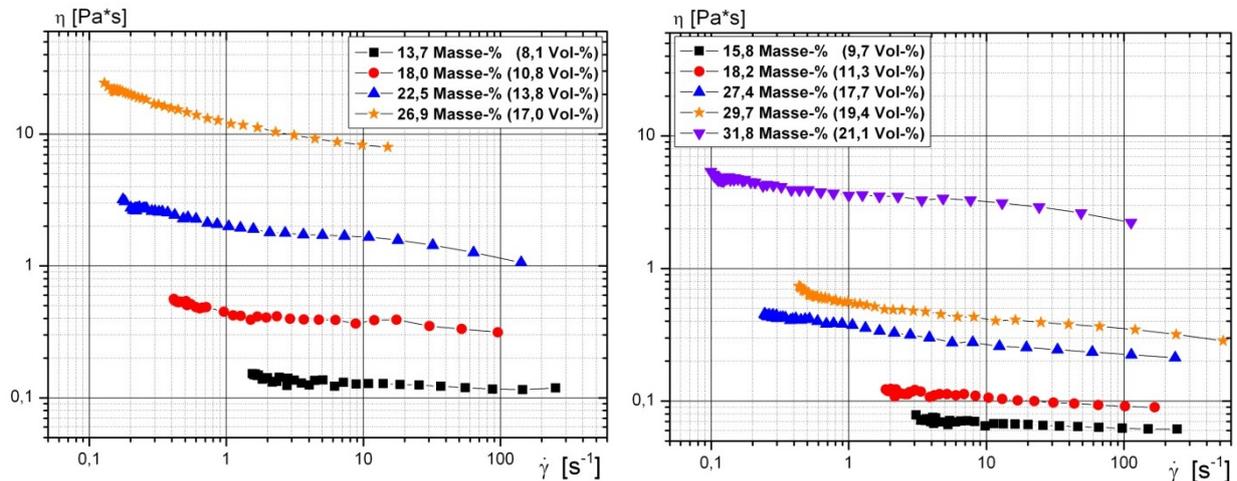


Abbildung 6.1: Viskositätsfunktionen von vier ungemahlene Slurries (links) und fünf gemahlene Slurries (rechts) bei 20°C

Die Feststoffkonzentration hat großen Einfluss auf das Viskositätsniveau der Bioslurries. Wie in Abbildung 6.1 für ungemahlene Slurries (links) und gemahlene Slurries (rechts) gezeigt, erhöht sich mit steigendem Koksanteil die Viskosität. Bei niedrigen Feststoffkonzentrationen liegt nahezu newtonsches Verhalten vor. Mit steigender Feststoffkonzentration ergibt sich (leicht) strukturviskoses Verhalten. Kohle-Wasser-Suspensionen zeigen ähnliche Viskositätsfunktionen in Abhängigkeit von der Scherrate [32] [33] [34].

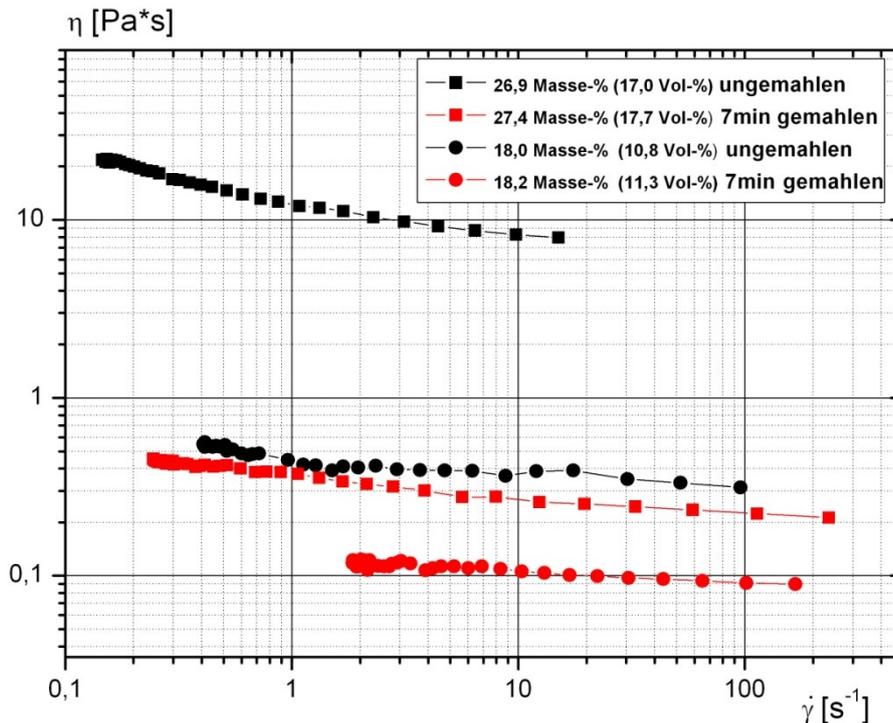


Abbildung 6.2: Vergleichende Darstellung der Viskositätsfunktionen von gemahlene und ungemahlene Slurries mit identischem Koksanteil (circa 27 Masse-% bzw. circa 18 Masse-%) bei 20°C

Beim Vergleich der Viskositätsfunktionen von ungemahlene und gemahlene Suspensionen mit nahezu gleichen Feststoffanteilen ist auffällig, dass die ungemahlene Proben deutlich viskoser sind. Wie in Abbildung 6.2 gezeigt, nimmt zudem der Unterschied in der Viskosität zwischen ungemahlene und gemahlene Proben mit steigender Koks-konzentration deutlich zu und beträgt bei 27% Massenanteil bzw. circa 17,5% Volumenanteil Feststoff bereits fast zwei Dekaden. Die Ursache für dieses Verhalten liegt an den Eigenschaften des Kokes vor und nach dem Mahlen, da die Konzentration sowie die Temperatur konstant gehalten wurden. Eine Auswirkung der Mahlung ist, dass, wie in Kapitel 4.2.1 dokumentiert, die mittlere Größe der Feststoffteilchen und Agglomerate deutlich verringert wird. Häufig hat eine Partikelverkleinerung jedoch den gegenteiligen Effekt auf die Viskosität von Suspensionen: Bei gleichem Feststoffanteil und kleineren Teilchengrößen nimmt die Zähigkeit zu, da aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche mehr Fluid immobilisiert wird. In der Literatur lassen sich Beispiele für ein solches Verhalten finden, darunter auch Untersuchungen mit Kohle-Wasser-Suspensionen [35] [36] [37]. Demnach lässt sich mit der Partikelgrößenänderung allein die Viskositätserniedrigung nach dem Mahlen nicht erklären.

In der Suspensionsrheologie spielt die Form der eingemischten Partikel eine große Rolle. Faserförmige Füllstoffe zeichnen sich im Vergleich zu kugelförmigen Teilchen bei gleicher Volumen-konzentration durch deutlich geringere freie Abstände und somit erheblich größere Partikel-Partikel-Wechselwirkungen aus [38]. Aus diesem Grund führen starke Abweichungen von der Kugelform bzw. erhöhte Aspect Ratios zu höheren Viskositäten [39]. Die Ergebnisse der Partikelformanalyse von ungemahlene Kokspulver (Fass 3) in Kapitel 4.2.2. zeigen, dass die großen Partikel stabförmig vorliegen. Darüber hinaus ergaben die Untersuchungen zur Partikelgrößenverteilung von ungemahlene und gemahlene Slurries, dass durch die Mahlung sowohl Einzelpartikel zerkleinert, als auch Agglomerate zerstört werden. Werden nun stabförmige, große Teilchen infolge des Mahlens zerklei-

ner, so führt dies im Mittel zu einer Erniedrigung des Länge-zu-Breite-Verhältnisses. Dies ist eine Erklärung für die niedrigeren Viskositätswerte von gemahlene Slurries.

Poröse Feststoffe zeichnen sich durch über Kapillaren zugängliche innere Hohlräume aus. Unter der Voraussetzung von Benetzung durch die Matrixflüssigkeit dringt diese bei der Suspendierung aufgrund der Kapillarkraft in das innere Volumen ein. Das Porenvolumen beeinflusst in diesem Fall direkt die rheologischen Eigenschaften des Stoffsystems, da die in den Poren eingelagerte Flüssigkeit immobilisiert wird und darum nicht mehr zu der die Partikel umgebenden Matrixflüssigkeit gezählt werden kann. Der effektive Volumenanteil der festen Phase erhöht sich somit um das innere Porenvolumen, was wiederum zu einer Erhöhung der Viskosität führt [40]. Wie in Kapitel 4.2.4. erläutert, war beim Vergleich der Porositätsmessungen zwischen ungemahlene und gemahlene Kokspulvern festzustellen, dass aufgrund des Mahlens das innere Porenvolumen deutlich abnimmt. Dies ist eine weitere Erklärung für die niedrigeren Viskositäten der Slurries nach der Mahlung.

Zur quantitativen Beschreibung des Einflusses der Feststoffkonzentration auf die Slurry-Viskosität wurde der Krieger-Dougherty Ansatz gewählt (siehe: Gleichung 6-1).

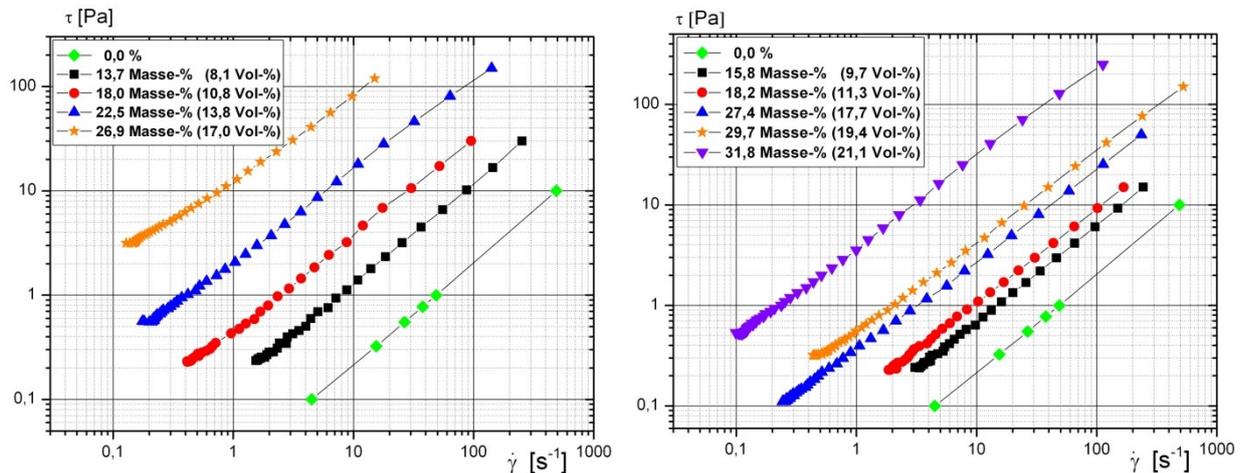


Abbildung 6.3: Verlauf der Schubspannung über der Scherrate für ungemahlene Slurries (links) und gemahlene Slurries (rechts) bei 20°C

Wie in Abbildung 6.3 für Slurries mit (rechts) und ohne Mahlung (links) gezeigt, verlaufen die Kurven verschiedener Feststoffkonzentration im Rahmen der Messgenauigkeit parallel zueinander. In diesem Fall hängen die Unterschiede in den Viskositäten für verschiedene Feststoffanteile nicht von der betrachteten Schubspannung bzw. Scherrate ab und diese kann für den Krieger-Dougherty Ansatz frei gewählt werden. Für eine Schubspannung von $\tau = 5\text{Pa}$ wurden die Viskositäten der Slurries auf die Viskosität von reinem Glykol bezogen und durch die Krieger-Dougherty Gleichung beschrieben (siehe: Abbildung 6.4).

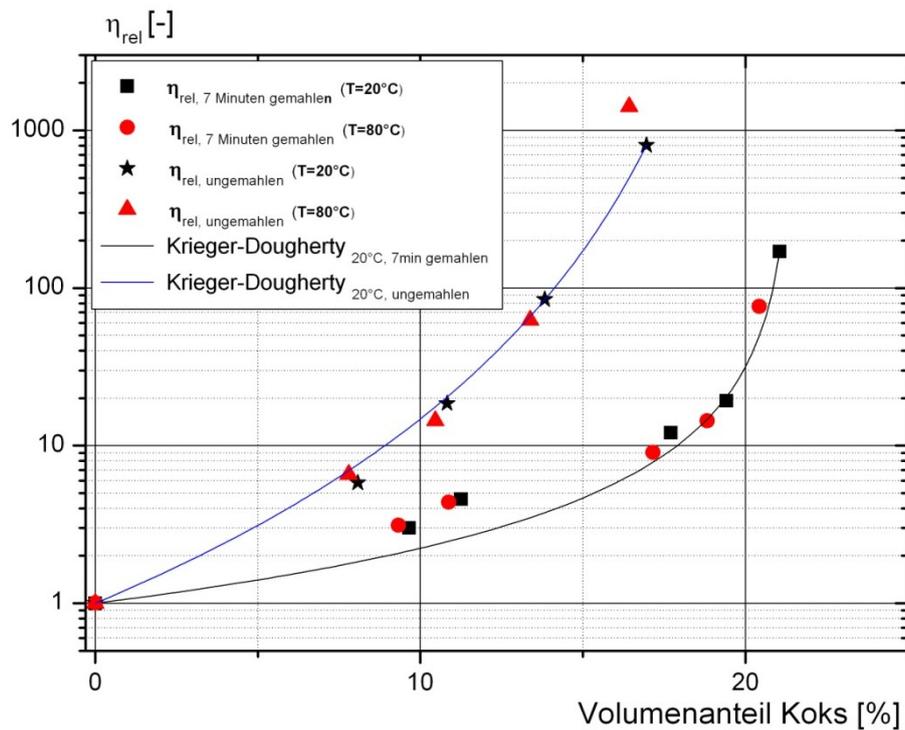


Abbildung 6.4: Relative Viskositäten der ungemahlene und gemahlene Suspensionen für verschiedene Volumenanteile Koks bei den Temperaturen 20°C und 80°C sowie die Krieger-Dougherty Näherungen für die Viskositäten bei 20°C

In Abbildung 6.4 sind die relativen Viskositäten in Abhängigkeit vom Koks volumenteil bei 20°C und 80°C sowie die entsprechenden Krieger-Dougherty Näherungen für die Viskositäten bei 20°C gezeigt. Eine entsprechende Anpassung bezogen auf den Massenanteil des Feststoffs ist zudem in Abbildung 8.4 im Anhang gezeigt. Aus Abbildung 6.4 geht hervor, dass die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Temperatur ist. Die Temperaturabhängigkeit der Slurries definiert sich somit ausschließlich über die flüssige Phase. Der Krieger-Dougherty Ansatz enthält neben der Variablen der Feststoffvolumenkonzentration (c) zwei Parameter (a , b), die für das jeweilige Stoffsystem angepasst werden müssen. Zudem kann die Anpassung bezogen auf das Feststoffvolumen (Index: v) oder die Feststoffmasse (Index: m) geschehen. Die Anpassung der Parameter a und b wurde für beide Fälle durchgeführt (siehe: Tabelle 6.2).

Krieger-Dougherty Ansatz:
$$\eta_{rel} = \frac{1}{\left(1 - \frac{c_v}{c_{max}[\eta]}\right)^{c_{max}[\eta]}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{c}{a}\right)^b} \quad (6-1)$$

Tabelle 6.2: Werte für die Anpassungsparameter (a , b) des masse- bzw. volumenbezogenen Krieger-Dougherty Ansatzes für gemahlene und ungemahlene Slurries bei 20°C

Probenvorbereitung	Näherung bezogen auf	Parameter a	Parameter b
ungemahlen	Feststoffvolumenanteil (c_v)	$a_v = 0,22$	$b_v = 4,3$
ungemahlen	Feststoffmassenanteil (c_m)	$a_m = 0,32$	$b_m = 3,7$
gemahlen	Feststoffvolumenanteil (c_v)	$a_v = 0,21$	$b_v = 1,3$
gemahlen	Feststoffmassenanteil (c_m)	$a_m = 0,32$	$b_m = 1,1$

6.1.3. Einfluss von Temperatur und Druck

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskositäten wurde der in Kapitel 3. eingeführte Arrhenius-Ansatz (siehe: Gleichung 6-2) benutzt. Ziel der Messungen war es durch den Vergleich der Viskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen die Aktivierungsenergie des Stoffsystems zu bestimmen. Hierzu wurden zunächst die Viskositätsfunktionen der in Tabelle 6.1 aufgelisteten Slurries bei den Temperaturen 20°C, 40°C, 60°C, 80°C und 95°C bestimmt. Als Bezugstemperatur wurde 20°C gewählt und die Temperaturverschiebungsfaktoren a_T bestimmt. Die Temperaturverschiebungsfaktoren wurden logarithmisch über der reziproken Temperatur (in Kelvin) aufgetragen und eine exponentielle Regression durch die vier Punkte durchgeführt. Dies ist beispielhaft für die Viskositätswerte eines gemahlene Slurries in Abbildung 6.5 gezeigt. Durch die Auftragung in „log-lin“-Darstellung stellt sich der Arrhenius-Ansatz als Gerade dar, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie (E_0) berechenbar ist. Die Regressionen wurden für alle Proben mithilfe des Programms *Microsoft Excel 2003* durchgeführt.

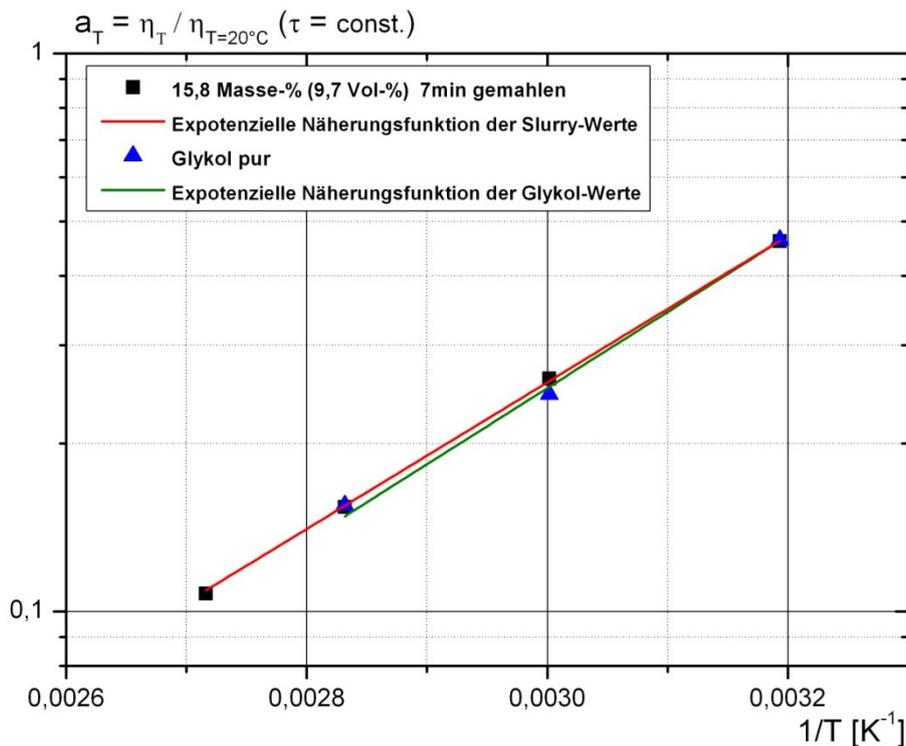


Abbildung 6.5: Temperaturverschiebungsfaktoren (a_T) eines ungemahlene Slurries sowie von reinem Glykol in Abhängigkeit der reziproken Temperatur (Arrhenius Darstellung)

Die Aktivierungsenergien der Slurries unterschiedlicher Koks-konzentrationen schwankten geringfügig, jedoch waren keine systematischen Abweichungen zu erkennen. Aus diesem Grund wurde eine Mittelung über alle ungemahlene bzw. alle gemahlene Suspensionen durchgeführt, wobei die Werte der beiden gemittelte Aktivierungsenergien nahezu identisch sind (siehe: Tabelle 6.3). Darüber hinaus wurde die Aktivierungsenergie des reinen Glykols auf die gleiche Weise bestimmt. Es ergab sich eine Abweichung von den Werten für die Suspensionen von etwa 10% (siehe: Tabelle 6.3). Somit kann festgehalten werden, dass die Aktivierungsenergie der Suspensionen mit der von Ethylenglykol im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmt. Dieses Ergebnis bestätigt, dass der Temperatureinfluss auf die Slurries nur von der Matrixflüssigkeit abhängt.

$$\text{Arrhenius Ansatz: } \eta_0(T) = \eta_0(T_0) \cdot \exp \left[\frac{E_0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (6-2)$$

Tabelle 6.3: Gemittelte Werte für die Aktivierungsenergien von ungemahlene und gemahlene Slurries sowie für reines Glykol

Probenart	Aktivierungsenergie E_0	Standardabweichung
ungemahlene Slurries (gemittelt)	28,30 kJ/mol	2,10 kJ/mol
gemahlene Slurries (gemittelt)	28,49 kJ/mol	4,64 kJ/mol
Ethylenglykol, pur	25,22 kJ/mol	-

Der Druckeinfluss auf die Viskosität der Biosuspensionen wurde mithilfe der Hochdruckzelle am Rotationsrheometer *MCR 302* (Anton Paar) ermittelt. Wie in Kapitel 3.2.2. beschrieben, kam eine Doppelspaltgeometrie zum Einsatz. Anhand von Vorversuchen mit reinem Ethylenglykol zeigte sich, dass Messungen mit stufenartiger Scherratenvorgabe gegenüber schubspannungskontrollierten Versuchen reproduzierbarere Ergebnisse lieferten. Dies hängt vermutlich mit der Übertragung des Drehmoments über einen Elektromagneten ins Innere der Druckzelle zusammen. Entsprechend wurden bei 20°C Scherraten von 50s⁻¹, 100s⁻¹, 150s⁻¹ und 200s⁻¹ vorgegeben und jeweils 150 Sekunden gehalten. Diese Vorgehensweise wurde während der Messungen bei den drei Druckstufen 1bar, 40bar und 80bar beibehalten. Untersucht werden konnten mit diesem System allerdings nur gemahlene Slurries, da bei ungemahlene Suspensionen der rotierende Messzylinder blockierte. In Abbildung 6.6 sind die Viskositätsfunktionen von zwei gemahlene Suspensionen bei Variation des Druckes gezeigt.

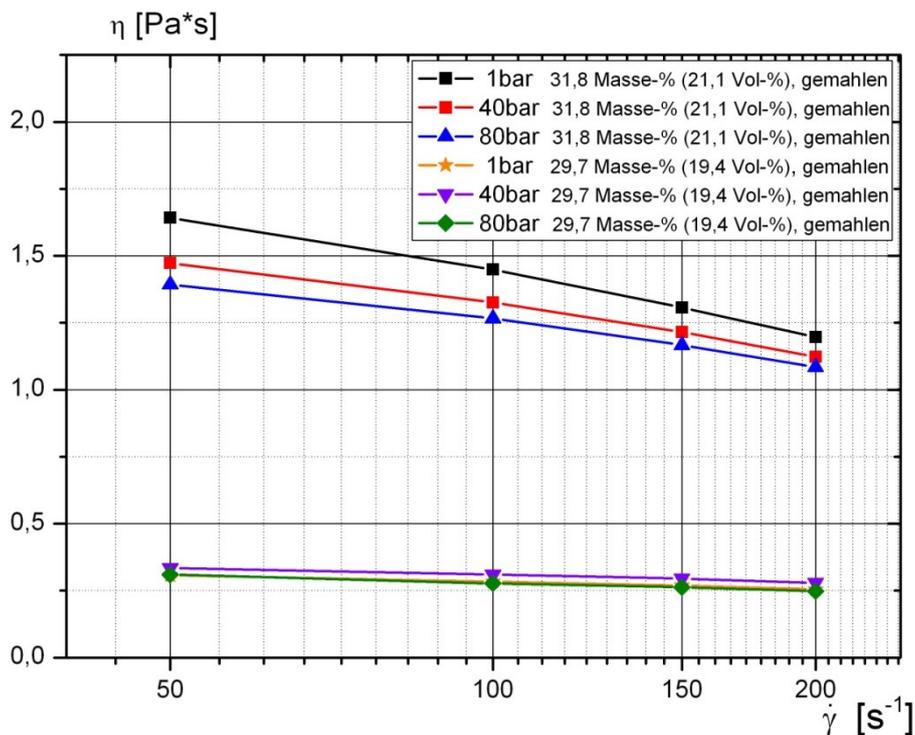


Abbildung 6.6: Viskositätsfunktion zweier gemahlene Slurryproben unterschiedlicher Feststoffkonzentration bei Drücken von 1bar, 40bar und 80bar

Für die Probe mit niedrigerem Koksanteil ist im Rahmen der Messgenauigkeit keinerlei Druckeinfluss nachzuweisen. Das gleiche Resultat ließ sich bei der Untersuchung von reinem Ethylenglykol fest-

stellen. Bei der Suspension mit 31,8 Massenprozent Koks ist festzustellen, dass die Viskosität bei steigendem Absolutdruck in der Messzelle leicht abnimmt. Der relative Unterschied in der Viskosität zwischen der Messung bei 1bar und der Messung bei 80bar liegt zwischen 10 und 15 Prozent. Diese Abnahme liegt im Bereich der Messgenauigkeit der Hochdruckmesszelle.

6.1.4. Weitere Einflussfaktoren

- **Scherratenabhängigkeit**

Wie bereits in Kapitel 6.1.2. erläutert, konnten mithilfe des Rotationsrheometers *Rheostress RS150* Viskositätsfunktionen der Slurries bis zu Scherraten von einigen hundert reziproken Sekunden aufgenommen werden. Da bei der Flugstromvergasung jedoch Scherraten von bis zu 100.000s^{-1} auftreten können, war es notwendig auch in diesem Bereich Viskositäten der Suspensionsproben zu bestimmen. Hierzu bot sich das in Kapitel 3.2.3. vorgestellte Hochdruckkapillarrheometer *Rheograph 2001* an. Koks-Glykol-Suspensionen enthalten selbst im gemahlene Zustand noch über $100\mu\text{m}$ große Partikel. Aus diesem Grund verstopften Feststoffteilchen die vorhandenen $0,5\text{mm}$ -Durchmesser-Düsen. Dementsprechend wurden zwei Düsen angefertigt, mit Kapillardurchmessern von 1mm bzw. $1,5\text{mm}$. Die Abmessungen und Scherratenbereiche der Düsen sind in Tabelle 6.4 dokumentiert.

Tabelle 6.4: Übersicht über die verwendeten Düsen und die Scherratenbereiche

Düsen-Nr.	Durchmesser	Länge	$\dot{\gamma}_{min}$	$\dot{\gamma}_{max}$
1	1 mm	150 mm	160 s^{-1}	64.000 s^{-1}
2	1,5 mm	150 mm	$47,41\text{ s}^{-1}$	18.960 s^{-1}

Bei der Vermessung von ungemahlene Slurries verstopften trotz der relativ großen Kapillardurchmesser beide Düsen, sodass nur gemahlene Proben im Hochdruckkapillarreometer vermessen werden konnten. Prinzipiell wäre es möglich Kapillaren mit noch größeren Durchmessern zu benutzen. Allerdings würden in diesem Fall Düsenlängen zwischen 300mm und 500mm benötigt, um messbare Drücke zu erzeugen.

Es wurden zwei gemahlene Slurry-Proben mit unterschiedlichen Feststoffanteilen vermessen (siehe: Abbildung 6.7).

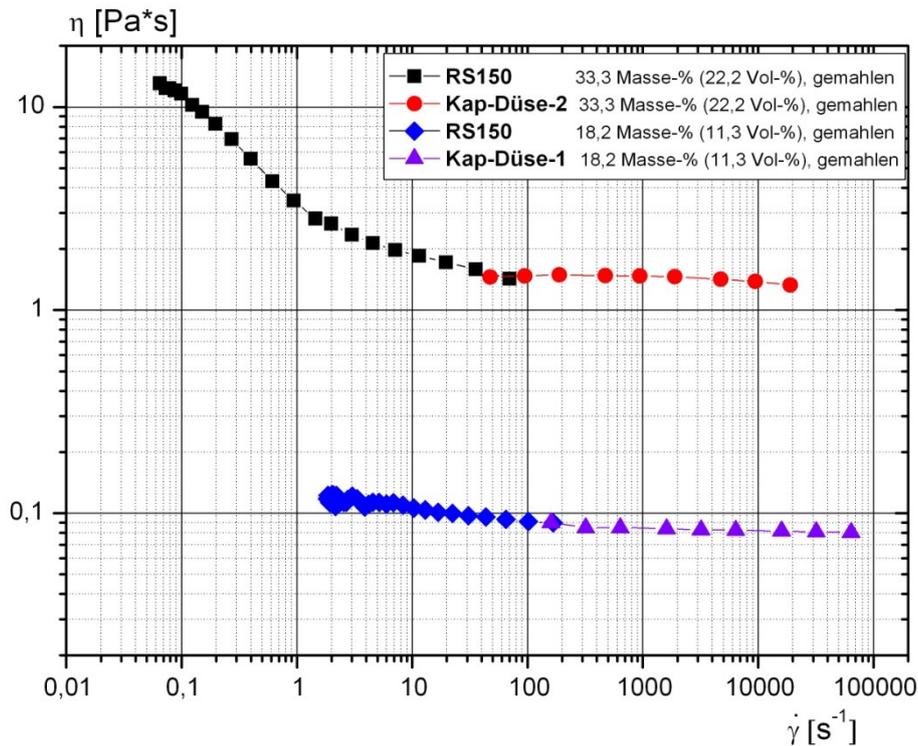


Abbildung 6.7: Viskositätsfunktionen von zwei gemahlene Slurries unterschiedlicher Feststoffkonzentration bei 20°C. Messung im Bereich kleiner Scherraten durch das Rotationsrheometer Rheostress RS150, Messung im Bereich großer Scherraten durch das Kapillarrheometer Rheograph 2001

Die Suspension mit 22,2 Volumenprozent Feststoffanteil zeigte deutlich strukturviskoses Verhalten, bei hohen Scherraten war jedoch keine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate nachzuweisen. Diese Suspension hat den höchsten Koksanteil aller gemahlene Proben und zeigte das stärkste strukturviskose Verhalten. Da sich dennoch keine Scherratenabhängigkeit der Viskosität bei großen Scherraten messen ließ, ist für Proben mit niedrigerem Koksanteil ebenfalls keine Scherratenabhängigkeit der Viskosität im hohen Scherratenbereich zu erwarten.

- **Thixotropie**

Zur Untersuchung der Thixotropie der Biosuspensionen wurde ein gemahlener Slurry (31,8 Massenprozent bzw. 21,1 Volumenprozent Koks) nach dem Resuspendieren per Hand mithilfe eines Rührwerks (RW20 IKA, Staufen) mehrere Stunden gerührt. Bei etwa 500 Umdrehungen pro Minute diente ein Flügelrührer als Rührwerkzeug. Vor Beginn des Homogenisierens sowie im Stundentakt wurden Proben entnommen und deren Viskositäten mit dem Doppelspaltsystem DG35.12/PR/Ti-A1 bei vier Scherraten bestimmt. In Abbildung 6.8 sind die Viskositätsverläufe des Slurries für verschiedene Probenahmezeitpunkte aufgetragen. Mit längerer Rührzeit nimmt die Viskosität ab. Nach vier Stunden betrug die Erniedrigung der Viskosität 10-15%. Somit lässt sich konstatieren, dass thixotrope Effekte bei den Slurries nachweisbar sind. Allerdings liegt die Thixotropie nach 4 Stunden noch im Bereich der Messungenauigkeit.

Die Thixotropie ist im Vergleich zum Konzentrations-, Partikelgrößen- oder Temperatureinfluss vernachlässigbar.

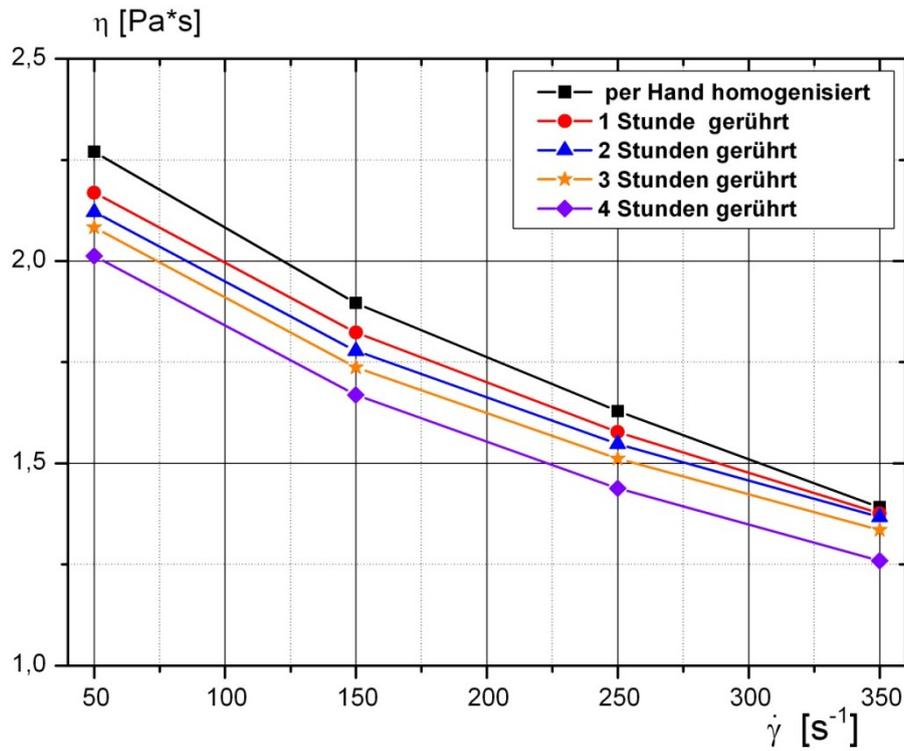


Abbildung 6.8: Viskositätsfunktionen eines gemahlene Slurry mit 31,8 Massenprozent (21,1 Volumenprozent) Koks bei 20°C zur Untersuchung des Thixotropie-Einflusses

- Fließgrenze

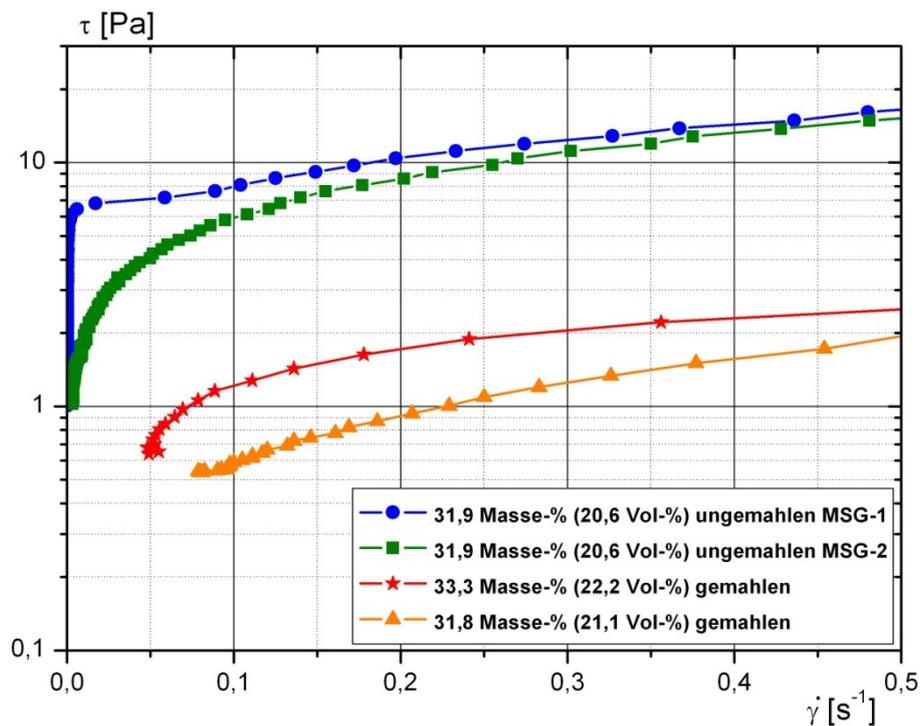


Abbildung 6.9: Schubspannungsverläufe in Abhängigkeit von der Scherrate zur Fließgrenzenbestimmung bei einem ungemahlene und zwei gemahlene Slurries

Die Fließgrenze ist eine rheologische Eigenschaft, die bei vielen Stoffsystemen wie Verdickerlösungen, Schäumen oder auch hochkonzentrierten Suspensionen zu beobachten ist. Um derartige Materialien zum Fließen zu bringen muss eine Mindestschubspannung (die Fließgrenze) aufgebracht werden. Zur Bestimmung der Fließgrenze bei drei Slurries mit hohem Koksanteil wurden Messungen mit Schubspannungszeitrampen am Torsionsrheometer *Rheostress RS150* durchgeführt. In Abbildung 6.9 sind die Schubspannungsverläufe über der Scherrate gezeigt.

Die gemahlene Slurries weisen keine signifikanten Fließgrenzen auf. Bei den ungemahlene Slurries dagegen ließ sich kein Fließen bei Schubspannungen unterhalb von 1Pa feststellen. Die Werte für die Fließgrenze der hochkonzentrierten, ungemahlene Suspensionen variierten im Bereich von 1Pa und 10Pa.

- **Lagerstabilität**

Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden drei Slurries mit unterschiedlichen Koksanteilen herangezogen (26,9 Massenprozent Koks, ungemahlen; 31,8 bzw. 29,7 Massenprozent Koks, gemahlen). Die Proben wurden wenige Tage nach dem Anmischen vermessen und anschließend nach 1 bzw. 2 Monaten Lagerzeit per Hand resuspendiert und erneut vermessen. Bei den Messungen kam das Rotationsrheometer *Rheostress 150* zum Einsatz. In Abbildung 6.10 sind die Viskositätsfunktionen der Slurries nach den verschiedenen Lagerzeiten dargestellt.

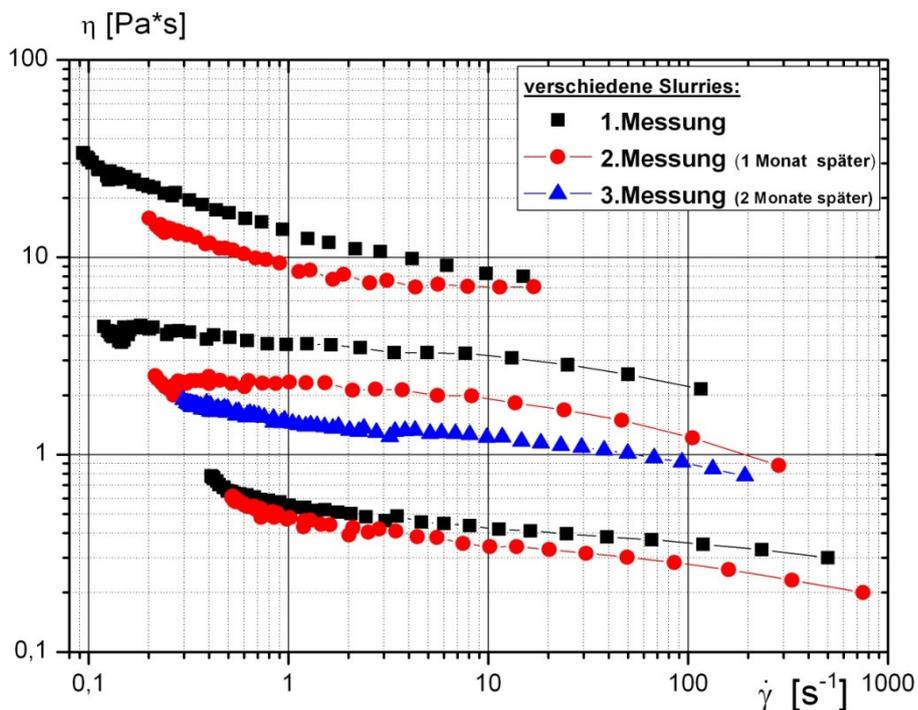


Abbildung 6.10: Einfluss der Lagerzeit auf die Viskositätsniveaus für einen ungemahlene und zwei gemahlene Slurries unterschiedlicher Feststoffkonzentration

Gut zu erkennen ist, dass mit zunehmender Lagerzeit das Viskositätsniveau deutlich abnimmt und nach einer Lagerung von 1 Monat die Viskosität der beiden viskoserer Slurries um etwa 30% bis 50% abgenommen hat. Während der Lagerung sedimentieren die Feststoffanteile. Durch Aufrühren wurde der Slurry rehomogenisiert, weshalb eine inhomogene Feststoffverteilung als Ursache für die

niedrigeren Viskositätswerte ausgeschlossen werden kann. Kontrolliert wurde dies zudem durch eine Bestimmung des Trockenmasseanteils.

Die Ursache für die sinkenden Viskositäten mit längerer Lagerzeit kann in der Partikelgrößenverteilung liegen: Der Vergleich der Partikelgrößenverteilungen eines ungemahlene Slurries kurz nach der Herstellung bzw. nach 3,5 Monaten Lagerzeit Slurries zeigt, dass die Teilchengröße während der Lagerung deutlich abgenommen hat (siehe: Abbildung 8.5 im Anhang). Da eine Einzelpartikelzerkleinerung ausgeschlossen werden kann, ist die Erniedrigung der Partikelgröße einzig durch Deagglomeration zu erklären. Diese hängt möglicherweise mit der Matrixflüssigkeit zusammen, die über einen langen Zeitraum in die Poren diffundiert. Einher mit der Auflösung von Agglomeraten geht eine Verringerung des Porenvolumens, in der Flüssigkeit immobilisiert ist. Der Anteil der effektiven Matrixflüssigkeit erhöht sich, was zu einer niedrigeren Viskosität der Suspension führt.

- **Tensideinfluss**

Tenside sind oberflächenaktive Substanzen, die über einen hydrophilen und einen hydrophoben Molekülteil verfügen und aufgrund dessen in der Lage sind die Grenzflächenspannung zwischen unterschiedlichen Phasen herabzusetzen. Tenside werden als Additive häufig Suspensionen zugegeben, um die Agglomeration von Feststoffpartikeln zu verhindern. Durch Adsorption ionischer Tenside auf der Feststoffoberfläche lassen sich elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen einzelnen Partikeln generieren, sodass die Agglomeration unterbunden wird. Bei wässrigen Kohlesuspensionen wurde dies eingehend untersucht [36]. Die Untersuchung des Einflusses der Additivzugabe auf die rheologischen Eigenschaften der Pyrolysekoksuspensionen wurde mithilfe des anionischen Tensids Natriumlaurylsulfat (Strukturformel: Abbildung 6.11) durchgeführt. Dieses häufig eingesetzte Tensid ist auch bekannt unter der englischen Bezeichnung „Sodium dodecyl sulfate (SDS)“.

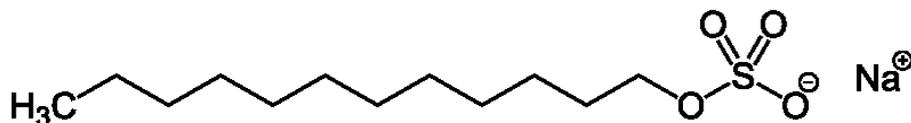


Abbildung 6.11: Chemische Struktur von Natriumlaurylsulfat

Bei den Messungen wurde einem relativ hochviskosen, gemahlene Slurry Natriumlaurylsulfat zugegeben und ein mechanisches Rührwerks zur Homogenisierung eingesetzt. Die zugegebene Menge lag über der kritischen Mizellenkonzentration. Des Weiteren wurden die Proben teilweise mit Ultraschall vorbehandelt.

In Abbildung 6.12 sind die Viskositätsverläufe einer gemahlene Suspension mit 31,8 Massenprozent bzw. 21,1 Volumenprozent Koksanteil bei Variation von Ultraschall-Vorbehandlung und Tensidzugabe vergleichend dargestellt.

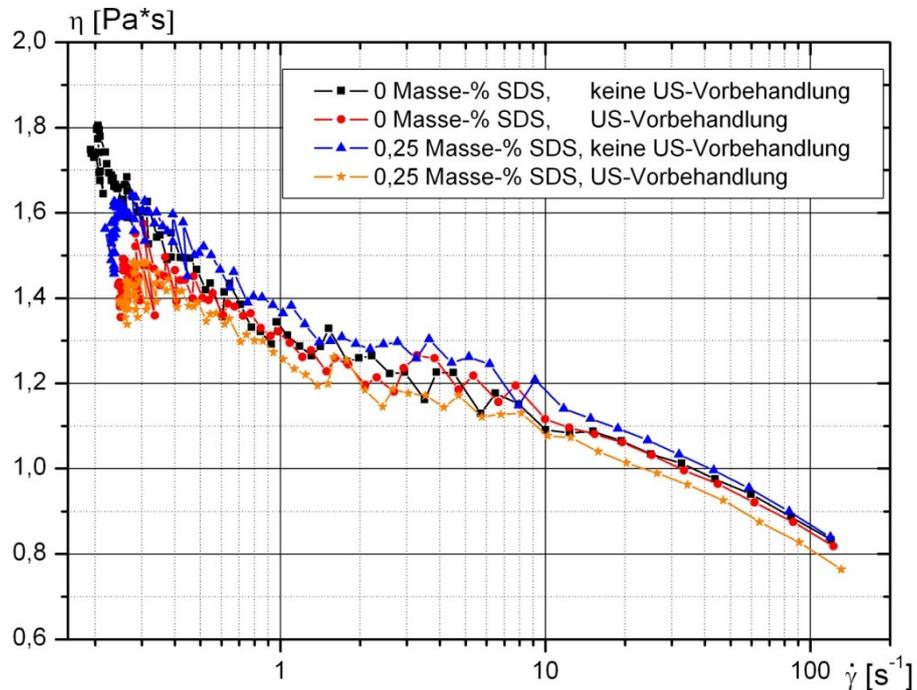


Abbildung 6.12: Viskositätsverläufe eines gemahlene Slurries (31,8 Massenprozent bzw. 21,1 Volumenprozent Koksanteil) bei Variation von Ultraschall-Vorbehandlung und Tensidzugabe bei 20°C

Beim Vergleich der Viskositäten ist kein signifikanter Effekt durch die Additivzugabe bzw. die Ultraschallbehandlung feststellbar. Eine Untersuchung ohne Betrachtung des Ultraschalleinflusses wurde zudem mit einem ungemahlene Slurry durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 8.6 im Anhang zu finden, wobei sich ebenfalls kein quantifizierbarer Einfluss durch die Tensidbeimischung feststellen ließ.

6.2. „In-line“-Rheometrie am Versuchsstand (Technikum)

Zum sicheren und störungsfreien Betrieb der Flugstromvergasung ist die Überwachung der Slurry-Viskosität ein wichtiges Kriterium. Aus diesem Grund sollen Viskositätsmessungen an zwei Stellen des Rohrleitungssystems vor der Vergasungsstufe durchgeführt werden: nach der Verdrängerpumpe und kurz vor der Eindüsung in den Reaktor. Die Firma Endress+Hauser bietet Messgeräte an, die als gerades Einrohrsystem direkt in das Leitungsnetz integrierbar sind, was vom Hersteller als „In-line“ bezeichnet wird. Das *Promass 83I* ist ein solches Gerät, das neben der dynamischen Viskosität (Messprinzip: siehe Kapitel 3.2.4) den Massenstrom und die Dichte des durchströmenden Fluids in Echtzeit erfasst. Das Messgerät wurde in einen Pumpstrecken-Teststand, auch „Slurry Feed Line“ genannt, eingebaut (R&I-Fließschema und Fotos: siehe Abbildungen 8.7 bis 8.9 im Anhang). Ziel der Messungen im Rahmen dieser Diplomarbeit war es das „In-line“-Rheometer mit Koks-Glykol-Suspensionen in Betrieb zu nehmen und die erhaltenen Viskositätsmesswerte mit im Labor ermittelten Daten zu vergleichen. Eine Kalibrierung des Messgeräts war nicht möglich und laut Hersteller auch nicht nötig.

Über einen Vorlagebehälter gelangt das Probematerial in einen Mischbehälter mit Rührer, der mit dem Rohrleitungskreislauf der Pumpstrecke verbunden ist. Dort angelangt wird es mithilfe der eingebauten Exzentrerschneckenpumpe vom Typ *Nemo SY* der Firma Netzsch GmbH (Selb) im Kreis gepumpt. Die Drehzahl des Rührers sowie die der Pumpe sind regelbar. Der Volumenstrom bei maximaler Pumpendrehzahl beträgt 500 Liter/Stunde. Mithilfe eines Thermostaten und einer elektrischen Heizschlange um den Mischbehälter ist die Temperatur im Rohrkreislauf regelbar. Über ein Nadelventil lässt sich der Strömungsquerschnitt an einer Stelle verengen und Druck in den Leitungen aufbauen. Zusätzlich kann Druck über eine Stickstoffleitung aufgeben werden. Das Prozessleitprogramm *LabVIEW 2010* (National Instruments, Austin, USA) zeichnet die Daten der Druck- und Temperaturfühler, des *Promass 83I* sowie die Leistung der Pumpe auf und regelt zusätzlich die Drehzahlen von Pumpe und Rührer. Der Innendurchmesser der Rohre beträgt 21,5mm. Das circa 9 Meter lange Leitungssystem besitzt ein Volumen von etwa 3 Liter. Der Mischbehälter fasst darüber hinaus bis zu 54 Liter.

Für die Messungen am Versuchsstand wurden jeweils etwa 35 bis 40 Liter Slurry bereitgestellt und der Strecke zugeführt. Im Vergleich zu den Versuchen im Labor war somit eine deutlich größere Koks menge pro Messung nötig. Dieser Umstand führte, wie in Kapitel 3.1 bereits erwähnt, zu dem Problem, dass die für die Labormessungen verwendete Kokscharge (KW-36 2010, Fass 3) mengenmäßig für die Pumpstreckenversuche nicht ausreichte und entsprechend auf einen Alternativkoks (KW-47 2010, Fass 5) zurückgegriffen werden musste. Eine vergleichende Partikelgrößenmessung für beide Kokschargen ist in Abbildung 8.10 im Anhang gezeigt.

Tabelle 6.5: Übersicht der in der Pumpstrecke vermessenen Suspensionen

Gewichts-% Koks (eingewogen):	20	20	30
Kokscharge:	Fass 5	Fass 5	Fass 5 + Fass 3
Gemahlen:	7 min	-	7 min
Gewichts-% Feststoff (in Slurry):	17,4	18,0	28,7
Volumen-% Feststoff (in Slurry):	9,8	11,1	16,2

Das Anmischen der Probe mit dem Koksanteil von 30 Massenprozent war mit der Kokscharge aus Fass 5 nicht zu realisieren. Es kam zu den typischen Problemen bei der Slurry-Herstellung hochkonzentrierter Suspensionen wie in Kapitel 4.1. beschrieben. Der Grund liegt in der sehr hohen Porosität des Kokses aus Fass 5 im Vergleich zum Koks aus Fass 3 (siehe: Kapitel 4.2.4.). Infolgedessen wurde bei dieser Koks-konzentration eine Mischung der Kokschargen Fass 3 und Fass 5 verwendet.

Zeitgleich zu den Viskositätsmessungen durch das *Promass*-Gerät wurden kleine Proben der Pumpstrecke entnommen und im Rotationsrheometer *Rheostress RS 150* vermessen.

In Tabelle 6.6 sind die Messwerte des *Promass 83I* und des Torsionsrheometers *Rheostress RS 150* für die drei in Tabelle 6.5 aufgelisteten Slurries sowie die Temperaturen während der Messung zusammengefasst.

Tabelle 6.6: Vergleich der Viskositätswerte aus dem Torsionsrheometers *Rheostress RS150* und dem „In-line“-Rheometers *Promass 83I* bei der Vermessung von drei unterschiedlichen Suspensionen

Slurry-Probe	17,4% Koks 7min, gemahlen	18,0% Koks, ungemahlen	28,7% Koks, 7min gemahlen
η Torsionsrheometer	0,075 Pa*s	0,129 Pa*s	0,951 Pa*s
η <i>Promass</i>	0,059 Pa*s	0,102 Pa*s	0,371 Pa*s
T Torsionsrheometer	25,5°C	25°C	24°C
T <i>Promass</i>	25,5°C	26°C	24°C

Das „In-line“-Gerät liefert bei allen drei vermessenen Suspensionen niedrigere Viskositäten als die Labormessung. Bei den beiden Slurries mit knapp 20% Massenanteil Koks liegt die Abweichung bei ca. 20%, erhöht sich jedoch bei der Probe mit 30% Koksanteil auf knapp über 60%. Bei Slurries mit kleinen Feststoffanteilen ist diese Abweichung tolerierbar, bei dem hochkonzentrierten Slurry dagegen lassen sich deutliche Unterschiede feststellen.

Neben den Viskositätsmessungen bei ca. 25°C wurde am Versuchsstand die Temperatur schrittweise erhöht. Auf diese Weise konnte mit dem „In-line“-Rheometer der Temperatureinfluss auf die Viskosität der Slurries bestimmt werden. Höhere Temperaturen als 60°C ließen sich aufgrund von großen Wärmeverlusten jedoch nicht realisieren. Zur Beschreibung des Temperatureinflusses wurde der Arrhenius-Ansatz gewählt, wobei das Vorgehen mit dem in Kapitel 6.1.3. beschriebenen übereinstimmte. In Abbildung 6.13 sind die Temperaturverschiebungsfaktoren von zwei Slurries in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur in Kelvin aufgetragen. Ergänzend sind die Daten von reinem Glykol aus den Messungen am Rotationsrheometer in Abbildung 6.13 dargestellt.

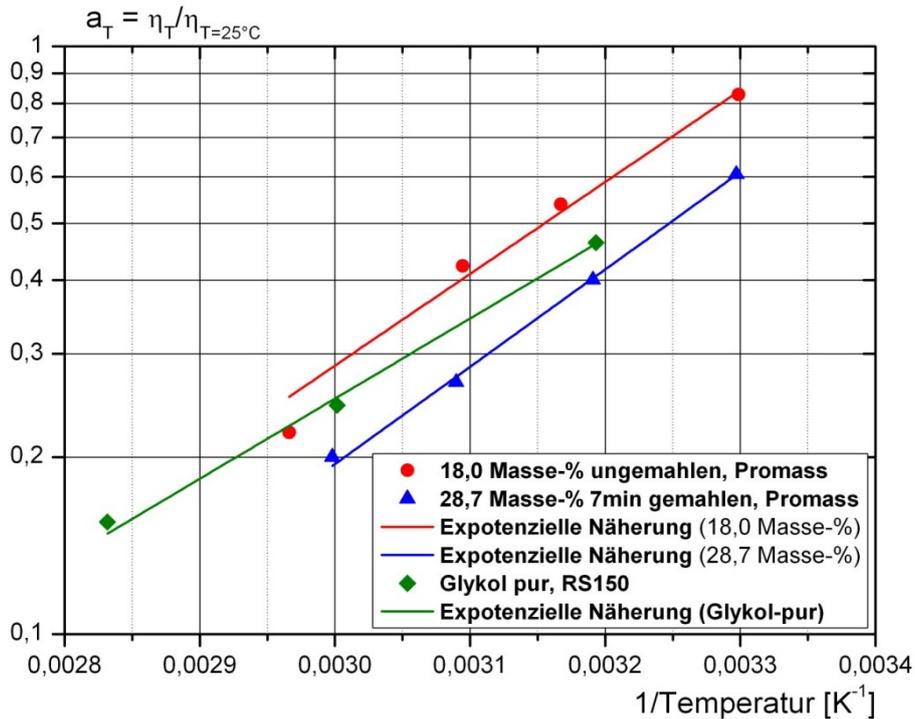


Abbildung 6.13: Temperaturverschiebungsfaktoren (a_T) von zwei mit dem „In-line“-Rheometer vermessenen Slurries sowie von reinem Glykol (mit dem Torsionsrheometer vermessen) über der reziproken Temperatur

Aus den Steigungen der Regressionsgeraden lassen sich die Aktivierungsenergien bestimmen. Wie in Abbildung 6.13 ersichtlich, besitzen die Geraden der mit dem *Promass* vermessenen Slurries eine etwas größere Steigung und liefern somit etwas höhere Aktivierungsenergien als das mit dem Torsionsrheometer vermessene reine Glykol. Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich das mit Messungen am Torsionsrheometer gefundene Ergebnis aus Kapitel 6.1.3. durch das „In-line“-Gerät bestätigen: Die Temperaturabhängigkeit der Slurries ist identisch mit der von reinem Ethylenglykol. Die Zugabe von Feststoff hat keinen signifikanten Einfluss.

In einem nächsten Schritt wurde der Druckeinfluss auf die Viskosität der Slurries am Pumpstrecken-Teststand untersucht. Hierzu konnte durch Verengung des Strömungsquerschnitts im Nadelventil Druck in den Leitungen aufgebaut werden, der sich durch Öffnen der Stickstoffleitung noch weiter erhöhen ließ. In Abbildung 6.14 sind die Viskositätswerte des gemahlene Slurries mit 17,4 Massenprozent Feststoffanteil für verschiedene Drücke sowie die gleichzeitig bestimmten Temperaturen aufgetragen. Bei den anderen beiden am Versuchsstand vermessenen Suspensionen setzten Partikel den verengten Querschnitt zu.

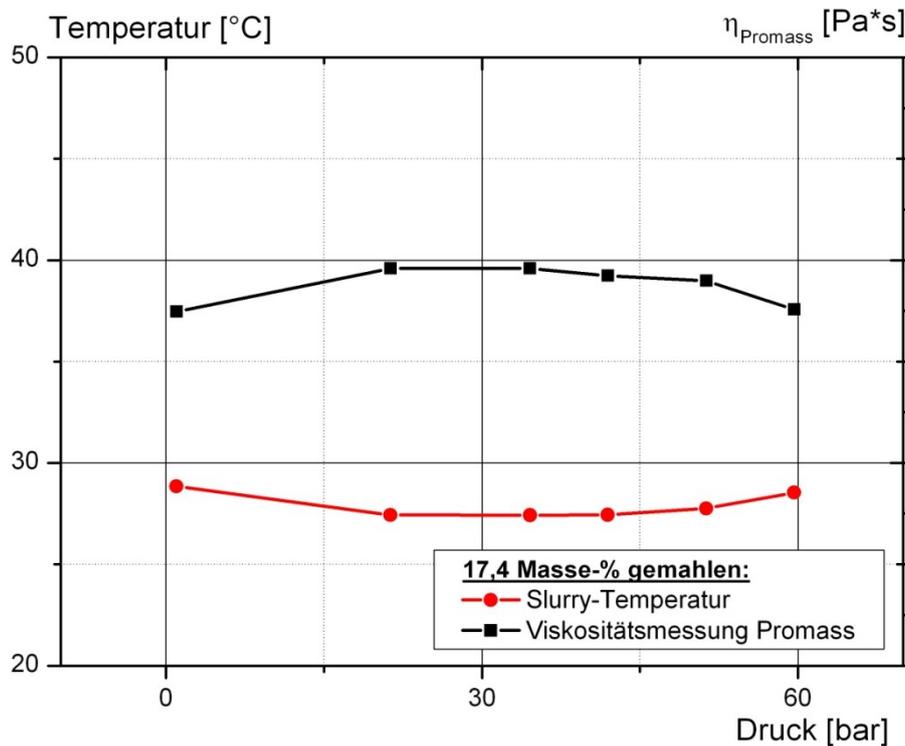


Abbildung 6.14: Viskositäts- und Temperaturwerte für verschiedene Drücke am Pumpstrecken-Teststand

Eine Abhängigkeit der Suspensionsviskosität vom Druck war bei den Messungen am Pumpstrecken-Teststand in Übereinstimmung mit den Labormessungen nicht nachweisbar. Die Schwankungen in den Werten lassen sich auf Temperatureinflüsse zurückführen.

Des Weiteren wurde untersucht, in wie fern die Viskositätswerte des „In-line“-Rheometers unabhängig vom Volumenstrom durch das Messgerät sind. Bei den drei am Versuchsstand vermessenen Slurries wurde der Volumenstrom bei konstanter Temperatur und Atmosphärendruck variiert. Die Viskositätswerte dieser Messungen sind in Abbildung 6.15 gezeigt.

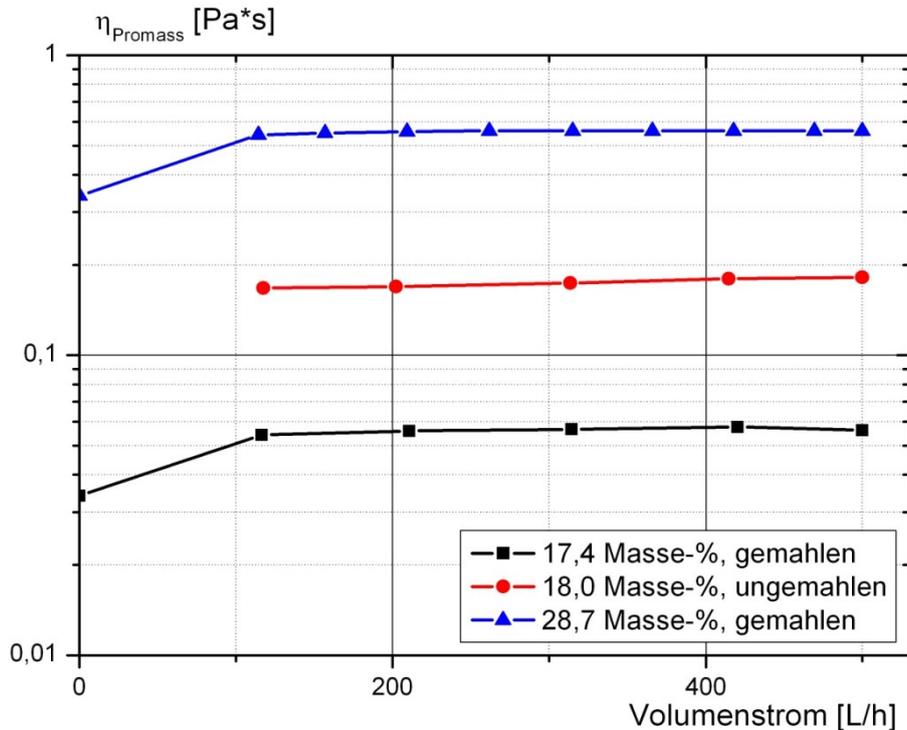


Abbildung 6.15: Viskositätsverläufe der drei vermessenen Slurries in Abhängigkeit des Volumenstroms am Pumpstrecken-Teststand

Das „In-line“-Messgerät ist unempfindlich gegenüber der Variation des Volumenstroms. Jedoch lassen sich keine Viskositätsmessungen bei ausgeschalteter Pumpe durchführen, da das *Promass* in diesem Fall deutlich niedrigere Viskositätswerte liefert.

Eine weitere interessante Beobachtung wurde anhand von Absetzversuchen in der Pumpstrecke gemacht. Zur Simulation von Pumpenausfällen wurde die Pumpe abgestellt und nach verschiedenen Stillstandszeiten wieder in Betrieb gesetzt. Die Stillstandszeiten betragen zwischen wenigen Minuten und bis zu 18 Stunden. Zwischen den Absetzversuchen wurden an verschiedenen Tagen Viskositätswerte aufgenommen (siehe: Abbildung 6.16).

Es zeigte sich, dass die Viskosität der Suspensionen mit der Verweilzeit in der Pumpstrecke stark abfiel. Anhand von zwei weiteren Beobachtungen ließ sich nachweisen, dass eine Verarmung des Slurries durch Absetzen von Feststoff der Grund für die sinkenden Viskositäten war. So wurden zum einen die Auslässe im unteren Bereich des Versuchsstand durch Feststoffsediment verstopft. Zum anderen setzten sich in der Vorkammer der Pumpe Sedimentmengen ab. Das Resuspendieren des abgesetzten Sediments war somit durch den Pumpenbetrieb nicht zu erreichen.

Abbildung 6.17 zeigt zwei Fotoaufnahmen. Das linke Bild zeigt Sedimente im Rohrstück hinter der Pumpe. Im rechten Bild ist das Innere der Pumpenvorkammer gezeigt. Die Aufnahmen entstanden nach 21 Tagen Verweilzeit des gemahlene Slurries mit 28,7 Massenprozent Feststoffanteil in der Pumpstrecke.

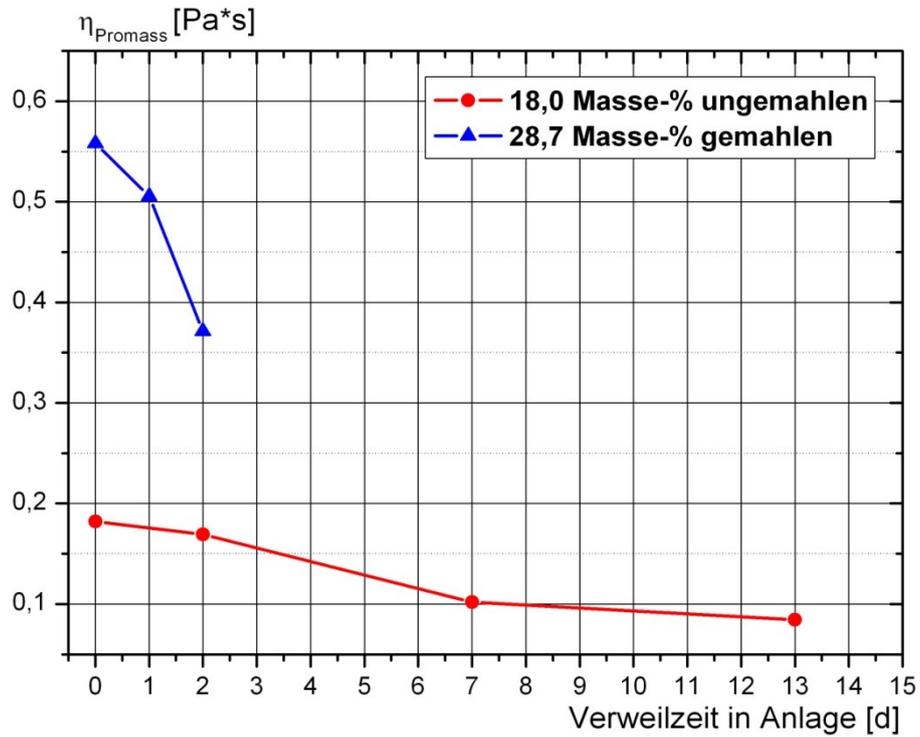


Abbildung 6.16: Entwicklung der Viskositätswerte zweier Slurries in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Pumpstrecke

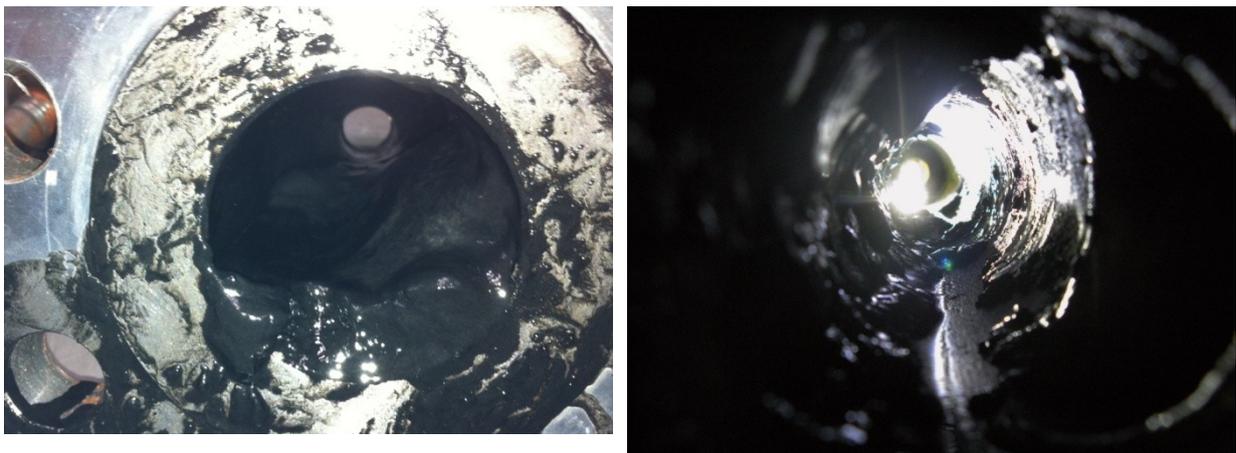


Abbildung 6.17: Sedimente hinter der Pumpe (links) und im Vorbehälter der Pumpe (rechts) nach 21 Tagen Verweilzeit in der Pumpstrecke

6.3. Untersuchungen zur Sedimentationsstabilität

Wie in Kapitel 2.2. diskutiert, spielt das Sedimentationsverhalten eine große Rolle in Bezug auf die Transport- und Lagerstabilität der Koks-Glykol-Suspensionen. Am Pumpstrecken-Teststand konnte nachgewiesen werden, dass es infolge von Pumpenstillständen zum Sedimentieren in den Rohrleitungen kommt. Sediment setzt sich in den Leitungen ab, was den Strömungsquerschnitt verengt und eine höhere Pumpenleistung erfordert. Schlimmstenfalls könnte dies sogar zum Verstopfen führen. Wie in Kapitel 3.3. erläutert, hängt das Sedimentationsverhalten wesentlich von drei Einflussgrößen ab: der Partikelgrößenverteilung, dem Dichteunterschied zwischen fester und flüssiger Phase und der Feststoffkonzentration. Der Koksstaub zeichnet sich durch eine heterogene Zusammensetzung und eine breite Partikelgrößenverteilung aus. Bei polydispersen Suspensionen wie den Bioslurries, die keine definierten Korngrößenklassen besitzen und zudem Partikel unterschiedlicher Dichte enthalten, ist ein komplexes Sedimentationsverhalten zu erwarten [20].

6.3.1. Standzylindermessungen

Im Zentrum der Untersuchungen zur Sedimentationsstabilität sollten Fragestellungen für den realen Prozess stehen. Es wurde auf eine Bestimmung von Sedimentationsgeschwindigkeiten repräsentativer Partikelgrößen verzichtet. Vielmehr hatten die durchgeführten Versuche zum Ziel bei Slurries mit verschiedenen Koksanteilen die Menge an Sediment nach unterschiedlichen Absetzzeiten zu quantifizieren. Darüber hinaus wurden die Sedimente in Bezug auf Feststoffgehalt und -masse sowie rheologische Eigenschaften charakterisiert. Um den Mahleinfluss auf die Sedimentationsstabilität zu dokumentieren, wurden sowohl ungemahlene als auch gemahlene Slurries eingesetzt.

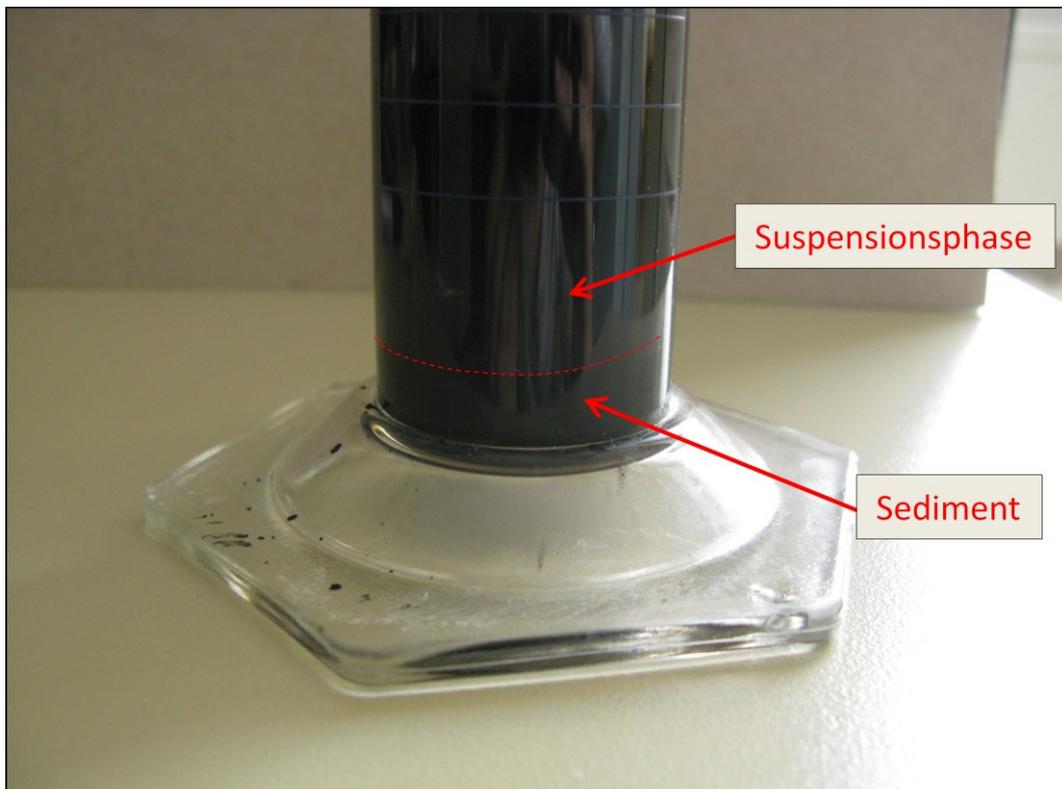


Abbildung 6.18: Fotoaufnahme des unteren Standzylinderbereichs mit Sediment- und Suspensionsphase

Der Vergleich der Sedimentmengen nach bestimmten Absetzzeiten hatte zum Ziel Aussagen über die Stabilität der einzelnen Suspensionen zu treffen. Die vermessenen Koks-Glykol-Suspensionen zeichnen sich durch eine tiefschwarze Farbe und Lichtundurchlässigkeit aus. Ein lichtdurchlässiger, klarer Überstand über der Suspensionsphase wurde erst nach mehreren Tagen Standzeit beobachtet. Die quantitative und qualitative Untersuchung zum Sedimentationsverhalten wurde daher mithilfe von Standzylinderexperimenten durchgeführt. In Abbildung 6.18 ist eine Fotoaufnahme des unteren Teils eines Standzylinders während eines Sedimentationsversuchs gezeigt. Sediment- und Suspensionsphase sind durch eine rote Linie getrennt.

Im Rahmen dieser Versuchsreihen wurden gemahlene und ungemahlene Slurries mit 20% und 30% Massenanteil Koks (Fass 3) eingesetzt. Zudem wurde vergleichend ein ungemahlener Slurry mit 20 Massenprozent Feststoff untersucht, dessen Koks sich durch einen sehr hohen Glührückstands- bzw. Ascheanteil auszeichnet. Eine Zusammensetzungsanalyse dieses Koks ist in Tabelle 8.2 im Anhang gezeigt.

Die untersuchten Slurries wurden in 250ml-Standzylinder eingefüllt. Nach festgelegten Zeiten wurde die oberste Schicht flüssiger Phase abdekantiert. Direkt im Anschluss wurde mithilfe einer Spritzflasche (Innendurchmesser des Röhrchens: 4mm) die restliche Suspensionsphase bis zur Sedimentschicht abgezogen. In Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass sobald Sediment in den Schlauch der Flasche gelangt, dieses die Öffnung verstopft. Aufgrund dessen war die feste Sedimentphase gut von der flüssigeren Suspensionsphase zu trennen. Nach Ermittlung der Masse des feuchten Sediments wurde dieses zunächst mit Ethylenglykol verdünnt, das Sediment resuspendiert und komplett aufgefangen. Anschließend wurde das aufgefangene Sediment im Rotationsverdampfer bei ca. 85-95°C und 10-20mbar vom Ethylenglykol befreit. Auf diese Weise wurde die trockene Feststoffmasse des Sediments bestimmt.

Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist das Auftreten einer eindeutigen Phasengrenze zwischen Sediment und Suspension. Proben mit 20% Feststoffanteil zeigten bereits nach wenigen Minuten eine quantifizierbare Menge an Sediment. Die Sedimentationszeiten wurden zwischen 10 und 120 Minuten variiert. Bei den Slurries mit 30% Koksanteil dagegen war eine eindeutige Unterscheidung zwischen Suspensionsschicht und Sedimentschicht selbst nach 54 Stunden Sedimentationszeit nicht möglich. Stattdessen war festzustellen, dass die Zähigkeit der Suspension von oben nach unten zunahm, wobei sich Schichten mit unterschiedlichen Feststoffgehalten ausbildeten. Dieses Sedimentationsverhalten ist auf die Polydispersität sowie die inhomogene Zusammensetzung des Feststoffs zurückzuführen. Mit steigendem Feststoffanteil behindern sich zudem die Partikel stärker gegenseitig (Zonensedimentation) und die Sedimentation läuft insgesamt mit geringeren Geschwindigkeiten ab. Bei Suspensionen mit 25% Massenanteil Feststoff ließ sich eine relativ gute Unterscheidung zwischen Sedimentschicht und Suspension erreichen, was darauf schließen lässt, dass das eingesetzte Messverfahren bis zu einer Feststoffkonzentration von etwas mehr als 25 Massenprozent geeignet ist.

Aussagen zum Sedimentationsverhalten der Proben mit 30% Koksanteil können aus Messungen mit einer Sedimentationswaage getroffen werden (siehe: Kapitel 6.3.2).

In Abbildung 6.19 sind die in den Sedimenten nachgewiesenen Feststoffmassen bezogen auf die Feststoffmasse der Ausgangsprobe in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit für drei unterschiedliche Slurries mit 20 Massenprozent Koksanteil gezeigt. Während der Feststoffanteil bei allen Proben derselbe war, wurden unterschiedliche Kokschargen gemahlen und ungemahlen eingesetzt. Ergänzend sind in Abbildung 8.11 bzw. 8.12 im Anhang die Massen- bzw. Volumenanteile der Sedimente bezogen auf die Gesamtmasse bzw. das Gesamtvolumen der Slurries gezeigt.

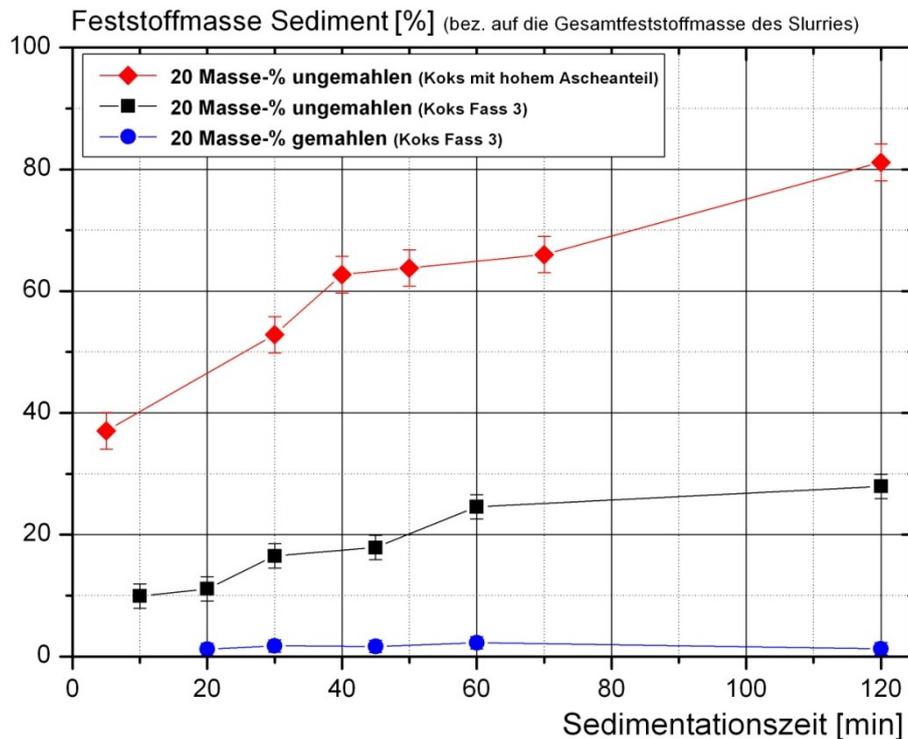


Abbildung 6.19: Trockene Feststoffmasse Sediment bezogen auf Feststoffmasse im Ausgangsslurry nach verschiedenen Sedimentationszeiten für drei Slurries mit 20% Massenanteil Koks

Der Vergleich des Feststoffanteils im Sediment für die beiden Slurries mit Koks aus Fass 3 zeigt, dass sich bei der gemahlene Probe selbst nach 120 Minuten nur minimale Sedimentmengen nachweisen lassen. Bei dem ungemahlene Slurry dagegen sind bereits nach 10 Minuten 10% der Feststoffmasse aussedimentiert. Mit der Sedimentationszeit erhöht sich die Menge an Sediment und nach 120 Minuten sind 25% des Kokes im Sediment zu finden. Durch das Mahlen sind die Partikel kleiner, was sich durch eine deutlich verringerte Sedimentationsgeschwindigkeit bemerkbar macht. Neben dem Teilchendurchmesser hängt die Sinkgeschwindigkeit nach Gleichung 3-18 vom Dichteunterschied zwischen fester und flüssiger Phase ab. Die Pyknometermessungen zur Einzelkorndichtebestimmung ergaben, dass der Glührückstand eine höhere Korndichte im Vergleich zum Gesamtkoks besitzt. Daraus folgt, dass der ungemahlene Slurry mit Koks aus Fass 3 deutlich sedimentationsstabiler ist im Vergleich zu der Koks suspension mit hohem Ascheanteil. Der anorganische Glührückstand sinkt aufgrund der höheren Korndichte schneller ab und führt schließlich zu den hohen Sedimentmassen der Probe mit stark aschehaltigem Koks. So sind nach 120 Minuten etwa 80% des Feststoffs aussedimentiert.

Aus den Werten der trockenen Feststoffmasse des Sediments sowie der Masse des feuchten Gesamtsediments lässt sich der Anteil an Flüssigkeit im Sediment berechnen. Hierbei war festzustellen,

dass der Glykolanteil im Sediment des gemahlene Slurry (Fass 3) mit etwa 80% über den ungemahlene Slurry (Fass 3) mit 54% bis zum Slurry aus aschehaltigem Koks mit 46% abnahm. Die gemahlene Probe zeichnete sich durch eine geringere Verdichtung des Sediments im Vergleich zu den anderen Proben aus.

Eine weitere Charakteristik von Sedimenten ist die Fließgrenze. Nach 2 Stunden Sedimentationszeit konnten noch keine Fließgrenzen der Sedimente der 20%-igen Slurries bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden Sedimente nach 20 Stunden Sedimentationszeit eines ungemahlene und eines gemahlene Slurries mit 20% Feststoffanteil (Kokscharge: Fass 3) vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6.20 gezeigt.

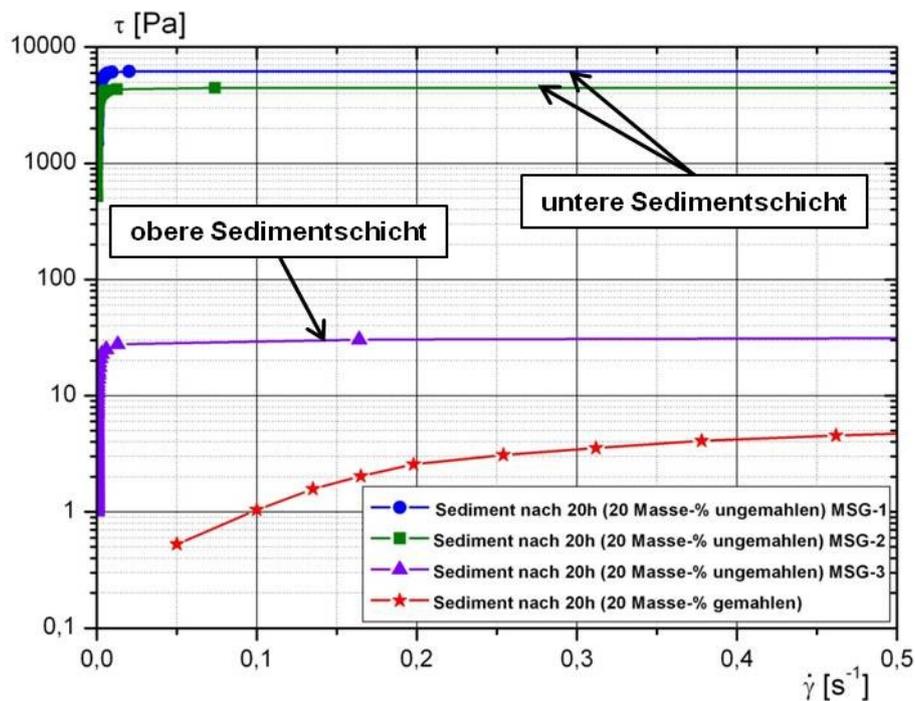


Abbildung 6.20: Schubspannungsverläufe über der Scherrate zur Fließgrenzenbestimmung bei zwei Sedimenten nach 20 Stunden Sedimentationszeit

Aus den Messungen zur Fließgrenzenbestimmung geht hervor, dass das Sediment nach Mahlung selbst nach 20 Stunden Sedimentationszeit keine Fließgrenze besitzt. Beim Sediment des ungemahlene Slurries lassen sich Fließgrenzen nachweisen, die Werte schwankten jedoch sehr stark. Bei Messung 3 wurde die Probe aus der oberen Sedimentschicht entnommen, wohingegen die Proben bei Messung 1 und Messung 2 aus dem unteren Sedimentbereich stammten. Die deutlich höheren Fließgrenzen der unteren Sedimentschicht bedeuten, dass diese stark verdichtet vorliegt, mehr Feststoff enthält und Fließgrenzen zwischen 1.000Pa und 10.000Pa besitzt.

Die obere Sedimentschicht ist dagegen deutlich weniger verdichtet und zeichnet sich durch eine Fließgrenze im Bereich von 10Pa bis 100Pa aus.

6.3.2. Sedimentationswaage

Ergänzend zu den Standzylinderversuchen wurde das Sedimentationsverhalten der Bioslurries mithilfe einer Sedimentationswaage nach DIN-Norm 66116 untersucht [41]. Auf diese Weise ließen sich Aussagen über die Sedimentationsstabilität von Suspensionen mit relativ hohen Feststoffanteilen treffen. Der Glaszylinder der Waage wurde mit ungemahlene und gemahlene Slurries mit jeweils 20 und 30 Massenprozent Feststoffanteil (Kokscharge: Fass 3) gefüllt. In Abbildung 6.21 ist eine schematische Zeichnung der Sedimentationswaage gezeigt. An einem Ende der Balkenwaage befindet sich eine Messplatte (Auffangteller), die in einen Glaszylinder eingetaucht ist. Am anderen Ende der Balkenwaage ist ein Metallgewicht angebracht, das auf einer Laborwaage (*Sartorius CPA3202S*) ruht. Sedimentieren nun nach dem Einfüllen der Suspension Feststoffpartikel, so landen diese auf der Messplatte und entlasten die Waage, sodass das ermittelte Gewicht mit der Zeit abnimmt. Durch die Differenz zwischen Anfangsgewicht und dem Gewicht nach einer bestimmten Sedimentationszeit lassen sich Aussagen über die Sedimentmasse treffen. Die Messungen wurden nach fünf Stunden abgebrochen.

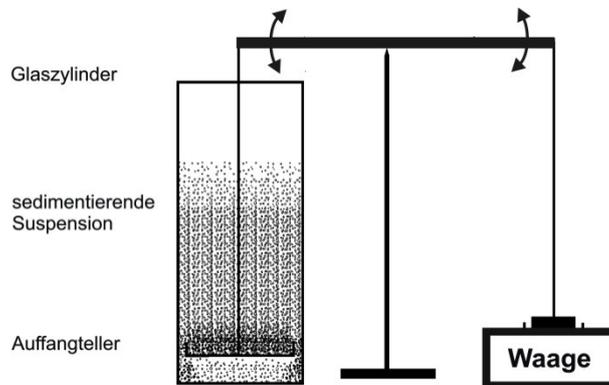


Abbildung 6.21: Schematische Darstellung der Sedimentationswaage nach DIN 66116

Da die nach DIN 66116 festgeschriebene zulässige Höchstkonzentration an Feststoffanteil bei den Versuchen deutlich überschritten wurde, sind nur qualitative Aussagen bei dieser Messmethode möglich. In Abbildung 6.22 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst. Das Startgewicht wurde auf circa 117,5g eingestellt. Infolge des sich absetzenden Sediments auf dem Auffangteller reduziert sich das detektierte Gewicht.

Die Ergebnisse der vier eingesetzten Slurries zeigen, dass die beiden Suspensionen mit 20 Massenprozent Feststoffanteil deutlicher stärker sedimentieren im Vergleich zu den höher konzentrierten Proben. Feststoff-Feststoff-Wechselwirkungen spielen bei den Slurries mit 30 Massenprozent Koksanteil eine bedeutende Rolle, wodurch die Sinkgeschwindigkeit deutlich herabgesetzt ist. Die höher konzentrierten Suspensionen sind im Vergleich zu Suspensionen mit nur 20% Feststoffanteil deutlich sedimentationsstabiler.

Wie bereits durch Standzylinderversuche gezeigt wurde (siehe: Kapitel 6.3.1.), hat der Mahleinfluss insgesamt positive Auswirkungen auf die Lagerstabilität. Beim Vergleich der Slurries mit 20 Massenprozent Feststoffanteil zeigt die ungemahlene Probe speziell in den ersten Minuten eine große Gewichtsabnahme, was auf eine schnelle Sedimentation von großen Partikeln schließen lässt. Bei der gemahlene Suspension mit 20 Massenprozent Koksanteil läuft die Sedimentation insgesamt langsamer ab.

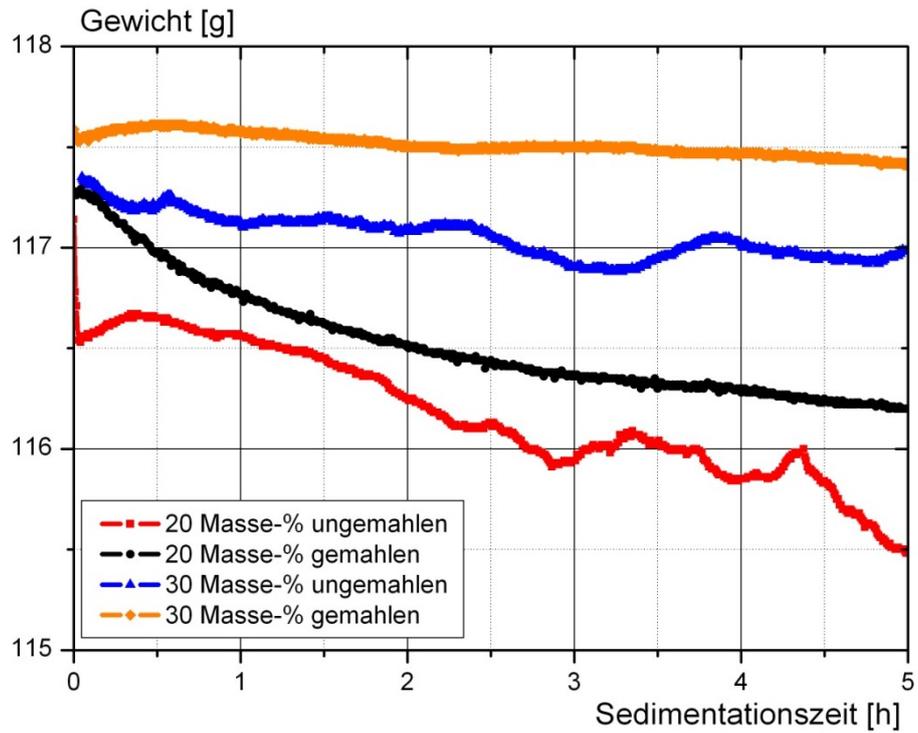


Abbildung 6.22: Sedimentationsuntersuchungen in der Sedimentationswaage mit vier Slurries (Kokskonzentrationen von 20 Massenprozent bzw. 30 Massenprozent, jeweils gemahlen und ungemahlen)

7. Zusammenfassung

Gegenstand dieser Diplomarbeit war die rheologische Charakterisierung eines Modell-Pyrolyseslurries des bioliq[®]-Prozesses auf Basis von Glykol und Strohkok. Es wurden die Einflüsse von Feststoffkonzentration, Partikelgrößenverteilung, Temperatur, Druck und Scherrate untersucht. Neben rheologischen Untersuchungen im Labor wurden vergleichend Messungen mit einem „In-line“-Rheometer der Firma Endress+Hauser an einem Pumpstrecken-Teststand durchgeführt. Schließlich wurde ergänzend das Sedimentationsverhalten der Slurries untersucht.

Suspensionen mit Feststoffanteilen zwischen 15 Gewichtsprozent bzw. 8 Volumenprozent und etwas mehr als 30 Gewichtsprozent bzw. 22 Volumenprozent wurden in einem Temperaturbereich zwischen 20°C und 95°C scherrheologisch untersucht. Zur Variation der Partikelgrößenverteilung wurden die Slurries in einer Exzenter-Stabschwingmühle 7 Minuten gemahlen. Die Auswirkungen der Mahlung auf die Kokspartikel wurden anhand von Messungen der Partikelgrößenverteilung, Partikelform, Dichte und Porosität dokumentiert. Infolge des Mahlens tritt zu einem großen Teil Deagglomeration, aber auch Einzelpartikelzerkleinerung auf. Darüber hinaus verringert sich die Porosität des Kokses deutlich. Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass große Teilchen des ungemahlene Kokspulvers stabförmig vorliegen.

Durch die scherrheologische Untersuchung der Slurries konnte gezeigt werden, dass sich in Bezug auf die Relevanz der betrachteten Einflussgrößen folgende Reihenfolge ergibt:

- Die Feststoffkonzentration hat den größten Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften der Slurries. Im betrachteten Konzentrationsbereich änderte sich die Viskosität um mehr als zwei Dekaden. Zur Beschreibung des Konzentrationseinflusses auf die Viskosität wurde der Krieger-Dougherty-Ansatz jeweils für ungemahlene und gemahlene Suspensionen angepasst.
- Die Partikelgrößenverteilung bzw. der Mahleinfluss spielt ebenfalls eine große Rolle in Bezug auf die Rheologie der Slurries. So konnten zwischen ungemahlene und gemahlene Proben mit hoher Feststoffkonzentration ein Unterschied von über einer Dekade in der Viskosität festgestellt werden. Gemahlene Suspensionen zeigten niedrig-viskoseres Verhalten im Vergleich zu den ungemahlene. Dies konnte zum einen durch eine geringere Porosität und zum anderen durch eine weniger stark ausgeprägte Stabform der Kokspartikel nach der Mahlung erklärt werden
- Der Temperatureinfluss ließ sich durch den Arrhenius-Ansatz beschreiben, wobei sich im betrachteten Temperaturbereich die Unterschiede in der Viskosität innerhalb einer Dekade bewegten. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Temperaturabhängigkeit der Suspension mit der Temperaturabhängigkeit der flüssigen Matrixsubstanz übereinstimmt. Die Zugabe von Feststoffpartikeln hat keinen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität.
- Eine Scherratenabhängigkeit der Viskosität konnte bei hochkonzentrierten Suspensionen in Form von leicht strukturviskosem Verhalten nachgewiesen werden. Bei sehr großen Scherraten zeigte die Viskosität dagegen keine Abhängigkeit von der Scherrate (oberer newtonscher Grenzbereich)

- Des Weiteren konnte ein relativ großer Einfluss der Lagerzeit auf die rheologischen Eigenschaften der Slurries festgestellt werden. Die Viskosität sinkt mit der Lagerdauer deutlich ab.
- Ungemahlene Slurries besitzen im Vergleich zu gemahlene Slurries bei hohen Koks-konzentrationen eine Fließgrenze.
- Der Druckeinfluss und Thixotropie spielen im Vergleich zu den zuvor genannten Einflussfaktoren eine vernachlässigbare Rolle.

Soll die Slurry-Viskosität für den realen Prozess vor dem Anmischen abgeschätzt werden, so ist folgende Vorgehensweise zu empfehlen:

Wird eine Kokscharge vergleichbarer Qualität eingesetzt, so genügt es den Krieger-Dougherty-Ansatz mit den in Tabelle 6.2 gegebenen Anpassungsparametern für ungemahlene und gemahlene Slurries anzuwenden. Durch Verwendung der Viskosität der Matrixflüssigkeit (η_L) bei der im Prozess erreichten Temperatur muss keine weitere Anpassung aufgrund des Temperatureinflusses erfolgen. Die Viskosität bei Prozesstemperatur ist – zumindest für Ethylenglykol – unter Verwendung der Aktivierungsenergie (E_0) mithilfe des Arrhenius-Ansatzes aus der Viskosität bei beliebiger Temperatur berechenbar. Somit ergibt sich für die Slurry-Viskosität (η_s) in Abhängigkeit der Feststoffmassenkonzentration (c_m) folgende Abschätzungsgleichung:

$$\eta_s (T) = \frac{\eta_L(T)}{\left(1 - \frac{c_m}{a_m}\right)^{b_m}} \quad (7-1)$$

Explizit sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, dass die Koks zusammensetzung die rheologischen Eigenschaften stark beeinflusst. Da diese Näherung für Slurries einer Charge (KW-36 2010, Fass 3) bestimmt wurde, ist eine Übertragung auf Pyrolysekoks anderer Chargen nicht ohne Weiteres möglich. Für Kokse mit anderer Zusammensetzung sind die Parameter a_m und b_m neu zu bestimmen.

Am Pumpstrecken-Teststand wurde das „In-line“-Rheometer *Promass 831* in Betrieb genommen. Es konnte eine systematische Abweichung des „In-line“-Geräts zu niedrigeren Viskositätswerten im Vergleich zu den Labormessungen festgestellt werden. Die in Labormessungen gefundene Temperaturabhängigkeit der Biosuspensionen konnte durch Messungen an der Pumpstrecke bestätigt werden.

Durch Versuche zum Sedimentationsverhalten konnte gezeigt werden, dass gemahlene Slurries im Vergleich zu ungemahlene Slurries deutlich sedimentationsstabiler sind.

Abschließend ist anzumerken, dass die Mahlung aus rheologischer Sicht und in Bezug auf das Sedimentationsverhalten der Slurries durchweg positive Auswirkungen für den Betrieb hat:

Die Viskosität der Slurries wird deutlich herabgesetzt, wodurch mehr Feststoff eingemischt werden kann. Darüber hinaus verbessert sich die Sedimentationsstabilität infolge der Mahlung.

8. Anhang

8.1. Materialcharakterisierung

Tabelle 8.1: Physikalische und chemische Eigenschaften von Monoethylenglykol (aus dem Sicherheitsdatenblatt der WITTIG Umweltchemie GmbH, Grafschaft-Ringen)

Form:	flüssig
Farbe:	klar
Geruch:	neutral
pH-Wert:	6-8
Siedepunkt:	197,6°C
Flammpunkt:	111°C
Zündtemperatur:	> 400°C
Selbstentzündlichkeit:	nein
Brandfördernde Eigenschaften:	nein
Explosionsgefahr:	nicht explosionsgefährlich, aber Bildung explosionsgefährlicher Dampf-/Luftgemische möglich
Explosionsgrenzen:	untere: 3,2 Vol-% obere: 53 Vol-%
Dampfdruck:	< 0,053 mbar
Dichte:	1,12 g/cm ³
Löslichkeit in Wasser (20°C):	beliebig
dynamische Viskosität:	21 mPas (20°C)
Thermische Zersetzung:	> 200-250 °C
Toxikologische Einschätzung:	Xn - Gesundheitsschädlich

Tabelle 8.2: Ergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) für die drei in dieser Diplomarbeit verwendeten Kokschargen: Fass 3 (KW 36/2010), Fass 5 (KW 47/2010), „stark aschehaltiger Koks“ (KW 8/2010)

Analyseparameter	Einheit	Koks: Fass 3	Koks: Fass 5	stark aschehaltiger Koks
Feuchteanteil	Masse-%	1,2	2,5	2,0
Glührückstand (815°C)	Masse-%	49 / 44,4	42/ 40,7	70,8
Elementaranteil C	Masse-%	46,3	49,3	28,5
Elementaranteil H	Masse-%	2,2	2,6	1,6
Elementaranteil N	Masse-%	0,8	0,7	< 0,5
Elementaranteil S	Masse-%	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Heizwert	J/g	16.391	18.140	-

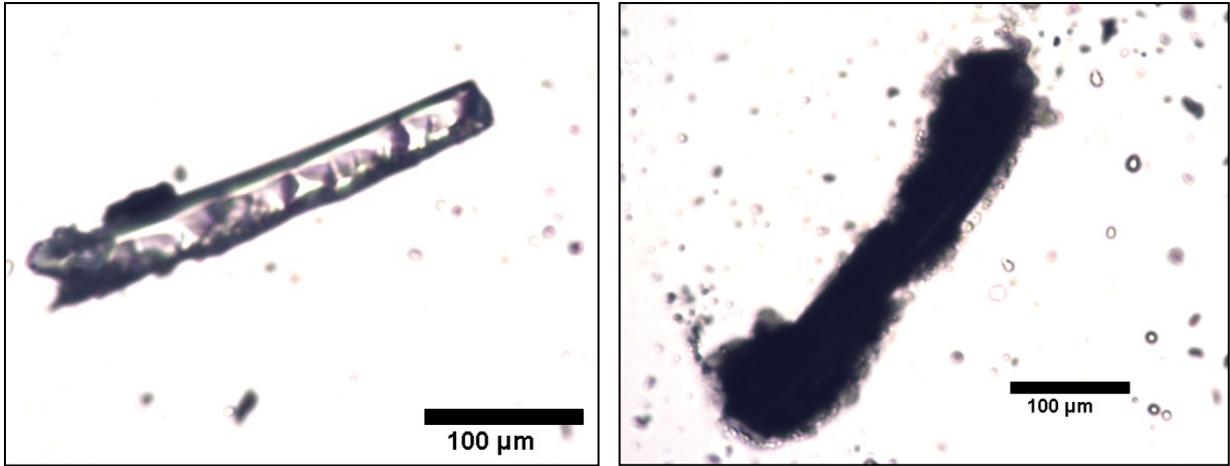


Abbildung 8.1: Mikroskopaufnahmen von Einzelpartikeln eines stark verdünnten, ungemahlten Slurries

Tabelle 8.3: Übersicht der Äquivalentdurchmesser x_{10} , x_{50} und x_{90} aus den Partikelgrößenanalysen für alle verwendeten Suspensionen und Kokspulver

Masse-% Koks im Slurry	Vorbehandlung	Ultraschall-Behandlung	Koks	Messgerät	$x_{10,3}$	$x_{50,3}$	$x_{90,3}$
22,5	ungemahlen	-	Fass 3	XPT-C	20,80	75,78	239,18
22,5	ungemahlen	x	Fass 3	XPT-C	15,77	39,69	72,33
27,4	gemahlen	-	Fass 3	XPT-C	12,91	30,49	62,46
27,4	gemahlen	x	Fass 3	XPT-C	12,27	27,79	55,78
26,9	ungemahlen	-	Fass 3	XPT-C	19,86	71,97	252,43
26,9	ungemahlen	x	Fass 3	XPT-C	16,51	44,01	91,11
29,7	gemahlen	-	Fass 3	XPT-C	12,89	30,77	60,72
31,8	gemahlen	-	Fass 3	XPT-C	15,62	44,66	95,13
31,8	gemahlen	x	Fass 3	XPT-C	13,99	35,85	66,82
31,9	ungemahlen	-	Fass 3	XPT-C	18,90	66,38	198,46
33,3	gemahlen	-	Fass 3	XPT-C	15,85	46,77	112,58
20,8	gemahlen	-	Fass 5	XPT-C	16,06	42,50	87,83
20,8	gemahlen	x	Fass 5	XPT-C	14,18	32,94	57,54
18,0	ungemahlen	-	Fass 5	XPT-C	19,85	64,76	176,60
18,0	ungemahlen	x	Fass 5	XPT-C	15,40	37,01	62,61
28,7	gemahlen	-	Fass 5+3	XPT-C	16,40	48,28	113,13
18,2	gemahlen	-	Fass 3	XPT-C	12,01	25,49	50,32
18,0	ungemahlen	-	Fass 3	XPT-C	16,37	44,80	147,13
15,8	gemahlen	-	Fass 3	XPT-C	10,07	21,68	41,46
13,7	ungemahlen	-	Fass 3	XPT-C	16,01	38,03	93,84
22,5	ungemahlen	-	Fass 3	Helos	5,62	37,17	202,48
22,5	ungemahlen	x	Fass 3	Helos	4,89	28,79	96,50
26,9	ungemahlen	-	Fass 3	Helos	4,81	35,11	193,95
26,9	ungemahlen	x	Fass 3	Helos	4,85	26,98	92,79
Koksstaub	ungemahlen	-	Fass 3	XPT-C	22,01	71,63	235,32
Koksstaub	gemahlen	-	Fass 3	XPT-C	10,84	34,21	134,89
Koksstaub	ungemahlen	-	Fass 5	XPT-C	32,70	108,91	322,14
Koksstaub	gemahlen	-	Fass 5	XPT-C	12,22	49,39	205,70
Steinkohle	-	-	-	XPT-C	16,48	50,67	302,85
Koksstaub	ungemahlen	-	Fass 3	Helos	5,82	31,36	118,85
Koksstaub	ungemahlen	x	Fass 3	Helos	7,49	35,99	101,40

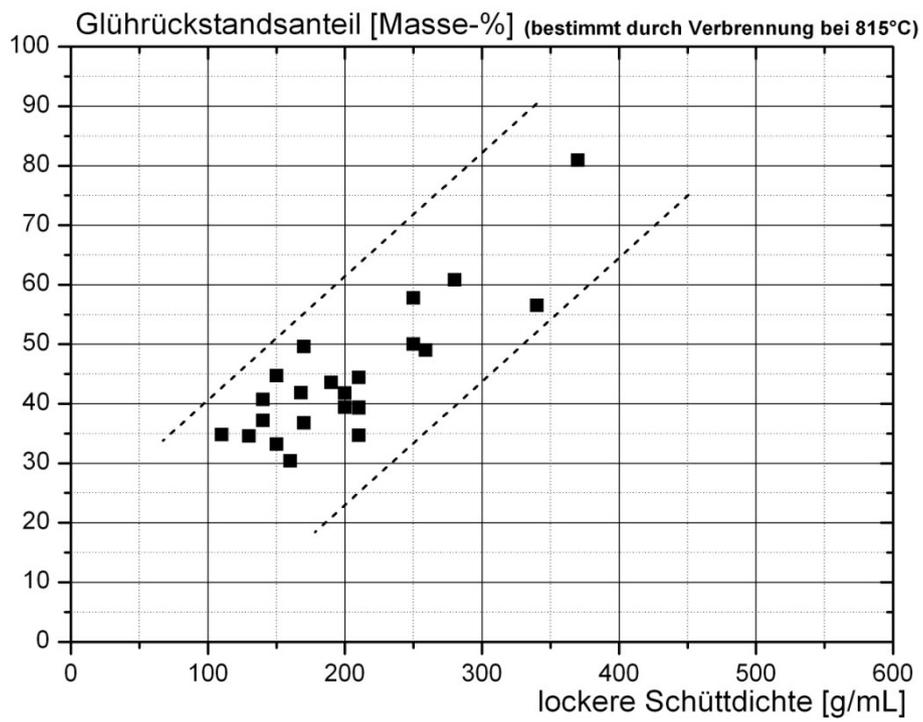
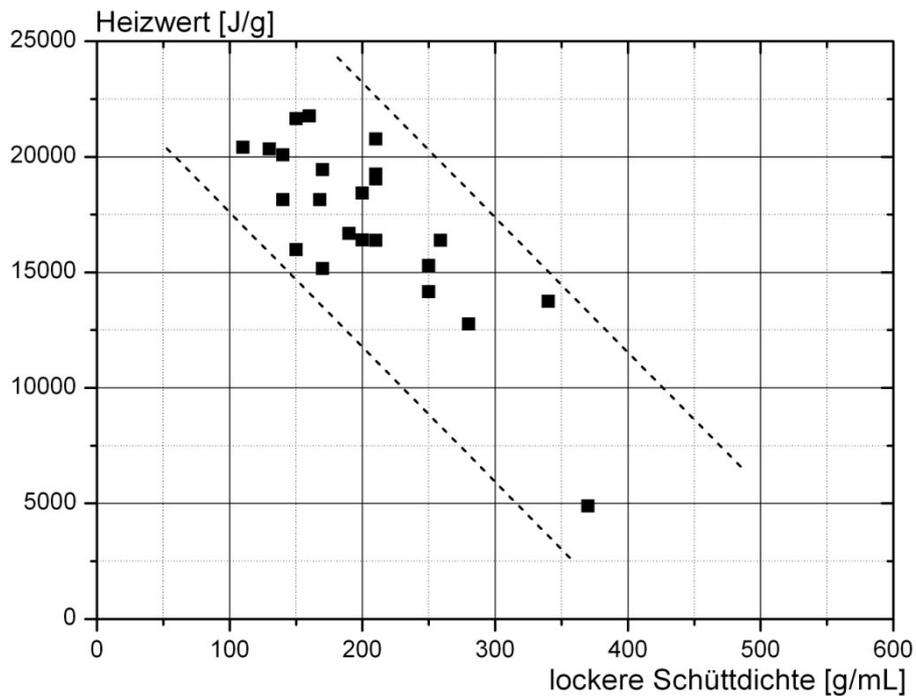


Abbildung 8.2: Korrelation zwischen lockerer Schüttdichte und Glührückstandsanteil für verschiedene Kokschargen



8.2. Laborrheometrie

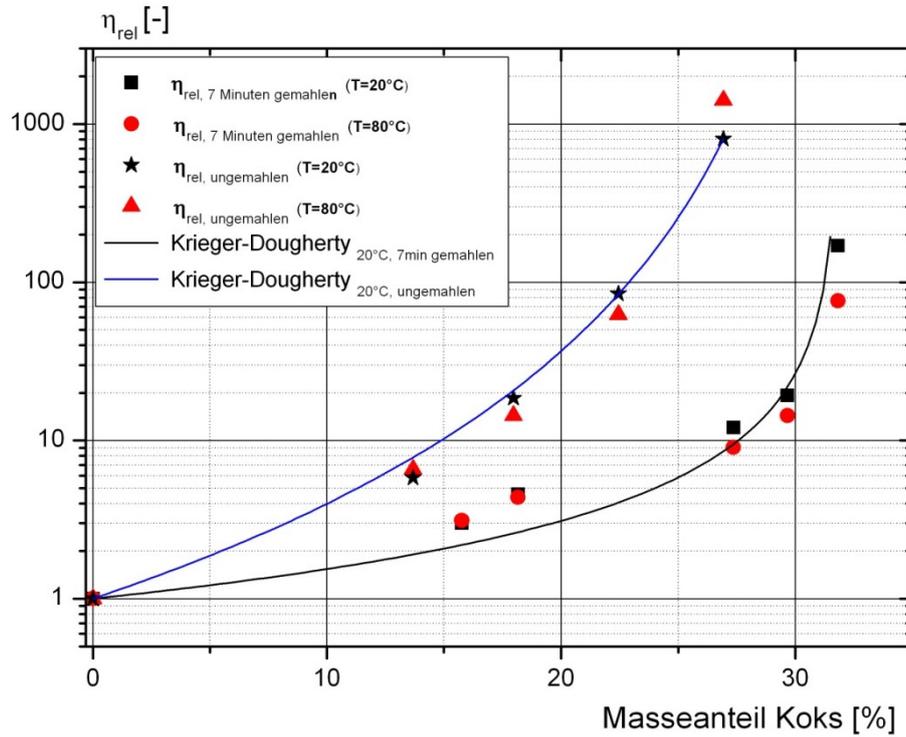


Abbildung 8.4: Relative Viskositätswerte der ungemahlene und gemahlene Suspensionen für verschiedene Massenanteile Koks bei den Temperaturen 20°C und 80°C sowie Krieger-Dougherty Näherungen der 20°C-Werte

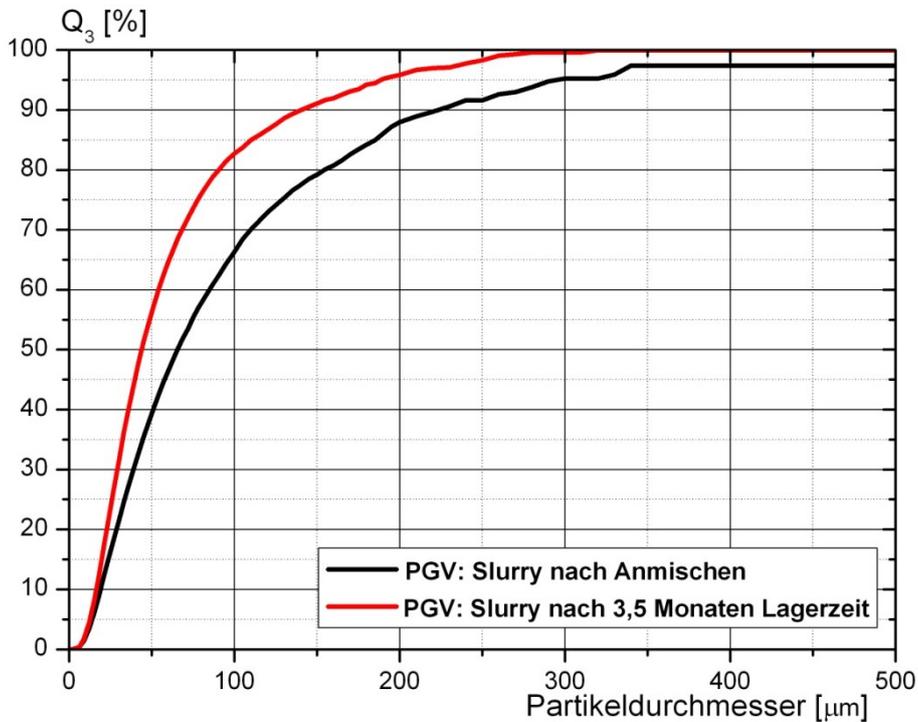


Abbildung 8.5: Vergleichende Betrachtung der Partikelgrößenverteilungen eines Slurries direkt nach dem Anmischen und nach 3,5 Monaten Lagerzeit (bestimmt mithilfe des XPT-C)

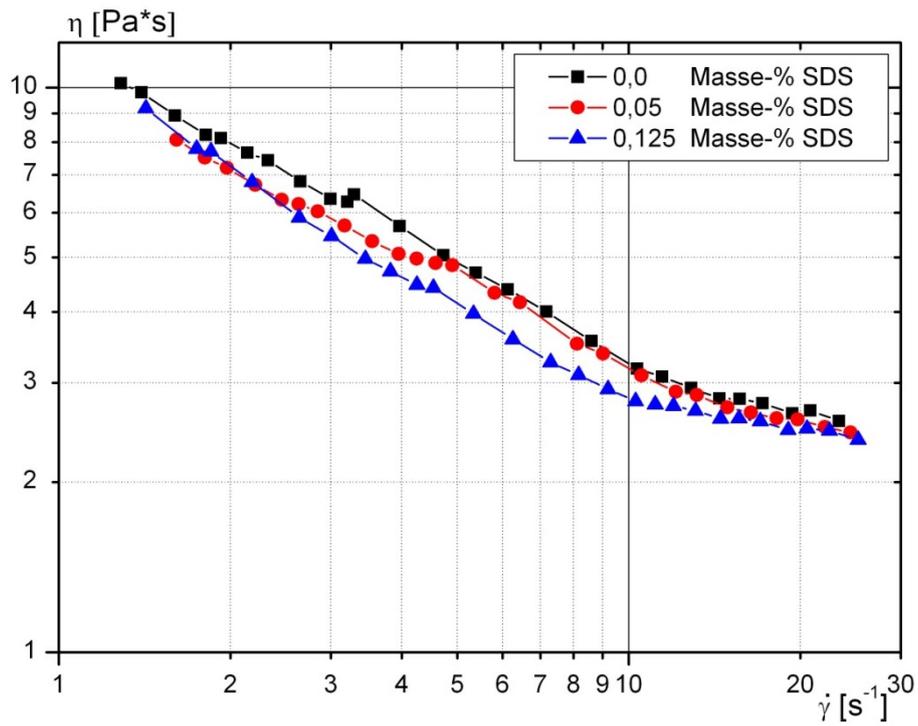


Abbildung 8.6: Messungen zur Untersuchung des Tensid-Einfluss auf einen ungemahlten Slurry mit 31,9 Massenprozent Feststoffanteil

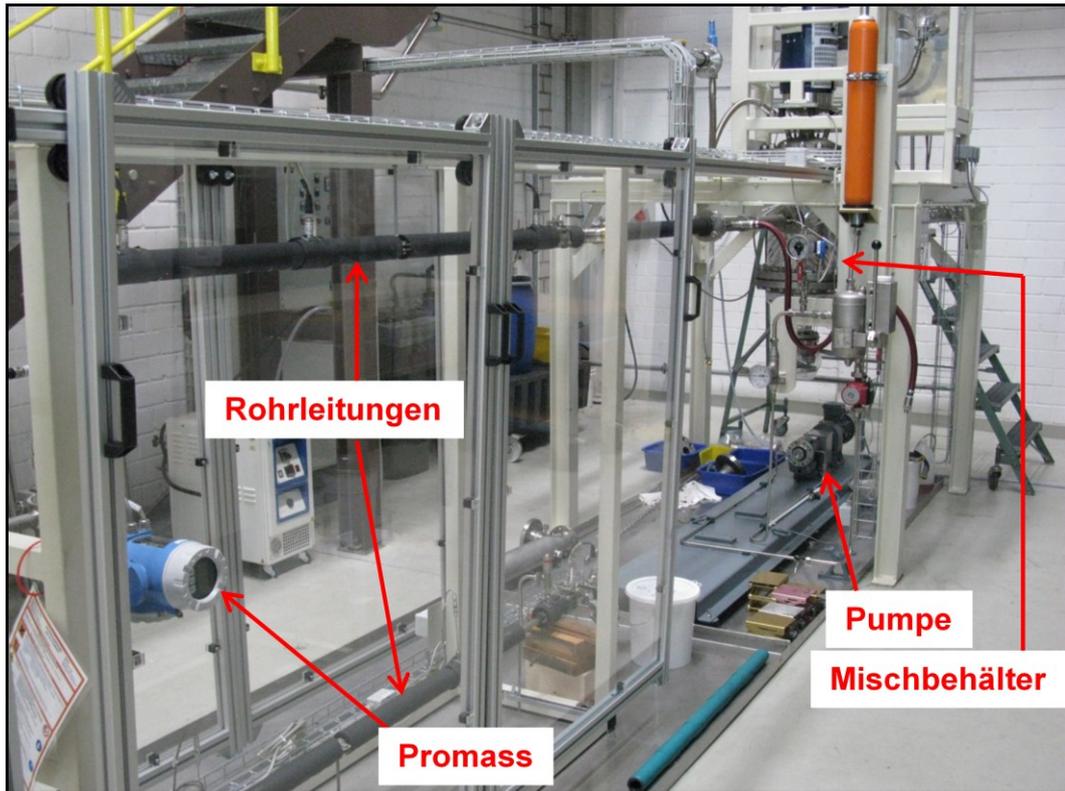


Abbildung 8.8: Fotoaufnahme der Pumpstrecke (der Rotor der Schneckenpumpe ist auf diesem Foto demontiert)



Abbildung 8.9: Fotoaufnahme des „In-line“-Rheometers Promass 831 im eingebauten Zustand

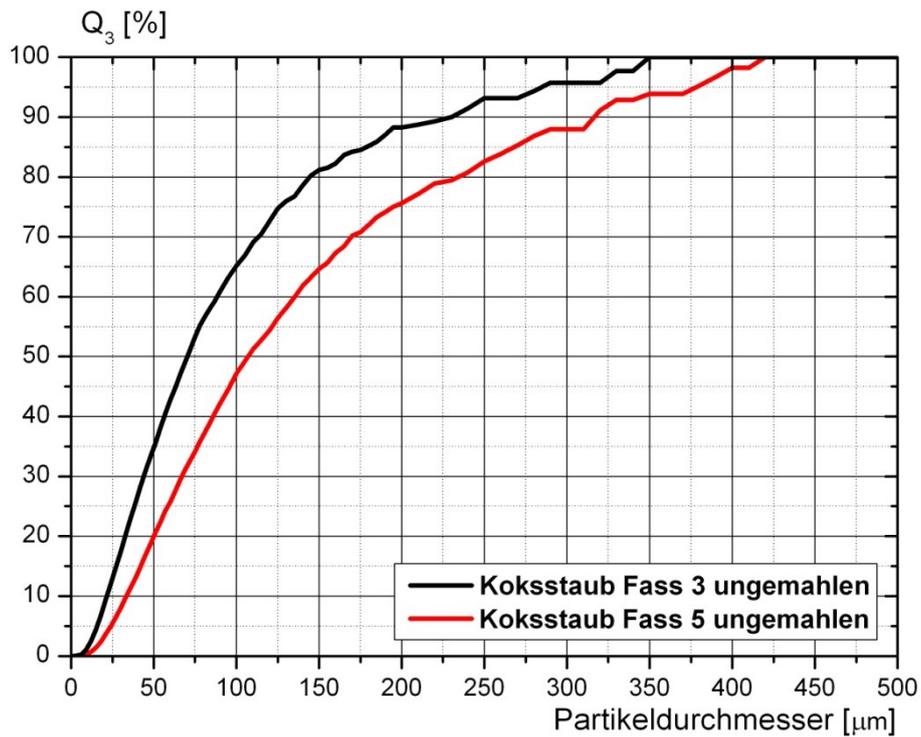


Abbildung 8.10: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen (Q₃) der Koksstäube Fass 3 und Fass 5 (Messgerät: XPT-C-)

8.4. Standzylindersedimentation

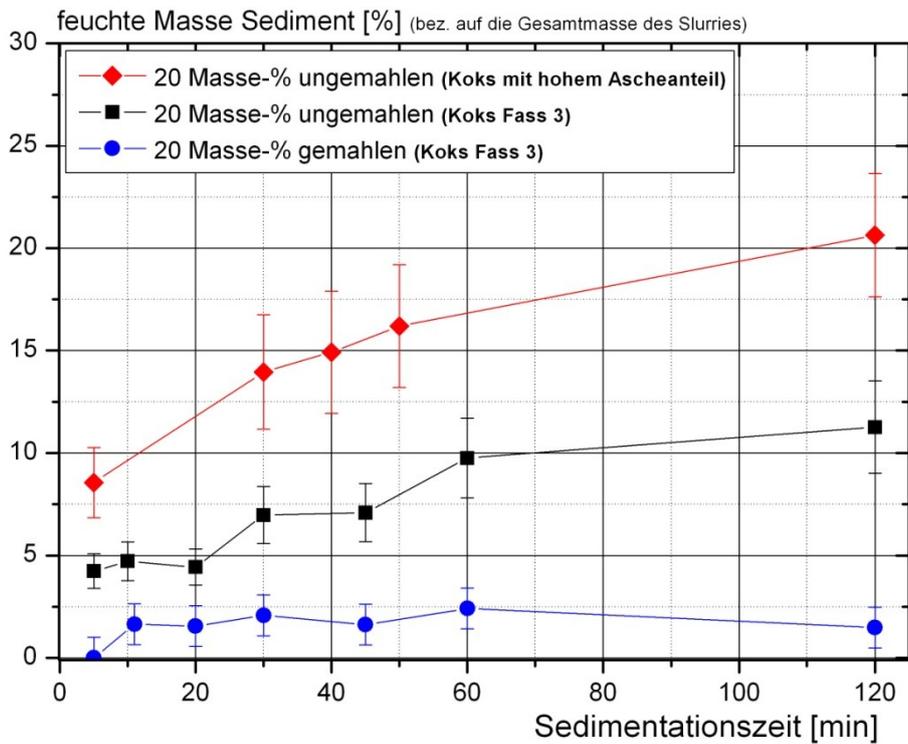


Abbildung 8.11: Feuchte Sedimentmasse bezogen auf die Gesamtmasse des Ausgangsslurries in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit für drei Slurries mit 20% Massenanteil Koks

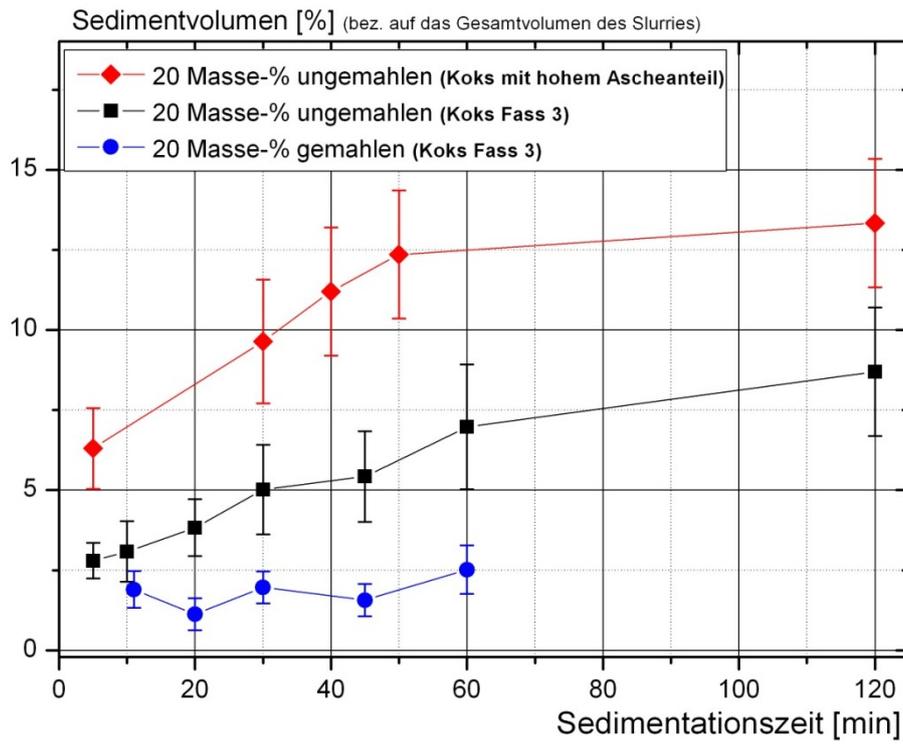


Abbildung 8.12: Feuchtes Sedimentvolumen bezogen auf das Gesamtvolumen des Ausgangsslurries in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit für drei Slurries mit 20% Massenanteil Koks

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Vereinfachtes Verfahrensschema der Schnellpyrolyse	3
Abbildung 2.2: Produktanteile bei der Schnellpyrolyse für unterschiedliche Einsatzstoffe [8].....	4
Abbildung 3.1: Scherstömung im Zweiplattenmodell	6
Abbildung 3.2: Typische Scherratenabhängigkeiten der Viskosität	7
Abbildung 3.3: Typische Zeiteinflüsse auf die Viskosität bei konstanter Scherrate	8
Abbildung 3.4: Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität für die in Tabelle 3.1 gegebenen Ansätze [11].	9
Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Geometrie Platte-Platte-Rheometers (links) und des koaxialen Zylinderrheometers (rechts)	9
Abbildung 3.6: Prinzipskizze des Hochdruckkapillarrheometers	12
Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der oszillatorischen Anregung durch das In-line Messgerät [16]	13
Abbildung 3.8: Scherung des Fluids infolge der oszillierenden Torsion des Messrohres im „In-line“-Messgerät [16]	13
Abbildung 3.9: Normierte Sinkgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Festvolumenkonzentration [17].....	15
Abbildung 3.10: Schichtenaufbau, Konzentrationsverlauf und zeitlicher Verlauf in einer sedimentierten Suspension aus vier Kornklassen [20].....	15
Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Exzenter-Stabschwingmühle (links: von vorne mit offenem Mahlraum, rechts: Seitenansicht)	18
Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des optischen Partikelgrößenmessgeräts XPT-C [31]	19
Abbildung 4.3: Summenverteilungen (Q3) eines ungemahlene Slurries; links: Variation der Vorbehandlung mit Ultraschall bzw. Nassmahlung (7 Minuten ESM) bei kamerabasierter Analyse (XPT-C), rechts: Vergleich der kamerabasierten Messmethode (XPT-C) mit der Laserbeugungsmethode (Helos)	21
Abbildung 4.4: Repräsentativer Ausschnitt des Scans der Grobfraction des ungemahlene Kokspulvers (Fass 3)	23
Abbildung 4.5: Kumuliertes Porenvolumen (auf die Probenmassen bezogen) eines Steinkohlepulvers sowie der Kokspulver Fass 3 und Fass 5, jeweils ungemahlen und 7 Minuten gemahlen	25
Abbildung 4.6: Kumulierter Porenvolumenanteil eines Steinkohlepulvers sowie der Kokspulver Fass 3 und Fass 5, jeweils ungemahlen und 7 Minuten gemahlen	25
Abbildung 6.1: Viskositätsfunktionen von vier ungemahlene Slurries (links) und fünf gemahlene Slurries (rechts) bei 20°C	29

Abbildung 6.2: Vergleichende Darstellung der Viskositätsfunktionen von gemahlene und ungemahlene Slurries mit identischem Koksanteil (circa 27 Masse-% bzw. circa 18 Masse-%) bei 20°C	30
Abbildung 6.3: Verlauf der Schubspannung über der Scherrate für ungemahlene Slurries (links) und gemahlene Slurries (rechts) bei 20°C	31
Abbildung 6.4: Relative Viskositäten der ungemahlene und gemahlene Suspensionen für verschiedene Volumenanteile Koks bei den Temperaturen 20°C und 80°C sowie die Krieger-Dougherty Näherungen für die Viskositäten bei 20°C	32
Abbildung 6.5: Temperaturverschiebungsfaktoren (a_T) eines ungemahlene Slurries sowie von reinem Glykol in Abhängigkeit der reziproken Temperatur (Arrhenius Darstellung).....	33
Abbildung 6.6: Viskositätsfunktion zweier gemahlene Slurryproben unterschiedlicher Feststoffkonzentration bei Drücken von 1bar, 40bar und 80bar	34
Abbildung 6.7: Viskositätsfunktionen von zwei gemahlene Slurries unterschiedlicher Feststoffkonzentration bei 20°C. Messung im Bereich kleiner Scherraten durch das Rotationsrheometer <i>Rheostress RS150</i> , Messung im Bereich großer Scherraten durch das Kapillarrheometer <i>Rheograph 2001</i>	36
Abbildung 6.8: Viskositätsfunktionen eines gemahlene Slurry mit 31,8 Massenprozent (21,1 Volumenprozent) Koks bei 20°C zur Untersuchung des Thixotropie-Einflusses.....	37
Abbildung 6.9: Schubspannungsverläufe in Abhängigkeit von der Scherrate zur Fließgrenzenbestimmung bei einem ungemahlene und zwei gemahlene Slurries	37
Abbildung 6.10: Einfluss der Lagerzeit auf die Viskositätsniveaus für einen ungemahlene und zwei gemahlene Slurries unterschiedlicher Feststoffkonzentration	38
Abbildung 6.11: Chemische Struktur von Natriumlaurylsulfat	39
Abbildung 6.12: Viskositätsverläufe eines gemahlene Slurries (31,8 Massenprozent bzw. 21,1 Volumenprozent Koksanteil) bei Variation von Ultraschall-Vorbehandlung und Tensidzugabe bei 20°C.....	40
Abbildung 6.13: Temperaturverschiebungsfaktoren (a_T) von zwei mit dem „In-line“-Rheometer vermessene Slurries sowie von reinem Glykol (mit dem Torsionsrheometer vermessen) über der reziproken Temperatur.....	43
Abbildung 6.14: Viskositäts- und Temperaturwerte für verschiedene Drücke am Pumpstrecken-Teststand	44
Abbildung 6.15: Viskositätsverläufe der drei vermessene Slurries in Abhängigkeit des Volumenstroms am Pumpstrecken-Teststand	45
Abbildung 6.16: Entwicklung der Viskositätswerte zweier Slurries in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Pumpstrecke	46

Abbildung 6.17: Sedimente hinter der Pumpe (links) und im Vorbehälter der Pumpe (rechts) nach 21 Tagen Verweilzeit in der Pumpstrecke	46
Abbildung 6.18: Fotoaufnahme des unteren Standzylinderbereichs mit Sediment- und Suspensionsphase	47
Abbildung 6.19: Trockene Feststoffmasse Sediment bezogen auf Feststoffmasse im Ausgangsslurry nach verschiedenen Sedimentationszeiten für drei Slurries mit 20% Massenanteil Koks	49
Abbildung 6.20: Schubspannungsverläufe über der Scherrate zur Fließgrenzenbestimmung bei zwei Sedimenten nach 20 Stunden Sedimentationszeit	50
Abbildung 6.21: Schematische Darstellung der Sedimentationswaage nach DIN 66116.....	51
Abbildung 6.22: Sedimentationsuntersuchungen in der Sedimentationswaage mit vier Slurries (Koks- konzentrationen von 20 Massenprozent bzw. 30 Massenprozent, jeweils gemahlen und ungemahlen) ..	52
Abbildung 8.1: Mikroskopaufnahmen von Einzelpartikeln eines stark verdünnten, ungemahlene Slurries	56
Abbildung 8.2: Korrelation zwischen lockerer Schüttdichte und Glührückstandsanteil für verschiedene Kokschargen	58
Abbildung 8.3: Korrelation zwischen lockerer Schüttdichte und Heizwert für verschiedene Kokschargen	58
Abbildung 8.4: Relative Viskositätswerte der ungemahlene und gemahlene Suspensionen für verschiedene Massenanteile Koks bei den Temperaturen 20°C und 80°C sowie Krieger-Dougherty Näherungen der 20°C-Werte	59
Abbildung 8.5: Vergleichende Betrachtung der Partikelgrößenverteilungen eines Slurries direkt nach dem Anmischen und nach 3,5 Monaten Lagerzeit (bestimmt mithilfe des XPT-C).....	59
Abbildung 8.6: Messungen zur Untersuchung des Tensid-Einfluss auf einen ungemahlene Slurry mit 31,9 Massenprozent Feststoffanteil.....	60
Abbildung 8.7: R&I Fließschema der Pumpstrecke mit integriertem Rheometer (<i>Promass 83I</i>).....	61
Abbildung 8.8: Fotoaufnahme der Pumpstrecke (der Rotor der Schneckenpumpe ist auf diesem Foto demontiert)	62
Abbildung 8.9: Fotoaufnahme des „In-line“-Rheometers <i>Promass 83I</i> im eingebauten Zustand	62
Abbildung 8.10: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen (Q_3 -) der Kokstäube Fass 3 und Fass 5 (Messgerät: XPT-C-)	63
Abbildung 8.11: Feuchte Sedimentmasse bezogen auf die Gesamtmasse des Ausgangsslurries in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit für drei Slurries mit 20% Massenanteil Koks	63
Abbildung 8.12: Feuchtes Sedimentvolumen bezogen auf das Gesamtvolumens des Ausgangsslurries in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit für drei Slurries mit 20% Massenanteil Koks	64

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Empirische Modellgleichung für die Umsetzung von Lignocellulose in der Schnellpyrolyse.	2
Tabelle 3.1: Theoretisch und empirisch gefundene Näherungsgleichungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität in der Suspensionsrheologie für Teilchen mit Kugelform	8
Tabelle 4.1: Übersicht der Äquivalentdurchmesser x10, x50 und x90 eines Beispielslurries (22,5 Massenprozent Koks, Fass 3).....	20
Tabelle 4.2: Übersicht der gemittelten Äquivalentdurchmesser x10, x50 und x90 über alle Slurries mit Laborkoks.	20
Tabelle 4.3: Bestimmung von Einzelkorndichten, lockeren Schüttdichten und Klopfichten der verwendeten Kokspulver	24
Tabelle 6.1: Übersicht der verwendeten Slurry-Proben (Fass 3) und der jeweils durchgeführten Messungen	28
Tabelle 6.2: Werte für die Anpassungsparameter (a, b) des masse- bzw. volumenbezogenen Krieger- Dougherty Ansatzes für gemahlene und ungemahlene Slurries bei 20°C	32
Tabelle 6.3: Gemittelte Werte für die Aktivierungsenergien von ungemahlene und gemahlene Slurries sowie für reines Glykol.....	34
Tabelle 6.4: Übersicht über die verwendeten Düsen und die Scherratenbereiche	35
Tabelle 6.5: Übersicht der in der Pumpstrecke vermessenen Suspensionen	42
Tabelle 6.6: Vergleich der Viskositätswerte aus dem Torsionsrheometers Rheostress RS150 und dem „In-line“- Rheometers Promass 83I bei der Vermessung von drei unterschiedlichen Suspensionen	42
Tabelle 8.1: Physikalische und chemische Eigenschaften von Monoethylenglykol (aus dem Sicherheits- datenblatt der WITTIG Umweltchemie GmbH, Grafchaft-Ringen).....	55
Tabelle 8.2: Ergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) für die drei in dieser Diplomarbeit verwendeten Kokschargen	55
Tabelle 8.3: Übersicht der Äquivalentdurchmesser x10, x50 und x90 aus den Partikelgrößenanalysen für alle verwendeten Suspensionen und Kokspulver	57

Literaturverzeichnis

- [1]. **Statistisches Bundesamt (Hrsg.):** *Nachhaltige Entwicklung in Deutschland, Daten zum Indikatorenbericht 2010*. Wiesbaden 2010.
- [2]. **Gesetzentwurf der Bundesregierung:** *Drucksache des Deutschen Bundestages 17/6070 vom 22.06.2011. Entwurf eines Dreizehnten Gesetzes zur Änderung des Atomgesetzes*. Berlin 2011.
- [3]. **Gesetzesentwurf der Bundesregierung:** *Drucksache des Deutschen Bundestages 17/6071 vom 06.06.2011. Entwurf eines Gesetzes zur Neuregelung des Rechtsrahmens für die Förderung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien*. Berlin 2011.
- [4]. **OECD - Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (Hrsg.):** *OECD-FAO Agricultural Outlook 2007-2016*. Paris 2007.
- [5]. **Dahmen, N.; Dinjus, E.; Henrich, E.:** *Tagungsbeitrag: Mobil mit Biomasse: Das Karlsruher bioliq-Verfahren, Stand und Entwicklung*. Stuttgart 2007.
- [6]. **Bridgwater, A. V.; Meier D.; Radlein, D.:** *An overview of fast pyrolysis of biomass*. 2. Auflage. Newbury, UK: CPL Press 2002.
- [7]. **Dahmen, N. et al.:** *Biomass Liquefaction and Gasification*. In: **Qureshi, N.; Blaschek, H. P.; Yukawa H.; Vertès, A. A.:** *Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd (2010), S. 91ff.
- [8]. **Dinjus, E. und Dahmen, N.:** *Das Bioliq-Verfahren - Konzept, Technologie und Stand der Entwicklung*. In: *MTZ Motorentechnische Zeitschrift* 71 (2010), Nr. 12.
- [9]. **Schingnitz, M.:** *Die Vergasungstechnik - Eine Chance zur Gestaltung umweltkompatibler Prozesse in der chemischen und Zellstoffindustrie*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002), Nr. 7, S. 976-984.
- [10]. **Pahl, M.; Gleissle, W.; Laun, H. M.:** *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. Düsseldorf: VDI-Verlag 1991.
- [11]. **Willenbacher, N.:** *Vorlesungsskript: Stabilität von Dispersionen, Emulsionen und Schäumen*. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Angewandte Mechanik 2011.
- [12]. **Hochstein, B.:** *Vorlesungsskript: Einführung in die Rheologie und Rheometrie*. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Angewandte Mechanik 2010.
- [13]. **Deutsches Institut für Normung (Hrsg.):** *Handbuch Mineralöle und Brennstoffe: Normen. Band 2: Prüfverfahren*. Berlin: Beuth Verlag 1997.

- [14]. **Metzger, T. G.:** *Das Rheologie Handbuch*. 3. Auflage. Hannover: Vincentz Network 2010.
- [15]. **Endress+Hauser (Hrsg.):** *Download: Technische Information Proline Promass 80I, 83I*. [Zitat vom: 20.09.2011.] <http://www.de.endress.com/#product/83I>.
- [16]. **Endress+Hauser (Hrsg.):** *Sonderdokumentation zur Viskositätsmessung - Proline Promass 83I*. [Zitat vom 20.09.2011] <http://www.de.endress.com/#product/83I?tab=documents&filter=010.120>.
- [17]. **Anlauf, H.:** *Vorlesungsskript: Einführung in die mechanische Fest-Flüssig-Trennung*. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Verfahrenstechnische Maschinen 2011.
- [18]. **Stieß, M.:** *Mechanische Verfahrenstechnik 2, Kapitel 8: Fest-Flüssig-Trennen*. Berlin: Springer-Verlag (1993), S. 54-182.
- [19]. **Kaye, B. H.; Boardman, R.P.:** *Cluster Formation in Dilute Suspensions*. In: *Proceedings of the Symposium on Interactions between Fluids and Particle*. Institution of Chemical Engineers, London: (1962), S.17-21.
- [20]. **Bickert, G.:** *Dissertation: Sedimentation feinsten suspendierter Partikeln im Zentrifugalfeld*. Karlsruhe: Universität Karlsruhe (TH) - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik 1997.
- [21]. **Stieß, M.:** *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. 3. Auflage, *Kapitel 2: Kennzeichnung von Partikeln und dispersen Stoffsystemen*. Berlin: Springer-Verlag (2009)
- [22]. **Kasper, G.:** *Vorlesungsskript: Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik*. Karlsruhe : Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Gas-Partikel-Systeme 2010.
- [23]. **Fuchs, B.:** *Diplomarbeit: Hochfrequenzmessungen zur Wasserquantifizierung von Pyrolyse-kondensaten und Slurries des bioliq-Prozesses*. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Angewandte Mechanik 2011.
- [24]. **Steiwand, A.:** *Diplomarbeit: Prozessanalytik bei der Verarbeitung von Produkten der Biomasse-pyrolyse*. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Verfahrenstechnische Maschinen 2011.
- [25]. **Panzer, M.:** *Diplomarbeit: Zerkleinerung von Biomassekoks beim Karlsruher bioliq-Prozess*. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Verfahrenstechnische Maschinen 2011.
- [26]. **PS Prozesstechnik GmbH (Hrsg.):** *XPT-C Produktinformation*. [Zitat vom 20. 09 2011] <http://www.ps-prozesstechnik.com/images/images/XptBilder/xpt-c-d.pdf>.
- [27]. **Mie, G.:** *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen*. In: *Analn der Physik IV*. Folge 25 (1908), S. 377-445.

- [28]. **Witt, W. et al.:** *Partikelgrößenanalyse mit absoluter Genauigkeit.* In: *Symposium Produktgestaltung in der Partikeltechnologie 2011.* Pfinztal: 2011.
- [29]. **Fakultät für Physik (Hrsg.):** *Praktikumsanleitung: Versuchsanleitung Dichtebestimmung.*, Karlsruhe: Fakultät für Physik 2001. [Zitat vom: 20.09.2011] <http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~simonis/praktikum/p-nebenfach/versuchsanleitungen/v02-Dichtebestimmung.pdf>.
- [30]. **Jüntgen, H.; Schwuger, M.:** *Aussagekraft der Quecksilber-Porosimetrie bei der Charakterisierung poröser Stoffe.* In: *Chemie Ingenieur Technik* 38 (1966), Nr. 12, S. 1271-1278.
- [31]. **PS Prozesstechnik GmbH (Hrsg.):** *Messprinzip des XPT-C-Messgeräts.* [Zitat vom 20.09.2011] <http://www.ps-prozesstechnik.com/de/partikelmessstechnik/partikelmessgeraete-partikelgroesse-partikelform/77-xpt-partikelgroessenmessung-funktionsprinzip.html>.
- [32]. **Turian, R. M. et al.:** *Properties and rheology of coal–water mixtures using different coals.* In: *Fuel - The Science and Technology of Fuel and Energy* 81 (2002), Nr. 16, S. 2019-2033.
- [33]. **Boylu, F.; Dinçer, H.; Ateşok, G.:** *Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal-water slurries.* In: *Fuel Processing Technology* 85 (2004), Nr. 4, S. 241-250.
- [34]. **Li, W. et al.:** *Influence of sewage sludge on the slurryability of coal–water slurry.* In: *Fuel - The Science and Technology of Fuel and Energy* 88 (2009), Nr. 11, S. 2241-2246.
- [35]. **Windhab, E.:** *Dissertation: Untersuchungen zum rheologischen Verhalten konzentrierter Suspensionen.* Karlsruhe: Universität Karlsruhe (TH) - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik 1986.
- [36]. **Richter, B.:** *Dissertation: Das rheologische Verhalten wäßriger Kohlesuspensionen und dessen Beeinflussung durch Additive in Hinblick auf die Verwendung in Kohlevergasungsanlagen* Dortmund: Universität Dortmund 1984.
- [37]. **Toda, M. et al.:** *The Influence of Particle Size Distribution of Coal on the Fluidity of Coal-Water Mixtures.* In: *Powder Technology* 55 (1988), Nr. 4, S. 241-245.
- [38]. **Hochstein, B.:** *Dissertation: Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten.* Karlsruhe: Universität Karlsruhe (TH) - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik 1997.
- [39]. **Egres, R. G.; Wagner, N. J.:** *The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition.* In: *Journal of Rheology* 49 (2005), Nr. 3, S. 719-746.
- [40]. **Leong, Y. K. et al.:** *Rheology of brown coal-water suspensions.* In: *Rheologica Acta* 26 (1987), Nr. 3, S. 291-300.
- [41]. **Deutsches Institut für Normung (Hrsg.):** *Partikelmessstechnik: Normen.* Berlin: Beuth Verlag 1997.

